

Б.М.Красовицкий  
Л.М.Афанасиади

# Препаративная химия органических люминофоров



Харьков  
1997

Б.М.Красовицкий  
Л.М.Афанасиади

# Препаративная химия органических люминофоров

Харьков  
«Фолио»  
1997

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 547:535.37

Препаративная химия органических люминофоров / Б.М.Красовицкий, Л.М.Афанасиади. — Харьков: Фолио, 1997. — 208 с. ISBN 966-03-0193-6.

В книге описаны основные классы органических люминофоров, приведены методики их синтеза, даны краткие сведения о спектрально-люминесцентных свойствах и применениях.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся синтезом, исследованием, разработкой и применением органических люминофоров; она также полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических специальностей вузов.

Табл., ил. Библиогр.: 405 назв.

Книга рекомендована к печати  
Научным Советом по люминесценции  
Российской Академии Наук  
и издана при содействии  
совместного предприятия "Амкрис"

Книга выходит в авторской редакции

К 2804090000-112 Без объявл.  
97

ISBN 966-03-0193-6

© Б.М.Красовицкий  
Л.М.Афанасиади, 1997

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Органические люминофоры могут быть с полным основанием отнесены к числу важных материалов новой техники. Они нашли применение в ядерной физике, квантовой электронике, люминесцентной дефектоскопии, в анилинокраочной промышленности и промышленности пластмасс, в биологии и медицине, геологии и гидрогеологии, аналитической химии, криминалистике и для многих других целей.

Авторы книги много лет работают в области синтеза, исследования и применения органических люминофоров. За это время накоплен большой экспериментальный материал, полезный для специалистов разного профиля, интересующихся органическими люминесцентными материалами. Учитывая это, мы предлагаем их вниманию книгу, в которой описан синтез люминофоров разных классов. Большинство приведенных в ней методик разработано с участием авторов, их учеников и сотрудников.

Для удобства работы с книгой описанные в ней синтезы условно разделены на три части в зависимости от химического строения люминофоров. Каждая из них, наряду с методиками синтеза, содержит краткие сведения о люминофорах, их наиболее важных свойствах и применении.

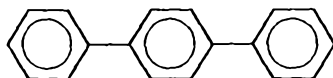


## ГЛАВА 1

# АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И СОЕДИНЕНИЯ С АРИЛЭТИЛЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

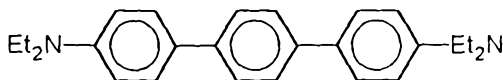
Ароматические углеводороды и большинство их функциональных замещенных флуоресцируют в УФ и коротковолновой видимой областях спектра.

Наиболее простой по строению люминофор этого ряда, имеющий цепочечное строение и фиолетовую флуоресценцию, *p*-терфенил (I), образуется как побочный продукт при пирогенном синтезе бифенила из бензола и является одним из наиболее важных активаторов жидких и пластмассовых сцинтилляторов [1, 2].



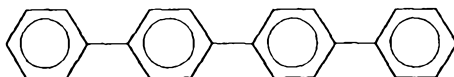
I

Нитрование *p*-терфенила смесью дымящей азотной и уксусной кислот приводит к получению 4,4''-динитро-*p*-терфенила, не обладающего люминесцентными свойствами, но при его восстановлении образуется диамин, служащий промежуточным продуктом синтеза интенсивно светящихся 4,4''-диметокси- и 4,4''-диэтиламино-*p*-терфенилов. Последний (II) применяется в жидкостных лазерах, генерирующих в фиолетовой и сине-зеленой областях спектра [3].



II

*n*-Кватерфенил (III) люминесцирует в более длинноволновой области и более интенсивно, чем *p*-терфенил.

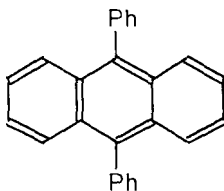


## III

Его получают нагреванием 4-бром- или 4-иодбифенила с порошком меди [4] или магния [5] и очищают от исходного и побочных продуктов зонной плавкой [6]. Из-за малой растворимости в органических растворителях *p*-кватерфенил обычно применяют в кристаллическом состоянии, например, в газовых сцинтилляционных счетчиках [7].

Значительно лучше растворим 4,4''-диэтиламино-*p*-кватерфенил, применяемый, как и аналогичное производное *n*-терфенила, в жидкостных лазерах [3].

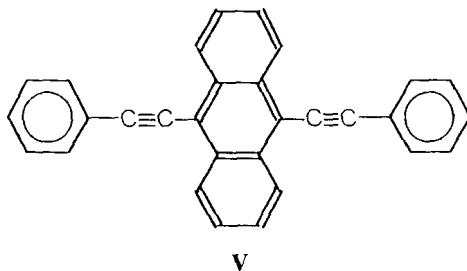
Большое значение как люминофоры имеют антрацен и его замещенные, интенсивно люминесцирующие в кристаллах и растворах на границе УФ и видимой областей спектра. Антрацен используют для получения сцинтилляционных монокристаллов [8], а 9,10-дифенилантрацен (IV), относящийся к числу наиболее эффективных люминофоров фиолетового свечения, наряду с применением в сцинтилляционной технике [9], в оптических квантовых генераторах [10], служит люминофором-акцептором в хими- и электрохемилюминесцентных композициях [11, 12], используется в бессеребряной фотографии [13].



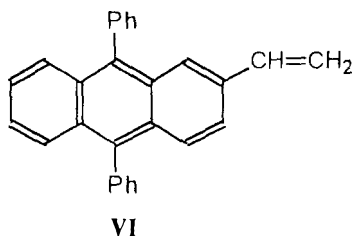
## IV

Исходными продуктами для получения 9,10-дифенилантрацена служат антрахинон и магнийфенилбромид. Промежуточный продукт, образующийся при их взаимодействии, подвергают гидролизу, а затем восстанавливают цинковой пылью в уксуснокислой среде [14].

Важным компонентом хемилюминесцентных композиций служит и люминофор с желто-зеленым свечением - 9,10-бис-(фенилэтинил)антрацен (V). Один из наиболее доступных методов его получения также включает магнийорганический синтез [15].



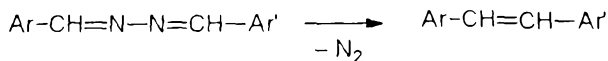
2-Винил-9,10-дифенилантрацен (VI) позволяет ввести люминофор в полимерную цепь пластмассовых сцинтилляторов и, тем самым, повысить их эффективность [16].



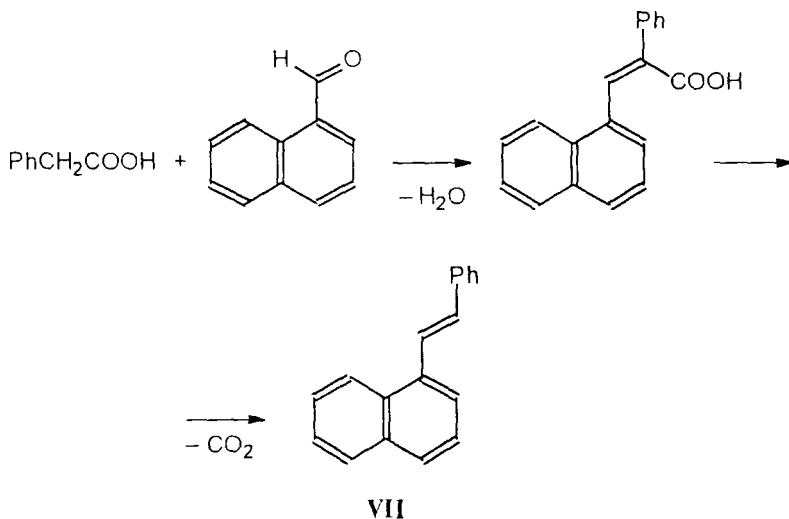
Соединения с арилэтиленовыми группировками, как и ароматические углеводороды, относятся к числу органических люминофоров, главным образом фиолетового и синего свечения. Многие из них применяются в сцинтилляционной технике [17], обладают оптически отбеливающими свойствами [18], некоторые использованы в каскадных композициях с люминофорами более длинноволнового свечения, в которых они служат донорами энергии электронного возбуждения [19]. Практическое значение имеют *транс*-изомеры, так как большинство *цис*-изомеров обладает лишь слабой люминесценцией.

Для получения 1,2-диарилэтиленов предложено много различных методов, некоторые из них представлены в описанных нами синтезах.

Один из них, применяемый для получения стильбена и других 1,2-диарилэтиленов, — термическое разложение азидов [20].

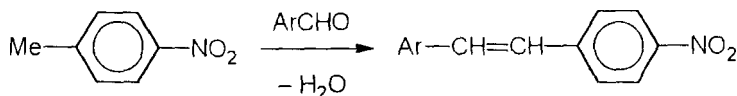


Декарбоксилированием арилакриловых кислот, полученных конденсацией ароматических альдегидов с фенилуксусной кислотой, при нагревании их в хинолине с медной бронзой получают диарилэтилены с 1- и 2-нафтильным и бифенильным радикалами [21], например, (VII):



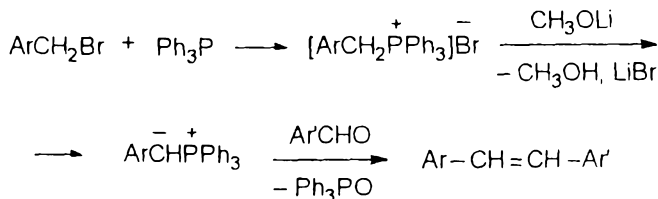
Декарбоксилирование непредельных ароматических кислот используют и при получении соединений с двумя арилэтиленовыми группами. Так, в синтезе 1,4-дистирилбензола терефталевый альдегид вводят в реакцию с фенилуксусной кислотой и декарбоксилируют полученные карбоновые кислоты [22]. Первую стадию процесса ведут в присутствии триэтил-

амин и уксусного ангидрида, вторую — в хинолине с медным порошком при 100°C. Соединения с сильными электроноакцепторными заместителями в арильном радикале (VIII) можно синтезировать из пара-замещенных толуола конденсацией с ароматическими альдегидами или азометинами [23], например:



## VIII

Гладко и с хорошим выходом протекает реакция Виттига. Промежуточными продуктами являются бромметилпроизводные ароматических углеводородов или их замещенных, реагирующие с трифенилфосфином в присутствии метилата лития:

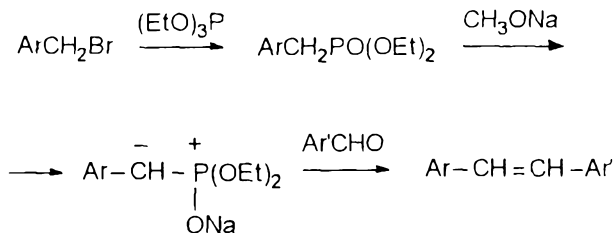


Описано получение 1,4-дистирилбензола по реакции Виттига. Промежуточным продуктом служит ксилилентрифенилфосфонийхлорид, образующийся из 1,4-дихлорметилбензола и трифенилфосфина [24].

В процессе синтеза Виттига возможно образование разных геометрических изомеров. Так, при получении 1,4-дистирилбензола обычно получают смесь *цис-цис*-, *цис-транс*- и *транс-транс*-изомеров. *Цис*-изомеры превращают в *транс*- кипячением с иодом в инертных алифатических или ароматических растворителях [25].

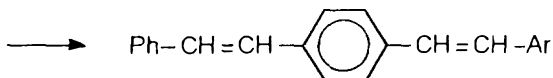
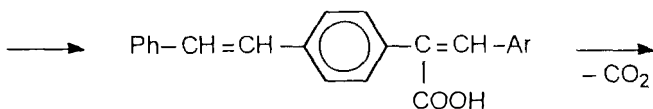
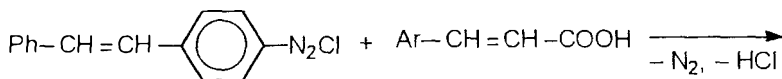
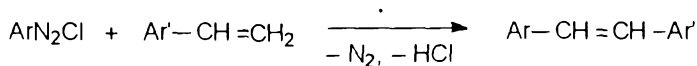
Из-за малой доступности трифенилфосфина, в синтезе соединений с арилэтиленовыми группировками часто пользуются реакцией Хорнера (РО-олефинирование). Из галогенметильных производных ароматических углеводородов и триэтилфосфита получают фосфонаты, которые в присутствии конденсирующих агентов нуклеофильного характера, таких

как метилат натрия, легко вступают в реакции с альдегидами с образованием соединений с арилэтиленовыми группами [26].

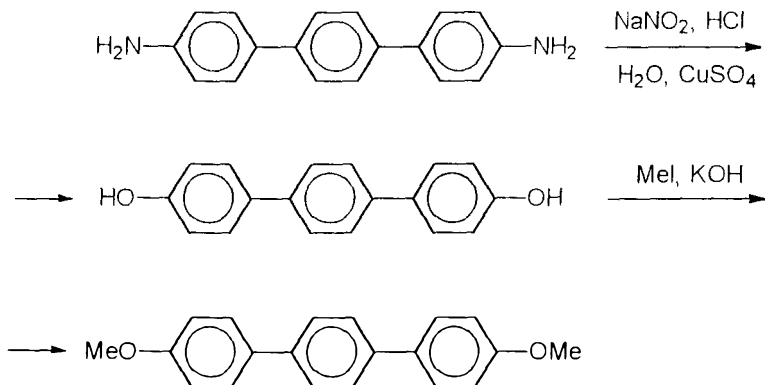


Реакция Хорнера стереоспецифична и приводит к получению *транс*-изомеров.

Часто промежуточными продуктами в синтезе соединений с арилэтиленовыми группировками являются диазосоединения. Так, конденсацией арилдиазонийхлоридов со стирилом или с коричной кислотой [27, 28] получают стильбен, 1,4-дистирилбензол и соединения с более сложными ароматическими радикалами.



Для синтеза ди-, три- и тетраарилполиенов применяют как декарбоксилирование продуктов конденсации фенилуксусной кислоты с ненасыщенными ароматическими альдегидами с последующим декарбоксилированием, так и реакции Виттига и Хорнера.

**4,4''-Диметокси-*p*-терфенил [29]**

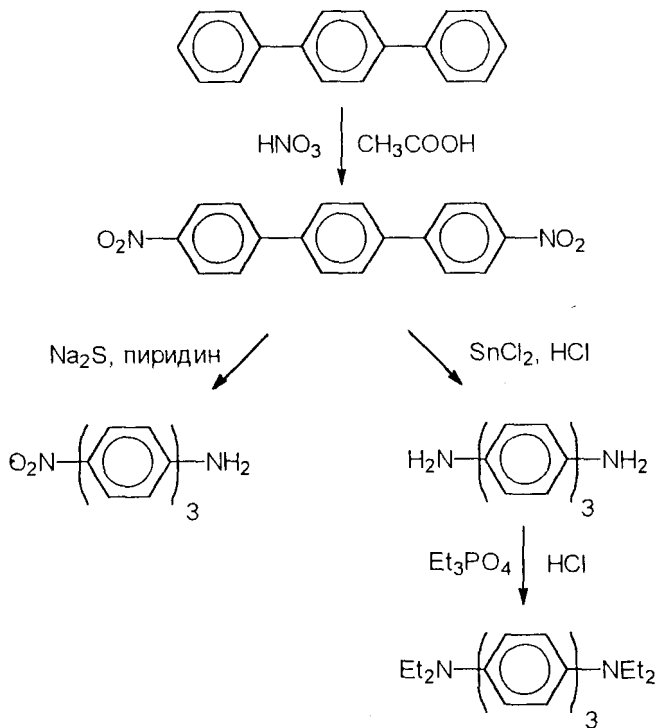
**4,4''-Дигидрокси-*p*-терфенил [30].** 5 г (0,02 М) 4,4''-диамино-*p*-терфенила (см. стр. 12) суспендируют при нагревании в 6 мл HCl и 30 мл воды. Взвесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют 20 г льда и 6,5 мл HCl. Затем по каплям приливают 20 мл 20% NaNO<sub>2</sub> и оставляют при перемешивании на 3 ч. Отфильтрованный диазораствор выливают в 1,4 л кипящей воды, прибавляют 1–2 г CuSO<sub>4</sub>. Раствор сначала краснеет, становится гелеобразным, через 10–15 мин приобретает коричневую окраску. Выпадает осадок. Смесь кипятят 2 ч, охлаждают, отфильтровывают, промывают водой. 4,4''-Дигидрокси-*p*-терфенил перекристаллизовывают из диоксана и дважды очищают вакуумной возгонкой. Выход 2,4 г (50%).  $T_{пл} > 360^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 350 нм (циклогексан).

**4,4''-Диметокси-*p*-терфенил.** К 8 г едкого кали в 320 мл этанола прибавляют 8 г (0,03 М) 4,4''-дигидрокси-*p*-терфенила и 16 мл метилиодида. Смесь оставляют на 2 ч, затем нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане 4 ч. Отфильтровывают, промывают осадок этанолом, сушат. После перекристаллизации из CH<sub>3</sub>COOH, анизола и вакуумной возгонки (дважды) выход 3,1 г (36%).  $T_{пл} 272^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 350 нм (циклогексан).



4,4''-Бис(диэтиламино)-*n*-терфенил [3]

4,4''-Динитро-*n*-терфенил [31]. К кипящему раствору 10 г (0,04 М) *n*-терфенила в 500 мл ледяной уксусной кислоты добавляют в течение 15 мин 15 мл азотной кислоты ( $d = 1,51$ ) в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятят 75 мин, охлаждают и выделяют 4,4 г (32%) 4,4''-динитро-*n*-терфенила. После перекристаллизации из пиридина  $T_{\text{пл}}$  274–275 °C.

4-Амино-4''-нитро-*n*-терфенил [32]. 2,5 г (0,008 М) 4,4''-динитро-*n*-терфенила растворяют при нагревании на водяной

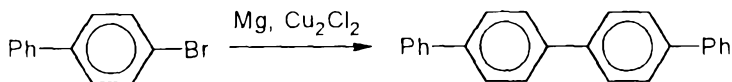
бане в 20 мл пиридина. К раствору по каплям при встряхивании прибавляют 25 мл раствора дисульфида натрия, приготовленного растворением 53 г серы и 400 г сульфида натрия в смеси 1000 мл воды и 160 мл пиридина. Смесь после прибавления полисульфида натрия нагревают в течение 15 мин. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. 4-Амино-4''-нитро-*п*-терфенил растворяют при нагревании в нитробензоле, в раствор пропускают сухой HCl. Выпавший при этом хлоргидрат амина отфильтровывают, промывают бензолом, сушат. Амин выделяют из соли кипячением с аммиаком. После перекристаллизации из нитробензола 4-амино-4''-нитро-*п*-терфенил — кристаллическое вещество оранжевого цвета. Выход 1,5 г (66%).  $T_{пл}$  297–298 °C.

Максимум люминесценции 575 нм (толуол).

4,4''-Диамино-*п*-терфенил [33]. К нагретому до кипячения раствору 10 г (0,03 М) 4,4''-динитро-*п*-терфенила в 1500 мл 98% уксусной кислоты при перемешивании прибавляют по каплям в течение 15 мин раствор 50 г  $SnCl_2$  в 50 мл HCl. Смесь кипятят 15 мин, охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают его последовательно водой, 100 мл кипящего 20% раствора едкого натра, водой. Оранжевый осадок кипятят в пиридине с активированным углем, отфильтровывают и перекристаллизовывают из 40% водного пиридина. Выход 6 г (74%).  $T_{пл}$  239 °C.

4,4''-Бис(диэтиламино)-*п*-терфенил. 4 г (0,015 М) 4,4''-диамино-*п*-терфенила в 40 мл триэтилфосфата кипятят на масляной бане 5 ч. Массу суспендируют в 200 мл 4 N соляной кислоты, фильтруют, подщелачивают 10% раствором едкого натра. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси диоксана с водой (4:1). Выход 3,1 г (55%).  $T_{пл}$  190–191 °C.

Максимум люминесценции 415 нм (ДМФА).

*п-Кватерфенил [5]*

15 г (0,06 М) 4-бромбифенила, 1,6 г активированного Mg, 8,7 г хлорида меди и 55 мл безводного диэтилового эфира нагревают на водяной бане в течение 8 ч. *п*-Кватерфенил обрабатывают ледяной водой и концентрированной HCl для удаления хлорида меди. Очистку технического *п*-кватерфенила проводят зонной плавкой [6]. Вещество помещают в стеклянную ампулу диаметром 15 мм и длиной 350–400 мм и расплавляют. После затвердевания плава ампулу вакуумируют, запаивают и протягивают снизу вверх через три зонных нагревателя со скоростью 1,5–1,6 мм/мин. При прохождении ампулы через зонные нагреватели плав *п*-кватерфенила, вначале коричневый и непрозрачный, в верхней части ампулы постепенно начинает светлеть, затем становится прозрачным, бесцветным и приобретает фиолетовую флуоресценцию. Очищенный продукт собирается в верхней части ампулы, примеси отесняются в нижнюю часть.

После 9–10 проходов через 3 зоны, когда практически прекращается очистка вещества, ампулу вскрывают, чистое вещество отделяют от загрязненного, имеющего сероватую окраску, и перекристаллизовывают из толуола. Загрязненную нижнюю фракцию после перекристаллизации из толуола повторно подвергают очистке зонной плавкой. Общий выход *п*-кватерфенила составляет 60%.  $T_{\text{пл}}$  319–320 °С.

Максимум люминесценции 368 нм (циклогексан).

4,4'''-Бис(диэтиламино)-*п*-кватерфенил получают по методике, аналогичной получению 4,4''-бис(диэтиламино)-*п*-терфенила [3].

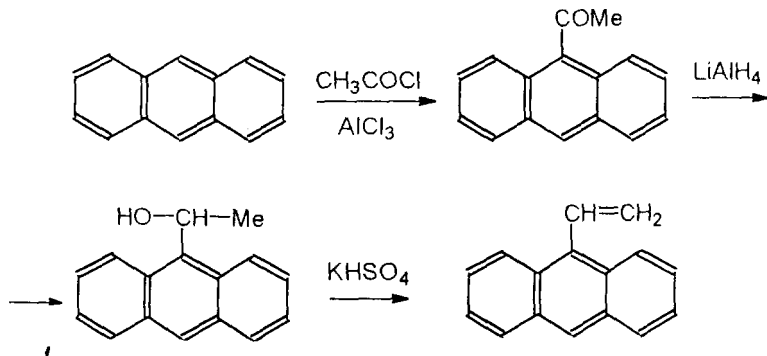
4,4'''-Динитро-*п*-кватерфенил. Выход 33%.  $T_{\text{пл}}$  > 340 °С.

4,4'''-Диамино-*п*-кватерфенил. Выход 60%.  $T_{\text{пл}}$  304 °С.

4,4'''-Бис(диэтиламино)-*п*-кватерфенил. Выход 63%.  $T_{\text{пл}}$  261,5–262,5 °С.

Максимум люминесценции 465 нм (ДМФА).

## 9-Винилантрацен [34]



**9-Ацетилантрацен.** В четырехгорлой колбе емкостью 5 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, растворяют 375 г (2,1 М) антрацена в 2,4 л безводного бензола, прибавляют при перемешивании 980 г (12,5 М) ацетилхлорида. Раствор охлаждают смесью льда с солью до  $-5^\circ$  и при этой температуре, не прекращая перемешивания, вносят (порциями по 40–50 г) 570 г безводного  $\text{AlCl}_3$  в течение 4–5 ч. Содержимое колбы перемешивают еще 30 мин, после чего дают температуре смеси подняться до  $10^\circ$ . Комплекс красного цвета отфильтровывают, промывают 100 мл бензола и разлагают смесью 200 г льда и 200 г  $\text{HCl}$ . Отделяют верхний органический слой. Водный слой экстрагируют бензолом 3 раза порциями по 150 мл. Бензольные вытяжки присоединяют к основному продукту, отгоняют бензол при пониженном давлении. Оставшаяся густая масса при охлаждении затвердевает. Растворяют в 2 л кипящего этанола, фильтруют. При охлаждении ( $10$ – $15^\circ$ ) выпадают светло-коричневые кристаллы. Выход 230 г (50%).  $T_{\text{пл}}$   $74$ – $76^\circ\text{C}$ .

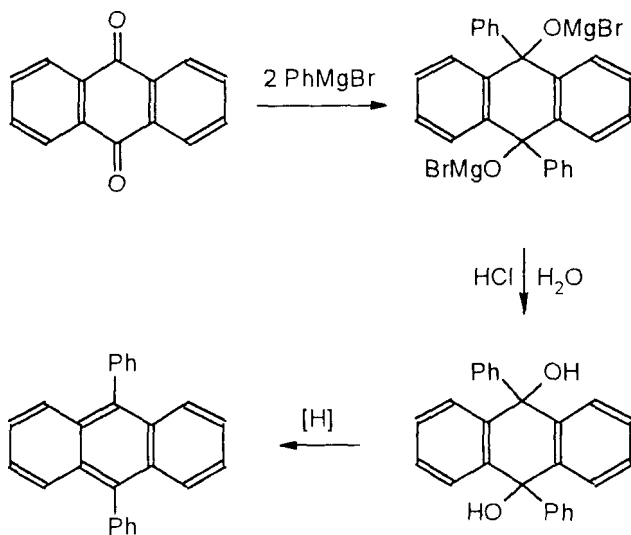
**9-Антриметилкарбинол.** В четырехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 1 л абсолютного эфира и 14,5 г алюмогидрида лития. К смеси при перемешивании прибавляют по каплям 140 г 9-ацетилантрацена в 1 л абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы смесь равномерно

кипела, кипятят 2–2,5 ч. Избыток  $\text{LiAlH}_4$  разлагают последовательно эфиром (100 мл), водой (50 мл) и 20–40%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (150–300 мл). Эфирный слой отделяют, водный — экстрагируют эфиром 2–3 раза порциями по 150 мл. Эфирные вытяжки соединяют вместе, сушат над  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После отгонки эфира и перекристаллизации из этанола выход 112 г (80%).  $T_{\text{пл}}$  121–122 °C.

**9-Винилантрацен.** В перегонной колбе Клайзена емкостью 1 л, снабженной нисходящим холодильником, смешивают 40 г 9-антриметилкарбинола и 1,5 г порошкообразного  $\text{KHSO}_4$ . Из реакционной смеси при 5 мм рт.ст. в интервале температур 180–230° отгоняют 9-винилантрацен, кристаллизующийся в приемнике. После перекристаллизации из смеси метанола и петролейного эфира получают желтые кристаллы. Выход 25 г (62,5%).  $T_{\text{пл}}$  64–67 °C.

Максимум люминесценции 427 нм (этанол).

### 9,10-Дифенилантрацен [14]

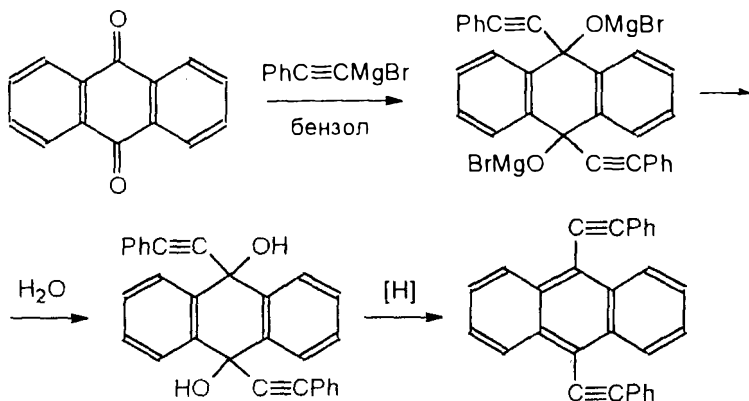


*9,10-Дигидрокси-9,10-дифенилантрацендигидрид.* В двух-литровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и мешалкой, помещают 19 г (0,8 г-атом) магниевой стружки, активированной иодом, и 450 мл абсолютного эфира. Колбу устанавливают в водяную баню, нагретую до 50°, пускают в ход мешалку и медленно, по каплям прибавляют 120 г бромбензола, предварительно высушенного над  $\text{CaCl}_2$ . Прибавление бромбензола регулируют так, чтобы кипение эфира было умеренным. Для этого колбу охлаждают ледяной водой. Через 30–40 мин баню с ледяной водой удаляют и перемешивают содержимое колбы еще 15 мин. Затем приливают 450 мл бензола (высушенного над металлическим натрием) и 36 г (0,17 М) антрахинона. Реакционную массу, цвет которой меняется от бурого до зеленого, выдерживают при перемешивании 1 ч и выливают в 2 л ледяной воды с 100 мл соляной кислоты.

Верхний эфирно-бензольный слой отделяют, эфир и бензол отгоняют сначала на водяной бане, а затем с водяным паром. Остаток в колбе отфильтровывают, сушат при 70–80°. Выход 60 г (42%).  $T_{\text{пл}}$  249 °С.

*9,10-Дифенилантрацен.* В литровую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, загружают 60 г (0,16 М) 9,10-дигидрокси-9,10-дифенилантрацендигирида и 0,7 л уксусной кислоты. Смесь нагревают до растворения осадка, охлаждают до 100° и прибавляют порциями 25 г (0,4 г-атом) цинковой пыли. Кипятят 10–15 мин, выливают в 0,5 л ледяной воды. Осадок желтого цвета фильтруют, сушат. После перекристаллизации из смеси бензола и гептана (1:1) и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гептан) выход 38 г (70%).  $T_{\text{пл}}$  248–251 °С [35].

Максимум люминесценции 450 нм (порошок).

**9,10-Бис(фенилэтинил)антрацен [36]**

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 24 г (1 г-атом) магниевой стружки, несколько кристаллов иода и нагревают ( $100-120^\circ$ ) при перемешивании в течение 20 мин до появления паров иода. Охлаждают до комнатной температуры, приливают 200 мл сухого триэтил-амина в 120 мл бензола. К нагретому до  $45^\circ$  раствору добавляют при интенсивном перемешивании по каплям 100 мл перегнанного этилбромид в 100 мл бензола. Прибавление ведут с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала  $60^\circ$ . После полного растворения Mg смесь продувают азотом и охлаждают до комнатной температуры.

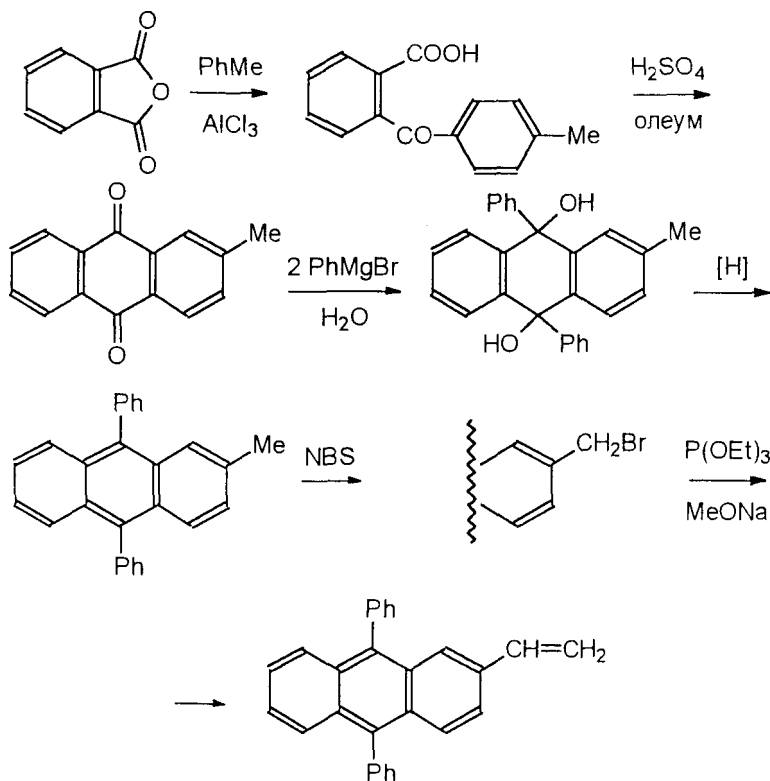
При  $18-20^\circ$  и энергичном перемешивании в токе азота прибавляют небольшими порциями в течение 20 мин 120 мл (1 М) фенилацетилена в 100 мл диоксана. Повышают температуру до  $60^\circ$ , придают при энергичном перемешивании раствор 52 г (0,25 М) антрахинона в 600 мл диоксана. Выпадает осадок, цвет которого постепенно меняется от зеленого до коричневого. Перемешивают 2 ч при  $60^\circ$ , затем выливают в 2,5 л воды, подкисленной 300 мл  $\text{HCl}$ , прибавляют 500 мл керосина. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 100 мл керосина, сушат.



К полученному продукту, растворенному в 600 мл ацетона, добавляют небольшими порциями, при интенсивном перемешивании 92 г  $\text{SnCl}_2$  в 360 мл 10%  $\text{HCl}$ . Перемешивают 2 ч. Выпавший оранжевый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из трихлорэтилена с последующей обработкой 10%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  выход 60 г (64%).  $T_{\text{пл}}$  257–258 °C.

Максимум люминесценции 505 нм (толуол).

### 2-Винил-9,10-дифенилантрацен [37]



*n*-Толуил-о-бензойная кислота [38]. К охлажденному в ледяной бане раствору 100 г (0,7 М) фталевого ангидрида в 400 мл толуола прибавляют при интенсивном перемешивании 200 г безводного  $\text{AlCl}_3$  и удаляют баню со льдом. Смесь разогревается и окрашивается в зеленый цвет. Начинается выделение газообразного  $\text{HCl}$ . Через 10 мин, когда выделение газа уменьшается, колбу помещают в водяную баню. Нагревают в течение 15 мин до  $90^\circ$  и перемешивают при этой температуре 2,5 ч. Затем реакционную массу охлаждают и разлагают льдом при встряхивании. Приливают 50 мл  $\text{HCl}$ , толуольный слой отгоняют, выпавший осадок отфильтровывают. Из толуольного маточника отгоняют толуол. Остаток присоединяют к осадку, растворяют его в 1 л горячего 5% раствора соды. *n*-Толуил-о-бензойную кислоту выделяют соляной кислотой. Выход 150 г (92%).  $T_{\text{пл}}$  131–132  $^\circ\text{C}$ .

2-Метилантрахинон [39]. Интенсивно перемешиваемую смесь, состоящую из 120 г (0,5 М) *n*-толуил-о-бензойной кислоты, 115 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 375 мл олеума, нагревают на водяной бане 4 ч при  $80^\circ$ . Полученный темно-красный раствор охлаждают, выливают на лед и пропускают водяной пар в течение 20 мин. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат. После перекристаллизации из изопропанола с активированным углем выход светло-желтого продукта 70 г (63%).  $T_{\text{пл}}$  173  $^\circ\text{C}$ .

2-Метил-9,10-дифенил-9,10-дигидро-9,10-дигидроксиантрацен получен аналогично 9,10-дигидрокси-9,10-дифенилантрацендигидриду (см. стр.15). Из 38 г (0,17 М) 2-метилантрахинона и 138 г (0,8 М) бромбензола получают 26 г (42%) желтого вещества с  $T_{\text{пл}}$  235–236  $^\circ\text{C}$  [40].

2-Метил-9,10-дифенилантрацен получают аналогично 9,10-дифенилантрацену (см. стр. 15). Для реакции берут: 26 г (0,07 М) 2-метил-9,10-дифенил-9,10-дигидро-9,10-дигидроксиантрацена, 15 г цинковой пыли. Выход 5,2 г (22%).  $T_{\text{пл}}$  217–218  $^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 430 нм (этанол).

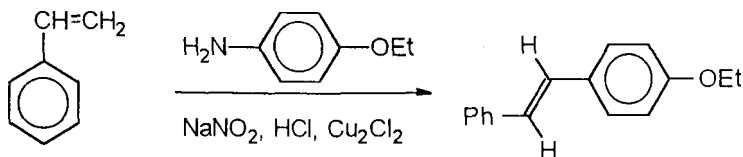
2-Бромметил-9,10-дифенилантрацен. Смесь 3,4 г (0,01 М) 2-метил-9,10-дифенилантрацена, 0,1 г (0,0004 М)

свежеперекристаллизованной перекиси бензоила, 1,8 г (0,01 М) N-бромсукцинимид в 10 мл  $\text{CCl}_4$  кипятят при перемешивании 5 ч (при освещении светом электрической лампы мощностью 150 Вт). Массу выливают в воду, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 1,7 г (40%).  $T_{\text{пл}}$  120–122 °С.

**2-Винил-9,10-дифенилантрацен.** Смесь, состоящую из 3,5 г (0,008 М) 2-бромметил-9,10-дифенилантрацена, 1 мл (0,006 М) триэтилфосфита и 25 мл ксилола, кипятят на масляной бане 6 ч. После отгонки ксилола к остатку прибавляют 20 мл ДМФА, 0,6 г (0,02 М) параформа и метилат натрия (0,1 г Na в 2 мл метанола). Раствор выдерживают 2 ч при комнатной температуре, прибавляют 20 мл метанола. Желтый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 0,6 г (21%).  $T_{\text{пл}}$  125–127 °С.

Максимум люминесценции 475 нм (этанол).

### *транс-4-Этоксистильбен [28]*

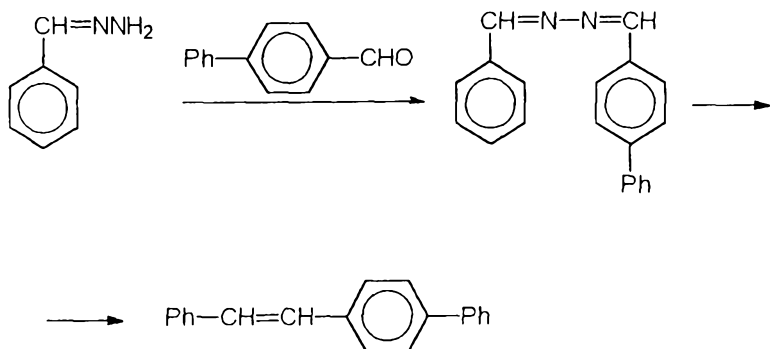


К раствору 25 мл (0,2 М) стирола в 580 мл ацетона прибавляют 75 г (0,9 М) ацетата натрия, охлаждают до 0° и приливают диазораствор. Для приготовления диазораствора 100 г (0,7 М) фенетидина растворяют при 70–80° в 90 мл концентрированной HCl, охлаждают до 0° и прибавляют по каплям раствор 50 г  $\text{NaNO}_2$  в 70 мл воды. Сразу же вносят 7 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Температуру смеси поддерживают путем внешнего охлаждения при 25°. Во время реакции наблюдается выделение азота. Смесь перемешивают до прекращения выделения газа, обрабатывают водяным паром.

Маслообразную жидкость перегоняют под вакуумом при 260–300° (25–30 мм рт.ст.). Желтоватое вещество, застывшее на стенках холодильника, перекристаллизовывают последовательно из 250 мл бензола и 500 мл этанола. Хроматографией на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол) выделяют 25 г (15%) белого кристаллического порошка 4-этоксистильбена.  $T_{\text{пл}}$  133 °С.

Максимум люминесценции 366 нм (гептан).

### 1-Фенил-2(4-бифенилил)этилен [20]



1-Бензаль-2-(4-бифенилаль)азин. 1,2 г (0,01 М) бензальгидразона [41] растворяют в 10 мл безводного этанола и при интенсивном перемешивании по каплям (со скоростью 1–2 капли в секунду) прибавляют раствор 1,8 г (0,01 М) 4-фенилбензальдегида [8] в 15 мл безводного бензола. Смесь перемешивают 2 ч. Образовавшийся азин отфильтровывают, промывают на фильтре этанолом и дважды перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход 2,3 г (89%).  $T_{\text{пл}}$  147 °С [42].

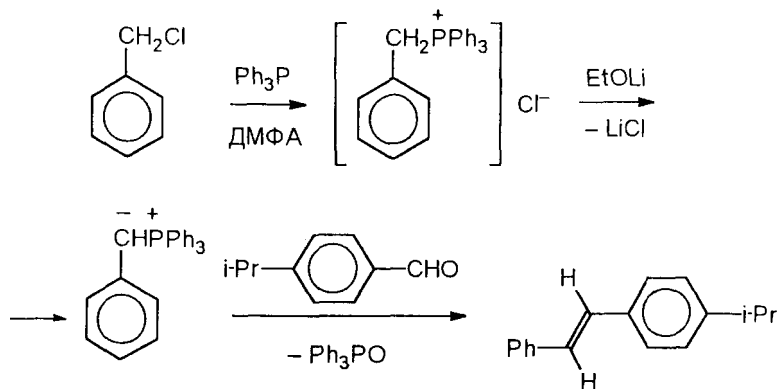
1-Фенил-2(4-бифенилил)этилен. Термическое разложение азина проводят в стальном однолитровом аппарате с завинчивающейся крышкой, снабженной двумя штуцерами для термодпары и стеклянным отводом для отгонки образующихся веществ. Аппарат укрепляют в электрической бане так, чтобы его можно было передвигать в вертикальном направлении. Температуру массы регулируют глубиной погружения аппарата в печь. Резиновую трубку, присоединенную

к приемнику, опускают в колбу с бензолом. Скорость разложения определяют по интенсивности выделения азота, барбатируемого через бензол.

Пиролизу подвергают 76 г (0,27 М) азина. Термическое разложение проводят при температуре 295–305°. В течение 10 мин азин нагревают до 300° и выдерживают при этой температуре 40 мин до прекращения выделения газа. Темную смолообразную массу извлекают из аппарата, кипятят в 1 л бензола в течение 2 ч и отфильтровывают. Нерастворившаяся ее часть (4,5 г) представляет собой 1,2-ди(4-бифенилил)этилен с  $T_{пл}$  290 °С. Из фильтрата отгоняют 850 мл бензола, оставшийся раствор охлаждают до 6–8°. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 20 мл охлажденного до 10° бензола, сушат при температуре 50–60°. После перекристаллизации из дихлорэтана с активированным углем, а затем из бензола с  $Al_2O_3$  выход 8,2 г (11%).  $T_{пл}$  224 °С.

Максимум люминесценции 385 нм (толуол).

### *транс-4-Изопропилстильбен [43]*



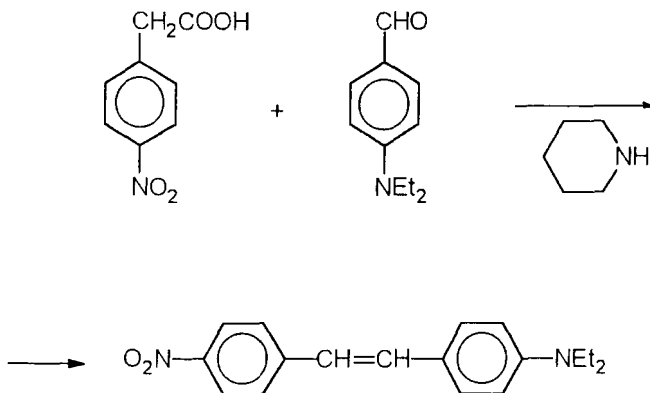
10 г (0,03 М) бензилидентрифенилфосфонийхлорида (полученного кипячением смеси 5 г (0,04 М) бензилхлорида с 13,7 г (0,05 М) трифенилфосфина в 15 мл диметилформамида в течение 3 ч) и 4,3 г (0,03 М) 4-изопропилбензальдегида [44] растворяют при комнатной температуре в 30 мл этанола и прибавляют при перемешивании 50 мл



*n*-диметиламинобензальдегида в 10 мл метанола и после 12 ч выдержки при 20° осадок отфильтровывают, промывают метанолом, сушат. Очищают двукратной перекристаллизацией из этанола. Выход 0,47 г (35%).  $T_{пл}$  189–190 °С.

Максимум люминесценции 455 нм (толуол).

#### 4-Нитро-4'-диэтиламиностильбен [47]



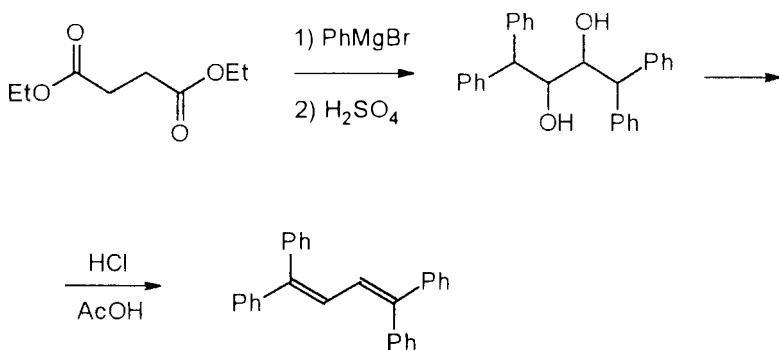
В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 120 г (0,66 М) *n*-нитрофенилуксусной кислоты, 117 г (0,66 М) *n*-диэтиламинобензальдегида и 30 мл пиперидина. Колбу помещают в глицериновую баню и нагревают смесь при постоянном перемешивании. При 100° начинается интенсивное выделение углекислого газа (скорость перемешивания необходимо снизить). Температуру реакционной массы затем поднимают до 130°, выдерживают при ней 1 ч 20 мин до прекращения выделения углекислоты. Смесь охлаждают до 70–80° и при перемешивании выливают в 100 мл этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, экстрагируют 100 мл горячего бензола. Бензольный раствор охлаждают, осадок фильтруют и сушат при комнатной температуре.

В бензольном растворе полученный продукт имеет интенсивную оранжево-красную люминесценцию. После перекристаллизации из бензола выход 28 г (14%).  $T_{пл}$  182–182,5 °С.

Максимум люминесценции 575 нм (толуол).



## 1,1',4,4'-Тетрафенилбутadiен-1,3 [48]



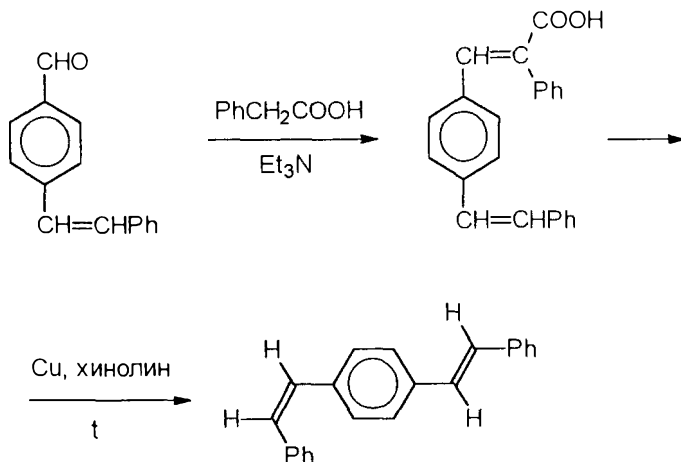
В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, смешивают 48,6 г свеженарезанных стружек магния, 314 г бромбензола и 900 мл абсолютного диэтилового эфира. К полученному реактиву Гриньяра при энергичном перемешивании и охлаждении льдом добавляют раствор 87 г (0,5 М) диэтилового эфира янтарной кислоты в равном объеме абсолютного диэтилового эфира. Магниевый комплекс разлагают 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выпавший в осадок тетрафенилбутандиол отфильтровывают на воронке Бюхнера. Сырой продукт после тщательной обработки водой до нейтральной реакции промывных вод дважды перекристаллизовывают из ацетона с активированным углем, в результате чего получают 100–120 г (50–60%) бесцветного тетрафенилбутандиола с  $T_{\text{пл}}$  203 °C.

Дегидратацию полученного карбинола проводят смесью ледяной уксусной и концентрированной соляной кислоты. К раствору 60 г тетрафенилбутандиола в 800 мл ледяной уксусной кислоты, нагретому до кипения в колбе с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, добавляют по каплям при перемешивании 80 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . Выпавший желтый кристаллический осадок отделяют, промывают этанолом и сушат при 100°. Выход сырого продукта 41–49 г (75–90%). Для получения бесцветного тетрафенилбутадиена его несколько раз перекристаллизовывают из  $\text{CCl}_4$  с активированным углем, а затем из

уксусного ангидрида. Очищенный таким образом продукт имеет  $T_{пл}$  202 °С.

Максимум люминесценции 465 нм (циклогексан).

***транс-цис-1,4-Дистирилбензол [49]***

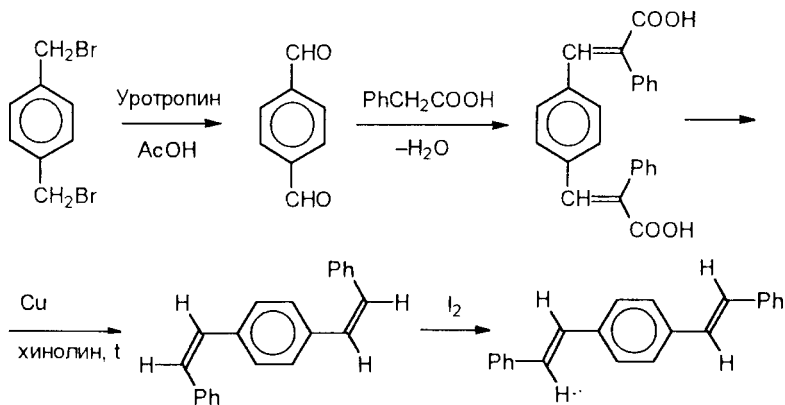


**1,4-Дистирилбензол- $\alpha$ -карбоновая кислота.** 20,8 г (0,1 М) 4-стирилбензальдегида [50], 1,4 г (0,1 М) фенилуксусной кислоты, 100 мл уксусного ангидрида, 14 мл триэтиламина кипятят при перемешивании 12 ч. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и осторожно прибавляют 100 г колотого льда и 200 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После прекращения выделения углекислого газа смесь кипятят 10 мин и охлаждают до комнатной температуры. Выпавший светло-желтый аморфный осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 20 мл 50% уксусной кислоты и 50 мл изопропанола. Выход количественный.  $T_{пл}$  205 °С.

**транс-цис-1,4-Дистирилбензол.** 32 г (0,1 М) 1,4-дистирилбензол- $\alpha$ -карбоновой кислоты, 32 г (0,5 г-атом) медного порошка, 150 мл хинолина кипятят при перемешивании 45 мин. Колба, в которой проходит реакция, снабжена газоотводной трубкой, опущенной в стакан с этанолом. За процессом

декарбоксилирования следят по интенсивности выделения углекислого газа. После прекращения выделения газа реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 200 мл 10% соляной кислоты и 200 мл бензола. Медь отфильтровывают, а бензольный слой отделяют от кислотного. Бензольный раствор дважды промывают 10% соляной кислотой — порциями по 10 мл — и дважды таким же количеством воды. Промытый раствор сушат в течение 20 часов над 25 г безводного  $\text{MgSO}_4$ . Разбавляют 400 мл бензола и пропускают через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Раствор встряхивают с 10 г активированного угля и фильтруют. Бензол отгоняют (450 мл) в вакууме (40–60 мм рт.ст.). К остатку прибавляют 35 мл петролейного эфира. Выпавший обильный, слегка желтоватый осадок *транс-цис*-изомера отфильтровывают и очищают последовательными перекристаллизациями из 100 мл метанола, 100 мл смеси бензол–петролейный эфир (1:1) и 100 мл смеси дихлорэтан–петролейный эфир (1:1). Выход 14 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  114 °C.

***транс-транс-1,4-Дистирилбензол [22]***



*Терефталевый альдегид [22].* Смесь 56 г (0,4 М) уротропина, 26,4 г (0,1 М) *п*-ксилилендибромида [51] и 200 мл 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  кипятят при перемешивании в течение 2 ч. Выпавший бесцветный осадок растворяется через 30–40 мин,

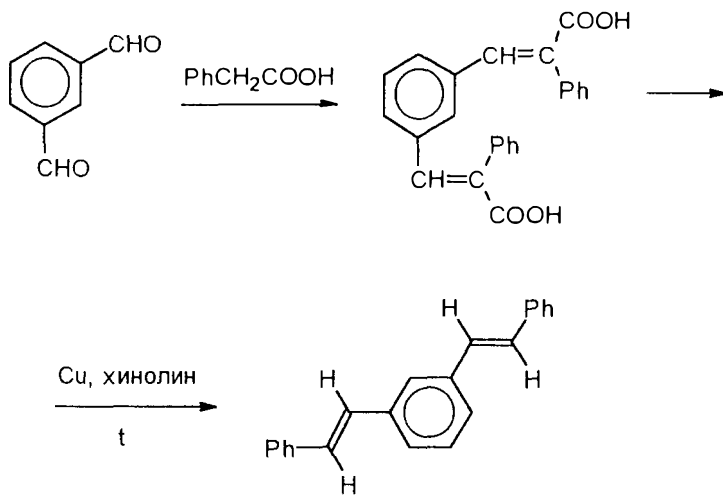
после чего кипячение продолжают еще 2 ч. Терефталевый альдегид экстрагируют тремя порциями бензола по 100 мл. Бензольный раствор промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$ , отгоняют 250 мл бензола. Альдегид выпадает в осадок, который отфильтровывают и сушат при 50–60°. Выход 5,8 г (43%).  $T_{\text{пл}}$  115–116 °C.

*1,4-Дистирилбензол- $\alpha,\alpha'$ -дикарбоновая кислота.* 13,4 г (0,1 М) терефталевого альдегида, 30 г (0,22 М) фенилуксусной кислоты, 18,2 г (0,18 М) триэтиламина и 150 мл уксусного ангидрида кипятят при перемешивании 12 ч. Смесь охлаждают, прибавляют лед и 10% раствор соды до прекращения выделения углекислого газа. Кипятят 10 мин и охлаждают. Образовавшееся желтое масло при охлаждении превращается в твердую хрупкую массу, которую отфильтровывают, промывают на фильтре водой и этанолом, сушат при 50–60°. После перекристаллизации из ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выход 27,5 г (73%).  $T_{\text{пл}}$  314–316 °C.

*цис-цис-1,4-Дистирилбензол.* 20 г (0,05 М) 1,4-дистирилбензол- $\alpha,\alpha'$ -дикарбоновой кислоты, тщательно смешанной с 20 г медного порошка в 100 мл хинолина, нагревают до 200°. Нагревание продолжают при перемешивании 2–2,5 ч до прекращения выделения углекислого газа. Массу охлаждают, отфильтровывают медь и прибавляют к остатку 200 мл 10%  $\text{HCl}$ . Образовавшееся масло трижды экстрагируют порциями (по 100 мл) хлороформа. Экстракт обрабатывают дважды 10%  $\text{HCl}$  (по 100 мл) и водой. Сушат 10–12 ч над безводным  $\text{MgSO}_4$ . Большую часть хлороформа отгоняют, оставшийся раствор охлаждают, осадок отфильтровывают. После хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают желтые кристаллы, которые дважды перекристаллизовывают из петroleйного эфира с активированным углем и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 7,4 г (52%).  $T_{\text{пл}}$  87,5 °C.

*транс-транс-1,4-Дистирилбензол* получают изомеризацией *цис-цис*-изомера кипячением его в ксилоле с кристалликом иода. После перекристаллизации из толуола с  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $T_{\text{пл}}$  *транс*-изомера 267–268 °C.

Максимум люминесценции 405 нм (гексан).

**транс-транс-1,3-Дистирилбензол [52]**

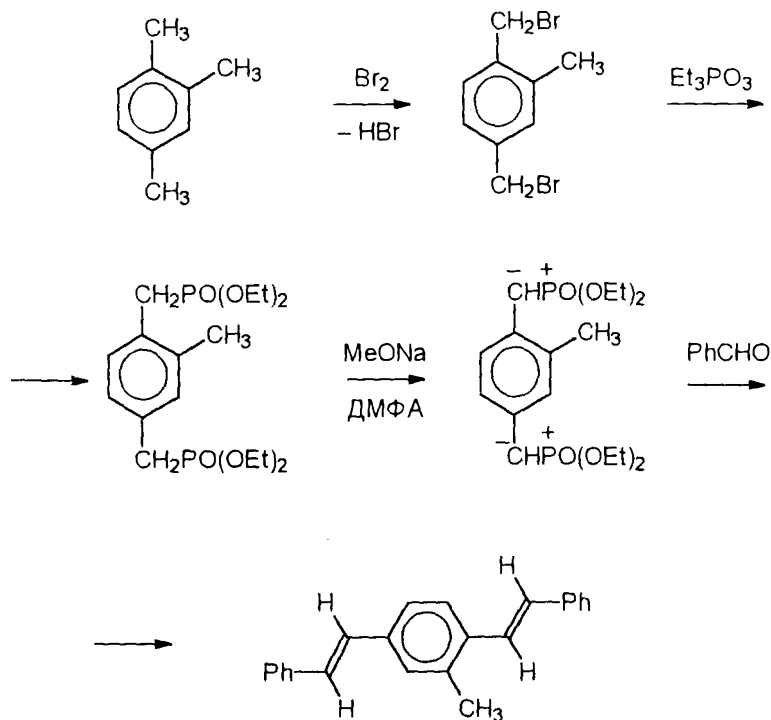
1,3-Дистирилбензол- $\alpha,\alpha'$ -дикарбоновую кислоту получают так же, как 1,4-изомер. Но исходным продуктом служит не терефталевый, а изофталевый альдегид [53]. Экстракцию 1,3-дистирилбензол- $\alpha,\alpha'$ -дикарбоновой кислоты, полученной из 13,4 г (0,1 М) изофталевого альдегида и 30 г (0,22 М) фенилуксусной кислоты, проводят тремя порциями толуола (по 100 мл). Экстракты, промытые 200 мл 10% HCl, затем 200 мл воды, сушат над  $\text{MgSO}_4$ . Выход 30 г (90%).  $T_{\text{пл}}$  275 °С.

*цис-цис-1,3-Дистирилбензол* получают декарбоксилированием 1,3-дистирилбензол- $\alpha,\alpha'$ -дикарбоновой кислоты.

Для изомеризации в *транс*-форму толуольный раствор *цис*-изомера кипятят 4 ч с иодом. После перекристаллизации из бензола и диоксана с активированным углем и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход *транс*-изомера 6,9 г (45%).  $T_{\text{пл}}$  173 °С.

Максимум люминесценции 375 нм (гексан).

**транс-транс-2-Метил-1,4-дистирилбензол [54] и  
транс-транс-1,2,4-тристирилбензол [55]**



**2-Метил-1,4-дибром.метилбензол [55].** В трехгорлую двухлитровую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, загружают 500 г (4,1 М) псевдокумола и нагревают до кипения. Затем при непрерывном перемешивании и освещении массы электрической лампой (150 Вт) прибавляют по каплям в течение 6 часов при температуре  $170^\circ$  440 мл (8,5 М) брома. По мере бромирования температура реакционной массы повышается и достигает  $180^\circ$ . Дальнейшее прибавление брома ведут при этой тем-

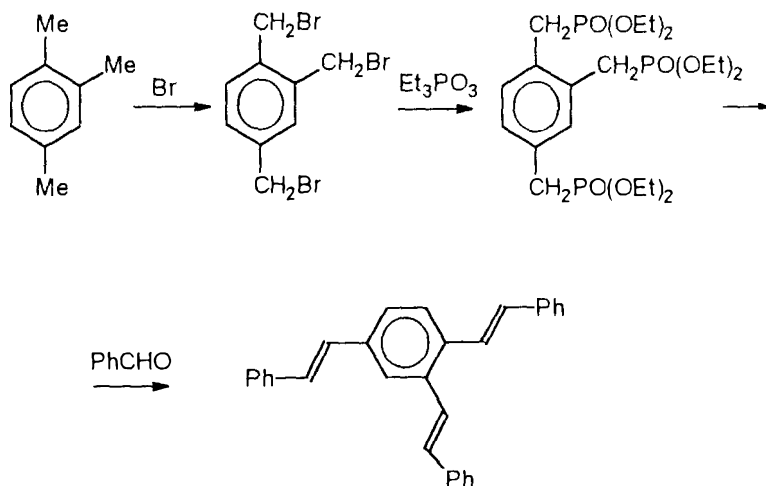
пературе. По окончании прибавления брома смесь выдерживают при постоянном перемешивании еще 30 мин, не снижая температуры, а затем охлаждают до 60–70°. Перегоняют в вакууме (10 мм рт.ст.), отбирая фракцию, кипящую выше 190°, представляющую собой 2-метил-1,4-дибромметилбензол. Очищают перекристаллизацией из петролейного эфира (500 мл). Выход 250 г (22%).  $T_{н.л}$  86–87 °С.

*Триэтилфосфит* [56]. В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 138 г абсолютного этанола и 447 г (3 М) свежеперегнанного диэтиланилина в 1 л безводного петролейного эфира. В капельную воронку наливают раствор 137,5 г (1 М) свежеперегнанного  $PCl_3$  в 400 мл петролейного эфира. Колбу охлаждают в бане с холодной водой. При энергичном перемешивании прибавляют раствор  $PCl_3$  в петролейном эфире с такой скоростью, чтобы к концу прибавления смесь спокойно кипела. Кипятят при перемешивании еще 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают петролейным эфиром (5×100 мл). Фильтрат и промывную жидкость соединяют вместе, петролейный эфир отгоняют. Остаток перегоняют под вакуумом, собирая фракцию, кипящую при 58°/16 мм рт.ст.

*транс-транс-2-Метил-1,4-дистирилбензол*. 10 г (0,06 М) триэтилфосфита, 6,6 г (0,02 М) 2-метил-1,4-дибромметилбензола, 50 мл ксилола кипятят при перемешивании 6 ч. Реакционную массу охлаждают и при температуре 75° и давлении 40–45 мм рт.ст. отгоняют ксилол. Оставшийся фосфонат, представляющий собой светло-желтое масло, растворяют в 25 мл ДМФА и прибавляют раствор метилата натрия (1,1 г металлического натрия в 20 мл метанола). Реакционную смесь выдерживают в течение 20 мин, приливают 5,7 г (0,05 М) бензальдегида, перемешивают и оставляют на 12 ч. После разбавления смесью 30 мл метанола и 70 мл воды выпадает обильный осадок светло-зеленого цвета, который отфильтровывают и сушат. После перекристаллизации из бензола и хроматографической очистки бензольного раствора на  $Al_2O_3$  выход 2,5 г (34%).  $T_{н.л}$  125 °С.

Максимум люминесценции 405 нм (толуол).





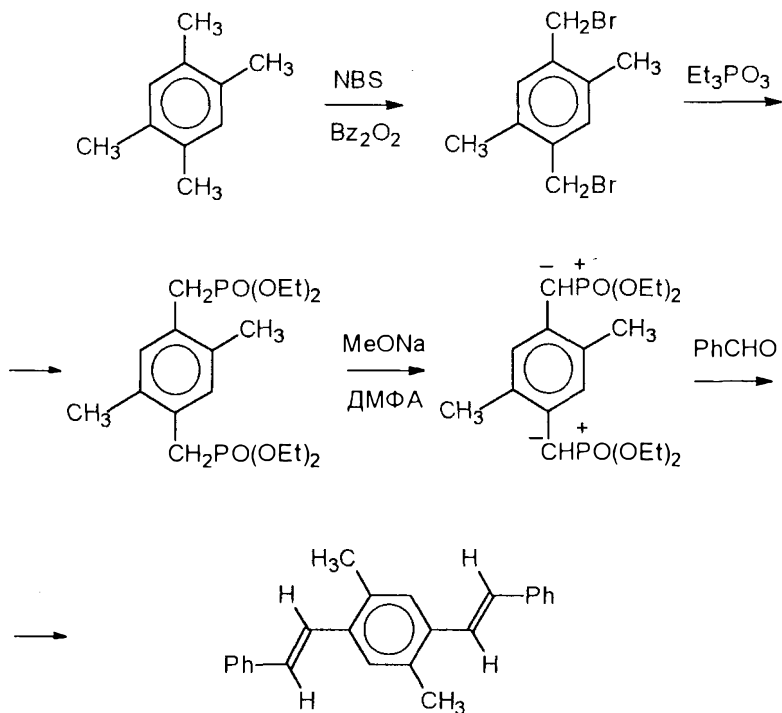
**транс-транс-1,2,4-Тристирилбензол.** 1,2,4-Трибромметилбензол [55] получают бромированием псевдокумола так же, как 2-метил-1,4-дибромметилбензол. Для реакции берут: 60 г (0,5 М) псевдокумола, 78 мл (0,15 М) брома. Отбирают фракцию, кипящую при 195–210°. Выход 36 г (20%).

Из 10 г (0,06 М) триэтилфосфита, 7 г (0,02 М) 1,2,4-трибромметилбензола в 45 мл ксилола получают 10 г бензол-1,2,4-трисдиэтилметиленфосфоната.

10 г (0,02 М) фосфоната растворяют при комнатной температуре в 25 мл ДМФА, приливают метилат натрия (2 г Na в 30 мл метанола). Выдерживают 15 мин и прибавляют при перемешивании 6,4 г (0,06 М) бензальдегида. Оставляют на 10–12 ч. Нейтрализуют 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 7, прибавляют 200 мл метанола и 50 мл воды. Осадок отфильтровывают, сушат. Перекристаллизовывают из толуола и хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол). Выход 1,5 г (15%).  $T_{\text{пл}}$  187 °C.

Максимум люминесценции 425 нм (толуол).

**транс-транс-2,5-Диметил-1,4-дистирилбензол [54] и 1,2,4,5-тетрастирилбензол [57]**



**2,5-Диметил-1,4-дибромметилбензол [57].** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, загружают 13,4 г (0,1 М) дуrolа и 200 мл безводного  $CCl_4$ . Нагревают до кипения и вносят порциями 35,6 г (0,2 М) N-бромсукцинимид и 0,5 г (0,002 М) перекиси бензоила. Смесь кипятят 4 ч. Образующийся сукцинимид отфильтровывают, на фильтре промывают 50 мл  $CCl_4$ . Из объединенных растворов отгоняют 100 мл  $CCl_4$ , остаток охлаждают ледяной водой. Выпавший осадок дибромид от-

фильтровывают, дважды перекристаллизовывают из гексана. Выход 17,5 г (60%).  $T_{пл}$  150 °С.

*1,2,4,5-Тетрабромметилбензол* получают бромированием N-бромсукцинимидом так же, как 2,5-диметил-1,4-дибромметилбензол. Для реакции берут: 13,4 г (0,1 М) дуrolа, 71,2 г (0,4 М) N-бромсукцинимид и 0,5 г (0,002 М) перекиси бензоила. После перекристаллизации из гептана выход 27 г (60%).  $T_{пл}$  160 °С.

*транс-транс-2,5-Диметил-1,4-дистирилбензол*. 7 г (0,02 М) 2,5-диметил-1,4-дибромметилбензола, 8 г (0,05 М) триэтилфосфита, 60 мл ксилола кипятят при перемешивании 6 ч. Массу охлаждают, отгоняют ксилол. Оставшийся фосфонат — светло-желтое маслообразное вещество. К его раствору в 25 мл диметилформамида прибавляют метилат натрия (1 г Na в 18 мл метанола). Смесь выдерживают 20 мин при комнатной температуре, прибавляют 4,6 г (0,04 М) бензальдегида в 15 мл ДМФА и оставляют на 12 ч. Выпавший желтый хлопьевидный осадок отфильтровывают и сушат. Очищают перекристаллизацией из циклогексана с последующим хроматографированием бензольного раствора на  $Al_2O_3$ . Выход 1,3 г (20%).  $T_{пл}$  199 °С.

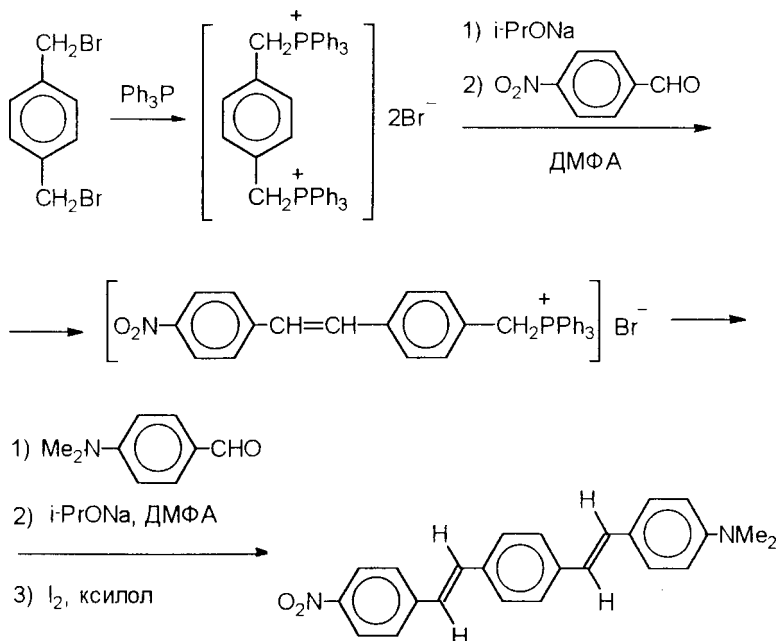
Максимум люминесценции 405, 425 нм (толуол).

*1,2,4,5-Тетрастирилбензол*. 9 г (0,02 М) 1,2,4,5-тетрабромметилбензола, 14 мл (0,08 М) триэтилфосфина в 80 мл безводного ксилола кипятят 6 часов. Избыток ксилола отгоняют. Выход бензол-1,2,4,5-тетра-(диэтилметиле)фосфоната 12 г (88%).

К раствору 12 г (0,02 М) фосфоната в 50 мл ДМФА приливают метилат натрия (1,7 г Na в 40 мл метанола). Дают выдержку 20 мин, прибавляют 8,5 г (0,08 М) бензальдегида в 25 мл ДМФА. Смесь оставляют на 24 ч. Выпавший зеленоватый осадок отфильтровывают, сушат. После перекристаллизации из хлорбензола и ксилола выход 2,5 г (40%).  $T_{пл}$  279–280 °С.

Максимум люминесценции 445, 465 нм (толуол).

## 4-Нитро-4'-диметиламино-1,4-дистирилбензол [49]



11 г (0,04 М) *п*-ксилилендибромида [51], 10,3 г (0,04 М) трифенилфосфина в 25 мл ДМФА кипятят 3 ч, охлаждают. Отфильтровывают осадок *п*-ксилиленбистрифенилфосфонийбромида, промывают гексаном, сушат. Выход количественный [58].

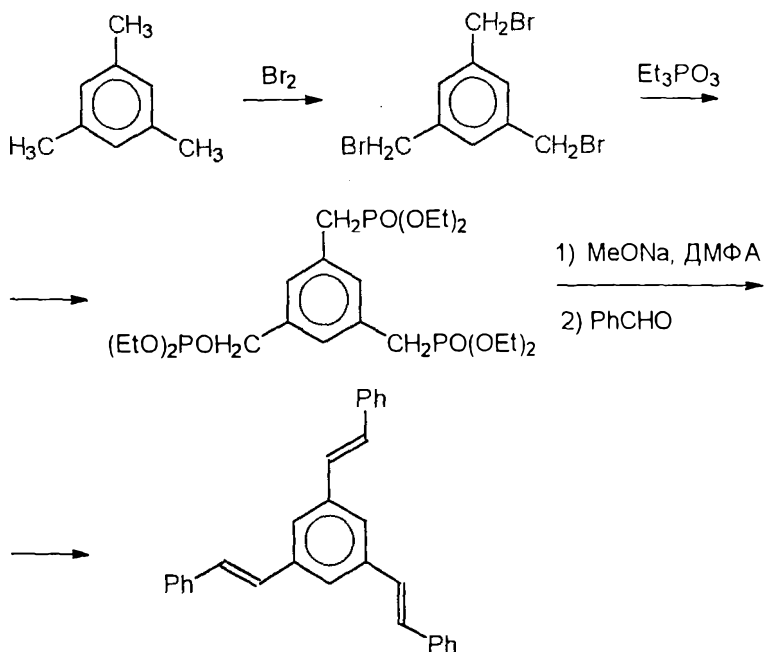
Смесь, состоящую из растворов 10 г (0,013 М) *п*-ксилиленбистрифенилфосфонийбромида в 80 мл изопропанола и изопропилата натрия (0,4 г Na в 30 мл изопропанола), выдерживают 15 мин при комнатной температуре и прибавляют 1,9 г (0,012 М) 4-нитробензальдегида в 20 мл ДМФА. Массу перемешивают 1 ч, приливают 1,8 г (0,012 М) 4-диметиламинобензальдегида в 20 мл ДМФА и нагревают до кипения. В кипящий раствор в течение 2 ч вносят порциями

изопропилат натрия (0,4 г Na в 30 мл изопропанола). Нагревают еще 1 ч и оставляют на 12–15 ч.

Выпавшие темно-красные кристаллы отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл метанола, сушат. Изомеризуют в *транс*-изомер кипячением в ксилоле с кристалликом иода в течение 4 ч. После перекристаллизации из хлорбензола выход 1,4 г (30%).  $T_{пл}$  318–320 °С.

Максимум люминесценции 580 нм (толуол).

***транс-транс-1,3,5-Тристирилбензол [59]***



**1,3,5-Трибромметилбензол [60].** 300 г (2,5 М) мезитилена нагревают до кипения и по каплям, в течение 8 ч при интенсивном перемешивании прибавляют 1,43 кг (8,8 М) брома. По мере образования бромпроизводного температура реакционной массы повышается и достигает 225–235°. Дальнейшее

прибавление брома ведут при этой температуре. Перемешивают смесь еще 30 мин без снижения температуры, затем охлаждают до 70–80° и перегоняют в вакууме (8–10 мм рт.ст.), отбирая фракцию, кипящую при 205–220°. Фракция, кипящая при 130–170°, представляет собой 1-бромметил-3,5-диметилбензол, при 175–200° — 1,3-дибромметил-2-бром-5-метилбензол.

*транс-транс-1,3,5-Тристирилбензол.* 10 г (0,06 М) триэтилфосфита, 7 г (0,02 М) 1,3,5-трибромметилбензола, 45 мл ксилола кипятят 6 ч. Отгоняют ксилол. Выход бензол-1,3,5-трис-(диэтилметилен)фосфоната 10 г.

10 г (0,02 М) фосфоната растворяют при комнатной температуре в 25 мл ДМФА, добавляют метилат натрия (1 г Na в 10 мл метанола). Через 30 мин приливают 6,4 г (0,06 М) бензальдегида и оставляют на 15–20 ч. Нейтрализуют 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 7 и разбавляют 200 мл метанола. Осадок отфильтровывают, промывают водой, метанолом, сушат. После перекристаллизации из бензола и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол) выход 3,5 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  200–201 °C.

Максимум люминесценции 390, 410 нм (толуол).

### Литература

1. *Birks J.B.* The Theory and Practice of Scintillation Counting. Oxford etc.: Pergamon Press. 1967. P.286–289.
2. *Вяземский В.О., Ломоносов И.И., Писаревский А.Н. и др.* Сцинтилляционный метод в радиометрии. М.: Госатомиздат, 1961. С.121.
3. Пат. 4079082, 1978 (США).
4. *Греков А.П.* // Методы получения химических реактивов и препаратов, М., ИРЕА, 1961. Вып.2. С.54–56.
5. *Bowden S.T.* // J.Chem.Soc. 1931. P.1111.
6. *Подужайло В.Ф., Нащинская Н.А., Марахова М.С. и др.* // Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, М., НИИТЭХИМ, 1967. С.55–57.
7. *Sayres A., Wu C.S.* // Rev.Sci.Instrum. 1957. V.28, No.10. P.758–764.
8. *Sangster R.C., Irvine J.W.* // J.Chem.Phys. 1956. V.24, No.4.

- P.670-715.
9. Андреев Е.А., Барони Е.Е., Ковырзина К.А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1956. Вып.1. С.32-34.
  10. Ferguson J., Mau A.W.H. // Chem.Phys.Lett. 1972. V.14, No.2. P.245-248.
  11. Kamija J., Sugimoto T. // Bull.Chem.Soc.Japan. 1977. V.50, No.9. P.2442-2446.
  12. Бых А.И., Васильев Р.Ф., Рожицкий Н.Н. Электрохемиллюминесценция растворов органических соединений. // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М., ВИНТИ, 1979. Т.2, 135 с.
  13. А.с. 900247, 1982 (СССР).
  14. Черкасов А.С. // Опт. и спектр. 1959. Т.6, вып.4. С.496-502.
  15. Пат. 3911038, 1975 (США).
  16. Гундер О.А. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969. Вып.5, ч.1. С.20-29.
  17. Heller A. // IEEE Trans.Nucl.Sci. 1962. V.9, No.3. P.52-53.
  18. Пат. 25051, 1979 (Япония); Пат. 2301531, 1981 (ФРГ).
  19. Переяслова Д.Г., Звягинцева Д.А., Винецкая Ю.М. и др. //Ж.прикл. спектр. 1974. Т.20, вып.3. С.417-420.
  20. Малкес Л.Я., Шубина Л.В. // Ж. орган. химии. 1962. Т.32, вып.5. С.1542-1544.
  21. Drefahl G., Ponsold K. // Chem.Ber. 1960. Bd.93, No.2. S.472-481.
  22. Шубина Л.В., Малкес Л.Я. // Ж. орган. химии. 1965. Т.1, вып.2. С.347-348.
  23. Пат. 2525679, 1976 (ФРГ).
  24. Campbell T.W., McDonald R.N. // J.Org.Chem. 1959. V.24, No.9. P.1246-1251.
  25. Heller A. J.// Chem.Phys.1964.V.40, No.10. P.2839-2851.
  26. Домбровский А.В., Домбровский В.А. // Усп.химии. 1966. Т.35, вып.10. С.1771-1787.
  27. The Chemistry of Synthetic Dyes. Ed. by K.Venkataraman. N.Y.- London: Academic Press, 1971. V.5. P.559.
  28. Малкес Л.Я., Шубина Л.В., Тимченко А.И. // Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ХГУ. 1963. С.68-74.

29. *Mueller G.P., Fleckenstein J.G., Tallent W.H.* // J.Amer.Chem.Soc. 1951. V.73. P.2651–2653.
30. *Price C., Mueller G.P.* // J.Amer.Chem.Soc. 1944. V.66. P.632–634.
31. *France H., Heilbron M., Hey D.* // J.Chem.Soc. 1938. P.1364.
32. *Красовицкий Б.М., Тумаренко Н.Н.* // Укр.хим.ж. 1958. Т.24. С.481–487.
33. *Sawicki E., Ray F.E.* // J.Org.Chem. 1954. V.19. P.1903–1908.
34. *Морлян Н.М., Ростомян Л.О.* // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1971. Вып.23. С.35–37.
35. *Clark K.J.* // J.Chem.Soc. 1956. P.1511–1516.
36. А.с. 1031103, 1981 (СССР).
37. *Etienne A., Arditti J., Chnulesky A.* // Bull.Soc.Chim. France. 1965. No 3. P.669.
38. Синтезы органических препаратов. М: Иностранлит. 1949. Сб.1. С.389.
39. Там же. С.253.
40. *Guyot A., Staeling C.* // Bull.Soc.Chim. 1926. V.33[3]. P.1104.
41. *Curtius T., Fransen H.* // Chem.Ber. 1902. Bd.35, No.12. S.3234.
42. *Малкес Л.Я., Шубина Л.В.* // Ж. орган. химии. 1961. Т.31, вып.10. С.3402–3406.
43. *Малкес Л.Я., Назаренко А.Н., Вороненко Т.П.* // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969. Вып.5, ч.1. С.105–110.
44. *Riecle A., Cross H., Hoft E.* // Chem.Ber. 1960. Bd.93, N 1. S.88-91.
45. А.с. 882366, 1979 (СССР).
46. *Cat A.D., Poyske R.V., Pollet R. et al.* // Bull.Soc.Chim.Belges. 1965. V.74. P.270–280.
47. *Брудзь В.Г., Чернова Н.И., Драпкина Д.А. и др.* // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1967. Вып.17. С.106–107.
48. *Голутвина И.Г., Добровольская А., Жильцова Л.Я. и др.* Препр. ОИЯИ (Дубна). № 12–4698. 1969. 13с.
49. *Шубина Л.В.* Канд. дис. М., МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1966.
50. *Drefahl C., Hartrodt W.* // J.Prakt.Chem. 1956. V.4. P.127–131.
51. *Atkinson E., Thorpe M.* // J.Chem.Soc. 1907. V.91. P.1698–1701.
52. *Малкес Л.Я., Шубина Л.В.* // Ж. орган. химии. 1965. Т.1, вып.3. С.497–499.

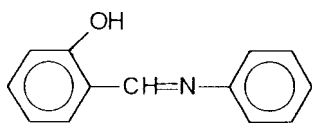


53. *Thiele G., Gunter O.* // *Lieb. Ann.* 1906. Bd.347. S.107-112.
54. *Малкес Л.Я., Бороненко Т.П.* // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1975. Вып.4. С.44-48.
55. *Малкес Л.Я., Бороненко Т.П.* Там же. 1974. Вып.3. С.42-50.
56. Синтезы органических препаратов. М: Иностран. лит. 1949. Сб.1. С.492.
57. *Малкес Л.Я., Минакова Р.А.* // *Ж. прикл. спектр.* 1976. Т.24, вып.3. С.541.
58. *Friedrich H., Henning H.H.* // *Chem. Ber.* 1959. Bd.92. S.2756.
59. *Малкес Л.Я., Коваленко Н.П.* // *Ж. орган. химии.* 1966. Т.2, вып.2. С.297-298.
60. *Alb. Colson.* // *C.r.* 1915. V.96. P.713-718.

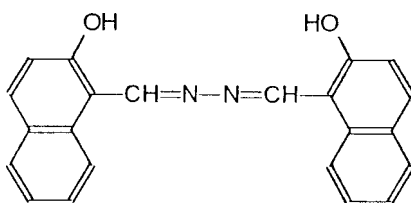
## ГЛАВА 2

### ЛЮМИНОФОРЫ С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ $\text{CH}=\text{N}$ -ГРУППОЙ, АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Люминофоры с экзоциклической  $\text{CH}=\text{N}$ -группой — азометины и азины — легко получают нагреванием ароматических альдегидов с аминами и гидразином в органических растворителях. Важной структурной особенностью большинства люминофоров этого ряда является наличие в “альдегидном” ароматическом ядре, в *о*-положении к  $\text{CH}=\text{N}$ -группе, гидроксила, образующего с атомом азота этой группы внутримолекулярную водородную связь [1]. Такие люминофоры светятся в твердом состоянии и в замороженных растворах, где энергетические потери на безызлучательные переходы минимальны. Альдегидными составляющими таких соединений обычно служат салициловый и 2-гидрокси-1-нафтольный альдегиды, например, I и II.

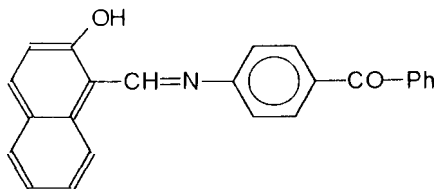


I



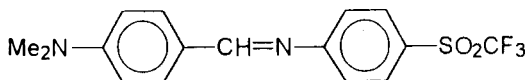
II

2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафталазин применяют в составе дневных флуоресцентных пигментов и красок [2], дисалицилаллазин используют при изготовлении люминесцентных почтовых марок [3], а 2-гидрокси-1-нафталаль-4-амино-бензофенон (III) — как аналитический реактив при флуориметрическом определении бериллия [4].



## III

Интенсивное свечение в растворах при комнатной температуре отмечено у соединения IV, с диметиламиногруппой в альдегидной составляющей и сопряженным с ней сильным, не тушащим люминесценцию, электроноакцепторным заместителем  $\text{SO}_2\text{CF}_3$ -группой в “аминном” ароматическом ядре [5].




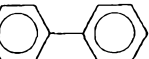
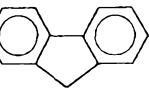
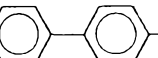
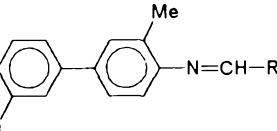
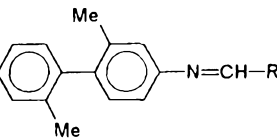

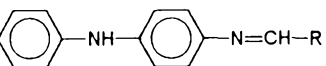
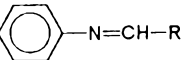
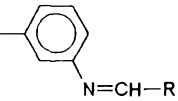
## IV

Азометины — удобные модели для изучения связи между строением и спектрально-люминесцентными свойствами линейных сопряженных систем. Так, исследование большого ряда соединений с одной и двумя азометиновыми группировками позволило сделать выводы о влиянии различных структурных факторов на спектры поглощения и люминесценции моно- и бифлуорофоров, в частности, о степени электронного взаимодействия флуорофорных группировок в зависимости от характера связи между ними. О такой возможности наглядно свидетельствует таблица, приведенная в работе [6].

Различия в строении более заметно сказываются на положении максимумов люминесценции в ряду 2-гидрокси-1-нафталъпроизводных, так как в их спектрах поглощения наиболее длинноволновой является  $\pi$ - $\pi^*$ -полоса, тогда как у салицилальпроизводных — менее чувствительная к сопряжению в протяженных молекулярных системах  $n$ - $\pi^*$ -полоса.

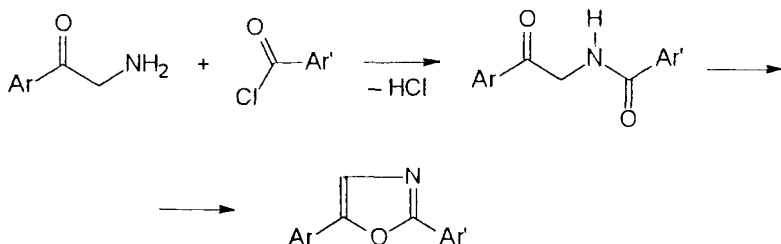
Нами приведены синтезы некоторых азометинов и азинов, интересных для практического применения и научных исследований.

**Максимумы люминесценции моно- и бисазометинов в ДМФА при 77 К**

Азометины	$\lambda_{\text{max}}$ люминесценции, нм	
	R=гидроксинафтил	R=гидроксифенил
$R-CH=N-$ 	485, 505	520, 545
$R-CH=N-$ 	500, 525	525, 555
$R-CH=N-$ 	505, 530	525, 560
$R-CH=N-$  -N=CH-R	520, 550	530, 555
$R-CH=N-$  -N=CH-R	535, 565	533, 560
$R-CH=N-$  -N=CH-R	500, 520	520, 548
$R-CH=N-$  -N=CH-R	490, 510	518, 542
$R-CH=N-$  -N=CH-R	575	535, 568
$R-CH=N-$  -N=CH-R	545, 576	—
$R-CH=N-$ 	505, 528	—

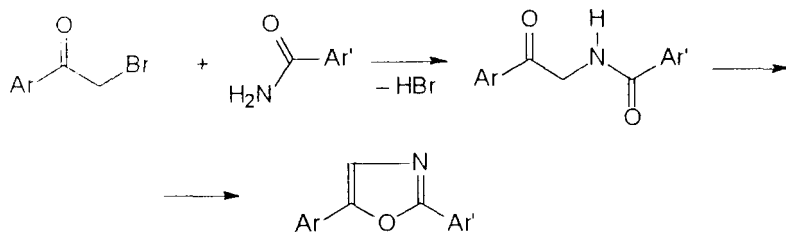
В группе люминофоров с азотсодержащими гетероциклами наиболее важны замещенные оксазола и 1,3,4-оксадиазола, 2-арилбензазолы, 1,3-ди- и 1,3,5-триарил-2-пиразолины. Эти соединения флуоресцируют в фиолетовой, голубой и сине-зеленой областях спектра. Среди них найдены наиболее интересные активаторы органических сцинтилляторов [7], реагенты для биологических исследований [8], активные среды жидкостных лазеров [9].

В сцинтилляционной технике чаще всего применяют 2,5-диарилоксазолы с фенильным, 1-бифенильным и 1-нафтильным радикалами. Наиболее распространенным способом их получения является метод Робинсона-Габриэля, заключающийся в конденсации  $\omega$ -аминометиларилкетонов с хлорангидридами ароматических кислот и последующей циклодегидратацией образующихся  $\omega$ -ациламинометиларилкетонов [10].



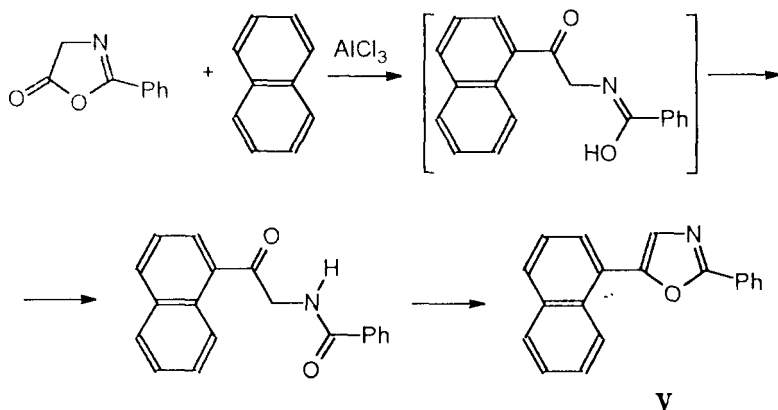
Существуют различные модификации этого метода. По одной из них исходным продуктом синтеза служит  $\omega$ -бром-ацетофенон, который вводят в реакцию с уротропином. Из образующегося комплекса выделяют бромистоводородную соль  $\omega$ -аминоацетофенона и, далее, конденсируют ее с бензоилхлоридом. Продукт реакции дегидратируют серной кислотой [11].

По методу Фишера 2,5-диарилоксазолы получают из  $\alpha$ -галогензамещенных метиларилкетонов и амидов кислот [12].

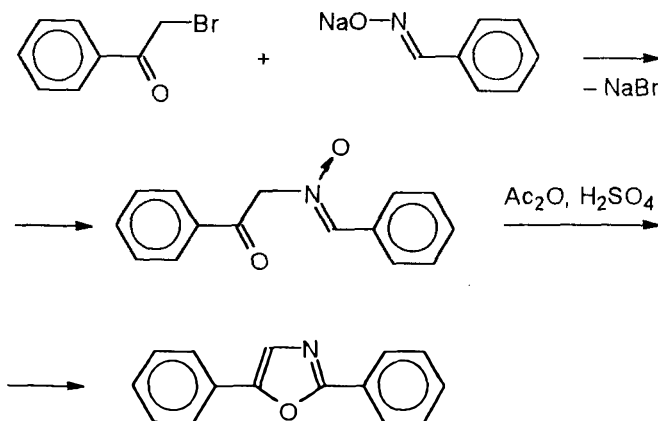


Синтез ведут без растворителя, иногда в раствор смеси реагентов в сухом эфире или хлороформе пропускают хлористый водород. Согласно [13], при использовании этой реакции для получения 2,5-дифенилоксазола конденсация может быть проведена в хлорбензоле: фенилацетальдегид вносят в раствор брома в хлорбензоле и после бромирования добавляют бензамид.

Известен способ получения 2,5-диарилоксазолов, при котором промежуточным продуктом синтеза служит 2-фенилоксазол-5-он, образующийся при нагревании гиппуровой кислоты с бензойным альдегидом в уксусном ангидриде. При взаимодействии его с нафталином в присутствии безводного хлорида алюминия получают 2-фенил-5-(1-нафтил)оксазол (V) [14].

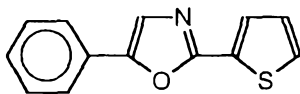


Представляет интерес метод, заключающийся во внутри-молекулярной циклизации N-(1-оксо-1-арилалкил-2)нитронов, которые получают из  $\alpha$ -галогенкетонов и анти-бензальд-оксимов [15]\*.



Этот метод применяется для синтеза не только 2,5-диарил-оксазолов, но и более сложных по строению люминофоров, содержащих арилоксазольную группировку.

При использовании в синтезе по методу Робинсона-Габриэля хлорангидридов гетероциклических кислот, таких как тиофен-2-карбоновая или фуран-2-карбоновая, можно заменить один из ароматических радикалов гетероциклом, получив при этом, например, соединение VI [16].

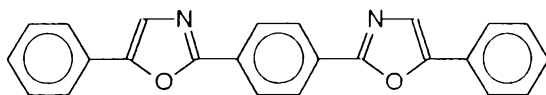


VI

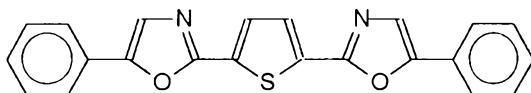
Применяя дихлорангидрид терефталевой кислоты и  $\phi$ -аминоацетофенон, синтезируют сцинтилляционный сместитель спектра — 1,4-ди(5-фенилоксазолил-2)бензол — соединение с двумя оксазольными циклами (VII) [17]. Для получения его

\*Синтез с использованием этого метода описан в главе 3.

тиофенового аналога (VIII) промежуточным продуктом служит хлорангидрид тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты.

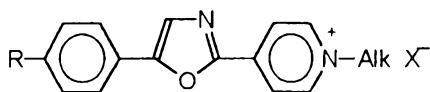


VII



VIII

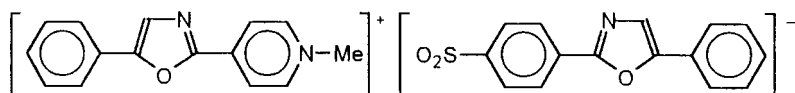
Введение в положение 2 оксазольного цикла остатков пиридина и хинолина дает возможность получить их N-алкильные производные в виде водорастворимых солей, например, серию соединений IX (R — функциональные заместители, X — катион) [18].



IX

Повышенный интерес к этим соединениям в последние годы обусловлен тем, что они нашли широкое применение в качестве сцинтилляционных активаторов [19], эффективных активных сред жидкостных лазеров [20], флуоресцентных зондов для исследования строения биологических мембран и липопротеинов [21].

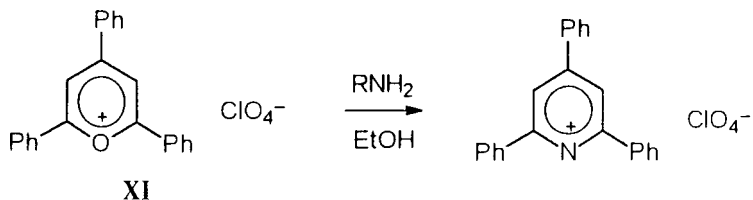
Одним из таких соединений — бифлуорофор ионного строения, образующийся при взаимодействии 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазола с сульфозфиром 2,5-дифенилоксазола (X) [22].



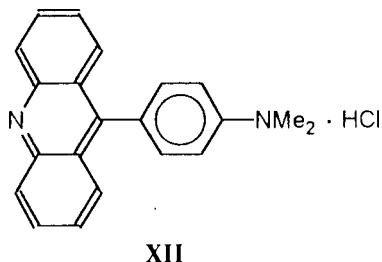
X



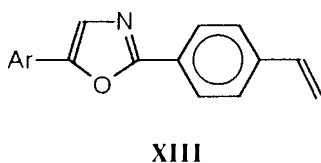
Интересным методом получения солей пиридиния является их синтез из солей пирилия (XI), которые сами по себе также являются эффективными люминофорами [23–26]. Для этого их вводят в реакцию с ароматическими аминами [27].



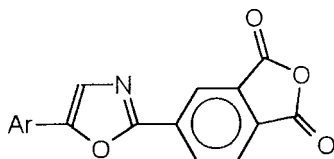
Соединения с интенсивным желто-зеленым или желтым свечением, в молекулы которых входит шестичленный азотсодержащий гетероцикл, найдены также в ряду производных акридина. К ним относится, например, люминофор XII, синтез которого также описан в этой главе.



Реакцией галогенметилароматических соединений с трифенилфосфином, параформом и метилатом лития синтезированы мономеры — винилзамещенные 2,5-дифенилоксазолы (XIII), сополимеризующиеся со стиролом с включением структурной группировки активатора в полимерную цепь пластмассовых сцинтилляторов [28].

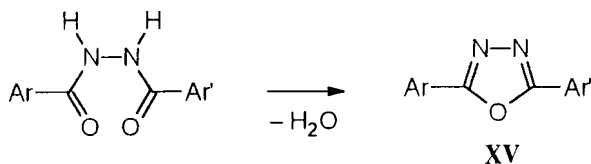


Конденсацией монохлорангида тримеллитовой кислоты с *o*-аминоацетофеноном, а затем ангидроциклизацией синтезируют флуоресцентный метчик для биологических исследований, легко реагирующий с белками, — ангидрид 4-(5-фенилоксазолил-2)фталевой кислоты (XIV) [29].



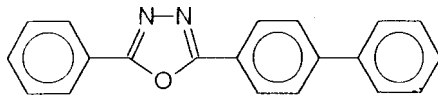
XIV

Общим методом синтеза 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (XV) является конденсация моногидразидов ароматических кислот с хлорангидами. Иногда, при получении симметричных арилзамещенных оксадиазола, в реакции с хлорангидами вводят гидразин-гидрат. Дигидразиды, образующиеся в обоих случаях, подвергают циклодегидратации [30].



XV

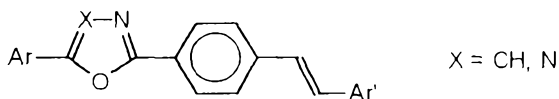
Наиболее эффективным активатором органических спин-тилляторов в этом ряду оказался 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол (XVI) [31].



XVI

Для получения  $\beta$ -арилэтиленовых производных 2,5-диарилноксазолов и 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов (XVII) —

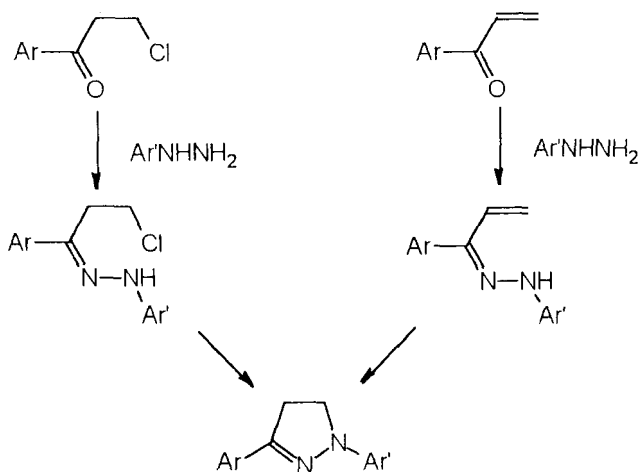
люминофоров голубого свечения с высоким квантовым выходом, применяют реакцию РО-олефинирования [32, 33].



### XVII

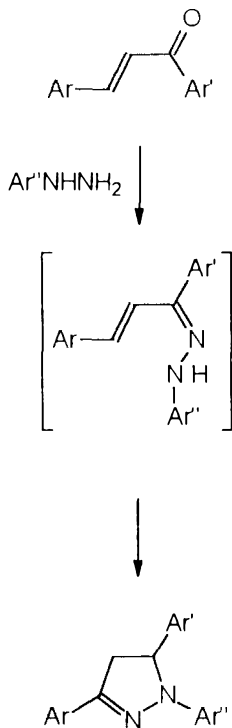
1,3-Ди- и 1,3,5-триарил-2-пиразолины флуоресцируют в более длинноволновой, чем 2,5-диарилзамещенные оксазола и 1,3,4-оксадиазола, голубой области. 1,3,5-Триарил-2-пиразолины — активаторы органических сцинтилляторов, не требующие применения смесителей спектра [34]. Некоторые из них используются в люминесцентных красящих композициях как доноры энергии электронного возбуждения [35]. Среди 1,3-диарил-2-пиразолинов найдены ценные оптические отбеливатели [36].

Для синтеза 1,3-диарилзамещенных 2-пиразолина (XVIII) предложены методы, основанные на взаимодействии арилвинил- или арил-β-хлорэтилкетонов с арилгидразинами [37].



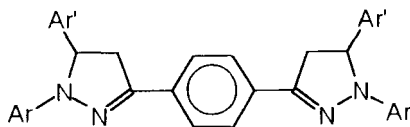
### XVIII

Наиболее распространенным способом получения 1,3,5-триарил-2-пиразолинов (XIX) является взаимодействие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с арилгидразинами [38, 39].



**XIX**

По этой же схеме, но из ненасыщенных дикетонов, получают соединения с двумя пиразолиновыми циклами (XX) — люминофоры с интенсивным зеленым свечением [40].



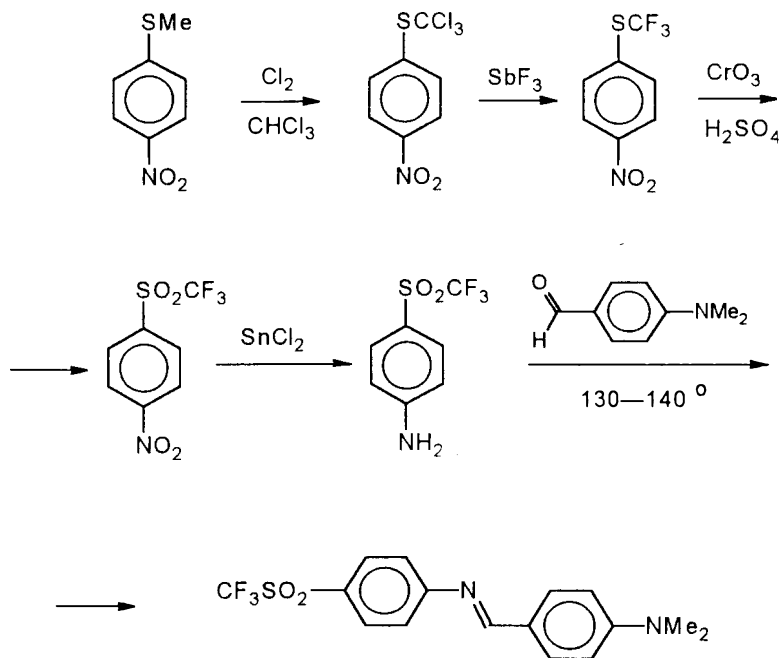
XX

Реакцию ведут в уксуснокислой среде [38] или в присутствии каталитических количеств щелочи [39].

В последние годы приобрел промышленное значение одностадийный метод синтеза триарилпиразолинов — нагреванием смеси ароматических альдегидов с метиларилкетонами и арилгидразинами в спиртово-щелочной среде [41].

К числу хорошо известных, описанных во многих руководствах по органическому синтезу, красителей относятся люминофоры с шестичленным кислородсодержащим (пирановым) гетероциклом, прежде всего, флуоресцеин, родамин 6Ж и родамин С и их производные. Первый из них широко применяется в гидрологических исследованиях [42], в медицинской диагностике [43], а родамины — при получении дневных флуоресцентных пигментов и красок [44–47], некоторые в последние годы используются как одни из лучших лазерных красителей [48,49]. Мы приводим синтезы производных флуоресцеина и родамина С, содержащие, как заместитель в бензольном ядре, структурные группировки дихлортриазина, циановую и тиоциановую группы, широко применяемые в биологических исследованиях в качестве люминесцентных метчиков белков [50–52]. Приведен также метод получения бифлуорофора, в молекулы которого, наряду с группировкой родамина С, входит структурный фрагмент 2,5-дифенилоксазола и, учитывая интерес, проявляемый к родамину 6Ж в лазерной технике, описан метод получения его солей.

**4-Диметиламинобензаль-4'-трифторметил-  
сульфониланилин [5]**



**4-Нитрофенилтрихлорметилсульфид** [53,54]. 16,5 г (0,1 М) *p*-нитрофенилметилсульфида [55–56] растворяют в 40 мл сухого хлороформа. Раствор охлаждают и пропускают сухой хлор на свету в течение 1 ч. Смесь оставляют на 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают. После упаривания фильтрата получают еще некоторое количество продукта. Общий выход 21,9 г (80%). После перекристаллизации из ацетона  $T_{\text{пл}}$  94 °С.

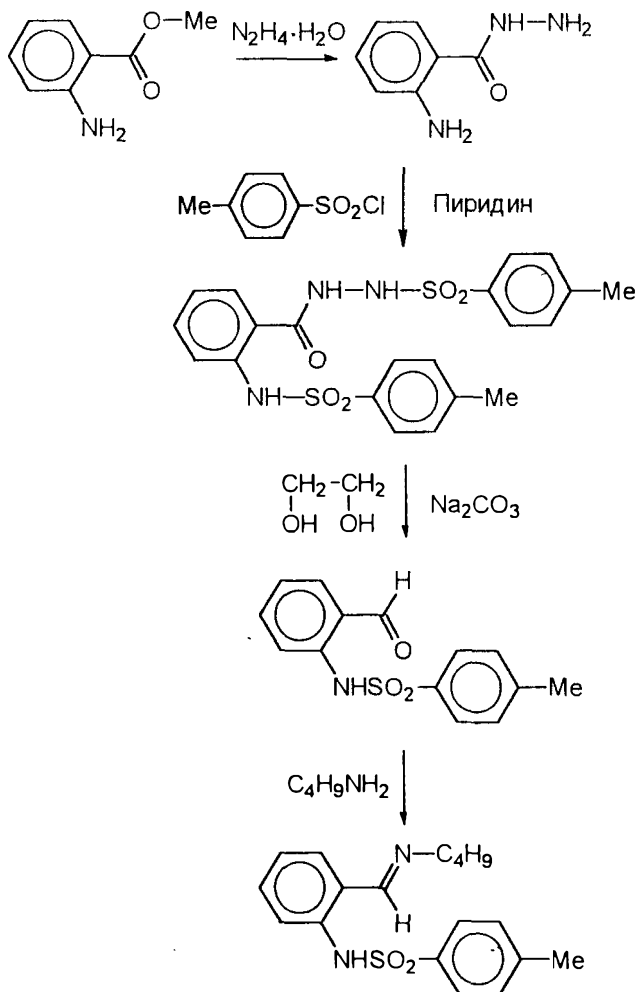
**4-Нитрофенилтрифторметилсульфид**. Смесь 12,5 г (0,05 М) 4-нитрофенилтрихлорметилсульфида и 12 г возог-

нанной  $\text{SbF}_3$  помещают в колбу Кляйзена и осторожно нагревают до ее расплавления. Как только жидкость начинает перегоняться, включают вакуум. Дистиллят растворяют в смеси 50 мл эфира и избытка 6 N HCl. Водный слой отделяют, эфирный несколько раз промывают 6 N HCl до тех пор, пока промывная жидкость при разбавлении водой не становится мутной. Эфирный слой сушат над  $\text{MgSO}_4$ , эфир отгоняют, остаток перегоняют под вакуумом (т. кипения  $115^\circ\text{C}$  при 20 мм рт.ст.) Выход 7 г (70%).

*4-Нитрофенилтрифторметилсульфон* [53]. В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 44,6 г (0,2 М) 4-нитрофенилтрифторметилсульфида, 28 г  $\text{CrO}_3$ , 28 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 35 мл воды. Смесь размешивают 15 ч при температуре  $120\text{--}130^\circ$ . Продукт отгоняют с водяным паром, остаток отфильтровывают. После перекристаллизации из спирта выход 41,5 г (81%).  $T_{\text{пл}}$   $85\text{--}86^\circ\text{C}$ .

*4-Аминофенилтрифторметилсульфон* [53]. К раствору 33 г (0,15 М) 4-нитрофенилтрифторметилсульфона в 150 мл этилового спирта постепенно прибавляют раствор 120 г  $\text{SnCl}_2$  в 150 мл HCl с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше  $60^\circ$ . Затем смесь нагревают 1 ч на кипящей водяной бане. Спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Остаток выливают на смесь льда и 40% NaOH. Амин извлекают эфиром. После перекристаллизации из этанола выход 26 г (89%).  $T_{\text{пл}}$   $96\text{--}97^\circ\text{C}$ .

*4-Диметиламинобензаль-4'-трифторметилсульфониланилин*. Смесь 0,75 г (0,05 М) *п*-диметиламинобензальдегида и 1,1 г (0,05 М) 4-трифторметилсульфониланилина нагревают на масляной бане при температуре  $130\text{--}140^\circ$  в течение часа. Полученный азометин очищают перекристаллизацией из петролейного эфира. Желтые кристаллы с  $T_{\text{пл}}$   $130\text{--}131^\circ\text{C}$ . Выход 0,6 г (32%).

*о-Тозиламинобензальбутиламин [57]*



*Гидразид антраниловой кислоты* [58]. 40 г (0,26 М) метилового эфира антраниловой кислоты и 80 мл 50% гидразин-гидрата нагревают в течение 3 ч. Выпавший при охлаждении кристаллический осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола. Выход количественный.  $T_{пл}$  120–121 °С.

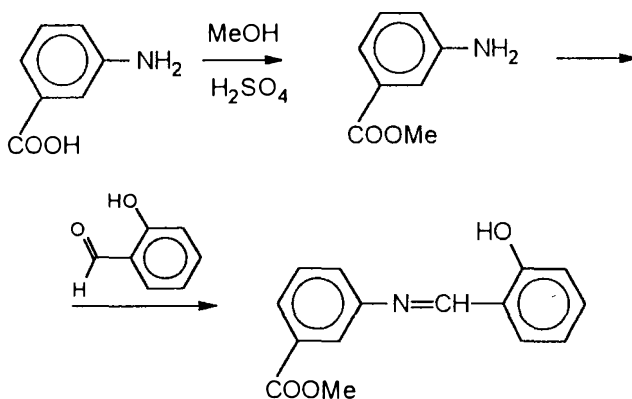
*n-Толуолсульфонгидразид тозилантраниловой кислоты*. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 70 г (0,46 М) гидразида антраниловой кислоты и 60 мл пиридина. Смесь нагревают на глицериновой бане до кипения и в течение 30 мин приливают при перемешивании раствор 190 г (1 М) *n*-толуолсульфохлорида [59] в 10 мл пиридина. После пятиминутной выдержки к смеси добавляют 50 мл этанола и охлаждают. Выпавший продукт фильтруют, промывают 100 мл этанола и перекристаллизовывают из этанола. Выход 120 г (56%). Белый кристаллический порошок с  $T_{пл}$  199–200 °С.

*o-Тозиламинобензальдегид* [57]. В двухгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную термометром и газоотводной трубкой, через которую выделяющийся газ проходит в дрексель, наполненный 10% NaOH, помещают 74 г (0,16 М) *n*-толуолсульфонгидразида тозилантраниловой кислоты, 370 мл этиленгликоля и 49 г безводного  $Na_2CO_3$ . Смесь нагревают при взбалтывании до 160°. Реакционную массу выдерживают при этой температуре до полного прекращения выделения азота (около 50 мин). Затем содержимое колбы выливают в 1,5 л ледяной воды и экстрагируют в три приема 400 мл эфира. Водный слой подкисляют  $CH_3COOH$  и отфильтровывают выпавший альдегид. Очищают перекристаллизацией из этанола. Выход 35 г (80%). Продукт не имеет четкой температуры плавления. Даже после трехкратной перекристаллизации из разных растворителей плавится в интервале 130–150 °С.

*o-Тозиламинобензальбутиламин*. 2,8 г (0,01 М) *o*-тозиламинобензальдегида растворяют в 25 мл этанола и прибавляют 0,7 г (0,01 М) *n*-бутиламина. Смесь кипятят 30 мин. Выпавший бледно-желтый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,9 г (59%).  $T_{пл}$  54,5–55 °С.

Максимум люминесценции 500 нм (порошок).

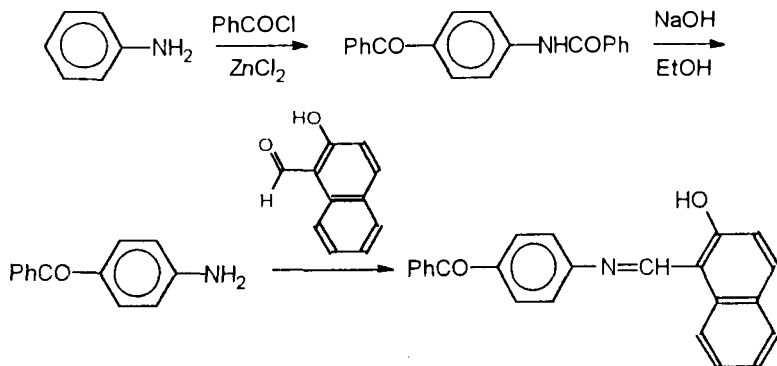
**Салицилаль-4-амино-3-метиловый эфир  
бензойной кислоты [60]**



*Метилловый эфир м-аминобензойной кислоты.* В трехгор-  
лую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой  
и термометром, загружают 18 г (0,13 М) м-аминобензойной  
кислоты и 60 мл метанола. Смесь нагревают до 60° и прибав-  
ляют при этой температуре в течение 30 мин 18 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пе-  
ремешивают 3 ч при 60°, отгоняют 30 мл метанола. К остатку  
прибавляют 30 мл воды, нагревают до кипения. Нейтрализу-  
ют 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, экстрагируют 100 мл эфира. Эфир отгоняют.  
Оставшееся масло перегоняют в вакууме (20 мм рт.ст.), соби-  
рая фракцию, кипящую при температуре 170–173°. Выход  
10 г (50%).

*Салицилаль-4-амино-3-метиловый эфир бензойной кисло-  
ты.* К раствору 1,5 г (0,01 М) метилового эфира м-амино-  
бензойной кислоты в 30 мл этанола добавляют 1,2 г  
(0,01 М) салицилового альдегида и кипятят 15 мин. При  
охлаждении выпадают желтые кристаллы, которые отфилъ-  
тровывают и промывают на фильтре этанолом до исчезнове-  
ния запаха салицилового альдегида. После перекристалли-  
зации из этанола выход 1,7 г (65%).  $T_{пл}$  73–74 °С.

Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

**2-Гидрокси-1-нафталъ-4-аминобензофенон [61]**

**4-Бензоиламинобензофенон.** В двухлитровую колбу, снабженную воздушным холодильником, помещают 100 г (1 М) анилина. Прибавляют небольшими порциями 330 г (2,3 М) бензоилхлорида. Смесь нагревают на масляной бане при 170–180° в течение 50 мин. Повышают температуру до 200–210°, вносят 5 г (0,04 М) размельченного безводного  $\text{ZnCl}_2$ . Реакционную массу выдерживают при 200–210° 10 ч. Каждые 2 часа в колбу прибавляют 3 г  $\text{ZnCl}_2$ . Горячий плав выливают в фарфоровую чашку. Затвердевший при охлаждении плав перекристаллизовывают дважды из этанола. Выход 90 г (30%).

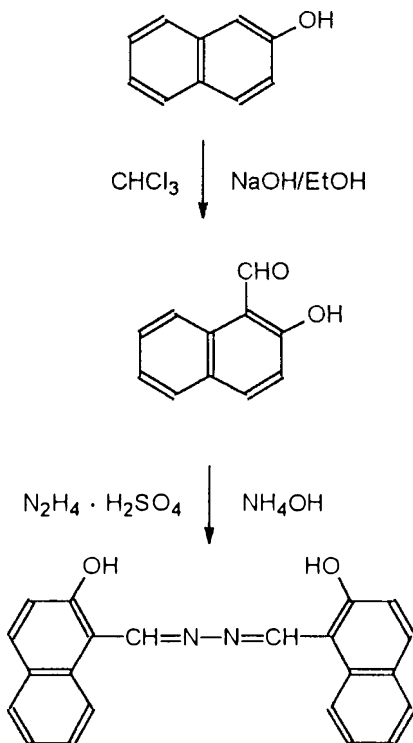
**4-Аминобензофенон [62].** 10 г (0,03 М) 4-бензоиламинобензофенона растворяют в 50 мл горячего этанола, прибавляют 2 г NaOH в 12,5 мл воды. Смесь кипятят 7 часов. Затем добавляют горячую воду (70–80°) до помутнения раствора. При охлаждении выпадают белые блестящие кристаллы, которые очищают перекристаллизацией из хлороформа. Выход 5,9 г (90%).  $T_{\text{пл}}$  124 °С.

**2-Гидрокси-1-нафталъ-4-аминобензофенон.** 2 г (0,01 М) 4-аминобензофенона растворяют в 130 мл этанола, прибавляют 2,2 г (0,012 М) 2-гидрокси-1-нафтольного альдегида. Смесь кипятят 1 ч, охлаждают. Выпавшие оранжевые иглы перекри-

сталлизовывают из смеси бензола и изопропанола (1:1). Выход 1,6 г (46%).  $T_{пл}$  158–158,5 °C.

Максимум люминесценции 555 нм (порошок).

**2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафтальядазин [63]**



**2-Гидрокси-1-нафтойный альдегид [64].** В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, вносят 150 мл этанола и 50 г (0,35 М) 2-нафтола. При перемешивании приливают 100 г едкого натра в 200 мл воды. Полученный раствор нагревают на водяной бане, и

при 80° начинают прибавлять по каплям 66 г (0,55 М) хлороформа. Реакция начинается сразу после прибавления нескольких миллилитров хлороформа. В это время следует прекратить нагревание бани. Скорость приливания хлороформа регулируют так, чтобы реакционная смесь постоянно кипела. Кипение продолжается 45 мин. По окончании приливания хлороформа смесь перемешивают еще 1 ч.

Избыток спирта и хлороформа отгоняют, заменив обратный холодильник холодильником Либиха и продолжая перемешивание во избежание подбрасывания осадка. Остаток в колбе охлаждают и, продолжая интенсивное перемешивание, вводят по каплям HCl до кислой реакции на лакмус (-80–90 мл кислоты). К выделившемуся маслянистому веществу добавляют столько воды, чтобы растворился образовавшийся при реакции NaCl, и переносят в делительную воронку. Масло отделяют и трижды промывают горячей водой.

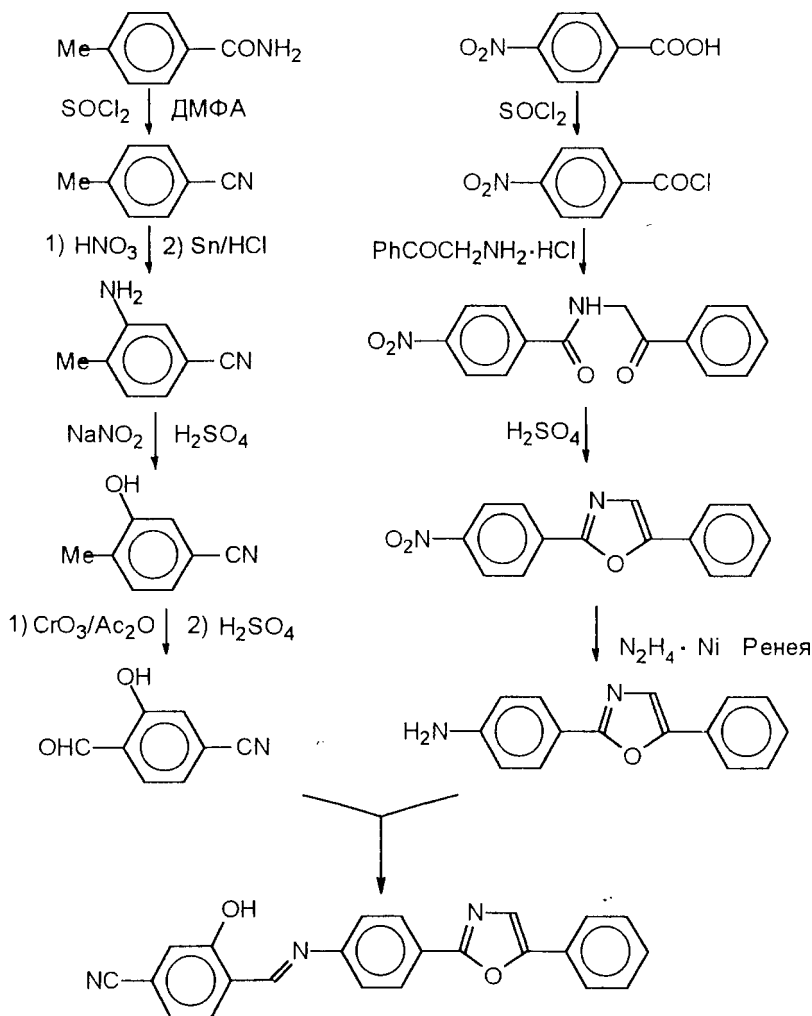
Полученный продукт перегоняют в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при 175–180°/20 мм рт.ст. Перегнанный продукт окрашен в желтый цвет. После перекристаллизации из этанола выход 24 г (40%).  $T_{пл}$  80–81 °C.

**2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафталъдазин.** В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, загружают 730 мл воды и 230 г (1,77М) гидразинсульфата. Массу нагревают при размешивании до 50° и придают из каждой капельной воронки в течение 15 мин 150 мл 25% аммиака до нейтральной реакции на лакмус. Температура раствора поднимается до 65–70°. Гидразин-гидрат переходит в раствор. Горячий раствор фильтруют.

Смесь, состоящую из 4,9 кг изопропанола и 610 г (3,5 М) свежеперегнанного 2-гидрокси-1-нафталъдегида, нагревают до кипения, кипятят 1 ч и охлаждают до 90°. При интенсивном перемешивании в один прием приливают горячий раствор (50°) гидразин-гидрата. Реакционную массу нагревают до кипения и кипятят 1,5 ч, затем охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают сначала горячей водой (50°), затем холодной водой до нейтральной реакции и небольшим количеством (100 мл) изопропанола. Сушат при 80–100°. Выход 530 г (88%).  $T_{пл}$  307–308 °C (с разл.).

Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

**2-Гидрокси-4-цианбензаль-2-(4-аминофенил)-  
5-фенилоксазол-1,3 [65]**



**1,4-Толунитрил.** В трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной термометром, мешалкой и капельной воронкой, растворяют при перемешивании 57 г (0,4 М) *n*-толуамида в 200 мл ДМФА. К раствору при нагревании (30–40°) за 1 ч прибавляют 75 мл тионилхлорида. Реакционную смесь выдерживают 30 мин при комнатной температуре и выливают при перемешивании в ледяную воду. Выпавший осадок через 1 час отфильтровывают, добавляют к нему 50 мл бензола. Из бензольного экстракта отгоняют на водяной бане бензол, а остаток перегоняют при пониженном давлении, собирая фракцию с  $T_{кип}$  106–108°/20 мм рт.ст. Выход 35 г (71%).

**3-Нитро-1,4-толунитрил.** В стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 35 мл  $H_2SO_4$  и 13 мл дымящей  $HNO_3$  ( $d = 1,52$ ) и при комнатной температуре прибавляют по каплям 15 г (0,13 М) *n*-толунитрила. Смесь перемешивают 30 мин, выливают в 300 мл ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Выход 15 г (72%).  $T_{пл}$  106–107 °С.

**3-Амино-1,4-толунитрил.** В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой и термометром, помещают 75 мл  $HCl$  и 37,5 г гранулированного металлического олова и при температуре 25–30° прибавляют в течение 30 мин 1,5 г (0,09 М) 3-нитро-1,4-толунитрила. Колбу охлаждают ледяной водой. В реакционную смесь при этой же температуре за 1 ч в 5 приемов добавляют еще 75 мл  $HCl$  и 37,5 г олова. Содержимое колбы выливают в 300 мл воды и фильтруют. Фильтрат охлаждают (в ледяной бане) и подщелачивают 7%  $NaOH$  до pH 10. 3-Амино-4-циантолуол экстрагируют 500 мл бензола. Бензольный экстракт сушат над  $CaCl_2$ , растворитель упаривают, остаток перекристаллизовывают из 150 мл 30% этанола. Выход 7,1 г (58%).  $T_{пл}$  78–80 °С.

**3-Гидрокси-1,4-толунитрил.** В стакане, помещенном в охлаждающую баню и снабженном мешалкой и термометром, при температуре 5–10° к раствору 7 г (0,05 М) 3-амино-1,4-толунитрила в 140 мл 10%  $H_2SO_4$  прибавляют по каплям 5,2 г  $NaNO_2$  в 20 мл воды. Диазораствор фильтруют, филь-

трат нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Образовавшееся желтое масло при охлаждении закристаллизовывается. После перекристаллизации из циклогексана выход 3,6 г (51%).  $T_{пл}$  98,5 °C.

**2-Гидрокси-4-цианбензальдегид** [66]. В трехгорлой колбе емкостью 50 мл, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, к охлажденной до 0° смеси 10 мл уксусного ангидрида и 1,2 г (0,009 М) 3-гидрокси-1,4-толунитрила прибавляют 2 мл  $H_2SO_4$ . К содержимому колбы при охлаждении смесью льда и соли до минус 4–0° за 30 мин добавляют охлажденный до 0° раствор 2,5 г (0,025 М) хромового ангидрида в 11,5 мл уксусного ангидрида. Реакционную массу оставляют на 2,5 ч в бане со льдом, затем выливают в смесь 50 г льда и 100 мл воды. Полученный триацетат 2-гидрокси-4-цианбензальдегида извлекают в 2 приема 100 мл бензола. Бензол отгоняют, остаток растворяют в смеси 13 мл этанола, 13 мл воды и 1,2 мл  $H_2SO_4$ . Смесь кипятят 30 мин в колбе с обратным холодильником и быстро фильтруют. Фильтрат охлаждают в ледяной бане. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из циклогексана. Выход 0,2 г (12%). Желтоватые кристаллы с желтой люминесценцией.  $T_{пл}$  122,5–123 °C.

### **2-(4-Аминофенил)-5-фенилоксазол [67].**

**Хлорангидрид *n*-нитробензойной кислоты** [68]. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 83,5 г (0,5 М) *n*-нитробензойной кислоты и 200 мл тионилхлорида. Смесь энергично перемешивают и кипятят на водяной бане в течение 1,5 ч. Затем прибавляют 2 г безводного  $ZnCl_2$  и 100 мл  $SOCl_2$  и кипятят еще 1 ч. При охлаждении отфильтровывают, избыток  $SOCl_2$  отгоняют в вакууме водоструйного насоса. После перекристаллизации из гептана выход 48 г (53%).

**ω-(4-Нитробензоил)аминоацетофенон**. В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и ме-



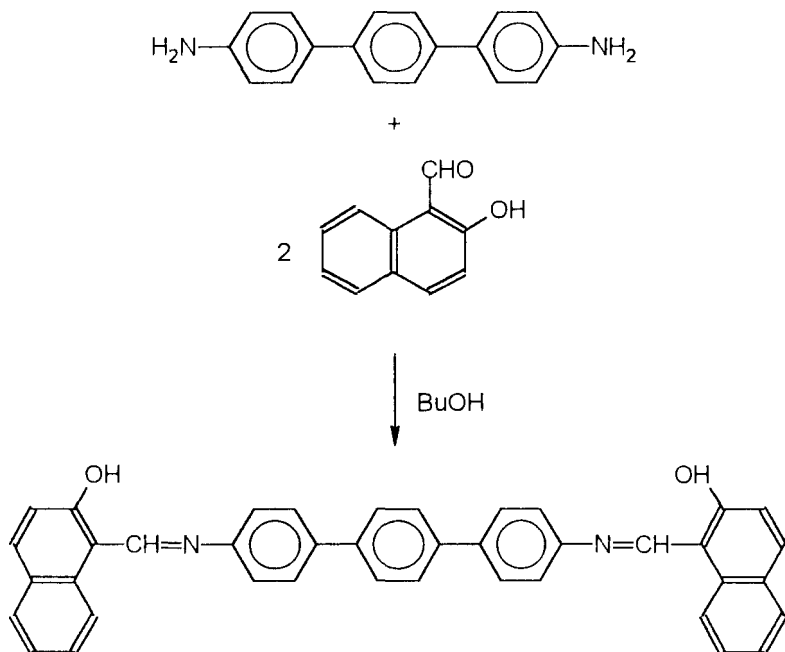
ханической мешалкой, загружают 5 г (0,03 М) *p*-нитробензоилхлорида, 4,3 г (0,03 М) хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона и 25 мл пиридина. Смесь нагревают до 80° в течение 5–7 мин и энергично перемешивают. После растворения реакционной массы содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и добавляют 40 мл воды. Выпадает желтый осадок, фильтруют, промывают водой, сушат при 60°. После перекристаллизации из этанола выход 3 г (35%).  $T_{пл}$  193–195 °С.

*2-(4-Нитрофенил)-5-фенилоксазол* [67]. В круглодонную колбу с механической мешалкой помещают 3,4 г (0,012 М)  $\omega$ -(4-нитробензоил)аминоацетофенона и 35 мл  $H_2SO_4$  и интенсивно перемешивают при комнатной температуре 2,5 ч. Цвет раствора изменяется от светло-желтого до коричневого. Смесь выливают небольшими порциями на лед, перемешивают. Образующийся светло-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат при 50–60°. После перекристаллизации из этилацетата желтые пластинки с  $T_{пл}$  204–205 °С.

*2-(4-Аминофенил)-5-фенилоксазол*. 2,7 г (0,01 М) 2-(4-нитрофенил)-5-фенилоксазола растворяют при нагревании в 180 мл метанола. Прибавляют 12,5 мл гидразин-гидрата, затем постепенно — *Ni* Ренея. После прекращения выделения азота (~3 ч), что свидетельствует о завершении реакции, раствор отфильтровывают для удаления катализатора, растворитель отгоняют (120–130 мл), остаток выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. После перекристаллизации из бензола и хроматографирования на  $Al_2O_3$  (элюент-гептан) выход 1,8 г (75%).  $T_{пл}$  178 °С.

*2-Гидрокси-4-цианбензаль-2-(4-аминофенил)-5-фенилоксазол*. 2,4 г (0,01 М) 2-(4-аминофенил)-5-фенилоксазола суспендируют в 225 мл этанола и прибавляют 2,2 г (0,015 М) 2-гидрокси-4-цианбензальдегида. Смесь кипятят 12 ч. При охлаждении выпадает желтый осадок. После перекристаллизации из бензола выход 1,9 г (53%).  $T_{пл}$  223–224 °С.

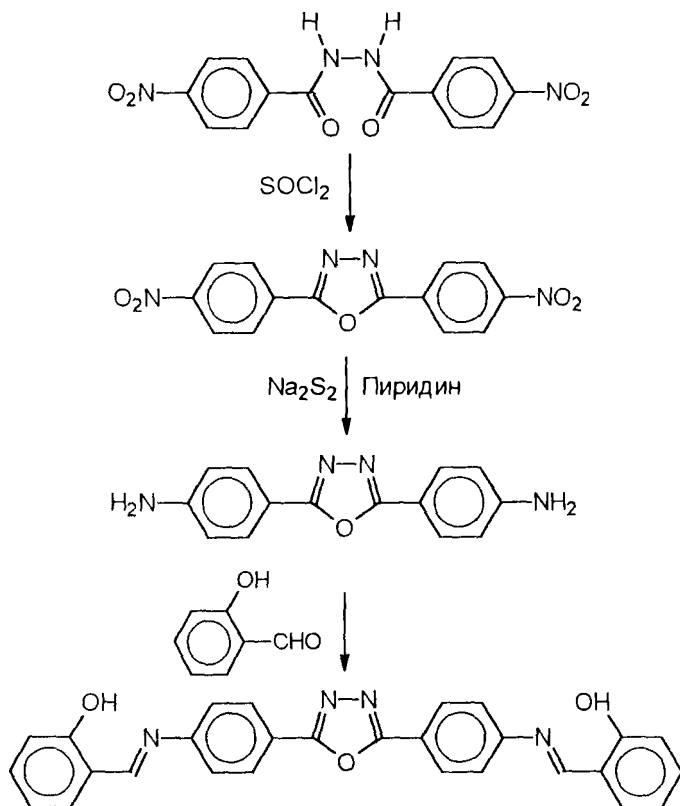
Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

Ди-(2-гидрокси-1-нафталъ)-4,4''-диамино-*p*-терфенил [69]

Смесь 0,65 г (0,002 М) 4,4''-диамино-*p*-терфенила (см. стр. 12) и 1,3 г (0,007 М) 2-гидрокси-1-нафтойного альдегида кипятят в 150 мл бутанола 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 30 мл этанола, перекристаллизовывают из нитробензола. Выход 0,6 г (50%).  
 $T_{\text{пл}}$  346–347 °С.

Максимум люминесценции 505, 530 нм (77К, ДМФА).

## Дисалицилаль - [2,5-ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол] [69]



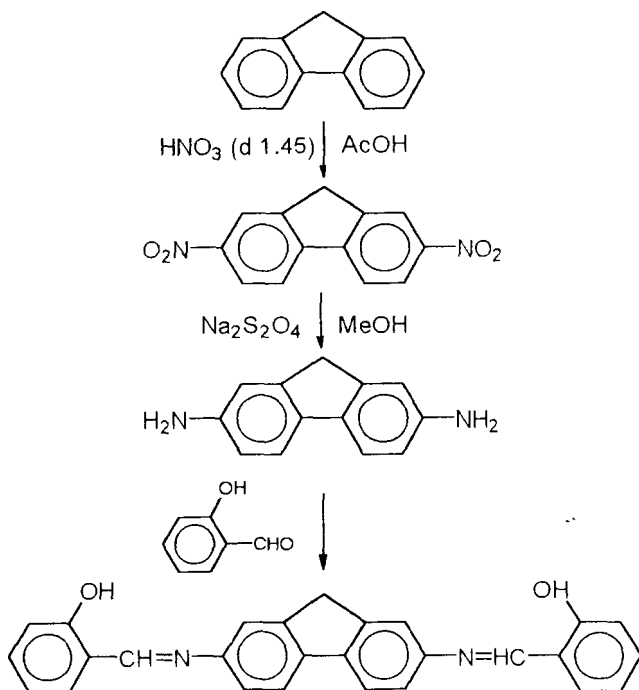
2,5-Ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол [70]. 8,3 г (0,025 М) N,N'-ди-(4-нитробензоил)гидразина растворяют при нагревании в 50 мл нитробензола. К раствору добавляют 15 мл тионилхлорида и кипятят 1 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают бензолом. 2,5-Ди-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол — кристаллический порошок телесного цвета. Выход 4,3 г (55%).  $T_{\text{пл}}$  302 °C [71].

3,1 г (0,01 М) 2,5-ди-(4-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола растворяют при нагревании в 25 мл пиридина. К кипящему раствору добавляют по каплям в течение 1 ч 180 мл 1 N раствора дисульфида натрия в пиридине. Смесь охлаждают, выливают в воду (1 л). Выпавший бледно-желтый осадок отфильтровывают, промывают трижды водой и сушат. Выход 2,4 г (90%).  $T_{пл}$  254–255 °С.

*Дисалицилаль-2,5-ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол*. 0,2 г (0,001 М) 2,5-ди-(4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола и 0,5 г (0,004 М) салицилового альдегида нагревают 1 ч в 20 мл этанола. При охлаждении выпадают желтые кристаллы. После перекристаллизации из анизола выход 0,2 г (50%).  $T_{пл}$  328–330 °С.

Максимум люминесценции 505, 530 нм (77 К, ДМФА).

### *Дисалицилаль-2,7-диаминофлуорен [72]*



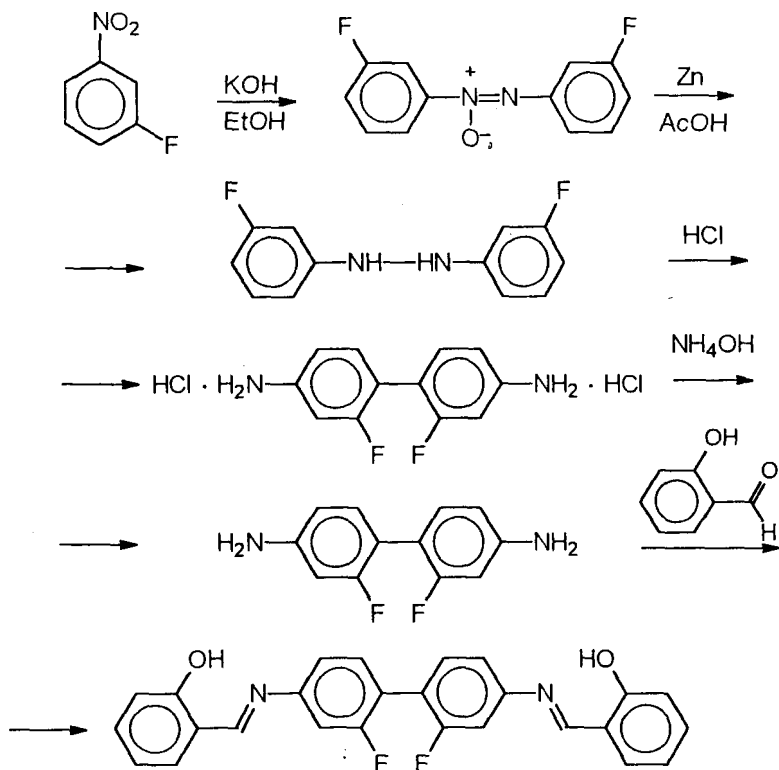
*2,7-Динитрофлуорен* [73]. 5 г (0,03 М) флуорена прибавляют к смеси, содержащей 25 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл азотной кислоты ( $d = 1,45$ ), при интенсивном перемешивании в течение 25–35 мин. Размешивание продолжают еще 30 мин и оставляют на 10–12 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и промывают холодной ( $10^\circ$ ) водой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты выход 4,5 г (58%).  $T_{пл}$   $269^\circ\text{C}$ .

*2,7-Диаминофлуорен* [74]. 15 г (0,06 М) 2,7-динитрофлуорена нагревают на водяной бане в 150 мл метанола. После частичного растворения к продукту прибавляют 225 мл воды и при кипении небольшими порциями вносят 60 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . По мере восстановления образующийся продукт переходит в раствор, который кипятят еще 30–40 мин и, не охлаждая, быстро фильтруют для отделения остатка невступившего в реакцию 2,7-динитрофлуорена. Спирт отгоняют, остаток кипятят с  $\text{HCl}$  до полного растворения. Солянокислый раствор фильтруют в сосуд с аммиаком. После перекристаллизации из бензола выход 2,7-диаминофлуорена 6,1 г (53%).  $T_{пл}$   $157^\circ\text{C}$  [75].

*Дисалицилаль-2,7-диаминофлуорен*. 3 г (0,015 М) 2,7-диаминофлуорена и 3,7 г (0,035 М) салицилового альдегида в 75 мл этанола кипятят 3 ч. При охлаждении выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают небольшим количеством этанола (10–15 мл) и сушат. После последовательных перекристаллизаций из бензола и дихлорэтана выход 3,9 г (62%).  $T_{пл}$   $245^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 580 нм (порошок).

## Дисалицилаль-2,2'-дифторбензидин [76]



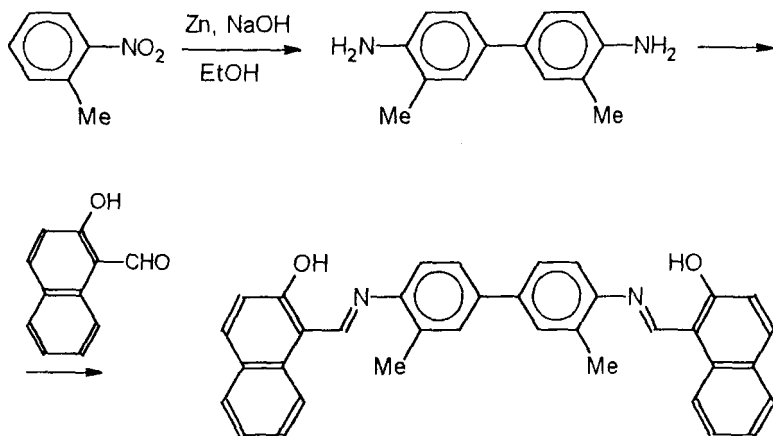
**2,2'-Дифторазоксибензол.** 3,5 г (0,025 М) *м*-нитрофторбензола [77] растворяют при нагревании в 20 мл этанола и прибавляют 2,1 г твердого NaOH. После полуторачасового кипения раствор упаривают. Выпадает коричневый осадок дифторазоксибензола, который отфильтровывают, промывают водой и трижды перекристаллизовывают из этанола с активированным углем. Дифторазоксибензол — светло-коричневые блестящие пластинки. Выход 1,7 г (60%).  $T_{пл}$  50 °С.

**2,2'-Дифторбензидин** [78]. 1,2 г (0,005 М) дифторазоксибензола кипятят в течение 10 мин в 25 мл ледяной уксусной кислоты с 4,8 г цинковой пыли. Раствор быстро фильтруют. К горячему фильтрату образующегося гидразосоединения приливают HCl. По мере охлаждения выпадает осадок хлоргидрата 2,2'-дифторбензида. Хлоргидрат отфильтровывают, растворяют в небольшом количестве воды и осаждают основанием аммиаком. Для очистки амин снова растворяют в 10% HCl и осаждают аммиаком, затем перекристаллизовывают из бензола. Получают 2,2'-дифторбензидин светло-желтого цвета с  $T_{пл}$  116 °C.

**Дисалицилаль-2,2'-дифторбензидин**. 0,55 г (0,002 М) 2,2'-дифторбензида и 0,8 г (0,006 М) салицилового альдегида нагревают в 30 мл этанола 2 ч. При охлаждении осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из хлорбензола и толуола. Выход 0,3 г (26%).  $T_{пл}$  246 °C.

Максимум люминесценции 525, 555 нм (77 К, ДМФА).

**Ди-(2-гидрокси-1-нафаль)-3,3'-диметилбензидин** [79]



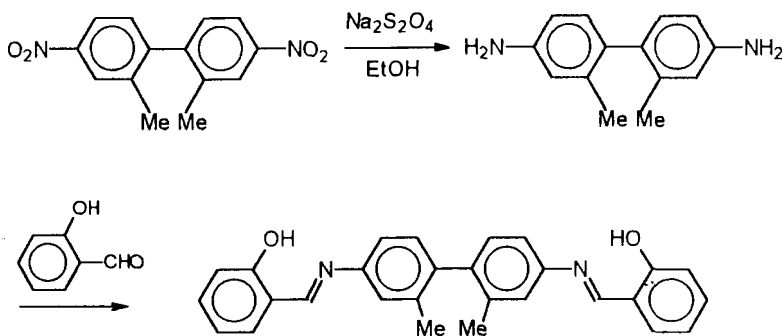
**o-Толидин** [80]. В литровой колбе с обратным холодильником смешивают 50 г (0,04 М) o-нитротолуола, 70 г 50%

этанола и 62,5 г цинковой пыли и нагревают на водяной бане до кипения. При кипении и энергичном встряхивании прибавляют небольшими порциями раствор спиртовой щелочи (22 мл 35% NaOH в 18 мл этанола). После 4-часового нагревания восстановление заканчивается. Реакционную смесь упаривают и, хорошо охлаждая льдом, нейтрализуют ее 200 мл 2N HCl. Осадок отфильтровывают и при энергичном размешивании нагревают его в 750 мл воды до кипения, нейтрализуют HCl. Жидкость фильтруют, *о*-толидин осаждают раствором 82,5 г  $\text{MgSO}_4$  в 250 мл горячей воды. Полученный сульфат отфильтровывают, осадок тщательно размешивают в воде и обрабатывают 75 г кипящего 35% NaOH. Выпавший *о*-толидин отфильтровывают и промывают водой. Сушат.  $T_{\text{пл}}$  129 °C.

*Ди-(2-гидрокси-1-нафталъ)-3,3'-диметилбензидин*. Смесь, состоящую из 2,1 г (0,01 M) *о*-толидина и 4,3 г (0,025 M) 2-гидрокси-1-нафтойного альдегида в 100 мл этанола, кипятят 3 часа. Выпавший при охлаждении осадок перекристаллизуют из хлорбензола и ДМФА. Выход 2,5 г (47%).  $T_{\text{пл}}$  287 °C.

Максимум люминесценции 535, 565 нм (77 K, ДМФА).

### *Дисалицилаль-2,2'-диметилбензидин [81]*



*Салициловый альдегид [82]*. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и термометром, помеща-



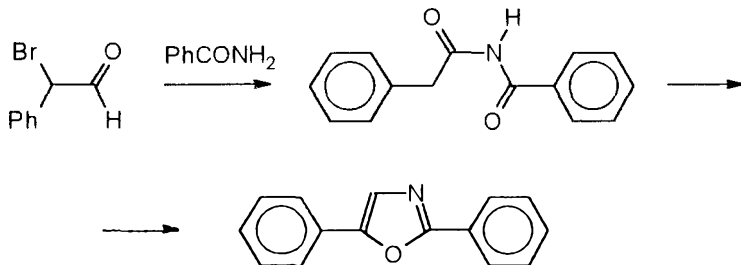
ют 25 г (0,26 М) фенола, 80 г NaOH и 80 мл воды. К полученному раствору прибавляют 60 г хлороформа. Когда температура смеси повысится до 70°, колбу погружают в холодную воду и скорость прибавления хлороформа регулируют так, чтобы температура реакционной смеси была в пределах 65–70°. Прибавление хлороформа ведут в течение 2 ч. Избыток хлороформа отгоняют с водяным паром, жидкость в перегонной колбе, окрашенную в оранжевый цвет, подкисляют разбавленной (1:2)  $H_2SO_4$  и снова перегоняют с водяным паром. Дистиллят, содержащий непрореагировавший фенол и салициловый альдегид, переносят в делительную воронку и дважды извлекают эфиром (2×50 мл). Эфир отгоняют. Остаток в течение часа взбалтывают с 30%  $NaHSO_3$ . Отфильтровывают бисульфитное соединение и разлагают его 5%  $H_2SO_4$ , нагревая на водяной бане до 40–50°. После охлаждения альдегид извлекают эфиром, сушат безводным  $Na_2SO_4$ , эфир отгоняют. Салициловый альдегид перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 193–194°C.

*2,2'-Диметилбензидин* [83]. 3 г (0,01 М) 2,2'-диметил-4,4'-динитродифенила [84] растворяют при нагревании в 30 мл этанола и приливают 45 мл воды. В смесь вносят небольшими порциями при кипении 10 г  $Na_2S_2O_4$ , кипятят еще 1 час. После упаривания раствора до небольшого объема выпавший осадок переводят в хлоргидрат, нагревая массу с 10% HCl. Свободный амин выделяют аммиаком. Получается смола, медленно затвердевающая при стоянии на воздухе. После перекристаллизации из этанола выход 0,55 г (23%).  $T_{пл}$  87 °C [85].

*Дисалицилаль-2,2'-диметилбензидин*. Смесь 2,1 г (0,01 М) 2,2'-диметилбензидаина, 2,7 г (0,02 М) салицилового альдегида в 20 мл этанола кипятят 2 ч. Выпавший при охлаждении осадок после перекристаллизации из бензола и  $CCl_4$  имеет  $T_{пл}$  198–199 °C [86]. Выход 2,8 г (43%).

Максимум люминесценции 520, 550 нм (77 К, ДМФА).

## 2,5-Дифенилоксазол-1,3 [87]

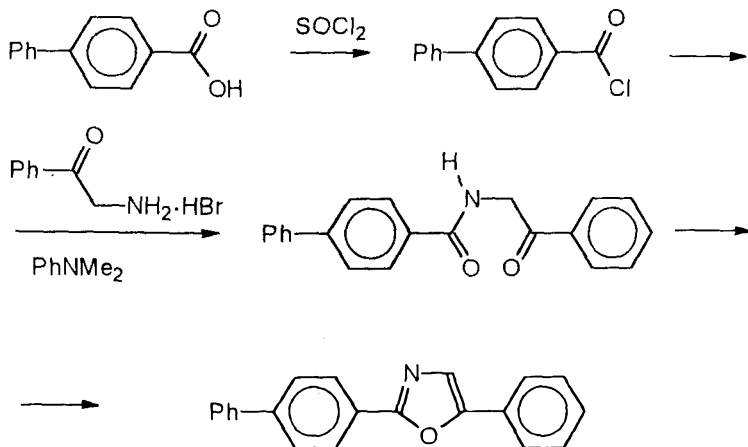


**Гидробромид 2,5-дифенилоксазола.** В 10-литровую колбу с мешалкой вносят 2060 г (10,3 М) фенилбромацетальдегида, полученного по [88] бромированием фенилацетальдегида [89], и 1250 г (10,3 М) бензамида. Нагревают на кипящей водяной бане. Смесь сначала расплавляется со вспениванием, а затем через 15–20 мин постепенно загустевает до кашицеобразной массы. Нагревание продолжают в течение одного часа при постоянном перемешивании. В охлажденную до 60° реакционную массу вносят 5 л бензола, размешивают 1 час. Образовавшийся рыхлый осадок отфильтровывают и промывают бензолом.

**Выделение 2,5-дифенилоксазола и его очистка.** 1000 г гидробромид 2,5-дифенилоксазола растворяют в 10-литровой колбе с обратным холодильником в 5 л метанола. К горячему раствору добавляют 50 г активированного угля и фильтруют. К фильтрату приливают 1,5–1,6 л воды, выпавший осадок растворяют при нагревании, снова добавляют 50 г активированного угля, и раствор фильтруют. Выкристаллизовавшийся продукт отфильтровывают, промывают сначала небольшим количеством водного метанола (3 части спирта и 1 часть воды), водой и сушат при 45°. После перекристаллизации из петroleйного эфира с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 450 г (62%).  $T_{\text{пл}}$  72–73 °C.

Максимум люминесценции 365 нм (толуол).

## 2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол-1,3 [90]



**4-Бифенилкарбоновая кислота [91].** Смесь 5 г (0,025 М) 4-ацетилбифенила [92], 50 мл ледяной уксусной кислоты, 30 г бихромата натрия, 0,5 г хлорного железа или ацетата железа нагревают при  $120^\circ$  в течение 5–7 ч. Выливают в 200 мл 5%  $\text{HCl}$ , осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 3,1 г (60%).  $T_{\text{пл}}$   $223\text{--}224^\circ\text{C}$ .

**Хлорангидрид 4-бифенилкарбоновой кислоты [93].** 20 г (0,1 М) 4-бифенилкарбоновой кислоты кипятят 2 ч с 50 мл тионилхлорида. Избыток  $\text{SOCl}_2$  удаляют при уменьшенном давлении, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 17 г (80%).  $T_{\text{пл}}$   $114\text{--}115^\circ\text{C}$ .

**ω-Бромацетофенон [94].** В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают раствор 25 г (0,2 М) ацетофенона в 50 мл этанола и за 5 мин при перемешивании добавляют по каплям 32 г (0,2 М) брома, поддерживая температуру  $30\text{--}40^\circ$ . После обесцвечивания реакционной массы ее охлаждают до комнатной температуры и, не останавливая мешалку, в колбу тонкой струей вливают 200 мл охлажденной до  $10\text{--}15^\circ$  воды. Выпавший кристал-

лический осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 200 мл воды. Выход 37,4 г (94%).  $T_{пл}$  50–51 °C.

*Уротропиновый комплекс  $\omega$ -бромацетофенона.* В двухгорлую колбу емкостью 500 мл с мешалкой загружают 41 г (0,2 М)  $\omega$ -бромацетофенона, 150 мл этанола и при перемешивании вносят 28,9 г (0,2 М) хорошо растертого уротропина. Густую массу перемешивают 2 ч, затем отфильтровывают. Выход 64,4 г (количественный).

*Гидробромид  $\omega$ -аминоацетофенона.* В колбу емкостью 500 мл с мешалкой помещают 51 г (0,15 М) уротропинового комплекса  $\omega$ -аминоацетофенона, 170 мл этанола и 55 мл 30% HCl и оставляют на 24 ч. Отфильтровывают  $NH_4Cl$ , фильтрат упаривают досуха на водяной бане в вакууме водоструйного насоса. К охлажденному остатку приливают смесь 50 мл ацетона и 12 мл этанола, перемешивают один час при 50°. Фильтрованием охлажденной (15–20°) реакционной массы выделяют продукт. Выход 30 г.  $T_{пл}$  198–200 °C (с разложением).

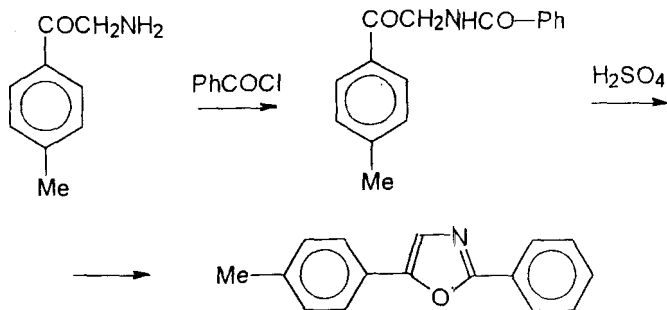
*N-Фенациламид 4-бифенилкарбоновой кислоты.* В 1-литровую трехгорлую колбу, установленную в глицериновой бане и снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают 160 мл хлорбензола и 36,5 г (0,3 М) диметиланилина. Содержимое колбы нагревают до температуры 85° и при перемешивании прибавляют в течение 10–15 мин 28,1 г (0,13 М) гидробромид  $\omega$ -аминоацетофенона. Температура повышается до 90°. Размешивают в течение 5 мин, небольшими порциями вносят 300 г (1,4 М) хлорангидрида 4-бифенилкарбоновой кислоты. Нагревают до 120°, выдерживают при этой температуре 2 ч. Охлаждают до 10°, отфильтровывают осадок, промывают этанолом, водой и снова этанолом (каждая порция 50 мл), сушат при 60–70°. Выход 35 г (80%).  $T_{пл}$  181–183 °C.

*2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол.* 35 г (0,11 М) N-фенациламида 4-бифенилкарбоновой кислоты кипятят с 350 мл хлороксида фосфора в течение 4 ч, выливают образующийся продукт на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный продукт перекристаллизовывают из уксусной кис-

лоты (в соотношении 1:8) в присутствии активированного угля и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После охлаждения до температуры  $18-20^\circ$  кристаллы отжимают, промывают изопропанолом, охлажденным до  $10^\circ$ . Выход 2,2 г (67%).  $T_{\text{пл}}$   $113-115^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 390 нм (толуол).

### 2-Фенил-5-(4-толил)оксазол-1,3 [95]



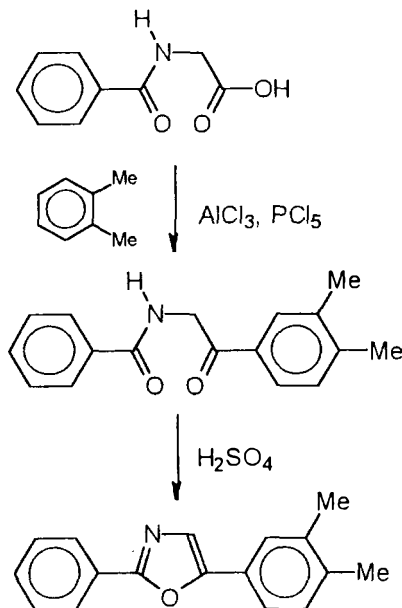
$\omega$ -(Бензоиламино)-*n*-метилацетофенон. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 80 мл пиридина, 10 г (0,05 М) гидрохлорида ( $\omega$ -амино)-4-метилацетофенона [96] и медленно прибавляют 9 г (0,06 М) бензоилхлорида. Температура смеси при этом самопроизвольно повышается до  $30-35^\circ$ . После прибавления всего количества бензоилхлорида реакционную массу нагревают до  $60-70^\circ$  и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин.

К охлажденному до комнатной температуры раствору приливают 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученный продукт перекристаллизовывают из этилового спирта (1:10) с активированным углем. Выход 11 г (73%).  $T_{\text{пл}}$   $115^\circ\text{C}$ .

2-Фенил-5-(4-толил)оксазол-1,3. 11 г (0,04 М) ( $\omega$ -бензоиламино)-*n*-метилацетофенона растворяют при комнатной температуре в 30 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают в течение 2 ч и выливают по каплям при интенсивном перемешивании в 800 мл ледяной воды. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент-гептан)  $T_{\text{пл}}$   $84^\circ\text{C}$ . Выход 3,8 г (42%).

Максимум люминесценции 370 нм (толуол).

## 2-Фенил-5-(3,4-диметилфенил)оксазол-1,3 [97]

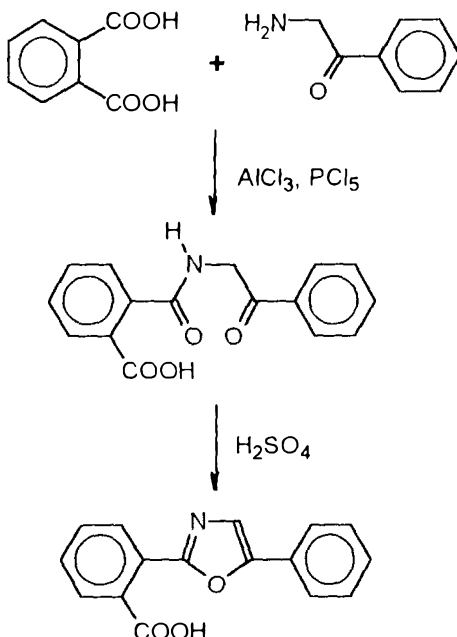


К суспензии 98,4 г (0,55 М) гиппуровой кислоты в 1200 мл безводного *o*-ксилола добавляют 150 г (0,72 М)  $\text{PCl}_5$ . Смесь перемешивают 40 мин, охлаждают до  $0^\circ$ , затем добавляют 194 г безводного  $\text{AlCl}_3$ , перемешивают еще 4–5 ч и выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. Выход 111 г (78%).

Полученный 3,4-дизамещенный фенациламид растворяют при комнатной температуре в 500 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выдерживают 5 ч и осторожно при интенсивном перемешивании выливают в холодную воду. Образовавшийся белый осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат. Перекристаллизовывают из гексана с последующим хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент-гексан). Выход 58 г (65%).  $T_{\text{пл}}$  112–113  $^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 375 нм (толуол).

## 2-(2-Карбоксифенил)-5-фенилоксазол-1,3 [98]

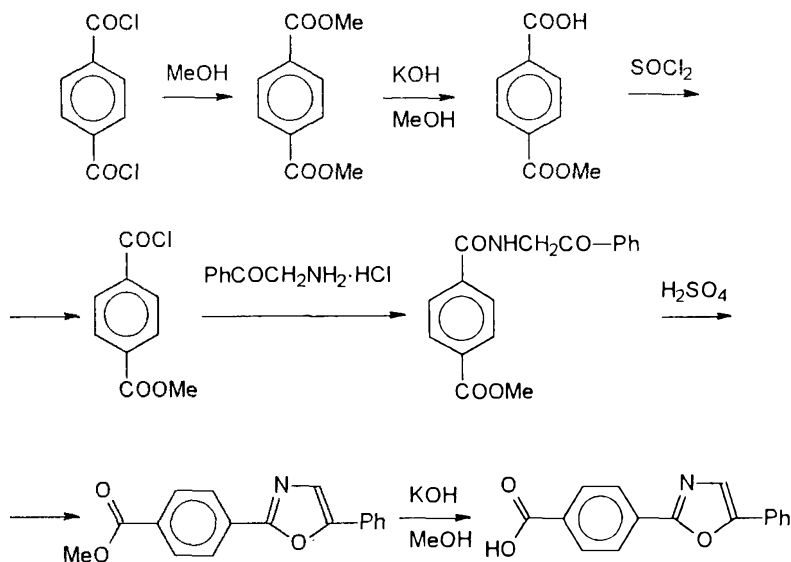


К смеси растворов 16 г (0,11 М) фталевого ангидрида в 160 мл хлороформа и 17 г (0,1 М) гидрохлорида  $\omega$ -аминоацетофенона в 170 мл воды прибавляют по каплям, при интенсивном перемешивании и температуре 20–25° 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до слабощелочной реакции на лакмус. Смесь перемешивают в течение 1 ч, подкисляют 10%  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.

Сухой ациламид фталевой кислоты растворяют при комнатной температуре в 10-кратном (по массе) количестве серной кислоты, выдерживают при комнатной температуре 2 ч и выливают в лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат. После двукратной перекристаллизации из уксусной кислоты  $T_{\text{пл}}$  182–183 °С. Выход 16 г (60%).

Максимум люминесценции 395 нм (толуол).

## 4-(5-Фенилоксазолил-2)бензойная кислота [99]



*Диметилловый эфир терефталевой кислоты.* К 900 мл метанола при интенсивном перемешивании прибавляют порциями 400 г (2,0 М) измельченного дихлорангидрида терефталевой кислоты [100]. Температуру раствора поднимают до 70° и перемешивают 4 ч, после чего оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают, промывают 2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , водой. Выход количественный.  $T_{\text{пл}}$  139–141 °С.

*Монометилловый эфир терефталевой кислоты.* 194 г (1 М) диметиллового эфира терефталевой кислоты растворяют в 2,1 л метанола. К раствору по каплям, при интенсивном перемешивании прибавляют при 60° раствор 56 г КОН в 600 мл метанола. Смесь кипятят 8 ч, затем выливают в равное количество воды и кипятят с активированным углем. Отфильтровывают, фильтрат подкисляют 5%  $\text{HCl}$ . Выход 106 г (60%).  $T_{\text{пл}}$  220 °С.



*Хлорангидрид монометилового эфира терефталевой кислоты* [101]. 106 г (0,6 М) монометилового эфира терефталевой кислоты растворяют в 440 мл тионилхлорида и кипятят смесь в течение 4 ч. Избыток тионилхлорида отгоняют, остаток растворяют в 200 мл бензола и используют в следующей стадии синтеза.

*Фенациламид п-карбометоксибензойной кислоты*. К раствору 117 г (0,59 М) хлорангидрида монометилового эфира терефталевой кислоты в 1,1 л бензола прибавляют раствор 102,9 г (0,6 М) хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона в 1 л воды, подкисленной 50 мл концентрированной HCl.

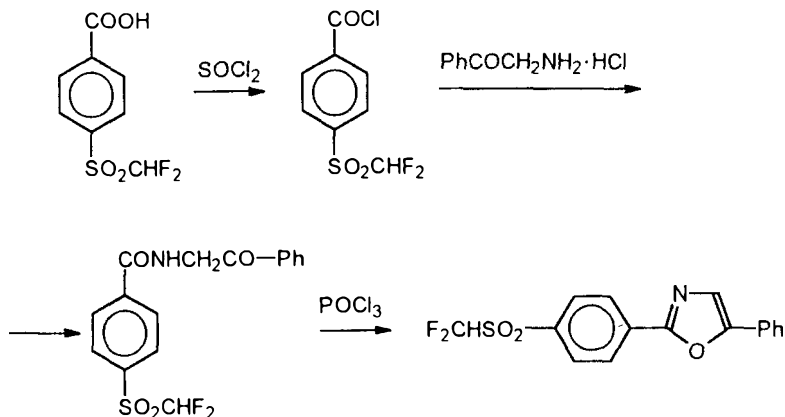
К смеси растворов при температуре 20–25° и интенсивном перемешивании по каплям прибавляют 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции на лакмус. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат.  $T_{\text{пл}}$  162 °С. Выход 147 г (82%).

*2-(4-Карбометоксифенил)-5-фенилоксазол*. 147 г (0,5 М) фенациламида п-карбометоксибензойной кислоты перемешивают в течение 2 ч в 120 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакционную массу выливают на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус, сушат.  $T_{\text{пл}}$  170–171 °С. Выход 134 г (96%).

*4-(5-Фенилоксазолил-2)бензойная кислота*. К кипящей суспензии 134 г (0,5 М) 2-(4-карбометоксифенил)-5-фенилоксазола в 1,4 л метанола при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям раствор 56 г (1,0 М) КОН в 300 мл метанола. После прибавления гидроксида калия смесь перемешивают при кипении 1 ч, выливают в 3 л воды, осадок отфильтровывают. К слегка желтоватому раствору прибавляют концентрированную HCl до кислой реакции на лакмус. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол) выход 122 г (91%).  $T_{\text{пл}}$  247–248 °С.

Максимум люминесценции 400 нм (толуол).

## 2-(4-Дифторметилсульфонилфенил)-5-фенилоксазол-1,3 [102]



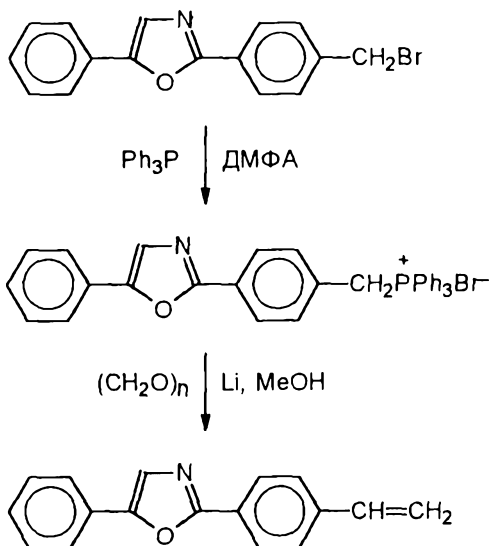
Хлорангидрид 4-дифторметилсульфонилбензойной кислоты [103]. Кипятят 25,5 г (0,1 М) 4-дифторметилсульфонилбензойной кислоты [104] в 100 мл  $\text{SOCl}_2$  2 ч. Избыток тионилхлорида отгоняют под вакуумом, остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 23 г (90%).  $T_{\text{пл}}$  85–86 °С.

2-(4-Дифторметилсульфонилфенил)-5-фенилоксазол-1,3. К смеси растворов 3 г (0,011 М) хлорангидрида 4-дифторметилсульфонилбензойной кислоты в 30 мл бензола и 1,7 г (0,01 М) гидрохлорида  $\omega$ -аминоацетофенона в 20 мл воды при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру 20°, прибавляют небольшими порциями 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции на лакмус. После 30 мин перемешивания выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кипятят в 10 мл  $\text{POCl}_3$  в течение 30 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в 500 мл воды со льдом. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат.

После перекристаллизации из бензола и хроматографической очистки бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 2,0 г (58%).  $T_{\text{пл}}$  185,5 °С.

Максимум люминесценции 405 нм (толуол).

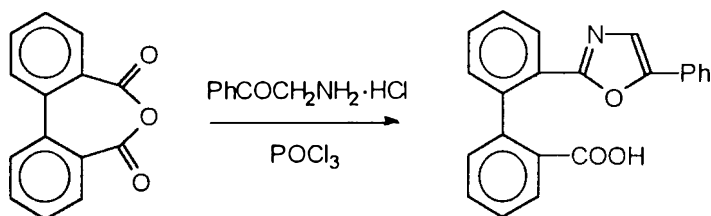
## 2-(4-Винилфенил)-5-фенилоксазол-1,3 [28]



В 3-горлую круглодонную колбу, снабженную холодильником и мешалкой, помещают 18 г (0,057 М) 2-(4-бромметилфенил)-5-фенилоксазола (см. стр. 107), 15,7 (0,057 М) трифенилфосфина и 60 мл диметилформамида. Смесь кипятят при перемешивании 2 ч на масляной бане, охлаждают, отфильтровывают выпавшую в осадок соль фосфония, промывают небольшим количеством петролейного эфира, сушат.

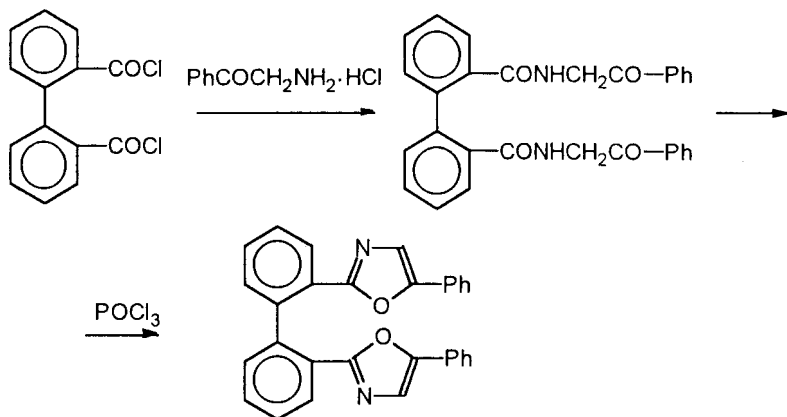
Соль фосфония растворяют в 600 мл метанола, добавляют 1,8 г (0,002 М) параформа и раствор метилата лития (0,42 г металлического лития в 300 мл метанола). Смесь оставляют на 3 ч при комнатной температуре, затем разбавляют 300 мл воды. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывают, промывают 25 мл метанола. После перекристаллизации из бензола и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают 5,8 г (39%) бесцветных игольчатых кристаллов с  $T_{\text{пл}}$  65–67 °С.

Максимум люминесценции 390 нм (толуол).

**2-Карбокси-2'-(5-фенилоксазолил-2)бифенил [105]**

Смесь 2,2 г (0,01 М) дифенового ангидрида [106,107] и 1,8 г (0,01 М) хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона в 50 мл хлорбензола кипятят до полного прекращения выделения HCl. Отгоняют 2/3 объема хлорбензола, к остатку прибавляют 50 мл  $\text{POCl}_3$  и кипятят 1 ч. Реакционную массу охлаждают и выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус. Растворяют в 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , фильтруют и выделяют соляной кислотой продукт с последующей кристаллизацией его из этанола. Выход 1,1 г (34%).  $T_{\text{пл}}$  180–181 °C.

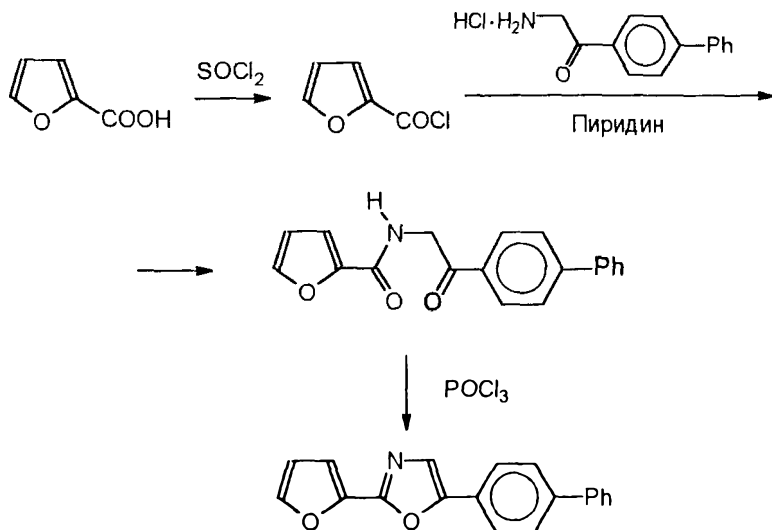
Максимум люминесценции 385 нм (этанол).

**2,2'-Ди-(5-фенилоксазолил-2)бифенил [105]**

К смеси растворов 2,6 г (0,01 М) дихлорангидрида дифеновой кислоты [106,107] в 100 мл бензола и 3,5 г (0,02 М) хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона в 150 мл воды прибавляют при перемешивании насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH 9. Смесь размешивают 1 ч, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, а затем кипятят в  $\text{POCl}_3$  (1:5) в течение 3 ч. Раствор охлаждают, выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной среды промывных вод на лакмус, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 0,9 г (20%).  $T_{\text{пл}}$  153–154 °С.

Максимум люминесценции 405 нм (этанол).

**2-(2-Фурил)-5-(4-бифенилил)оксазол-1,3 [108]**



**Пирослизевая кислота [109].** В круглодонную колбу емкостью 1 л наливают раствор 135 г едкого натра в 500 мл воды, охлаждают до 0° и при перемешивании добавляют 52 мл (1 М) брома порциями по 5–7 мл. Очередную порцию брома прибавляют после того, как предыдущая полностью прореагирует со щелочью. Немедленно после растворения

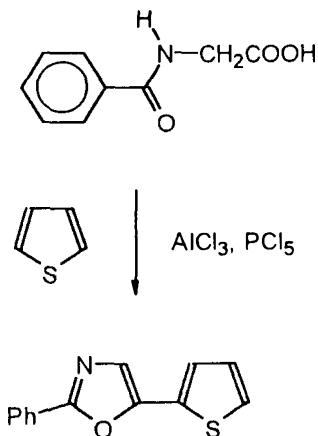
последней порции брома начинают прибавлять по 3–4 мл при энергичном встряхивании 96 г (1 М) фурфурола. Температуру смеси поддерживают от  $-5^{\circ}$  до  $-10^{\circ}$ . Прибавление фурфурола ведут в течение 1 ч. Смесь выдерживают при этой температуре еще 30 мин, после чего подкисляют предварительно охлажденной до  $10^{\circ}$  разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$  до кислой реакции на лакмус. Выпавшие белые кристаллы кислоты отфильтровывают. Осадок кипятят в 300 мл воды с активированным углем, отфильтровывают. При охлаждении выпадают белые иглы пирослизевой кислоты. Сушат при  $60-70^{\circ}$ . Выход 85 г (75%).  $T_{пл}$   $132-133^{\circ}\text{C}$ .

*Хлорангидрид пирослизевой кислоты* [110]. Смесь, состоящую из 11,2 г (0,1 М) пирослизевой кислоты в 60 мл  $\text{SOCl}_2$ , нагревают до кипения и кипятят 2 ч. Избыток тионилхлорида отгоняют. К остатку прибавляют 30 мл бензола, энергично перемешивают и отгоняют бензол при уменьшенном давлении. Остаток фракционируют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при  $66^{\circ}$  (10 ммрт.ст.). Выход 11,2 г (86%).  $T_{кип}$   $173^{\circ}\text{C}$ .

*2-(2-Фурил)-(4-бифенилил)-оксазол*. При перемешивании и охлаждении растворяют 49,5 г (0,2 М) гидрохлорида и *ш*-аминометил-(4-бифенилил)кетона [67] в 70 мл безводного пиридина. К полученному раствору при  $9-12^{\circ}$  медленно прибавляют 30 г (0,23 М) хлорангидрида пирослизевой кислоты. Смесь перемешивают 1 ч при  $20^{\circ}$  и 2 ч при  $60^{\circ}$ . После охлаждения реакционную массу выливают в воду со льдом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой ( $0-5^{\circ}$ ) и сушат. Полученный почти с количественным выходом технический N-фураноил- $\omega$ -аминометил-(4-бифенилил)кетон помещают в колбу емкостью 0,5 л, прибавляют 250 мл свежеперегнанной  $\text{POCl}_3$  и кипятят 7 ч. Избыток  $\text{POCl}_3$  отгоняют, остаток при интенсивном перемешивании выливают на лед. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус, сушат и хроматографируют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гексан или бензол). Выход 38 г (66%).  $T_{пл}$   $155^{\circ}\text{C}$ .

Максимум люминесценции 388 нм (толуол).

## 5-(2-Тиенил)-2-фенилоксазол [16]

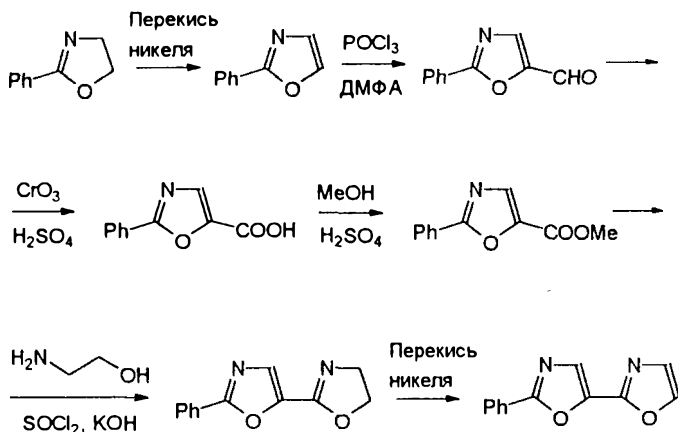


В 70 мл безводного метилехлорида суспендируют 22 г (0,12 М) гиппуровой кислоты. При температуре 20–25° прибавляют порциями 35 г (0,17 М)  $\text{PCl}_5$ , смесь перемешивают 1 час. К реакционной массе добавляют 8 мл (0,1 М) тиофена и при температуре 10–15° порциями 45 г (0,33 М) безводного  $\text{AlCl}_3$ . Реакционную массу перемешивают 3 ч при комнатной температуре, выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 20,8 г (84%).

Полученный N-теноиламинометиларилкетон кипятят в 220 мл  $\text{POCl}_3$  3–5 ч. Избыток  $\text{POCl}_3$  отгоняют, остаток выливают при интенсивном перемешивании на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гексан) и перекристаллизации из гептана выход 14,4 г (63%).  $T_{\text{пл}}$  73 °С.

Максимум люминесценции 385 нм (этанол).

## 2'-Фенил-2,5'-биоксазол [111]



**2-Фенилоксазол.** К раствору 12 г (0,08 М) 2-фенилоксазолина [112] в 60 мл бензола прибавляют 78 г перекиси никеля [113]. Смесь кипятят при перемешивании 1 ч, добавляют еще 10 г перекиси никеля и снова кипятят 1 ч. Фильтруют, осадок промывают бензолом и ацетоном. Объединенный бензольный раствор упаривают и выделяют перегонкой 2-фенилоксазол. Выход 5,8 г (49%).  $T_{\text{кип}}$  98–100°/10 мм рт.ст.

**2-Фенилоксазол-5-альдегид.** К 6 г (0,04 М) 2-фенилоксазола в 20 мл ДМФА при перемешивании и температуре 0–5° прибавляют по каплям 8,5 мл  $\text{POCl}_3$ . Смесь перемешивают при этой же температуре еще 10 мин, затем 7 ч при 95°. После охлаждения массу выливают на лед, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой и фильтруют через слой силикагеля L 40/100 толщиной около 5 см. Остаток после отгонки хлороформа содержит 93% альдегида. После перекристаллизации из гексана выход 6,1 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  72–74 °C.



*2-Фенилоксазол-5-карбоновая кислота.* К раствору 0,8 г (0,004 М) 2-фенилоксазол-5-альдегида в 7 мл ацетона при 5–10° прибавляют раствор 0,46 г  $\text{CrO}_3$  в 1,5 мл воды и по каплям добавляют 0,35 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор перемешивают 1 час при 20°, выливают в воду, экстрагируют эфиром. Промывают водой, сушат  $\text{MgSO}_4$ , эфир удаляют. Выход 0,67 г (77%).  $T_{\text{пл}}$  217–218 °С.

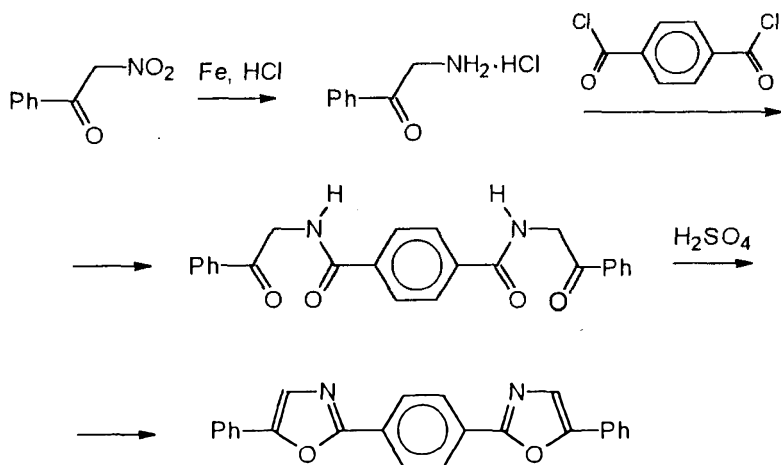
*Метилловый эфир 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты.* К 2,5 г (0,03 М) 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты в 50 мл метанола прибавляют 0,5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят смесь 6 час, постепенно (в течение 2 ч) отгоняют избыток метанола, остаток выливают в воду. Экстрагируют эфиром, экстракт промывают раствором поташа, сушат над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира выход 2,4 г (97%).  $T_{\text{пл}}$  90–91 °С.

*4,5-Дигидро-2'-фенил-2,5-биоксазол.* К 2 г (0,01 М) метилового эфира 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты прибавляют 5 мл этаноламина и нагревают смесь 3 час при 150° (в бане), отгоняя метанол, затем при 170° (в бане) отгоняют избыток этаноламина. К полученному N-(2-оксизтил)амиду 2-фенилоксазол-5-карбоновой кислоты после охлаждения прибавляют 8 мл  $\text{SOCl}_2$ , нагревают 1 час при 60°, избыток тионилхлорида отгоняют при 60°/20 мм рт.ст. К твердому остатку прибавляют 6 г КОН в 10 мл воды и 10 мл бензола. Смесь кипятят при перемешивании 2,5 час, охлаждают, экстрагируют бензолом. После перекристаллизации из гептана выход 1,9 г (91%).  $T_{\text{пл}}$  118–119 °С.

*2'-Фенил-2,5'-биоксазол.* К раствору 2,4 г (0,011 М) 4,5-дигидро-2'-фенил-2,5-биоксазола в 80 мл бензола прибавляют 10 г перекиси никеля и кипятят при перемешивании 1 ч. Затем добавляют еще 5 г перекиси никеля и кипятят 1 ч. Смесь фильтруют, осадок промывают бензолом. Объединенный бензольный раствор упаривают. После перекристаллизации из гептана выход 0,9 г (39%).  $T_{\text{пл}}$  113–115 °С.

Максимум люминесценции 378 нм (этанол).

## 1,4-Бис-(5-фенилоксазолил-2)бензол [17]



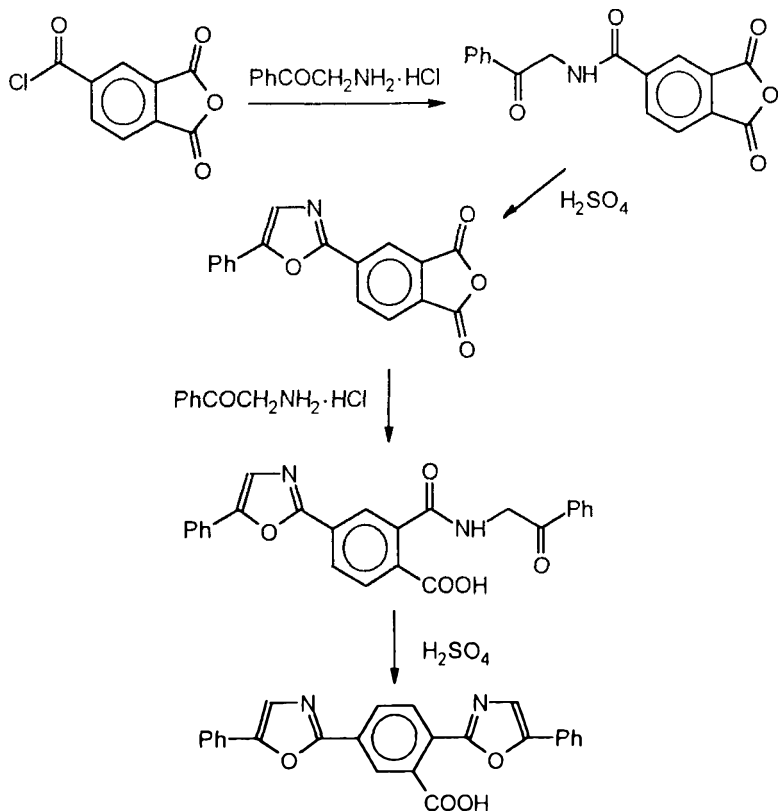
К раствору 42 г (0,25 М)  $\omega$ -аминоацетофенона [114] в 210 мл ацетонитрила прибавляют 206 мл HCl и при температуре 40–50° в течение 1,5–2 ч присыпают небольшими порциями 50,8 г (0,9 М) восстановленного железа. Затем прибавляют 100 мл HCl и 25,2 г (0,45 М) железа за 30–40 мин. Смесь интенсивно перемешивают 6–7 ч при 40–50°, охлаждают до 0–5° и фильтруют. Осадок промывают 80 мл ацетонитрила, растворяют в 200 мл воды, подкисленной 2 мл HCl, прибавляют активированный уголь и нагревают смесь 20–30 мин при 50–60°. Горячий раствор фильтруют, охлаждают и, не выделяя гидрохлорид  $\omega$ -аминоацетофенона, используют для дальнейшего синтеза. Выход 280 мл.

К раствору 23,2 г (0,1 М) дихлорангидрида терефталевой кислоты [68] в 140 мл трихлорэтилена приливают 280 мл раствора  $\omega$ -аминоацетофенона гидрохлорида и при 10–15° в течение 15 мин по каплям прибавляют 30 мл аммиака, а затем в течение 50 мин — еще 20 мл аммиака так, чтобы к концу реакции pH достиг 7–8. Трихлорэтилен отгоняют на водяной бане, остаток охлаждают до 20–25° и отфильтровывают. Выход 44 г.  $T_{\text{пл}}$  256–258 °C [115].

Растворяют 44 г (0,11 М) дифенацетиламида терефталевой кислоты в 220 мл  $H_2SO_4$ . Смесь перемешивают при 18–22° 3 ч и выливают на 800 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Хроматографируют на  $Al_2O_3$  (элюент — трихлорэтилен), перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход 35,4 г (85%).  $T_{пл}$  245–246 °С.

Максимум люминесценции 415 нм (толуол).

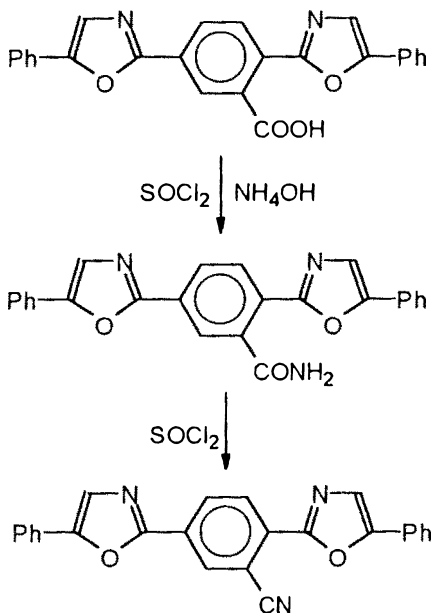
**2-[1,4-Бис(5-фенилоксазол-2)] бензойная кислота [116]**



4-(5-Фенилоксазолил-2)фталевый ангидрид. К смеси растворов 2,1 г (0,01 М) хлорангидрида 4-карбоксифталевого ангидрида [117] в 25 мл бензола и 1,7 г (0,01 М) гидрохлорида *ω*-аминоацетофенона в 35 мл воды прибавляют при интенсивном перемешивании и температуре 20–25° 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (рН ~ 9). Реакционную массу перемешивают в течение 30 мин и подкисляют  $\text{HCl}$  до слабокислой реакции на лакмус (рН ~ 5). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и растворяют в 10-кратном количестве  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образовавшийся темно-коричневый раствор выдерживают при температуре 40–45° в течение 2 ч, выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После последовательных перекристаллизаций из уксусного ангидрида и ксилола выход 2,1 г (74%).  $T_{пл}$  203 °С.

2-[1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)]бензойная кислота. К суспензии 2,9 г (0,01 М) 4-(5-фенилоксазолил-2) фталевого ангидрида и 1,7 г (0,01 М) гидрохлорида *ω*-аминоацетофенона в 500 мл ацетона при интенсивном перемешивании и температуре 30–35° прибавляют 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до рН 9. Смесь перемешивают в течение 1 ч, разбавляют 30 мл воды, подкисляют 10% раствором  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Белый порошок ациламида 4-(5-фенилоксазолил-2)фталевой кислоты растворяют в 280 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выдерживают при комнатной температуре в течение 3 час, выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус, сушат. После двукратной перекристаллизации из уксусной кислоты выход 3,6 г (88%).  $T_{пл}$  214–215 °С.

Максимум люминесценции 440 нм (толуол).

**1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)-3-цианобензол [118]**

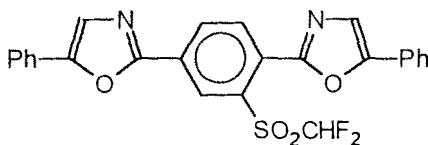
**Амид 2-[1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)] бензойной кислоты.** 40,8 г (0,1 М) 2-[1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)]бензойной кислоты (см. стр. 90) кипятят в 200 мл  $\text{SOCl}_2$  в течение 2 ч. Избыток тионилхлорида отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в 300 мл бензола. Бензольный раствор полученного хлорангидрида добавляют при перемешивании к 500 мл 10% аммиака. Выпавший осадок амида отфильтровывают, промывают водой, сушат.

**1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)-3-цианобензол.** К раствору 40,7 г (0,1 М) амида 2-[2,5-бис(5-фенилоксазолил-2)] бензойной кислоты в 200 мл безводного диметилформамида при температуре 0–5° и интенсивном перемешивании прибавляют 260 мл тионилхлорида. Смесь медленно нагревают до 60° и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем

реакционную массу выливают в холодную воду (5–10°). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол) выход 22,6 г (58%).  $T_{пл}$  233–234 °C.

Максимум люминесценции 440 нм (толуол).

**1,4-Бис(5-фенилоксазол-2)-3-(дифторметил) бензол [118]**



**2,5-Диметилбензолсульфохлорид.** 106 г (125 мл) (1 М) *n*-ксилола добавляют по каплям при перемешивании и температуре 0–5° к 350 мл (3 М) хлорсульфоновой кислоты. Смесь перемешивают при комнатной температуре до прекращения выделения  $\text{HCl}$ . Реакционную массу осторожно по каплям, при интенсивном перемешивании выливают на лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сразу же используют в дальнейших стадиях синтеза. Выход сырого продукта 194 г (95%).

**2,5-Диметилмеркаптобензол.** Смешивают 205 г (1 М) 2,5-диметилбензолсульфохлорида с 1 л воды и 400 мл концентрированной серной кислоты. Затем, поддерживая температуру 40–50°, порциями, при перемешивании, добавляют 400 г цинковой пыли. Смесь нагревают до кипения и кипятят 3 ч. Продукт реакции отгоняют с водяным паром и собирают в виде масла под водой. Выход технического продукта 95 г (70%).

**1-Дифторметилсульфид-2,5-диметилбензол.** 138 г (1 М) 2,5-диметилмеркаптобензола смешивают с 320 мл воды, 320 мл диоксана и 160 г едкого натра. Реакционную массу нагревают до 60° и при этой температуре в течение 7 ч в нее пропускают фреон-22. Выпавший осадок  $\text{NaF}$  отфильтровывают, масло отделяют и используют в дальнейших стадиях синтеза. Выход технического продукта 160 г (84%).

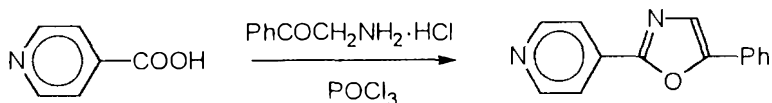
*1-Дифторметилсульфонил-2,5-диметилбензол.* 188 г (1 М) 1-дифторметилсульфид-2,5-диметилбензола растворяют в 1,2 л уксусной кислоты и прибавляют 300 мл пергидроля. Смесь нагревают до кипения и кипятят в течение 10 ч. После охлаждения реакционную массу выливают в воду (1 л). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 100 г (82%).

*2-Дифторметилсульфонилтерефталевая кислота.* К 220 г (1 М) 1-дифторметилсульфонил-2,5-диметилбензола при нагревании в 1,5 л воды и интенсивном перемешивании добавляют порциями 790 г (5 М) перманганата калия, кипятят смесь 3 ч. Непрореагировавший  $\text{KMnO}_4$  удаляют гидросульфитом натрия. Смесь, не охлаждая, фильтруют и подкисляют фильтрат  $\text{HCl}$ . Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 145 г (52%). После перекристаллизации из метанола  $T_{пл}$  261–263 °C.

*Дихлорангидрид 2-дифторметилсульфонилтерефталевой кислоты.* 250 г (1 М) 2-дифторметилсульфонилтерефталевой кислоты кипятят 2 ч в 4-кратном (по массе) избытке тионилхлорида. Непрореагировавший тионилхлорид отгоняют под уменьшенным давлением (водоструйный насос), остаток растворяют в бензоле и используют в дальнейших стадиях синтеза.

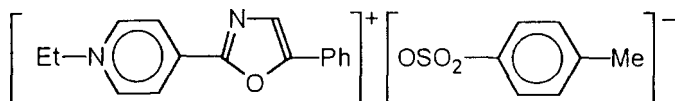
*1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)-3-(дифторметилсульфонил)-бензол.* К смеси растворов 28 г (0,1 М) дихлорангидрида дифторметилсульфонилтерефталевой кислоты в 300 мл бензола и 34 г (0,2 М) гидрохлорида *ω*-аминоацетофенона в 300 мл воды добавляют при интенсивном перемешивании по каплям 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до слабощелочной реакции на лакмус. Выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают водой, сушат и растворяют в 10-кратном (по массе) количестве концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор выдерживают при комнатной температуре 2 ч и выливают в лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус, сушат. Выход 35 г (73%). Технический продукт очищают хроматографированием бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $T_{пл}$  213–214 °C.

Максимум люминесценции 460 нм (толуол).

**2-(4-Пиридил)-5-фенилоксазол-1,3 [18]**

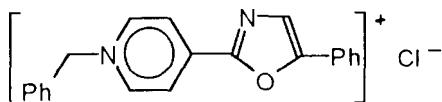
К 100 мл  $\text{POCl}_3$  добавляют при перемешивании 12,3 г (0,1 М) изоникотиновой кислоты [119] и 17,1 г (0,1 М) гидрохлорида  $\alpha$ -аминоацетофенона. Смесь нагревают в течение 20 мин до  $125^\circ$  и выдерживают при этой температуре 20 мин. Реакционную массу охлаждают, выливают по каплям при интенсивном перемешивании в воду со льдом и нейтрализуют 25% раствором аммиака до pH 7. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гептан) выход 13,8 г (62%).  $T_{\text{пл}}$   $97-98^\circ\text{C}$  (в [120]  $T_{\text{пл}}$   $97-97,5^\circ\text{C}$ ).

Максимум люминесценции 395 нм (этанол).

**Толуолсульфонат 1-этил-4-(5-фенилоксазолил-2) пиридиния [121]**

22,2 г (0,1 М) 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазола и 24 г (0,12 М) этилового эфира *p*-толуолсульфокислоты нагревают 5 мин при  $125^\circ$ . Полученный продукт для очистки осаждают безводным эфиром из раствора в абсолютном этаноле. Выход 24,9 г (59%).  $T_{\text{пл}}$   $228-229^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 480 нм (этанол).

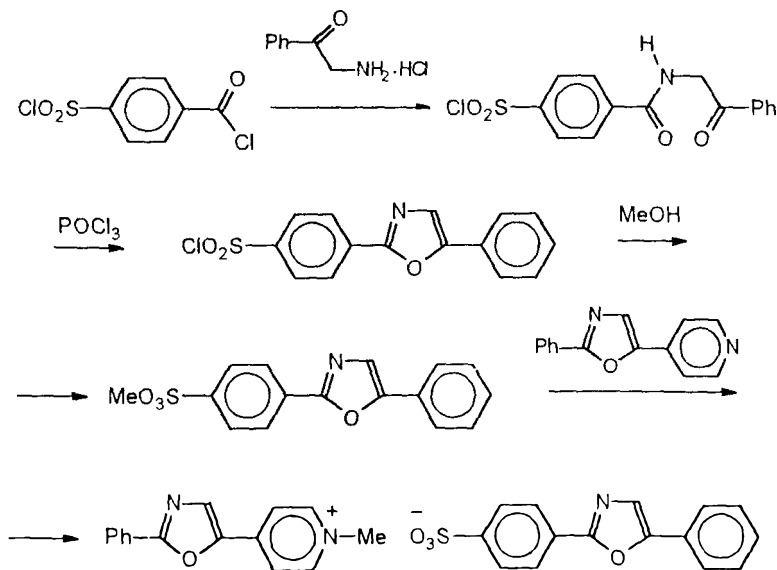
**Хлорид 1-бензил-4-(5-фенилоксазолил-2) пиридиния [121]**



Раствор 22,2 г (0,1 М) 2-(4-пиридил)-5-фенилоксазола и 12,7 мл (0,1 М) бензоилхлорида в 150 мл бутанола кипятят в течение 0,5 ч. После охлаждения осаждают соль безводным эфиром, отфильтровывают и сушат. Для очистки осаждают безводным эфиром из раствора в абсолютном этаноле. Выход 15,7 г (45%).  $T_{пл}$  240–241 °С.

Максимум люминесценции 485 нм (этанол).

**4-(5-Фенилоксазолил-2)бензолсульфонат  
4-(5-фенилоксазолил-2)пиридиния [22]**



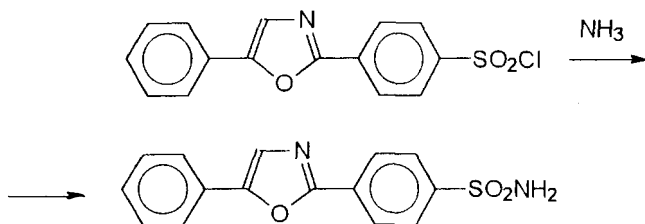
2-(4-Сульфохлоридфенил)-5-фенилоксазол [122]. К смеси растворов 36 г (0,15 М) хлорангидрида 4-сульфохлоридбензойной кислоты [123] в 50 мл бензола и 17,1 г (0,1 М) гидрохлорида  $\omega$ -аминоацетофенона в 100 мл воды прибавляют по каплям при интенсивном перемешивании и температуре 2–5° 10% раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до щелочной реакции на лакмус. Перемешивание при этой температуре продолжают

2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кипятят 1 ч в 350 мл  $\text{POCl}_3$ . Реакционную смесь выливают на лед, выпавший осадок фильтруют, сушат. После двукратной перекристаллизации из смеси гептана и бензола (2:1) выход 21 г (70%).  $T_{\text{пл}}$  148–150 °C.

**2-(4-Сульфометоксифенил)-5-фенилоксазол** [122]. К суспензии 30 г (0,1 М) 2-(4-сульфохлоридфенил)-5-фенилоксазола в 300 мл метанола при интенсивном перемешивании и 20–25° по каплям прибавляют 4 мл 10% NaOH. Смесь выдерживают при перемешивании 1 ч и выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 23,4 г (80%).  $T_{\text{пл}}$  137–139 °C.

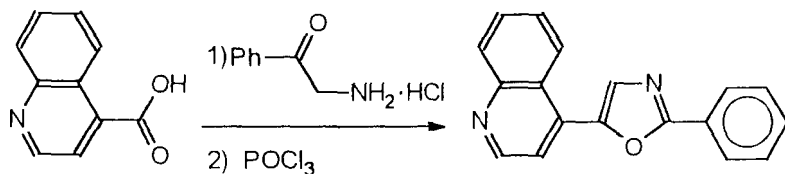
**4-(5-Фенилоксазолил-2)бензолсульфонат 4-(5-фенилоксазолил-2)пиридиния**. Смесь 3,3 г (0,015 М) и 2,9 г (0,01 М) 2-(4-сульфометоксифенил)-5-фенилоксазола кипятят в 30 мл 1-бутанола 1 ч. Реакционную смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, кипятят его в толуоле и перекристаллизовывают из изопропанола. Выход 3 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  241–242 °C. Максимум люминесценции 480 нм (толуол).

### 2-(4-Сульфамидофенил)-5-фенилоксазол-1,3 [122]



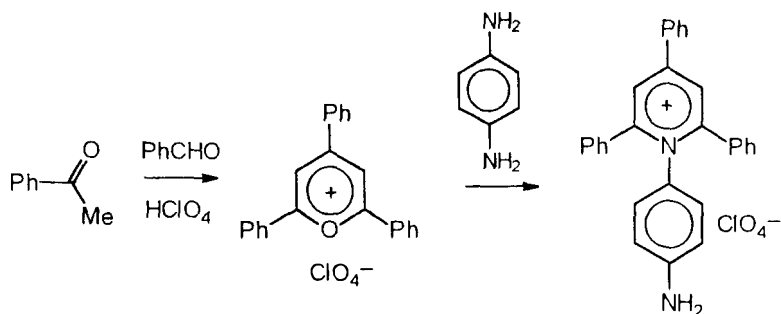
К кипящему диоксановому раствору 24 г (0,1 М) 2-(4-сульфохлоридфенил)-5-фенилоксазола прибавляют небольшими порциями 120 мл 25% аммиака. Реакционную смесь выдерживают при кипении 10–15 мин, выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 16,9 г (60%).  $T_{\text{пл}}$  211–212 °C.

Максимум люминесценции 390 нм (толуол).

**2-(4-Хинолил)-5-фенилоксазол-1,3 [124]**

Смесь 17,3 г (0,1 г) цинхониновой кислоты и 17,1 г (0,1 М) гидрохлорида  $\omega$ -аминоацетофенона прибавляют порциями при интенсивном перемешивании к 75 мл  $\text{POCl}_3$ . Реакционную массу нагревают до  $125^\circ$ , выдерживают при этой температуре 30 мин. Конденсацию проводят в атмосфере азота. Охлажденную смесь выливают на лед. Раствор нейтрализуют аммиаком до pH 7–8. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из гептана в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 16 г (59%).  $T_{\text{пл}}$   $134\text{--}135^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 430 нм (этанол).

**Перхлорат N-(4-аминофенил)-2,4,6-трифенилпиридиния [27]**

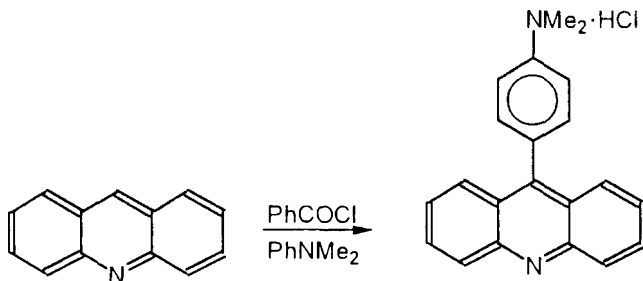
**Перхлорат 2,4,6-трифенилпиридиния [125].** К раствору 4,8 г (0,04 М) ацетофенона в 10 мл толуола приливают 2,1 г (0,02 М) свежеперегнанного бензальдегида и 3,5 г 70%  $\text{HClO}_4$ . Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником 1 час. В процессе реакции выделяется желтый кристаллический продукт, который появляется на стенках кол-

бы, а затем во всей массе. Во избежание выброса реакционную колбу необходимо встряхивать. После охлаждения к реакционной смеси приливают 100 мл эфира и отфильтровывают образующийся кристаллический осадок. Его промывают на фильтре смесью эфира и ацетона (5:1), затем эфиром и сушат. Перекристаллизовывают из уксусной кислоты, к которой предварительно добавляют 1–2 капли хлорной кислоты. Выход 4 г (49%).  $T_{пл}$  273 °С.

*Перхлорат N-(4-аминофенил)-2,4,6-трифенилпиридиния.* Смесь 4,1 г (0,01 М) перхлората 2,4,6-трифенилпиридия, 1,1 г (0,01 М) *п*-фенилендиамин в 50 мл этанола кипятят 2 ч. Осадок, выпавший при охлаждении, отфильтровывают, сушат. После перекристаллизации из метанола светло-желтые призмы. Выход количественный.  $T_{пл}$  267–268 °С.

Максимум люминесценции 470 нм (этанол).

### 9-(*п*-Диметиламинофенил)акридин [126]



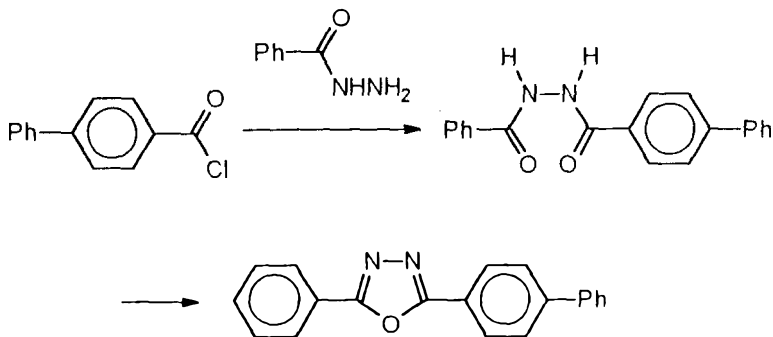
В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и стеклянной трубкой для подачи азота с U-образным счетчиком пузырьков, наполовину заполненным ДМФА (для измерения скорости пропускания азота), помещают 44,5 г (0,25 М) безводного акридина в 175 мл свежеперегнанного ДМФА. При интенсивном перемешивании добавляют 17,5 г (0,125 М) свежеперегнанного бензоилхлорида и 15 г (0,125 М) диметиланилина. Реакционную смесь нагревают 6 ч при 100–110° в токе азота (скорость подачи газа 1 пузырек в секунду). К выпавшему

после охлаждения осадку приливают аммиак до щелочной реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции, сушат. Полученное кристаллическое вещество экстрагируют эфиром 5 раз порциями по 40 мл.

Не растворившееся в эфире вещество перекристаллизовывают из амилового спирта. Выход 23 г (62%).  $T_{пл}$  289–290 °C.

При УФ-излучении имеет желтое свечение.

### 2-(4-Бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол [127]



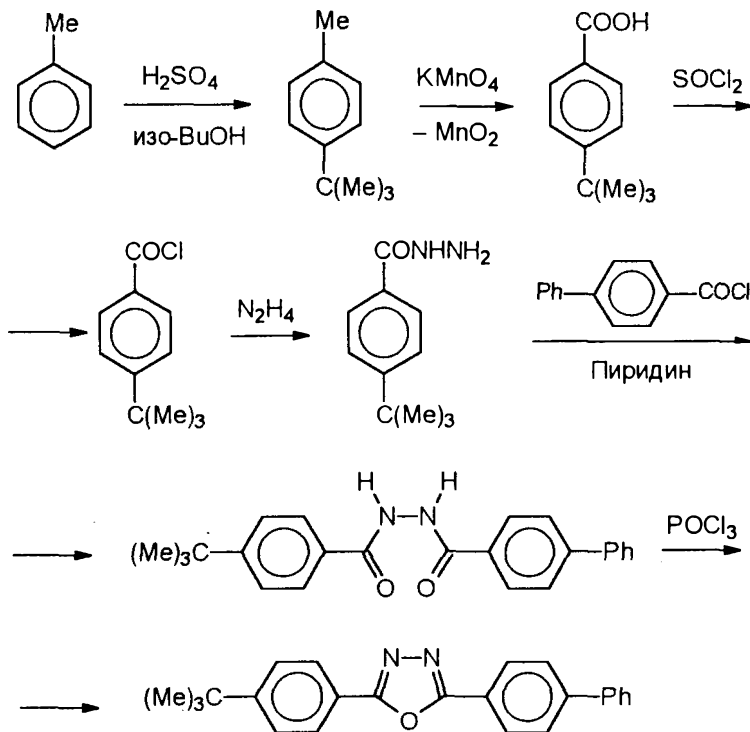
*N*-Бензоил-*N'*-(4-бифенилоил)гидразин. В круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, загружают 62,8 г (0,46 М) бензгидразида, 1,2 л воды и 30 мл соляной кислоты. Перемешивают до полного растворения осадка и прибавляют раствор 100 г (0,46 М) хлорангидрида 4-бифенилкарбоновой кислоты (см. стр. 74), 600 мл толуола и 50 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Реакционную массу перемешивают в течение 1 ч, контролируя pH среды (8). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат при 70–100°. Выход 140 г (96,3%).  $T_{пл}$  225–227 °C.

2-(4-Бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 140 г (0,44 М) *N*-бензоил-*N'*-(4-бифенилоил)гидразина и 700 мл  $\text{POCl}_3$  и кипятят до полного растворения осадка. Раствор нагревают при температуре кипения еще 1 ч и охлаждают до комнатной температуры. При интенсивном переме-

шивании выливают в смесь воды и льда (1:10), следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 30°. Реакционную массу перемешивают еще 3–5 ч до полного затвердения маслянистого продукта, который отфильтровывают, тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушат при 60–80°. После перекристаллизации из толуола и хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают белый кристаллический порошок. Выход 85,8 г (65%).  $T_{\text{пл}}$  167–168 °С.

Максимум люминесценции 390 нм (толуол).

**2-(4-трет-Бутилфенил)-5-(4-бифенилил)-  
1,3,4-оксадиазол [128]**



*4-трет-Бутилтолуол* [129]. К нагретой до  $80^{\circ}$   $80\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (435 мл) при интенсивном перемешивании прикапывают смесь, состоящую из 400 мл (4,5 М) толуола и 355 мл (5 М) изобутанола. Выдерживают при этой температуре 15–20 мин. Продукт промывают трижды водой (по 100 мл), отделяют толуольный слой, сушат  $\text{CaCl}_2$ . Тoluол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Собирают фракцию при  $70^{\circ}/5$  мм рт.ст. Выход 190 г (31%).  $T_{\text{кип}}$   $193^{\circ}\text{C}$ .  $n_D^{18} = 1,4936$ ;  $D^{18} = 0,8644$ .

*4-трет-Бутилбензойная кислота* [130]. К нагретому до  $100\text{--}110^{\circ}$  *4-трет-бутилтолуолу* (15 г) прибавляют по каплям 47 г  $\text{KMnO}_4$  в 800 мл воды. Смесь выдерживают 9 ч при температуре  $110\text{--}120^{\circ}$ . Выпавшую  $\text{MnO}_2$  отфильтровывают. К фильтрату прибавляют  $\text{HCl}$  до кислой реакции (рН 5). *4-трет-Бутилбензойную кислоту* отфильтровывают, промывают 3 раза водой (по 150 мл), сушат. Выход 7 г (37%).  $T_{\text{пл}}$   $164^{\circ}\text{C}$ .

*Хлорангидрид 4-трет-бутилбензойной кислоты*. 18 г (0,1 М) *4-трет-бутилбензойной кислоты* растворяют при нагревании в 45 мл  $\text{SOCl}_2$  и кипятят 1,5 ч. Тионилхлорид отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Отбирают фракцию при  $95^{\circ}/5$  мм рт.ст. Выход 8,6 г (20%).

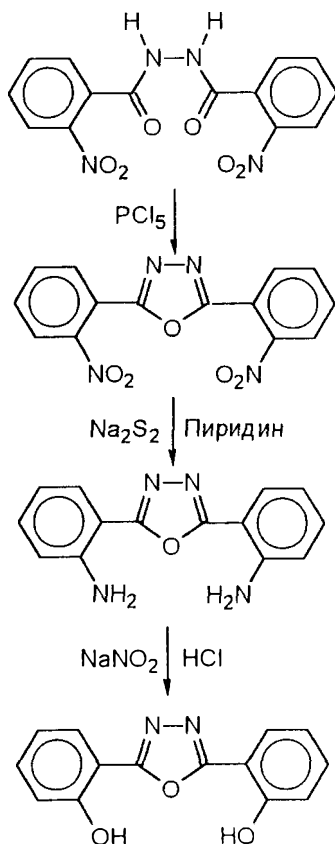
*4-трет-Бутилбензгидразид*. В колбу помещают 8 г гидразин-гидрата и по каплям приливают 11 г (0,05 М) хлорангидрида *4-трет-бутилбензойной кислоты*. Смесь выдерживают при  $90^{\circ}$  3 ч. При охлаждении выпадает осадок. Его отфильтровывают, промывают 200 мл 50% этанола, сушат. Выход 5,6 г (11%).  $T_{\text{пл}}$   $119\text{--}120^{\circ}\text{C}$ .

*1-(4-трет-Бутилбензоил)-2-(4-бифенилоил)гидразин*. В колбу загружают 5,6 г (0,03 М) *4-трет-бутилбензгидразида* в 50 мл безводного пиридина и при интенсивном перемешивании прибавляют порциями 7 г (0,03 М) хлорангидрида *4-бифенилкарбоновой кислоты* (см стр. 74). Смесь медленно нагревают до полного растворения осадка, доводят до кипения и кипятят 1 ч. Выливают в 500 мл воды со льдом. Выпавший белый осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 8 г (73%).  $T_{\text{пл}}$   $252^{\circ}\text{C}$ .

2-(4-*трет*-Бутилфенил)-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксадиазол.  
 8 г (0,02 М) 1-(4-*трет*-бутилбензоил)-2-(4-бифенилоил)гидразина нагревают в 30 мл  $\text{POCl}_3$  до полного растворения и кипятят 4 ч, выливают на лед при интенсивном перемешивании. Выпавший желтоватый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гептан с бензолом 3:1) выход 4,5 г (64%).  $T_{\text{пл}}$  237 °C.

Максимум люминесценции 395 нм (толуол).

### 2,5-Бис(2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазол [131]



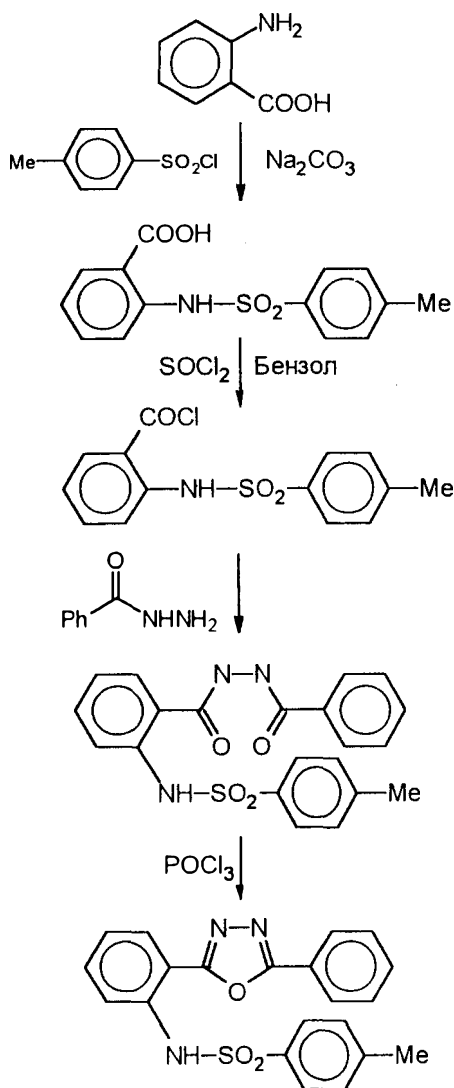


*2,5-Бис(2-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазол.* Смесь 15 г (0,04 М) N,N'-бис-(2-нитробензоил)гидразина с 22,5 г (0,1 М)  $\text{PCl}_5$  нагревают на масляной бане при 140–150° до тех пор, пока содержимое колбы не превращается в жидкость, которую охлаждают внесением в нее мелко истолченного льда. Выделившееся при этом маслообразное вещество обрабатывают несколько раз 2% раствором NaOH и водой. После того как масло закристаллизовывается, образующийся продукт отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из бутанола с активированным углем. Выход 3 г (21%).  $T_{пл}$  195 °C.

*2,5-Бис(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазол.* 4,5 г (0,14 М) 2,5-бис-(2-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазола растворяют при нагревании с обратным холодильником в 45 мл пиридина. К кипящему раствору в течение 1 час прибавляют по каплям 270 мл раствора дисульфида натрия, приготовленного растворением 32 г серы и 240 г кристаллического  $\text{Na}_2\text{S}$  в смеси 625 мл воды и 100 мл пиридина. Раствор кипятят 1 ч, охлаждают и выливают в 1 л воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой, сушат и перекристаллизовывают из бензола. Выход 1 г (28%).  $T_{пл}$  226–227 °C.

*2,4-Бис(2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазол.* 4,5 г (0,016 М) 2,5-бис(2-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола растирают с 15 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 200 мл воды. Полученную суспензию диазотируют раствором 2,7 г  $\text{NaNO}_2$  в 15 мл воды при 5°. Смесь перемешивают при этой температуре в течение 10 мин. Диазораствор фильтруют, разбавляют водой и нагревают до полного выпадения осадка. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат. Очищают перекристаллизацией из метанола с активированным углем. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — бензол) получают белый порошок. Выход 0,6 г (11%).  $T_{пл}$  210–211 °C.

Максимум люминесценции 510 нм (порошок).

**2-(2-Тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол [132]**

*N*-Тозилантраниловая кислота [133]. В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, нагревают до 60° 5,6 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 10 мл воды. При энергичном перемешивании прибавляют в три приема 2,7 г (0,02 М) антрраниловой кислоты. При этой же температуре вносят в течение 20 мин 4,6 г (0,02 М) *n*-толуолсульфохлорида. Содержимое колбы выдерживают при 60–70° в течение 20 мин, охлаждают до комнатной температуры и подкисляют 6N HCl (pH 5). Выделившуюся тозилантраниловую кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой (10–15°), сушат. Перекристаллизовывают из водного этанола (1:1). Выход 4,5 г (78%).  $T_{\text{пл}}$  229–230 °C.

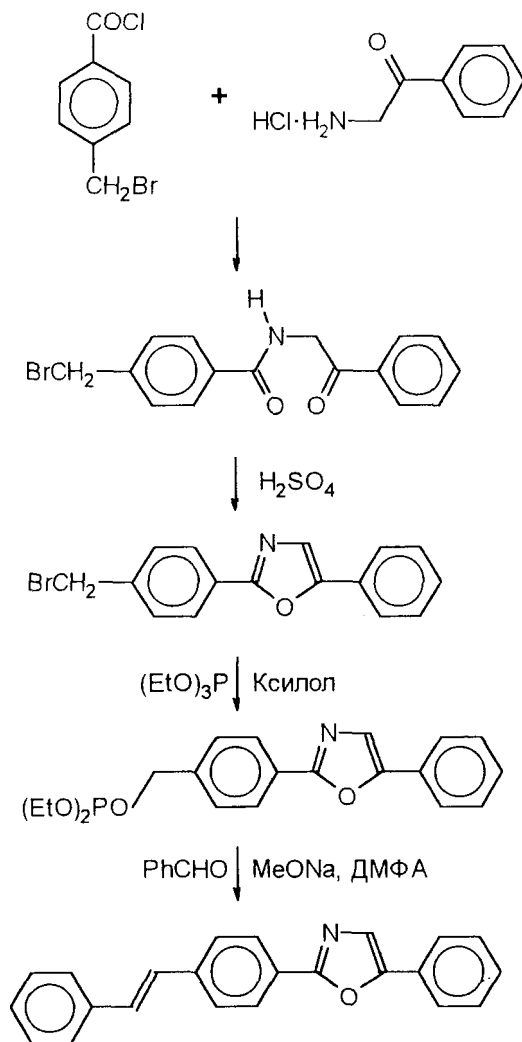
*Хлорангидрид N*-тозилантраниловой кислоты [134]. В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещают 2,9 г (0,01 М) *N*-тозилантраниловой кислоты, 11,8 г (0,1 М)  $\text{SOCl}_2$  и 70 мл бензола. Смесь нагревают на водяной бане в течение получаса до полного растворения кислоты. Избыток тионилхлорида и бензола отгоняют в вакууме при пониженном давлении. Остаток охлаждают, фильтруют и промывают на фильтре небольшим количеством (50 мл) гептана до полного исчезновения запаха тионилхлорида. Перекристаллизовывают из гептана. Выход 2,6 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  124 °C.

2-(2-Тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол. К раствору 1,4 г (0,01 М) бензгидразида в 40 мл пиридина прибавляют в несколько приемов при энергичном перемешивании 3,1 г (0,01 М) хлорангидрида *N*-тозилантраниловой кислоты. Смесь выдерживают 30 мин при температуре 60°, охлаждают до комнатной температуры и выливают в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до исчезновения запаха пиридина и сушат.

Сухой продукт кипятят в 40 мл  $\text{POCl}_3$  в течение полутора часов, выливают на лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус и сушат. После хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и последующей перекристаллизации из метанола выход 1,3 г (35%).  $T_{\text{пл}}$  155–156 °C.

Максимум люминесценции 500 нм (хлороформ).

## 4-(5-Фенилоксазол-2)стильбен [32]



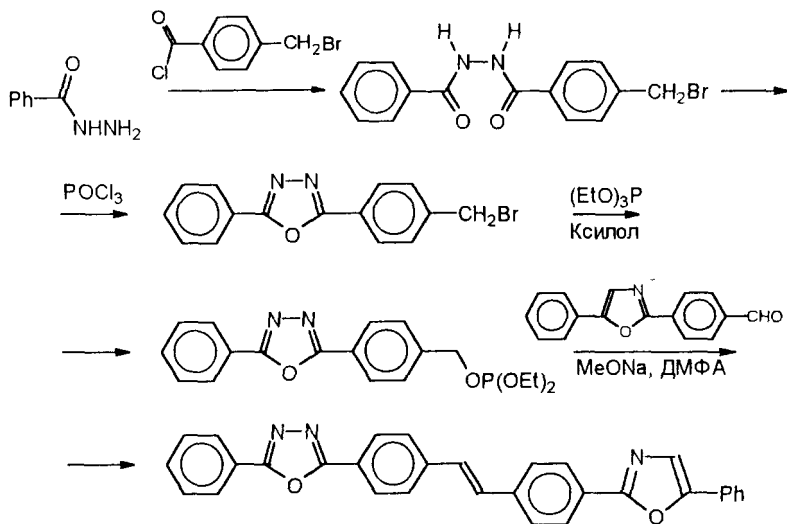
2-(4-Бромметилфенил)-5-фенилоксазол. В стакане емкостью 0,5 л растворяют 17,2 г (0,1 М) хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона в 180 мл воды, раствор фильтруют от мути. К фильтрату при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям раствор 25 г (0,21 М) хлорангидрида *p*-бромметилбензойной кислоты [135] в 100 мл бензола. Реакционную массу нейтрализуют 40% NaOH, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 40°. Синтез считают законченным, если после пятнадцатиминутной выдержки при интенсивном перемешивании среда остается щелочной. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой, небольшим количеством холодного этанола и сушат. Получают 30 г фенациламида *p*-бромметилбензойной кислоты, которую не подвергая очистке используют для дальнейшей работы.

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, растворяют при перемешивании 20 г полученного продукта в 100 мл серной кислоты, раствор выливают в 1,5 л холодной воды со льдом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат. После перекристаллизации из 500 мл этанола с активированным углем получают белые иглы с  $T_{пл}$  130 °C. Выход 14 г (65%).

4-(5-Фенилоксазолил-2) стильбен. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, на глицериновой бане кипятят в течение 6 ч 12,6 г (0,04 М) 2-(4-бромметилфенил)-5-фенилоксазола, 6,5 мл (0,04 М) триэтилфосфита в 120 мл ксилола. Обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют ксилол. Оставшееся в колбе масло, затвердевающее при охлаждении, растворяют в 80 мл диметилформамида, добавляют 4 мл (0,04 М) бензальдегида и раствор метилата натрия (0,92 г натрия в 8–12 мл метанола). Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре, затем нейтрализуют 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и разбавляют 80 мл метанола. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством метанола, сушат. Перекристаллизовывают из бензола и хроматографируют ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , гептан). Выход бесцветного кристаллического продукта 6,4 г (50%).  $T_{пл}$  153–154,5 °C.

Максимум люминесценции 415 нм (толуол).

**4-(5-Фенилоксазолил-2)-4'-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2) стильбен [33, 136]**



**2-(4-Бромметилфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол.** В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 13,6 г (0,1 М) бензгидразида и 250 мл хлорбензола и нагревают до кипения. После растворения бензгидразида нагревание прекращают, прибавляют 23,3 г (0,1 М) хлорангидрида 4-бромметилбензойной кислоты и включают мешалку. После того как весь хлорангидрид растворится, возобновляют нагревание и продолжают его до полного прекращения выделения HCl (примерно 5–6 ч). Сначала образуется гелеобразная масса, затем отделяется мелкодисперсный осадок. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и сушат.

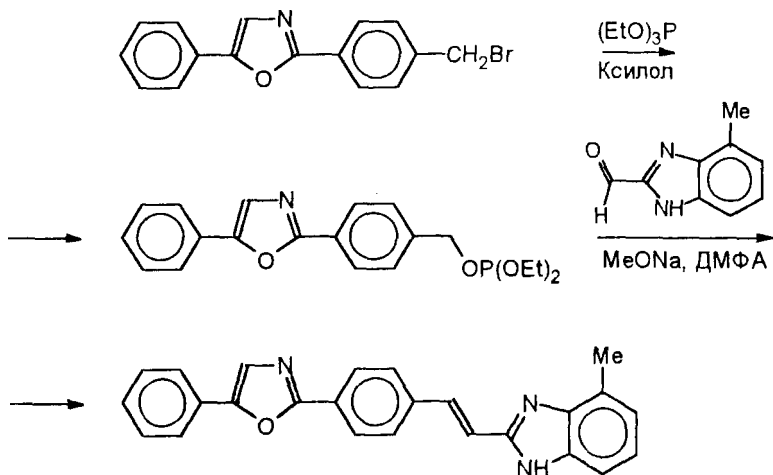
Полученный технический продукт растворяют при нагревании в круглодонной колбе с обратным холодильником в 200 мл POCl<sub>3</sub>, кипятят 2 ч и выливают в воду со льдом. Разложение избытка POCl<sub>3</sub> ведут при интенсивном перемешивании. Последующую порцию раствора приливают только после полного разложения предыдущей. Выпавший осадок

отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, затем этанолом, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Получают 13,5 г (43%) бесцветного кристаллического продукта с  $T_{пл}$  156–157 °С.

**4-(5-Фенилоксазолил-2)-4'-(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2)стильбен.** 4 г (0,012 М) 2-(4-бромметилфенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазола, 2 мл (0,01 М) триэтилфосфита, 40 мл ксилола кипятят 6 ч. Ксилол отгоняют, оставшееся масло, затвердевающее при охлаждении, растворяют в 25 мл диметилформамида. К полученному раствору добавляют метилат натрия (0,3 г натрия в 3 мл метанола). Смесь выдерживают 10–15 мин, прибавляют 3 г (0,012 М) 2-(4-формилфенил)-5-фенилоксазола [137] в 25 мл ДМФА. Через сутки выпадает обильный осадок, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола с  $Al_2O_3$ . Выход 1,1 г (20%).  $T_{пл}$  261–262 °С.

Максимум люминесценции 440 нм (толуол).

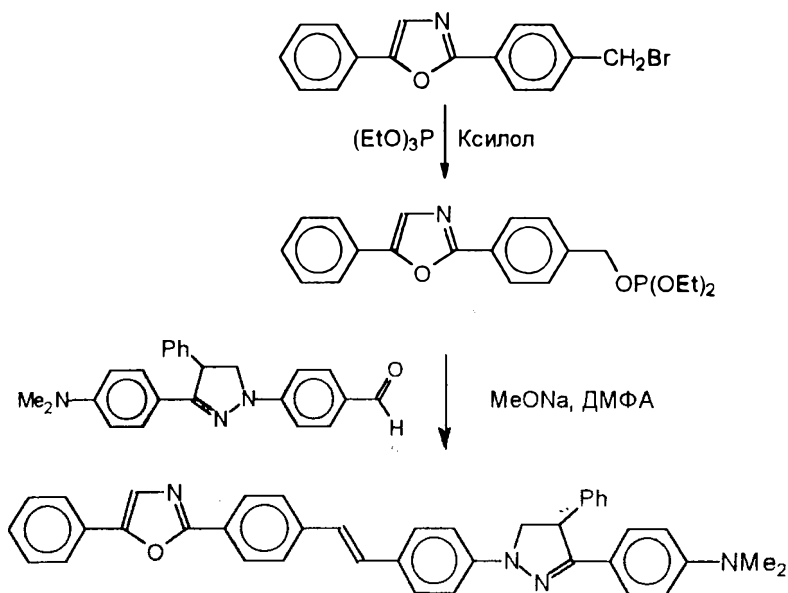
**1-(5-Фенилоксазолил-2)-4-(1-метилбензимидазолил-2)винилбензол [138]**



Смесь, состоящую из 3,1 г (0,01 М) 2-(4-бромметилфенил)-5-фенилоксазола (см. стр. 107) и 1,7 г триэтилфосфита в 20 мл ксилола кипятят на глицериновой бане 5 ч. Ксилол отгоняют. Остаток растворяют в 30 мл ДМФА и прибавляют 1,8 г (0,011 М) 1-метил-2-формилбензимидазола и метилат натрия (0,23 г Na в 3 мл метанола). Реакционную смесь выдерживают 3 час при комнатной температуре, нейтрализуют 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавляя 15 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтровывают, сушат. После хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и последующей перекристаллизации из смеси ацетона и диоксана (1:1) выход 1,4 г (37%).  $T_{\text{пл}}$  193 °C.

Максимум люминесценции 440 нм (этанол).

**4-[5-Фенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолил-1]-4'-(5-фенилоксазолил-2) стильбен [139]**





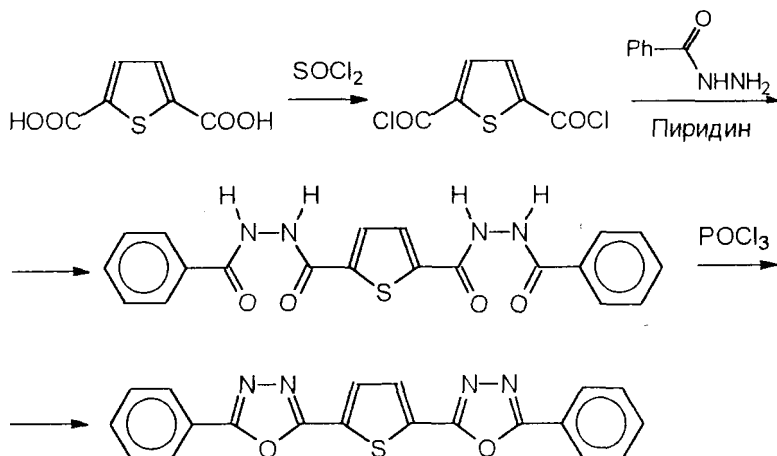
*1,5-Дифенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолин.* Растворяют при нагревании в 300 мл этанола 9 г (0,035 М) 1-фенил-3-(4-диметиламинофенил) пропенона-3 и прибавляют по каплям раствор 4 мл (0,035 М) фенилгидразина в 50 мл этанола, а затем 20 мл 10% NaOH. Перемешивают при кипячении 4 ч. Охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают водно-спиртовой смесью (1:1) до нейтральной реакции. Выход 7,5 г (62%). Продукт дважды перекристаллизовывают из смеси гексан-бензол (3:1). Белые кристаллы с голубой люминесценцией,  $T_{пл}$  200–201 °С.

*1-(4-Формилфенил)-3-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-2-пиразолин* получают формилированием 1,5-дифенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолина ДМФА в присутствии  $POCl_3$ . К суспензии 5,8 г (0,017 М) пиразолина в 13 мл ДМФА при перемешивании прибавляют по каплям реактив Вильсмайера [8 мл (0,09 М)  $POCl_3$  в 10 мл (0,13 М) ДМФА] при 25°. Реакционную смесь нагревают до 60° и выдерживают 3 ч. Через 12 ч охлажденную реакционную массу выливают на лед и нейтрализуют холодным насыщенным раствором  $Na_2CO_3$ . Осадок промывают водой. Выход 5,6 г (88%). Продукт реакции очищают трехкратной перекристаллизацией из этанола. Желтые иглы с бирюзовой люминесценцией.  $T_{пл}$  191–192 °С.

*4-[5-Фенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пиразолин-1]-4'-(5-фенилоксазол-2) стильбен.* К раствору 6,3 г (0,02 М) 2-(4-бромметилфенил)-5-фенилоксазола (см. стр. 107) в 20 мл ксилола прибавляют 2,7 г (0,02 М) триэтилфосфита, смесь кипятят на масляной бане 4 ч. Ксилол отгоняют, а фосфонат, образующийся в виде желтого, затвердевающего при охлаждении, масла растворяют в 15 мл ДМФА. Прибавляют раствор метилата натрия (0,46 г натрия в 4 мл метанола) и 7,4 г (0,01 М) 1-(4-формилфенил)-3-(4-диметиламинофенил)-5-фенил-2-пиразолина в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживают 2 ч при комнатной температуре. Выпавший желтый осадок очищают хроматографированием бензольного раствора на  $Al_2O_3$  с последующей двукратной перекристаллизацией из смеси гептана и бензола (1:1). Выход 2 г (37%).  $T_{пл}$  192–194 °С.

Максимум люминесценции 485, 510 нм (толуол).

**2,5-Бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2) тиофен [140]**



**Адипиновая кислота [141].** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, наливают 140 г  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,42$ ) и нагревают до кипения. Прибавляют по каплям (скорость прибавления 10 капель в 1 мин) 2,5 г циклогексанола. Вначале реакция протекает очень бурно. Смесь кипятят 10–15 мин, выливают в стакан, охлаждают льдом и отфильтровывают осадок, сушат. Выход 10 г.

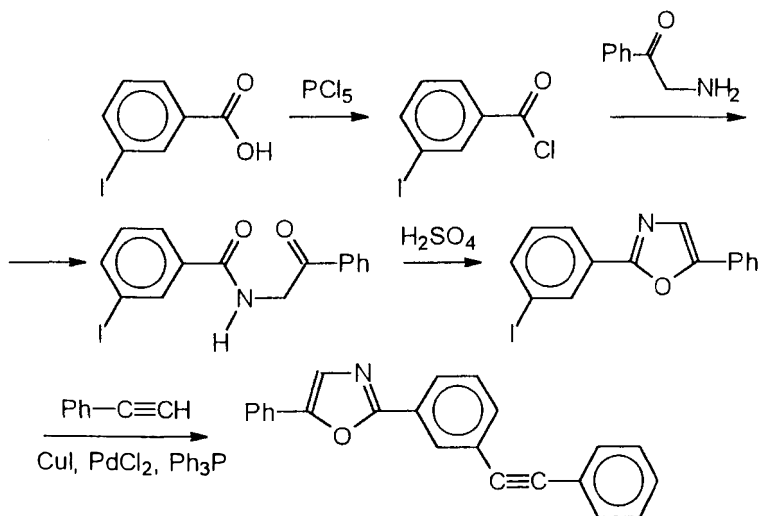
**Дихлорангидрид тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты [142].** К 15 г (0,1 М) адипиновой кислоты прибавляют 80 мл  $\text{SOCl}_2$  и 1,8 мл пиридина. Полученный раствор кипятят на водяной бане 24 ч. Отгоняют избыток тионилхлорида, медленно повышая температуру от  $130^\circ$  до  $155^\circ$ . Двукратной перегонкой остатка в вакууме при  $150\text{--}152^\circ/11$  мм рт.ст. получают 13,1 г (61%) дихлорангидрида тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты.  $T_{\text{пл}}$   $42\text{--}43^\circ\text{C}$ .

**2,5-Бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2) тиофен.** К суспензии 5,4 г (0,04 М) бензгидраза [143] в 50 мл безводного пиридина медленно прибавляют при интенсивном перемешивании и температуре  $18\text{--}22^\circ$  4,2 г (0,02 М) дихлорангидрида тиофен-2,3-дикарбоновой кислоты. Смесь перемешива-

ют 3 ч при 45–50° и выливают в 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Полученный дигидразид кипятят в 80 мл  $\text{POCl}_3$  4 ч. Охлажденную до комнатной температуры реакционную массу выливают в стакан со льдом небольшими порциями при энергичном перемешивании. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат. После перекристаллизации из диоксана и хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — трихлорэтилен) выход 5,2 г (70%).  $T_{\text{пл}}$  288–289 °C.

Максимум люминесценции 410 нм (толуол).

### 3-(5-Фенилоксазолил-2) толан [144]



**3-Иодбензойная кислота [145].** В энергично перемешиваемую смесь 12,2 г (0,1 М) бензойной кислоты и 15,6 г (0,05 М)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  в 240 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 30 мл воды при нагревании на кипящей водяной бане вносят порциями 27,9 г (0,11 М) тонко измельченного металлического иода. Массу нагревают и перемешивают 80 мин. Выпадает  $\text{AgI}$ . Смесь

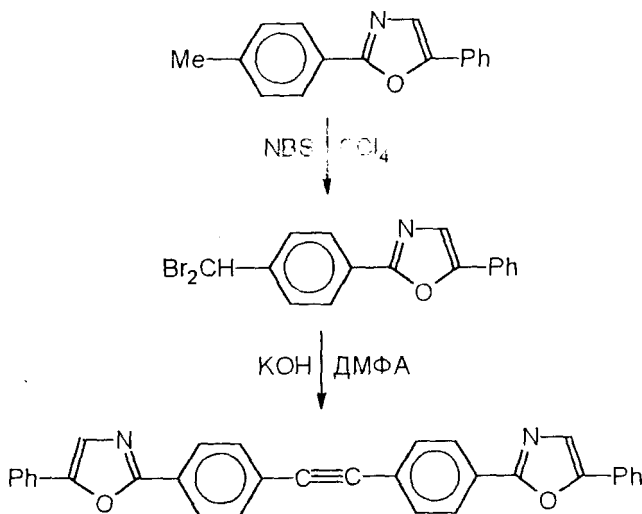
после охлаждения разбавляют 2 л воды и, прибавляя бисульфит натрия, удаляют избыточный иод. Из раствора и из выпавшего продукта экстрагируют эфиром 3-иодбензойную кислоту. Эфир отгоняют, кислоту перекристаллизовывают из водного ацетона (1:1). Выход 18,6 г (75%).  $T_{пл}$  185–186 °C.

*Хлорангидрид 3-иодбензойной кислоты.* 24,8 г (0,1 М) 3-иодбензойной кислоты и 20,8 г (0,1 М)  $PCl_5$  нагревают на масляной бане при 130–135° в течение 30 мин. По мере прохождения реакции отгоняют образующуюся  $POCl_3$ . Хлорангидрид 3-иодбензойной кислоты, представляющий собой бесцветную жидкость, перегоняют при 159–160°/23 мм рт.ст.

*2-(3-Иодфенил)-5-фенилоксазол.* 10,7 г (0,04 М) хлорангидрида 3-иодбензойной кислоты растворяют в 25 мл сухого бензола и прибавляют 6,9 г (0,04 М)  $\omega$ -аминоацетофенона в 10 мл воды, подкисленной 3 мл соляной кислоты. К энергично перемешиваемой реакционной, предварительно охлажденной смеси прибавляют по каплям насыщенный раствор  $Na_2CO_3$  до тех пор, пока реакция не станет щелочной. После 15-минутной выдержки (реакция должна быть все время щелочной) осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход 6 г (41%). Белый осадок растворяют при перемешивании в 50 мл  $H_2SO_4$ , дают выдержку в течение 2 ч и осторожно, по каплям выливают на лед. Выпавший в осадок 2-(3-иодфенил)-5-фенилоксазол отфильтровывают, промывают водой и сушат. Перекристаллизовывают из бензола. Выход 4,6 г (85%).

*3-(5-Фенилоксазолил-2) толан.* Смесь 3,5 г (0,1 М) 2-(3-иодфенил)-5-фенилоксазола, 2,2 мл (0,02 М) фенилацетилена, 0,02 г  $CuI$ , 0,01 г  $PdCl_2$  и 0,03 г трифенилфосфина в 90 мл диэтиламина перемешивают 1 час в атмосфере азота. Реакционную массу выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают и хроматографируют на  $Al_2O_3$  (элюент — хлороформ с гексаном 2:1). Выход 1,7 г (53%).  $T_{пл}$  118–120 °C.

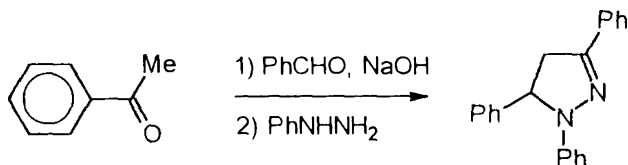
Максимум люминесценции 370 нм (толуол).

**4,4'-Ди(5-фенилоксазолил-2) толан [146]**

К суспензии 2,3 г (0,01 М) 2-(4-метилфенил)-5-фенилоксазола [95, 147] в 50 мл кипящего  $\text{CCl}_4$  прибавляют при перемешивании 3,9 г (0,022 М) N-бромсукцинимид и каталитическое количество азиоизобутиронитрила. Кипятят 3 ч, отгоняют  $\text{CCl}_4$ , остаток тщательно промывают кипящей водой, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 3,4 г (89%).  $T_{\text{пл}}$  204 °С.

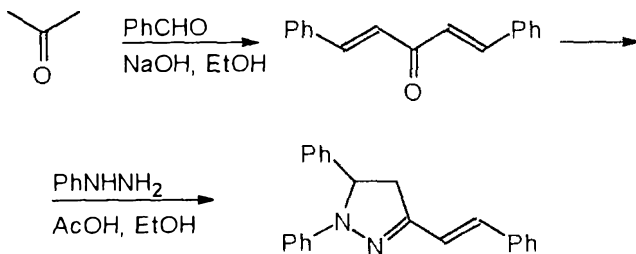
К раствору 3,9 г (0,01 М) (5-фенилоксазолил-2) бензальдигбромида в 100 мл ДМФА прибавляют при интенсивном перемешивании 4,5 г порошкообразного КОН. Смесь перемешивают 1 ч при 20°, подкисляют 10%  $\text{HCl}$  при охлаждении льдом. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — хлороформ) выход 2,1 г (46%).  $T_{\text{пл}}$  230 °С.

Максимум люминесценции 403 нм (хлороформ).

**1,3,5-Трифенил-2-пиразолин [148]**

К смеси 600 мл этанола и 25 мл 10% NaOH при 45–55° прибавляют 69 мл (0,58 М) свежеперегнанного ацетофенона, 60 мл (0,58 М) бензальдегида и 64 мл (0,65 М) фенилгидразина. Реакционную массу нагревают до кипения и кипятят при размешивании 30–60 мин, затем охлаждают, фильтруют и промывают небольшими порциями этанола до бесцветных капель фильтрата (80 мл). Сушат и получают белоснежный, не требующий очистки продукт с  $T_{пл}$  137,5 °С. Выход 134 г (78%).

Максимум люминесценции 440 нм (толуол).

**1,5-Дифенил-3-стирил-2-пиразолин [149]**

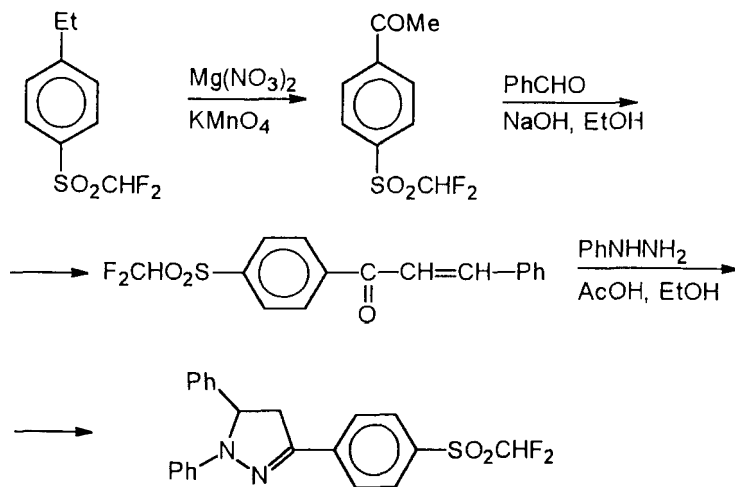
Смесь, состоящую из 60 мл ацетона, 170 мл (1,7 М) бензальдегида и 50 мл этанола, при энергичном перемешивании, поддерживая температуру в пределах 18–25°, прибавляют в три приема к водно-спиртовому раствору щелочи (70 мл 5% NaOH и 150 мл этанола). В первые 45 мин прибавляют 80 мл, в следующие 45 мин — 100 мл, а затем — остаток смеси. Перемешивание продолжают еще 1,5 ч, охлаждают

смесь до 8–10° и отфильтровывают выпавший осадок дибензилиденацетона, промывают его водой до нейтральной реакции промывных вод.

К сырому дибензилиденацетону прибавляют 1 л этанола и 500 мл уксусной кислоты. Смесь нагревают до 85–90°, приливают 105 мл (1 М) свежеперегнанного фенолгидразина. Реакционную массу перемешивают при этой температуре в течение 3 ч, после чего охлаждают ее до 40–45°. Желтый осадок отфильтровывают, перемешивают в течение 20 мин с 700 мл этанола и фильтруют. Промывают в два приема 400 мл этанола, сушат при температуре 100°. Выход 150 г (55%).  $T_{пл}$  152–153 °С.

Максимум люминесценции 470 нм (толуол).

**3-(*n*-Дифторметилсульфонилфенил)-1,5-дифенил-2-пиразолин [150]**



*n*-Дифторметилсульфонилацетофенон [151]. К нагретому до 60° раствору 22 г (0,1 М) *n*-дифторметилсульфонилэтилбензола [104], 50 г шестиводного  $\text{Mg(NO}_3)_2$  в 200 мл воды прибавляют небольшими порциями 25 г  $\text{KMnO}_4$ . Смесь выдерживают при этой температуре 2 ч, повышают до 90°, от-

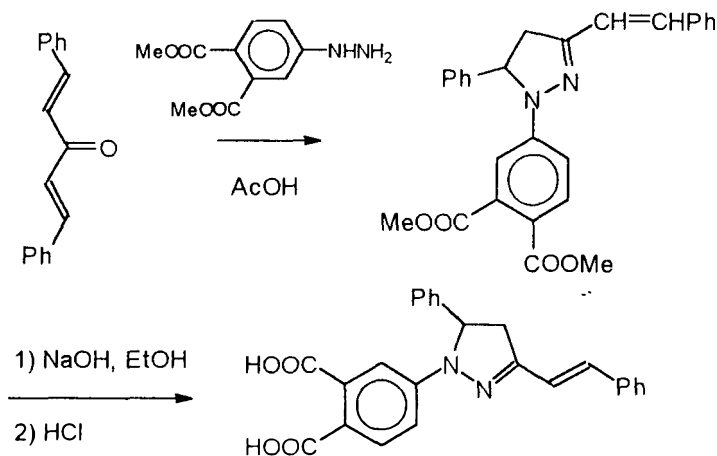
фильтровывают от  $\text{MnO}_2$ . Выпавший осадок перекристаллизуют из гептана. Белый кристаллический порошок. Выход 6,5 г (28%).  $T_{\text{пл}}$  89–90 °C.

**Бензаль-*n*-дифторметилсульфонилацетофенон.** К раствору 7 г (0,07 М) *n*-дифторметилсульфонилацетофенона и 5,2 г (0,05 М) бензальдегида в 30 мл метанола приливают при перемешивании 3 мл 10% раствора едкого натра. Смесь размешивают при комнатной температуре 3 ч и оставляют на 12 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизуют из метанола. Выход 4 г (42%).  $T_{\text{пл}}$  110–111 °C.

**3-(*n*-Дифторметилсульфонилфенил)-1,5-дифенил-2-пиразолин.** К раствору 3,2 г (0,01 М) бензаль-*n*-дифторметилсульфонилацетофенона в 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прибавляют 1,8 мл (0,015 М) фенилгидразина [152]. Смесь кипятят 10 ч и выливают в 200 мл воды. Выпавший продукт отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус. После перекристаллизации из этанола выход 1,9 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  146–147 °C.

Максимум люминесценции 495 нм (толуол).

#### 4[(3-Стирил)-5-фенил-2-пиразолил-1] фталевая кислота [153]





*Диметиловый эфир 4[(3-стирил)-5-фенил-2-пиразолинил-1)] фталевой кислоты.* В колбу емкостью 0,5 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, загружают 23,8 г (0,1 М) дибензальацетона, 26,9 г (0,12 М) 4-гидразинодиметилфталата и 300 мл уксусной кислоты. Смесь кипятят при перемешивании в течение 3 ч и охлаждают. Выпадает осадок диметилового эфира 4[(3-стирил-5-фенил-2-пиразолинил-1)] фталевой кислоты, который отфильтровывают, промывают водой и сушат. После хроматографирования на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (элюент — гептан) выход 24,7 г (62%).  $T_{\text{пл}}$  140–141 °С.

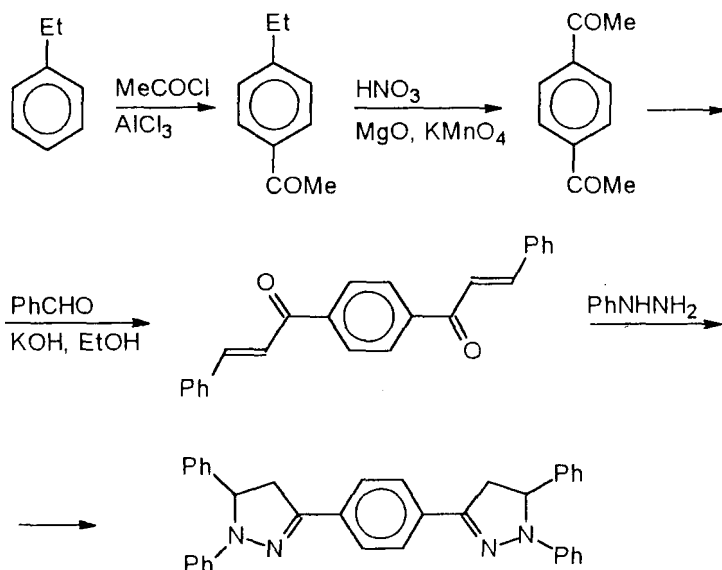
*Динариевая соль 4-(3-стирил-5-фенил-2-пиразолинил-1) фталевой кислоты.* В колбу емкостью 0,5 л, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 30,8 г (0,07 М) диметилового эфира 4-(3-стирил-5-фенил-2-пиразолинил-1) фталевой кислоты и 290 мл 10% спиртового раствора едкого натра. Смесь кипятят при перемешивании в течение 2 ч и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Выход 30 г (90%).

Максимум люминесценции 505 нм (вода).

*4[(3-стирил)-5-фенил-2-пиразолинил-1] фталевая кислота.* 9,1 г (0,02 М) динариевой соли 4-(3-стирил-5-фенил-2-пиразолинил-1) фталевой кислоты тщательно растирают с 10 мл 10% соляной кислоты, после чего добавляют еще 90 мл 10%  $\text{HCl}$  и выдерживают при перемешивании в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральных промывных вод и сушат. Очищают хроматографированием бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 4,5 г (54%).  $T_{\text{пл}}$  274–275 °С.

Максимум люминесценции 475 нм (толуол).

## 1,4-Ди(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3) бензол [40]



**4-Этилацетофенон.** В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, загружают 180 г (1,7 М) этилбензола, 225 г (3 М) ацетилхлорида и 750 мл петролейного эфира (или гексана). В течение одного часа небольшими порциями (по 5 г) при перемешивании вносят 225 г (1,7 М) безводного  $\text{AlCl}_3$ . Смесь реагирующих веществ нагревают на кипящей водяной бане 10–15 мин, а затем охлаждают до  $0^\circ$  и небольшими порциями прибавляют 3 кг колотого льда. Органический слой отделяют и сушат над  $\text{CaCl}_2$ . Остаток после отгонки растворителя фракционируют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при  $110^\circ\text{--}115^\circ/10$  мм рт.ст. (при обычном давлении  $T_{\text{кип}} 236^\circ\text{C}$ ). Выход 4-этилацетофенона 130 г (70%).

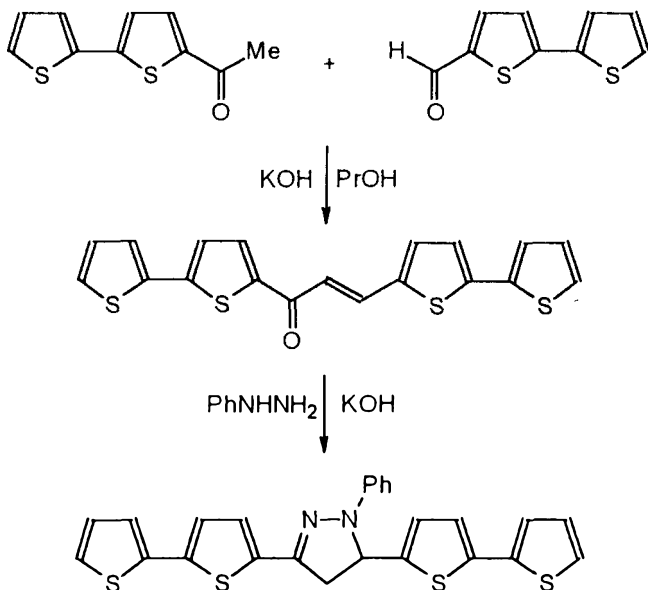
**1,4-Диацетилбензол.** В трехгорлую колбу вносят 120 г оксида магния, 3 л воды, 400 мл азотной кислоты ( $d = 1,40$ ) и при нагревании на водяной бане перемешивают до полного растворения оксида магния (среда должна быть нейтральной). Затем загружают 475 г перманганата калия и продолжают перемешивание 10–15 мин до его растворения. После этого по каплям прибавляют 225 г (1,5 М) 4-этил-ацетофенона и перемешивают в течение 4 ч. Продукты реакции, не охлаждая, отфильтровывают от образовавшейся  $MnO_2$ . Осадок на фильтре промывают горячим этанолом (дважды по 750 мл), а затем бензолом (дважды по 750 мл). Соединенные спиртовые и бензольные вытяжки очищают кипячением с 75 г активированного угля. Продукт, полученный после отгонки растворителей, перекристаллизовывают из 70% водного метанола. Выход 123 г (50%).  $T_{пл}$  113–114 °C.

**1,4-Дигиннамоилбензол.** 1,6 г (0,01 М) 1,4-диацетилбензола и 2,1 мл (0,02 М) бензальдегида растворяют в минимальном количестве метанола (50 мл) и по каплям прибавляют 1–3 мл 20–40% раствора едкого натра. Выпавший на следующий день осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодного этанола (15 мл) и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Светло-желтые игольчатые кристаллы. Выход 1,3 г (40%).  $T_{пл}$  200 °C.

**1,4-Ди(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3) бензол.** К раствору 3,4 г (0,01 М) 1,4-дигиннамоилбензола в 50 мл этанола прибавляют 3,3 мл (0,03 М) фенилгидразина и 0,2 г КОН. Смесь кипятят 6 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этанолом и водой. После хроматографирования бензольного раствора на  $Al_2O_3$  получают желтые кристаллы. Выход 4 г (77%).  $T_{пл}$  265 °C.

Максимум люминесценции 475, 495 нм (толуол).

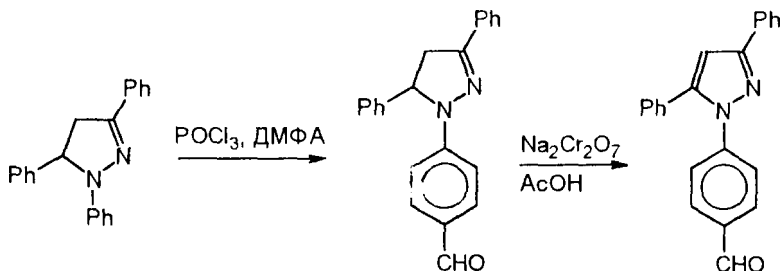
## 1-Фенил-3,5-ди(2,2'-бителил)-2-пиразолин [154]



2,1 г (0,01 М) 5-ацетил-2,2'-бителифена [155] растворяют при 70° в 80 мл изопропанола и охлаждают до 40°. Приливают раствор 1,9 г 5-формил-2,2'-бителифена [156, 157] в 25 мл изопропанола и по каплям придают 15 мл 10% КОН. Через 5 мин начинает выпадать оранжевый осадок, выдерживают 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают метанолом (15 мл), сушат. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход 3,2 г (83%).  $T_{пл}$  156 °С.

3,2 г (0,008 М) халкона растворяют в 150 мл изопропанола, прибавляют 2 г хлоргидрата фенилгидразина и 1,2 г КОН. Смесь кипятят 1 ч. Выпавший при охлаждении желтый осадок отфильтровывают, промывают метанолом, сушат. После перекристаллизации из бензола и хроматографирования на  $Al_2O_3$  (элюент — бензол) выход 2,6 г (65%).  $T_{пл}$  173 °С.

Максимум люминесценции 505 нм (толуол).

**1-(4-Формилфенил)-3,5-дифенилпиразол [158]**

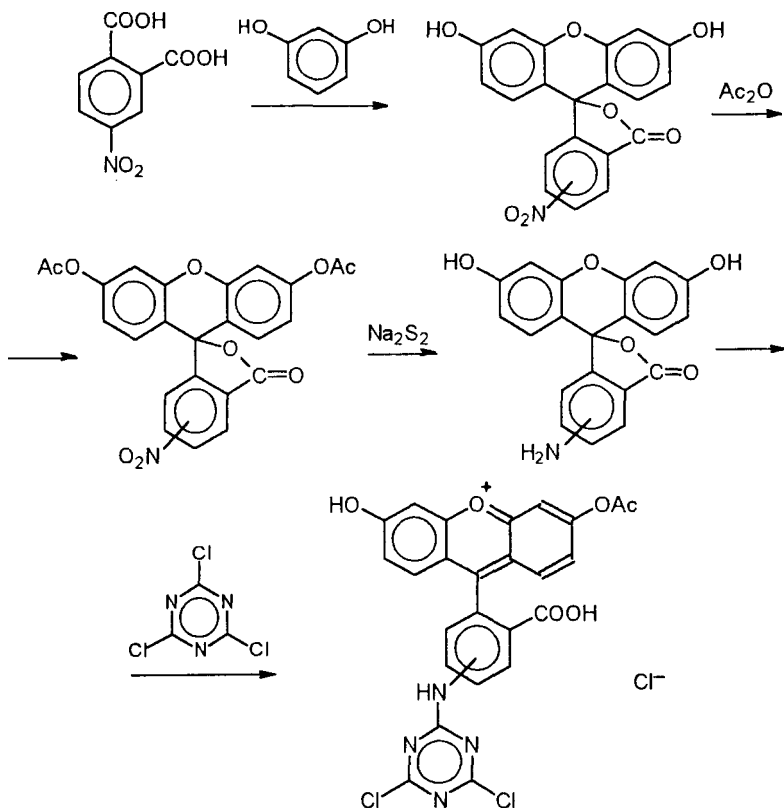
**1-(4-Формилфенил)-3,5-дифенил-2-пиразолин [159].** Комплекс, полученный из 58 мл ДМФА и 60 мл свежеперегнанной  $\text{POCl}_3$  при  $50^\circ$  и охлажденный затем до комнатной температуры, прибавляют по каплям, при энергичном перемешивании в течение 15 мин к суспензии 59,6 г (0,2 М) 1,3,5-трифенил-2-пиразолина в 100 мл ДМФА. Реакция экзотермична, поэтому скорость прибавления комплекса регулируют так, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше  $60^\circ$ . Перемешивание продолжают в течение 4 ч. Когда температура смеси понизится до комнатной, ее выливают небольшими порциями в 5 л воды и перемешивают до превращения смолообразной массы в мелкокристаллический осадок. Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, затем кипятят в течение 1 ч в 2 л воды, охлаждают и отделяют осадок. Сырой продукт для очистки кипятят с 450 мл этанола, охлаждают, отфильтровывают, промывают этанолом и сушат. Выход 55,4 г (85%). Светло-желтые иглы с  $T_{\text{пл}}$   $121-122^\circ\text{C}$  [160].

Максимум люминесценции 415 нм (толуол).

**1-(4-Формилфенил)-3,5-дифенилпиразол.** К кипящему раствору 3,2 г (0,01 М) 1-(4-формилфенил)-3,5-дифенил-2-пиразолина в 30 мл уксусной кислоты прибавляют 1,2 г (0,004 М) бихромата натрия. Смесь выдерживают при кипении в течение 30 мин и выливают в 100 мл холодной воды. Выделившийся смолообразный продукт слегка желтоватого цвета растворяют при кипении в 30 мл 40% раствора би-

сульфита натрия и охлаждают до комнатной температуры. Выпадает белый осадок бисульфитного соединения, который отфильтровывают, разлагают разбавленной (1:2) соляной кислотой. Полученный продукт фильтруют, промывают водой и сушат. После перекристаллизации из изопропанола выход 1,8 г (57%).  $T_{пл}$  126 °C.

**Дихлор-сим-триазиламинофлуоресцеин I [161]**



*Нитрофлуоресцеин* [162]. В фарфоровом стакане емкостью 0,5 л, снабженном механической мешалкой и помещенном в масляную баню, нагревают смесь 80 г (0,4 М) 4-нитрофталевой кислоты [163] и 80 г (0,7 М) резорцина до температуры в бане 205–210°. Когда смесь расплавится, массу начинают энергично размешивать. Как только масса загустеет, размешивание прекращают и продолжают нагревание без размешивания. К концу реакции в стакане образуется твердый пористый плав. Общая продолжительность нагревания 6 ч.

Плав (140–145 г) тщательно растирают в фарфоровой ступке, кипятят 1 ч в 1,3 л 2% HCl. Колбу с реакционной массой охлаждают до 20°, осадок отфильтровывают, промывают 300 мл горячей (70°) 2% HCl, водой. Полученную коричневую пасту сушат при 100–110°. Выход 130 г (35%).

*Нитрофлуоресцеиндиацетат I*. В круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают 125 г нитрофлуоресцеина и 500 мл уксусного ангидрида. Содержимое колбы кипятят 2 час при размешивании, прибавляют 5 г активированного угля, кипятят 5 мин. Горячий раствор фильтруют, оставляют на 10–12 час. Выпавшие желтовато-белые кристаллы отфильтровывают, промывают 25 мл уксусного ангидрида, этанолом, сушат при 100°. После перекристаллизации из уксусного ангидрида — бесцветные кристаллы. Выход 36 г (23%).  $T_{пл}$  222–224 °C.

*Аминофлуоресцеин I* [164]. В четырехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 34 г NaOH в 920 мл этанола и 92,3 г (0,2 М) нитрофлуоресцеиндиацетата I. Содержимое колбы при энергичном размешивании нагревают на водяной бане до кипения и прибавляют за 20 мин 330 мл 3 М раствора дисульфида натрия (240 г Na<sub>2</sub>S и 32 г серы).

Реакционную массу кипятят при размешивании 3 ч, охлаждают до 20° и выливают в 4-литровый стакан, содержа-

щий 2,5 л воды. Раствор подкисляют 250 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Выпадает темно-вишневый осадок, ему дают отстояться 10 час и отфильтровывают. Выход 200 г.

В двухгорлую колбу емкостью 5 л, снабженную холодильником и мешалкой, помещают 200 г сырого аминифлуоресцеина I и 2,8 л 6%  $\text{HCl}$ . Содержимое колбы кипятят при размешивании 10 мин, прибавляют 10 г активированного угля, кипятят 5 мин. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до 3–5°. Выпадает желтовато-оранжевый осадок, который отстаивается 5 ч, отфильтровывают его. Выход сырого продукта 160 г.

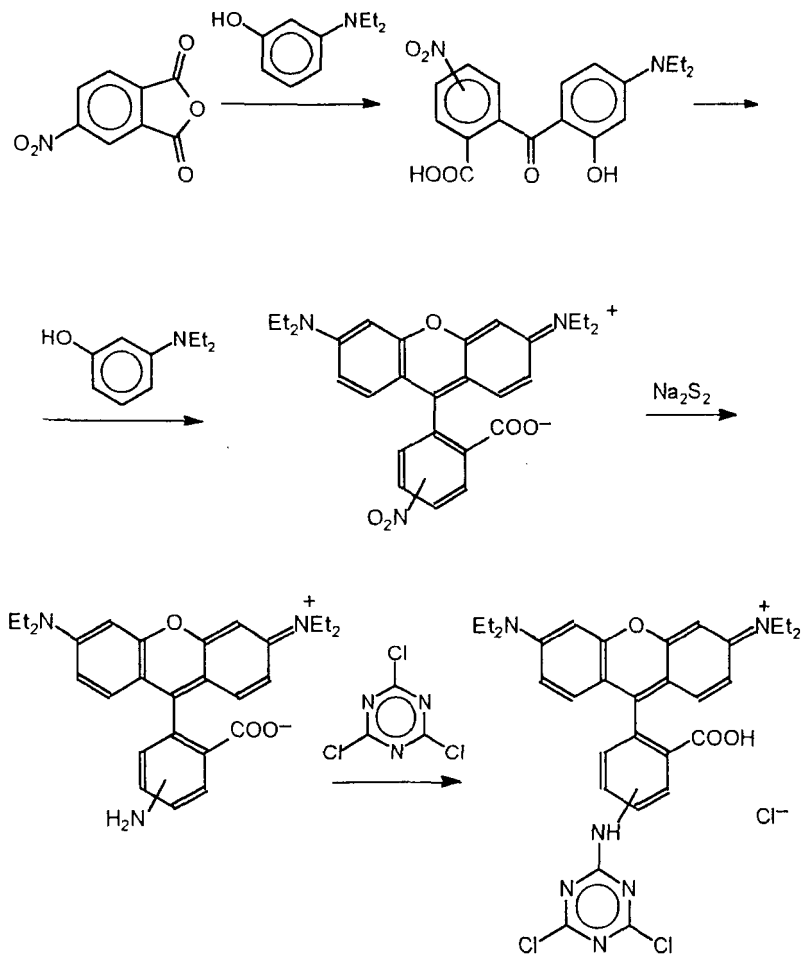
В круглодонную колбу емкостью 5 л с мешалкой загружают 160 г солянокислой соли аминифлуоресцеина I и 4,7 л 0,5%  $\text{NaOH}$ . При энергичном размешивании осадок полностью растворяется. Раствор фильтруют, подкисляют 50 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 5. Выпавшему темно-вишневому осадку дают отстояться 10 час и отфильтровывают. Промывают на фильтре 200 мл дистиллированной воды, сушат при 100–105°. Выход 41,3 г (60%).

*Дихлор-сим-м-триазиниламинифлуоресцеин I.* Растворяют 17,4 г аминифлуоресцеина I в 480 мл ацетона, фильтруют. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, загружают 10,1 г цианурхлорида и 85 мл ацетона. После растворения цианурхлорида реакционную смесь охлаждают до 2–4° и при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям охлажденный до 5° раствор аминифлуоресцеина I в течение 2,5 ч. Уже после прибавления первых порций раствора аминифлуоресцеина начинает выпадать светло-желтый осадок. Перемешивают еще 3,5 час при 2–4° и оставляют на 20 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном (2×25 мл) и петролейным эфиром (2×20 мл), сушат в вакууме (3–5 мм рт.ст.; 20°). Выход 25 г (93%).

При УФ облучении зеленая флуоресценция.



## 4(5)-(Дихлор-симм-триазилил) родамин В [165]



2-(2'-Окси-4'-диэтиламинобензоил)-4(5)-нитробензойная кислота [166]. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, холодильником и термометром,

загружают 33 г (0,2 М) свежеперегнанного *m*-диэтиламинофенола [167] 38,6 г (0,2 М) 4-нитрофталевого ангидрида и 200 мл бензола. Реакционную смесь нагревают при 80–85° на глицериновой бане 9 ч, после чего оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 30 мл хлороформа до тех пор, пока фильтрат не перестанет окрашиваться, сушат. После перекристаллизации из смеси ацетона с хлороформом выход 25 г (35%).  $T_{пл}$  207–208 °С.

**4(5)-Нитрородамин В.** В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, загружают 17,9 г (0,05 М) 2-(2'-окси-4'-диэтиламинобензоил)-4(5)-нитробензойной кислоты, 8,3 г (0,05 М) свежеперегнанного *m*-диэтиламинофенола и 50 мл  $H_2SO_4$ . Смесь нагревают при 140–145° в течение 3 ч, охлаждают до 5° и выливают в 100 г мелко измельченного льда. Полученный раствор нейтрализуют 30% NaOH до pH 6–7, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 15°.

Выпавший осадок отфильтровывают. Для отделения  $Na_2SO_4$  растворяют в 400 мл HCl и фильтруют. Фильтрат охлаждают до 5° и нейтрализуют 30% NaOH (~400 мл) до pH 6–7 при температуре не выше 15°. Образовавшийся осадок сразу же отфильтровывают, промывают водой (~400 мл), сушат. Мелкокристаллический порошок темно-фиолетового цвета. Выход 17 г (70%).

При облучении УФ-светом имеет оранжево-красную флуоресценцию.

**4(5)-Аминородамин В** [168]. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, холодильником и капельной воронкой, загружают 14,6 г (0,03 М) 4(5)-нитрородамина В и 100 мл этанола. К нагретому до 70° спиртовому раствору прибавляют по каплям за 15 мин раствор дисульфида натрия (36 г девятиводного  $Na_2S$  растворяют при нагревании в 50 мл воды; к раствору при-

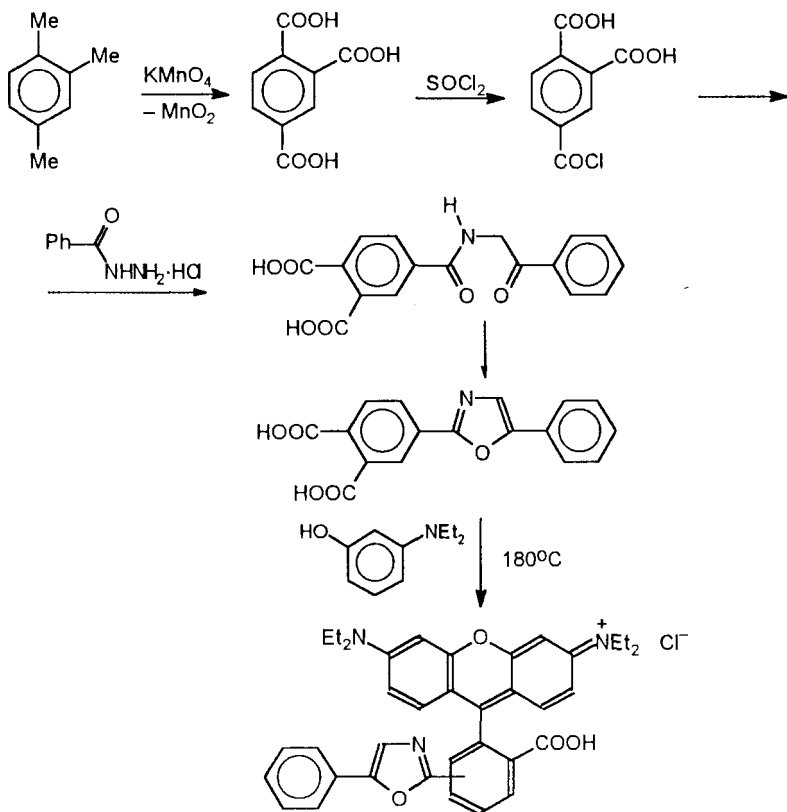
бавляют 4,8 г серы и нагревают до полного растворения), кипятят 1,5 ч, прибавляют 200 мл воды, охлаждают и оставляют на 12 ч при комнатной температуре. Раствор фильтруют, фильтрат подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до pH 6–7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 150 мл воды. Для отделения от серы осадок растворяют в разбавленной (1:1)  $\text{HCl}$  и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют 15%  $\text{NaOH}$  до pH 6–7. Выпадает осадок 4(5)-аминородамина В, его отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион, сушат. Выход 8 г (59%).

При облучении УФ-светом имеет оранжево-красную флуоресценцию.

Переосаждение 4(5)-аминородамина В. Растворяют при перемешивании 7 г 4(5)-аминородамина В в 30 мл 5%  $\text{NaOH}$ , фильтруют. Фильтр промывают дистиллированной водой (~50 мл) до исчезновения окраски промывных вод. Объединенный фильтрат нейтрализуют ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (~3 мл) до pH 6–7. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой 5 раз порциями по 10 мл, сушат. Выход 6,3 г (91%).

4(5)-(Дихлор-сим-триазиниламино) родамин В. В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, к предварительно отфильтрованному раствору 6 г (0,013 М) 4(5)-аминородамина В в 60 мл ацетона прибавляют по каплям 2,4 г (0,013 М) цианурхлорида в 20 мл ацетона в течение 10 мин при 0–2° и интенсивном перемешивании. Смесь перемешивают при этой температуре 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают ацетоном (дважды по 10 мл), петролевым эфиром (дважды по 10 мл), сушат в вакууме (2–3 мм рт.ст.) при 20°. Выход 4,7 г (56%).

**Люминор оранжево-красный 590РТ [169]**



*Тримеллитовая кислота* [170]. В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают смесь 30 г (0,025 М) псевдокумола, 200 мл пиридина и 1 л воды, нагревают до 80–90° и при интенсивном перемешивании за 8–9 ч добавляют 580 г  $\text{KMnO}_4$ . После прибавления половины взятого количества  $\text{KMnO}_4$  к реакционной смеси приливают 400 мл горячей

(80–90°) воды и продолжают окисление введением оставшегося количества перманганата калия при 95–98°.

К реакционной массе добавляют 10–15 мл этанола (для удаления избытка перманганата), отфильтровывают  $\text{MnO}_2$ , промывая ее трижды горячей водой порциями по 100 мл. Фильтрат и промывные воды упаривают на кипящей водяной бане до объема 700 мл. Остаток переливают в стакан, охлаждают до 10–12° ледяной водой, прибавляют порциями 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5 и оставляют на 12 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывают и растворяют при нагревании в 200–300 мл 10%  $\text{HCl}$ . Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают холодной водой (10°). Выход 21 г (40%).  $T_{\text{пл}}$  228 °C.

*Хлорангидрид 4-карбоксифталевого ангидрида* получен нагреванием тримеллитовой кислоты с  $\text{SOCl}_2$  по методике [171].  $T_{\text{пл}}$  80 °C.

*4-(5-Фенилоксазол-2) фталевый ангидрид*. К смеси растворов 2,1 г (0,01 М) хлорангидрида 4-карбоксифталевого ангидрида в 25 мл бензола и 1,7 г (0,01 М)  $\omega$ -аминоацетофенона в 40 мл воды прибавляют при интенсивном перемешивании и температуре 5–10° 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (pH 9). По окончании прибавления смесь перемешивают 30 мин, подкисляют  $\text{HCl}$  до слабокислой реакции на лакмус. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и обрабатывают 10-кратным количеством  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Образовавшийся темно-коричневый раствор выдерживают 2 ч при 40–45° и выливают на лед. Осадок отфильтровывают, промывают водой сушат. После перекристаллизации из ксилола и уксусного ангидрида выход 2,3 г (74%).  $T_{\text{пл}}$  203 °C.

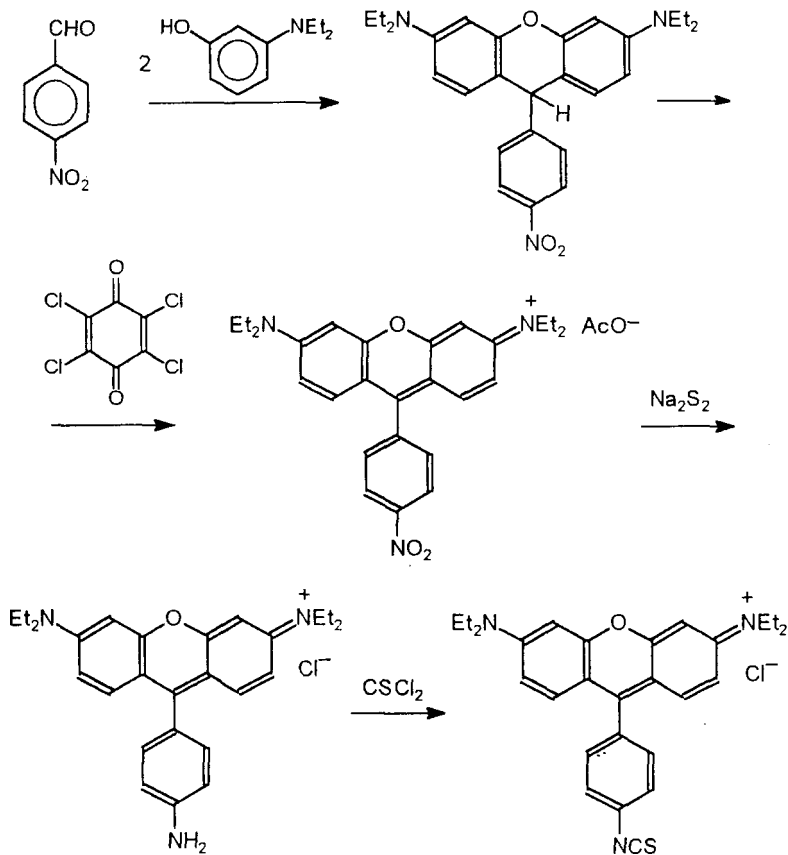
Максимум люминесценции 455 нм (толуол).

Тщательно растертую в фарфоровой ступке смесь 2,9 г (0,01 М) 4-(5-фенилоксазол-2) фталевого ангидрида и 0,8 г (0,005 М) *m*-диэтиламинофенола помещают в фарфоровый тигель и постепенно нагревают до 180° (сплав Вуда). Смесь выдерживают при этой температуре 45–60 мин и охлаждают. Полученный твердый плав растирают в ступке, растворяют в 2%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  (при 40–50°), подкисляют  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и хроматографируют его ацетоновый раствор на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После упаривания растворителя остаток обрабатывают 5%  $\text{HCl}$ , осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. Выход 2,9 г (47%).  $T_{\text{пл}}$  194 °C.

Максимум люминесценции 590 нм (этанол).

***N,N,N',N'*-Тетраэтилрозамин-4-изотиоцианат [52]**



*Лейкооснование N,N,N',N'-тетразтил-4-нитророзамин.*

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой и холодильником, загружают 22,7 г (0,15 М) *p*-нитробензальдегида, 50 г (0,3 М) *m*-диэтиламинофенола и 200 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1). Реакционную смесь нагревают 5 ч при 140–150°, охлаждают, выливают в 1 л ледяной воды и нейтрализуют при 10–15° раствором 101 г ацетата натрия в 200 мл воды и 133,2 г NaOH в 250 мл воды до pH 6. Выпавший желтовато-серый осадок отфильтровывают, промывают водой (3 раза по 100 мл), сушат. Выход 62 г (90%).

*N,N,N',N'-Тетразтил-4-нитророзамин.*

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и холодильником, наливают 500 мл этанола и нагревают до кипения. Прибавляют за 1 ч при перемешивании небольшими порциями смесь 22,3 г (0,05 М) лейкооснования *N,N,N',N'*-тетразтил-4-нитророзамина и 12,3 г (0,05 М) хлоранила. Кипятят 3 ч, отгоняют 300 мл этанола, охлаждают до 20° и прибавляют при перемешивании в течение 15–20 мин 250 мл HCl. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося остатка, осадок на фильтре промывают HCl (4 раза по 20 мл).

В фарфоровый стакан емкостью 5 л, снабженный мешалкой, загружают 171,5 г ацетата натрия в 2 л воды, охлаждают до 10° и прибавляют в течение 1 ч одновременно из двух капельных воронок хлорид нитророзамина и раствор 100,4 г NaOH в 250 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой (5 раз по 50 мл), сушат. Выход 19,5 г (77%).

*N,N,N',N'-Тетразтил-4-аминорозамин.* В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12,6 г (0,025 М) *N,N,N',N'*-тетразтил-4-нитророзамина в 150 мл этанола. К нагретой до кипения смеси прибавляют по каплям за 20 мин раствор дисульфида натрия (24 г  $Na_2S$  растворяют при нагревании в 50 мл

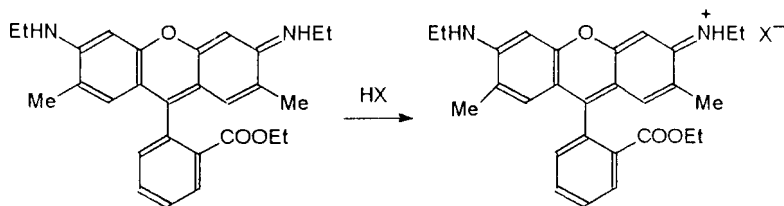
воды, прибавляют 3,2 г серы и кипятят до полного растворения). Реакционную массу кипятят 1,5 ч, добавляют 500 мл воды, перемешивают 1 час при 60–70°. Выпавший из охлажденной до 20° массы осадок отфильтровывают, промывают водой (4 раза по 25 мл) и переносят в колбу. Приливают при перемешивании 50 мл этанола, кипятят, добавляют из капельной воронки в течение 20 мин 200 мл разбавленной (1:1) HCl. Перемешивают 40 мин при 60–70°. Горячий раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают разбавленной HCl (1:1) (3 раза по 20 мл). Фильтрат охлаждают до 10°, нейтрализуют 30% NaOH до pH 6–7. Полученную суспензию перемешивают при 40–50° в течение 2 ч и оставляют на 12 час при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат. Крупные темно-фиолетовые с зеленым блеском кристаллы. Выход 6,1 г (54%).

*N,N,N',N'*-Тетраэтилрозамин-4-изотиоцианат. В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 5,4 г (0,012 М) *N,N,N',N'*-тетраэтил-4-аминорозамином в 350 мл ацетона. К нагретой до 40° смеси при энергичном перемешивании прибавляют в течение 20 мин по каплям 5 мл тиофосгена в 50 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивают 6 ч при 40°, растворитель отгоняют. К остатку прибавляют 50 мл хлороформа и полностью его отгоняют. Операцию повторяют трижды. Остаток растворяют в 70 мл хлороформа, раствор фильтруют, осадок на фильтре промывают хлороформом (4 раза по 5 мл). Фильтрат при непрерывном перемешивании прибавляют к 120 мл петролейного эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают петролевым эфиром и переосаждают из смеси хлороформа — петролейного эфира, сушат. Мелкокристаллический порошок темно-фиолетового цвета. Выход 5 г (83%).

При облучении УФ светом малиново-красная флуоресценция.



## Соли родамина 6Ж [174]



**Основание родамина 6Ж.** 0,5 г (1,1 М) родамина 6Ж хлорида растворяют в 50 мл 20% водного этанола при 40–50° в течение 10–15 мин, фильтруют. К охлажденному до комнатной температуры фильтрату прибавляют при перемешивании 15 мл 10% NaOH. Выпавший осадок основания отфильтровывают, растворяют при нагревании в 100 мл бензола для удаления неэтерифицированного родамина, и горячий раствор фильтруют. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают и сушат. Выход 3,9 г (80%).

**Родамин 6Ж бромид.** Растворяют 0,5 г (1,1 М) основания родамина 6Ж при нагревании (70°) в 30 мл бензола, добавляют 3 мл 48% HBr, перемешивают 20 мин и охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат при 100°. Выход 0,5 г (90%).

Аналогично обработкой концентрированной HCl (2 мл), 57% HI (3,5 мл), 57% HClO<sub>4</sub> (3 мл), HNO<sub>3</sub> (2 мл), HBF<sub>4</sub> (0,5 г) получают соответственно родамин 6Ж хлорид, иодид, перхлорат, нитрат, борфторид.

Обработкой ледяной AcOH (2 мл), (Me)<sub>3</sub>COOH (2 г), (Me)<sub>2</sub>CHCOOH (0,5 мл), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH (2 г), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>COOH (2 г), PhCOOH (0,7 г), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOOH (0,15 г), CF<sub>3</sub>COOH (0,7 г), CH<sub>2</sub>=C(Me)COOH (0,5 мл), Me(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH (1,2 г) кислотами получают соответственно родамин 6Ж ацетат, триметилацетат, изобутират, пеларгонат, бегенат, бензоат, изоникотинат, трифтороацетат, метакрилат, стеарат.

Все соединения имеют в этаноле  $\lambda_{\text{макс.погл.}} = 530$  нм. Выход соединений составляет 70–90% в зависимости от природы аниона.

### Литература

1. Шигорин А.Н. // Водородная связь. М. Наука, 1964. С.195–218.
2. Пат. 2851423, 1958 (США); Ryan R.J. Pigment & Resin Technol. 1972. V:1, No.9. P.21–23, 26; Подгорная Л.М., Переяслова Д.Г. // Ж. прикл. химии. 1969. Т.42, вып.12. С.2853–2854.
3. Пат. 1181537, 1965 (ФРГ).
4. А.с. 1308006, 1987 (СССР).
5. Переяслова Д.Г., Скрипкина В.Т., Ягупольский Л.М. // Ж. прикл. спектр. 1972. Т.17, вып.1. С.101–104.
6. Красовицкий Б.М., Левченко Н.Ф., Мальцева Н.Н. и др. // Азо-метины. Ростов-на-Дону, РГУ, 1967. С.21–42.
7. Шрам Э., Ломбер Р. Органические сцинтилляционные детекторы. Пер. с англ. / Под ред. С.А.Балдина и Ю.П.Сельдякова: М. Атомиздат, 1967. 183с.
8. Карнаухов В.Н. // Люминесцентный спектральный анализ клетки. М. Наука. 1978. 207 с.
9. Денисов Л.К., Козлов Н.А., Ужинов Б.Г. Органические соединения – активные среды лазеров. М. ЦНИИ “Электроника”, 1980. 142с.
10. Robinson R. J. // Chem. Soc. 1909. V.95. P.2167–2174.
11. Чехута В.Г., Кузьменков А.А. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М. ИРЕА, 1970. Вып.22. С.98–100.
12. Fridman B.S., Sparks M., Adams R. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V.59. No.11. P.2262–2264.
13. А.с. 248692, 1969 (СССР).
14. Пат. 42340, 1963 (Румыния).
15. Севастьянова Т.К., Володарский Л.Б. // Ж. орган. химии. 1972. Т.7, вып.9. С.1974–1979.
16. Паценкер Л.Д. Канд. дис. Харьков. ВНИИ монокристаллов, 1989.
17. Hayes F.N., Rogers B.S., Ott D.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V.77, No.7. P.1850–1852.
18. А.с. 973539, 1982 (СССР).
19. Hayes F.N., Ott D.G., Kerr V.N. et al. // Nucleonics. 1955. V.13. P.38.
20. Алексеева В.И., Афанасиади Л.Ш., Волков В.М. и др. // Ж. прикл. спектр. 1986. Т.44, вып.3. С.403–406.

21. Курек А.К., Лапшин Е.Н., Добрецов Г.Е. и др. // Биологические мембраны. 1989. Т.6, № 7. С.725-732.
22. Красовицкий Б.М., Федюняева И.А., Шахнович А.Л. // Ж. орган. химии. 1988. Т.24, вып.6. С.1302-1306.
23. Акимов А.Н., Резаев Н.Н. // Вестник МГУ. Физика, астрономия. 1984. Т.25, № 3. С.54-58.
24. Basting D., Schaper F.P., Steyer B. // Appl. Phys. 1974. V.3, No.1. P.81-88.
25. Snavely B.B. Proc.// IEEE. 1969. V.57, No.8. P.1374-1380.
26. Бойко И.И., Бойко Т.Н., Бонч-Бруевич А.М. и др. // Оптика и спектр. 1985. Т.58, вып.1. С.56-63.
27. А.с. 702011, 1977 (СССР).
28. Григорьева В.И., Мильнер Р.С., Красовицкий Б.М. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков. ВНИИ монокристаллов. 1968. Вып.4. С.98-104.
29. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М. // Химия гетероцикл. соедин., 1979. вып.1. С.35-37.
30. Пат. 22423, 1969 (Япония).
31. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting. Oxford etc.: Pergamon Press, 1967. 662 p.
32. Красовицкий Б.М., Григорьева В.И. // Химия гетероцикл. соедин. 1967. № 7. С.761-763.
33. Лысова И.В., Красовицкий Б.М. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков. ВНИИ монокристаллов. 1975. Вып.4. С.34-38.
34. Андреевцев Е.А., Барони Е.Е., Ковырзина К.А. и др. // Приб. и техн. экспер. 1956. Вып.1. С.32-34.
35. Слезко Г.Ф. Канд. дис. Харьков, Политехнический ин-т, 1971.
36. Пат. 29903, 1981 (Япония); Пат. 906960, 1963 (Англия); Пат. 587828, 1977 (Швейцария); Пат. 610946, 1962 (Бельгия); Пат. 1555651, 1979 (Англия).
37. Заявка 2352245, 1975 (ФРГ); Пат. 1445705, 1978 (ФРГ).
38. Wiley R.H., Jarboe C.H., Hayes F.H. // J. Org. Chem. 1958. V.23, No.5. P.732-738.
39. Szucs L. // Chem. Zvesti. 1969. V.23. P.677-686.
40. Тищенко В.Г. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1964. Вып.10. С.34-36.
41. А.с. 239344, 1969 (СССР).

42. Лантев Н.Г., Богословский Б.М. // Химия красителей: М., Химия, 1970. С.211.
43. Nairn R.C. Fluorescent Protein Tracing; London-N.Y., 1976. 468p.
44. Пат. 2851423, 1958 (США).
45. Ryan R.J. Pigment & Resin Technol. 1972. V.1, No.9. P.21-23, 26.
46. Подгорная Л.М., Переяслова Д.Г. // Ж. прикл. химии. 1969. Т.42, вып.12. С.2853-2854.
47. Пат. 2099823, 1972 и 2114612, 1972 (Франция).
48. Степанов Б.Н., Рубинов А.Н. // Усп. физ. наук. 1968. Т.95, вып.1. С.45-74.
49. Басс М., Дейч Т., Вебер М. Там же. 1971. Т.105. Вып.3. С.521-573.
50. Барский В.Е., Иванов В.Б., Скляр Ю.Е. и др. // Тез. докл. Всес. совещ. по орган. люминофорам. Харьков. 1967. С.8.
51. А.с. 194267, 1967 (СССР).
52. Скляр Ю.Е., Афанасьева А.В., Щербакова Н.Н. и др. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1970. Вып.22. С.186-188.
53. Ягупольский Л.М., Маренец М.С. // ЖОХ. 1954. Т.24, вып.5. С.887-894.
54. Ягупольский Л.М., Киприанов А.И. // ЖОХ. 1952. Т.22, вып.12. С.2216-2220.
55. Price Ch., Stacy G. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V.68. P.499-504.
56. Gattermann L. // Ann. 1912. Bd.393. S.231-238.
57. Чернова Н.И., Болотин Б.М., Рябокобылко Ю.С. и др. // Химические реактивы и препараты // Труды ИРЕА, М. 1973. Вып.35. С.57-67.
58. Barlin G.B. // J. Appl. Chem. 1962. V.12, Pt.3. P.148-150.
59. Киссин Б.И., Куракин Е.Н., Тимохин Г.А. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА. 1967. Вып.27. С.143-148.
60. Болотин Б.М. Канд. дис. Москва. ВНИИ хим. реактивов, 1965.
61. Левченко Н.Ф., Афанасиади Л.Ш. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков. ХГУ, 1967. Вып.1. С.85-89.
62. Clarke L., Esselen G. // J. Am. Chem. Soc. 1911. V.33. P.1138-1142.

63. Гельштейн Р.М., Задорожная И.Е. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1967. Вып.27. С.71–72.
64. Препаративная органическая химия. М.: Госхимиздат, 1959. С.326–327.
65. Афанасиади Л.Ш., Левченко Н.Ф., Красовицкий Б.М. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1974. Вып.3. С.1–7.
66. Сафина Р.У., Болотин Б.М. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА. 1973. Вып.25. С.221–223.
67. Демченко Н.П. Канд. дис. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1968. 162с.
68. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1969. С.240.
69. Мальцева Н.М. Канд. дис. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1968. 165 с.
70. Докунихин Н.С., Красовицкий Б.М., Мацкевич Р.М. и др. // Ж. прикл. химии. 1959. Т.32, № 3. С.664–667.
71. Stolle R., Bombach A. // J. Pract. Chem.[2]. 1906. Bd.74. S.22-28.
72. Назаренко А.И. Канд. дис. Харьков. 1967. 144с.
73. Красовицкий Б.М., Переяслова Д.Г. Учен. зап. Харьк. ун-та, т.50. Труды хим. ф-та и ин-та химии. 1954. Т.11. С.280.
74. Переяслова Д.Г. Канд. дис. Харьков. 1954. 138с.
75. Morgan G.T., Thomson R.W. // J.Chem.Soc. 1926. P.1693-1698.
76. Смелякова В.Б. Канд. дис. Харьков. 1967. 125с.
77. Органические реакции. М.: ИЛ. 1951. Т.5. С.164.
78. Красовицкий Б.М., Переяслова Д.Г. // Укр. хим. ж. 1954. Т.20, вып.5. С.646–660.
79. Красовицкий Б.М., Смелякова В.Б., Винецкая Ю.М. // Укр. хим. ж. 1967. Т.33, вып.3. С.295–299.
80. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов. Л.: Госхимиздат. 1947. С.130–131.
81. Красовицкий Б.М., Смелякова В.Б. // Укр. хим. ж. 1967. Т.33, вып.1. С.79–87.
82. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов. Л.: Госхимиздат. 1947. С.120.

83. Красовицкий Б.М., Переяслова Л.Г. // Ж. Всес. хим. общества им. Д.И.Менделеева. 1961. Т.6, № 4. С.466.
84. Schwood D.W., Colvin M. // J. Am. Chem. Soc. 1924. V.64. P.1350.
85. Jacobson P. // Ber. 1895. Bd.28. S.2541.
86. Buchka K., Schachtebeck F. // Ber. 1889. Bd.22. S.834-838.
87. Демченко Н.П., Климиша Г.П. // Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. Харьков, ХГУ им. А.М.Горького, 1962. Вып.3. С.3-4.
88. Fischer E. // Ber. 1896. Bd.29, No.1. S.213.
89. Ясницкий Б.Г., Коган Б.И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА. 1970. Вып.22. С.47.
90. Ott D.G., Hayes F.N., Kerr V.N. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V.78, No.9. P.1941-1944.
91. А.с. 293792, 1971 (СССР).
92. Byron D.J., Gray G.W., Wilson R.C. // J. Chem. Soc. (C). 1966. P.840-845.
93. Словарь органических соединений. М.: ИЛ. 1949. С.1022.
94. Чехута В.Г., Кучерова Л.А. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА. 1970. Вып.22. С.40-41.
95. Снагощенко Л.П., Богданова Л.И., Григорьева В.И. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1973. Вып.2. С.9-15.
96. Баумгертен Г.Э., Петерсен Д.М. // Синтезы органических препаратов. М.: ИЛ. 1964. Вып.12. С.171-173.
97. Красовицкий Б.М., Тысова Н.В., Афанасиади Л.Ш. // Ж. Всес. хим. общества им. Д.И.Менделеева. 1983. Т.28, вып.6. С.106-107.
98. А.с. 1051083, 1981 (СССР).
99. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Волков В.Л. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 9. С.1261-1264.
100. Словарь органических соединений. М.: ИЛ. 1949. С.664.
101. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Волков В.Л. // Физика и химия монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1981. Вып.7. С.184-192.
102. А.с. 606859, 1976 (СССР).
103. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соед. 1982. № 8. С.1042-1046.
104. Cat A.D., Poycke R.V., Pollet R. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1965, V.74. P.270-286.

105. Красовицкий Б.М., Шаниро С.Г., Юшко Э.Г. // Химия гетероцикл. соед. 1985. № 2. С.184–188.
106. Roberts R., Jonson T. // J. Am. Chem. Soc. 1925. V.47. P.1396.
107. Graebe C., Aubin Ch. Ann. 1888. Bd.247. S.257–261.
108. Шкумат А.П., Паценкер Л.Д., Адопина Н.В. и др. // Укр. хим. ж. 1987. Т.53, № 5. С.529–533.
109. Назарова З.В., Новиков В.Н. // Методы получения химических реактивов и препараты М., ИРЕА. 1967. Вып.17. С.160–161.
110. Попомарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ, Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1960. С.165.
111. Бельский Л.И., Ческис М.А., Зволинский В.П. и др. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 6. С.826–836.
112. Бельский Л.И., Ческис М.А., Ряшенцева М.А. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 6. С.822–825.
113. Nakagawa K., Konaka R., Nakata T. // J. Org. Chem. 1962. V.27. P.15971599.
114. Залукаев Л.П. Синтез и реакции альфа-нитрокетонов. Рига: Изд-во АН Латв.ССР. 1958. С.72.
115. А.с. 1747437, 1992 (СССР).
116. А.с. 1078859, 1983 (СССР).
117. Пат. 31356, 1964 (ГДР).
118. А.с. 1082787, 1983 (СССР).
119. Чумаков Ю.Н., Чвырева Е.Г., Гангровский П.А. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1963. Вып.11. С.82.
120. Ott D.G., Hayes F.N., Kerr V.N. // J. Am. Chem. Soc. 1956. V.78. P.1941–1944.
121. Афанасиади Л.Ш., Тур Н.Н., Курапов П.Б. // Химия гетероцикл. соед. 1985. № 4. С.479–482.
122. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Федюняева И.А. // Ж. орган. химии. 1988. Т.24, вып.6. С.1298–1302.
123. Словарь органических соединений. М.: ИЛ. 1949. С.651.
124. А.с. 1109402, 1984 (СССР); Красовицкий Б.М., Дюмас К.М., Афанасиади Л.Ш. и др. // Химия гетероцикл. соед. 1986. № 2. С.279–280.
125. Дорофеев Г.Н., Кривун С.В. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1967. Вып.17. С.152–154.

126. *Поташникова С.Г., Шейнман А.К., Баранов С.Н.* // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1971. Вып.23. С.49–51.
127. *Греков А.П., Швайка О.П.* // Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. М., ИРЕА, 1960. С.105–114.
128. *Pan Jiaxing, Liu Xuebao, Cao Zhenheng, Gaodeng Xuexiao* // *Hoaxue Xuebao*. 1985. V.6, No.1. P.54–58.
129. *Sanford R.A.* // *Industrial and Engineering Chem.* 1960. V.52, No.8. С.679–690.
130. Пат. 800566, 1959 (Англия).
131. *Красовицкий Б.М., Куцына Л.М., Корниловская Л.Д. и др.* // *Ж. прикл. спектр.* 1968. Т.9, вып.3. С.485–488.
132. А.с. 681792, 1977 (СССР).
133. Синтезы органических препаратов. М.: ИЛ. 1949. сб.4. С.32.
134. *Schroeter G., Eisleb O.* // *Ann.* 1909. Bd.367. S.129.
135. *Tchevu R. J.* // *Chin. Chem. Soc.* 1950. V.17. P.150–155.
136. *Подгорная Л.М., Снагощенко Л.П., Щербак Л.Д. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* 1975. Т.39, № 11. С.2359–2362.
137. *Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Волков В.Т.* // *Физика и химия оптических монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков, ВНИИ монокристаллов.* 1985. Вып.14. С.131–137.
138. А.с. 597680, 1977 (СССР).
139. *Красовицкий Б.М., Кутуля Л.А., Шевченко А.Е. и др.* // *Ж. гетероцикл. соед.* 1977. № 5. С.656–661.
140. *Паценкер Л.Д., Афанасиади Л.Ш., Шершуков В.М.* // *Ж. гетероцикл. соед.* 1991. № 6. С.817–821.
141. *Юрьев Ю.К.* Практические работы по органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. С.210.
142. *Беленький Л.П., Ческис М.А., Зволинский В.П.* // *Химия гетероцикл. соед.* 1986. № 6. С.826–836.
143. *Curtius Th., Struve G.* // *J. Prakt. Chem.*[2]. 1894. Bd.50. S.296–299.
144. А.с. 1137729, 1983 (СССР).
145. *Вейганд-Хильгстаг.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1969. С.173.
146. *Вернигор Е.М., Шалаев В.К., Лукьянец Е.А.* // *Химия гетероцикл. соед.* 1981. № 4. С.463–467.
147. *Siegrist A.E.* *Helv.* // *Chim. Acta.* 1967. V.50. P.906–917.



148. Слезко Г.Ф., Красовицкий Б.М. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1969. С.115–116.
149. Цукерман С.В., Данильченко Э.В., Лаврушин В.Ф. // Укр. хим. ж. 1967. Т.42. № 4. С.383–387.
150. Переяслова Д.Г., Скрипкина В.Т., Винецкая Ю.М. // Ж. прикл. спектр. 1976. Т.25, вып.2. С.364–365.
151. Скрипкина В.Т. Канд. дис. ВНИИ монокристаллов, 1981.
152. Препаративная органическая химия. Пер. с польск. под ред. Н.С.Вульфсона. М.: Госхимиздат, 1959. С.483–484.
153. А.с. 1173705, 1984 (СССР).
154. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.Ш., Юдашкин А.В. и др.  
// Физика и химия монокристаллов и сцинтилляторов. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1981. Вып.7. С.193–199.
155. Steinkopf W., Pebersdorff H. // Ann. 1940. Bd.543. No.2. S.119–129.
156. Lescot E., Buu-Hoi N., Xuong N. // J. Chem. Soc. 1959. P.3234–3236.
157. Curtis R.F., Phillips G.T. Tetrahedron, // 1967. V.23. P.4419–4423.
158. А.с. 1187430, 1983 (СССР).
159. А.с. 717046, 1980 (СССР).
160. Кутуля Л.А., Шевченко А.Е., Суров Ю.Н. // Химия гетероцикл. соед. 1975. № 2. С.250–253.
161. Скляр Ю.Е., Бубнова А.Г., Михайлов Г.И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1969. Вып.20. С.101–104.
162. Рыбкина Н.М., Положенцева А.А., Тихомирова М.Е. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1973. Вып.25. С.140–142.
163. Синтезы органических препаратов. М.: И.Л., 1949. Сб.2. С.387.
164. Михайлов Г.И., Рыбкина Н.М., Положенцева А.Д. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1973. Вып.25. С.15–17.
165. Скляр Ю.Е., Афанасьева А.В., Михайлов Г.И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1970. Вып.22. С.105–107.
166. Скляр Ю.Е., Афанасьева А.В., Михайлов Г.И. Там же. С.138–141.

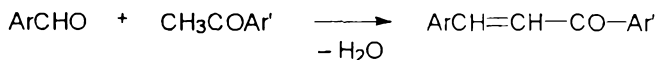
167. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов Л.: Госхимиздат, 1947. С.113-114.
168. Скляр Ю.Е. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1970. Вып.22. С.23-25.
169. А.с. 1181282, 1984 (СССР).
170. Морлян Н.М., Багратуни Ж.Л., Гегамян А.К. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1971. С.133-134.
171. Пат. 31356, 1964 (ГДР).
172. Скляр Ю.Е., Афанасьева А.В., Щербакова Н.Н. // Методы получения химических реактивов и препаратов. М., ИРЕА, 1970. Вып.22. С.182-185.
173. Скляр Ю.Е., Афанасьева А.В., Щербакова Н.Н. Там же. С.179-181.
174. Алексеева В.И., Грецов Ю.В., Лебедев С.А. и др. // Ж. прикл. спектр. Ред. Минск, 1984. 11с. Деп. в ВИНТИ 28.06.1984, № 4427-84 Деп.

## ГЛАВА 3

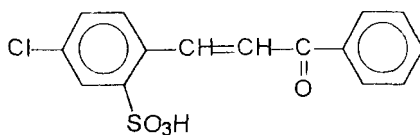
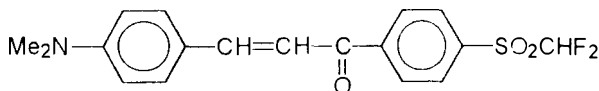
### ЛЮМИНОФОРЫ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Карбонилсодержащие люминофоры представляют собой большую группу светящихся веществ, отличающихся разнообразием строения, свойств и применений.

Экзоциклическую СО-группу содержат ароматические ненасыщенные кетоны, образующиеся из ароматических альдегидов и метиларилкетонов.

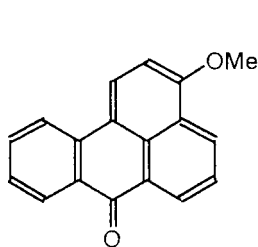


Среди них как люминофоры интересны 4-диметиламино-4'-дифторметилсульфонилбензальацетофенон (I) и 4-хлор-2-сульфобензальацетофенон (II).

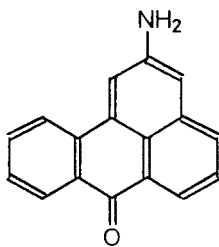


Соединение I — биологический флуоресцентный зонд, позволяющий количественно определять содержание холестерина и триглицеридов в плазме крови [1]. Второе из этих соединений, имеющее в твердом виде яркую желто-зеленую окраску и интенсивную люминесценцию, в присутствии воды становится бесцветным, несветящимся веществом, используется для определения следов воды в углеводородных средах [2].

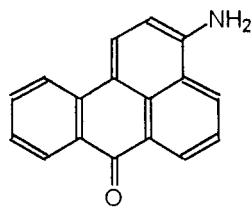
Важное значение как люминесцентные составляющие дневных флуоресцентных пигментов и красок имеют производные антрацена. Наиболее простое строение у замещенных бензантрона, таких как 3-метокси (III)-, 2- и 3-аминобензантроны (IV, V). 3-Метоксибензантрон — люминофор с желто-зеленым, 3-аминобензантрон — с оранжевым свечением. 2-Аминобензантрон флуоресцирует в более коротковолновой области, чем его 3-изомер.



III

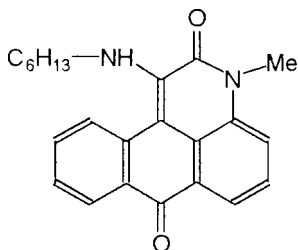


IV



V

Более эффективны как люминофоры, применяемые в дневных флуоресцентных красках, аминозамещенные антрапиридоны, такие как 1-гексиламино-N-метилантрапиридон (VI), близкий по цвету люминесценции, но имеющий более высокий квантовый выход, чем 3-метоксибензантрон [3].

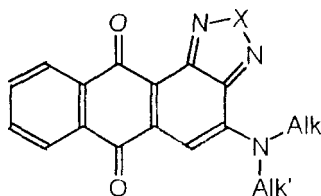


VI

1-Алкиламиноантрапиридоны могут быть получены прямым введением алкиламиногруппы в антрапиридоны или действием аминов на 1-нитро- или 1-хлораминоантрапиридоны [4].

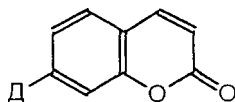
Производные антрахинона с конденсированными азольными циклами (антрахинондиазолы) имеют красную и фиолетовую

окраски и длинноволновую люминесценцию. Люминофоры этого ряда (VII,  $X = O, S, Se$ ) в положении 3 антрахинонового фрагмента содержат диалкиламиногруппу.



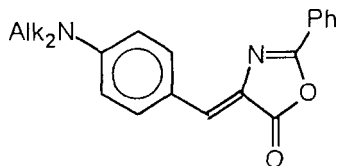
VII

Большое научное и практическое значение имеют производные кумарина и оксазол-5-она. Молекулы этих соединений включают гетероциклические фрагменты лактонного строения. Производные кумарина флуоресцируют преимущественно в фиолетовой и синей областях и применяются в качестве оптических отбеливателей [5], как активные среды жидкостных лазеров [6–12]. У всех у них в ароматическом ядре электронодонорный заместитель (Д) связан цепью сопряжения с карбоксильной группой (VIII).



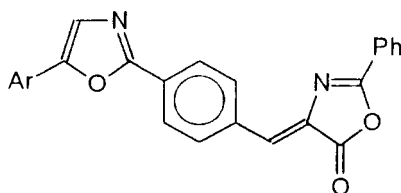
VIII

Простейшие люминесцентные производные оксазол-5-она-4-(4-диалкиламинобензилиден)-2-арилоксазол-5-оны (IX) — соединения с желто-оранжевым свечением, легко образуются при нагревании эквимолекулярных количеств гиппуровой кислоты и диалкиламинобензальдегида в уксусном ангидриде.

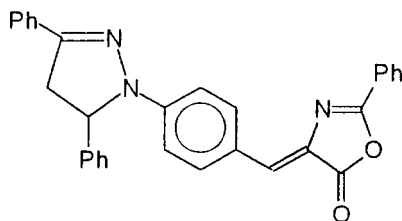


IX

В отличие от производных кумарина эти соединения светятся только в твердом состоянии. Применение в синтезе вместо диалкиламинобензальдегидов формилзамещенных 2,5-диариллоксазолов или 1,3,5-триарил-2-пиразолинов приводит к получению бифлуорофоров X и XI [13, 14].



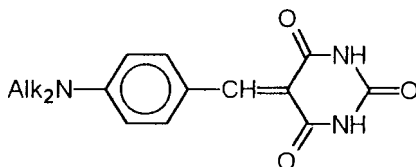
X



XI

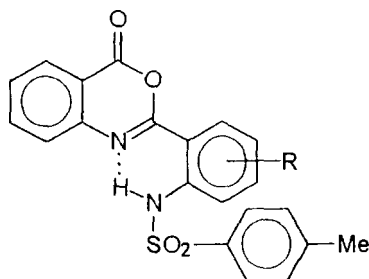
Особенностью этих соединений является изменение цвета люминесценции в точке плавления. Это свойство использовано для применения их в качестве термоиндикаторов [15].

Интенсивная красная люминесценция обнаружена у *n*-диалкиламинобензалидензамещенных барбитуровой кислоты (XII), которые, как и производные оксазол-5-она, светятся только в твердом состоянии [16].



XII

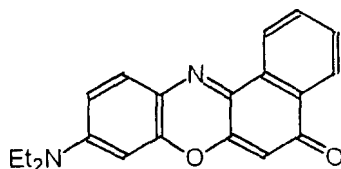
Люминесценция в твердом состоянии характерна и для производных бензоксазин-5-она, таких как соединения XIII (R — разные заместители).



XIII

Особенностью этих соединений, содержащих внутримолекулярную водородную связь, является аномально большой Stokes сдвиг, обусловленный энергетическими потерями на перенос протона при переходе в возбужденное состояние [17].

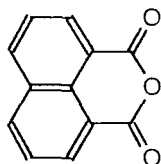
Люминофор XIV, в основе молекул которого лежит группировка феноксазин-5-она, имеющий плоскую и жесткую хиноидную структуру, флуоресцирует в разных агрегатных состояниях, ярко светится в красной области спектра.



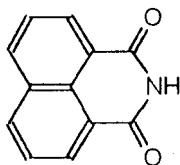
XIV

Нафталевая (1,8-нафталиндикарбоновая) кислота и легко образующийся из нее ангидрид — продукты окисления аце-нафтена — одного из наиболее доступных компонентов высококипящих фракций каменноугольной смолы. Люминесцентные производные нафталевой кислоты отличаются многообразием свойств и применений. Среди соединений этого ряда много моно- и бифлуорофосфоров различного

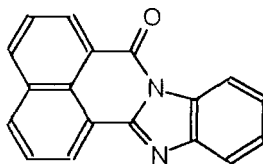
строения, в основе молекул которых лежат структуры нафта-  
левого ангидрида (XV), нафталимида (XVI) и 1,8-нафтоилен-  
1',2'-бензимидазола (XVII).



XV



XVI

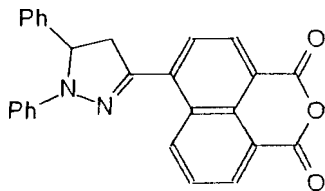


XVII

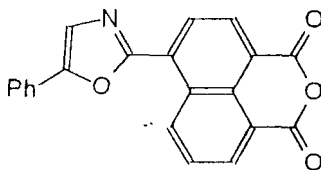
Первые два из этих соединений становятся люминофорами, если в пара-положение к карбонильным группам вводятся электронодонорные заместители. Третье — люминофор желто-зеленого свечения. Модификация его структуры позволяет изменять спектрально-люминесцентные и другие, важные для практики, свойства в широких пределах. Нафтоиленбензимидазол применяют для окрашивания полистирола [18], полиамидов в массе [19], в капиллярной и магнитно-порошковой люминесцентной дефектоскопии [20].

Из люминофоров, содержащих группировку нафталевого ангидрида, интересны гетерилнафталевые ангидриды, промежуточными продуктами синтеза которых служат 4-ацетилнафталевая и 1,4,8-нафталинтрикарбоновая кислоты.

Из первой можно получить различные пиразолинил-, из второй — арилазолил- и бензазолилнафталевые кислоты и ангидриды, например XVIII–XX.

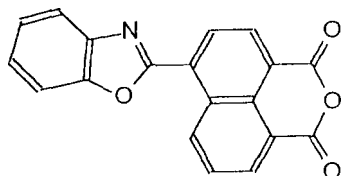


XVIII



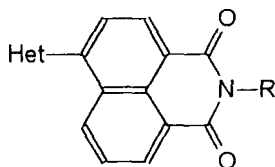
XIX





XX

Эти люминофоры сами по себе большого практического значения не имеют из-за неустойчивости в щелочных средах, но из них можно синтезировать гетерилнафталимиды и их N-замещенные (XXI), которые, однако, чаще получают из имидов 4-ацетил- и 4-карбоксихнафталевых кислот.

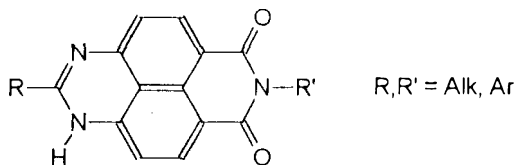


R = H, Alk и др.

XXI

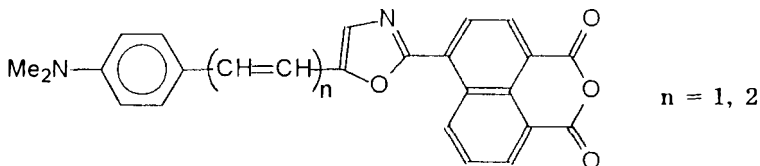
В качестве промежуточных продуктов в синтезе других 4-замещенных нафталевых кислот и их производных используются также 4-нитронафталевый и 4-хлорнафталевый ангидриды. Нитрогруппа в процессе синтеза может быть восстановлена в аминогруппу, а хлор легко замещается алкилами- и диалкиламиногруппами, другими структурными группировками, среди которых важное значение имеют алкоксигруппы, содержащиеся в молекулах многих оптически отбеливающих веществ.

Конденсацией N-замещенных имидов 4,5-диаминонафталевой кислоты, полученных из соответствующих динитросоединений, с хлорангидридами алифатических или ароматических кислот синтезированы желтые и желто-зеленые люминесцирующие производные нафталимида (XXII) [21].



XXII

4-(5-Метилноксазолил)нафталеновый ангидрид, полученный из 4-хлорформилнафталевого ангидрида и  $\phi$ -аминоацетона с последующим замыканием оксазольного цинка [22], при взаимодействии с бромсукцинимидом превращается в бромметильное производное [23], из которого по реакции РО-олефинирования, с применением *n*-диметиламинобензальдегида или *n*-диметиламинокоричного альдегида, получают соединения (XXIII) с длинноволновым свечением и большим стоксовым сдвигом [24].



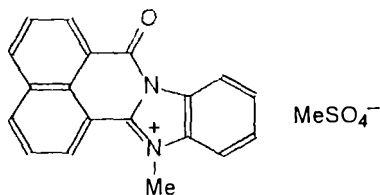
XXIII

Синтез нафтоиленбензимидазола и его замещенных из ангидридов перидикарбоновых кислот и ароматических *o*-диаминов обычно проводят в органических растворителях. Иногда вместо *o*-диаминов используют *o*-нитроамины [25] и ведут реакцию в присутствии восстановителей — сульфида натрия в щелочной, тиосульфата натрия в щелочной или спиртово-водной, железа — в кислой средах. Образующиеся диамины реагируют с перидикарбоновыми кислотами.

При конденсации нафталевого ангидрида с замещенными *o*-фенилендиаминами или замещенных нафталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином образуются смеси изомеров с разным расположением заместителей в ароматических ядрах, часто существенно различающиеся по цвету свечения. Их разделя-

ют различными методами, в большинстве случаев кристаллизацией из органических растворителей [26].

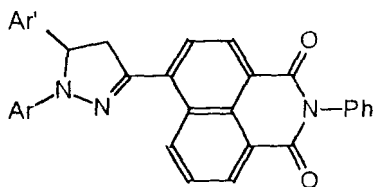
Обработкой 1,8-нафтоилена-1',2'-бензимидазола алкилирующими агентами, например диметилсульфатом, можно получить продукт его кватернизации (XXIV), обладающий интенсивной сине-зеленой флуоресценцией, применяемый для крашения акрилонитрильных волокон [27].



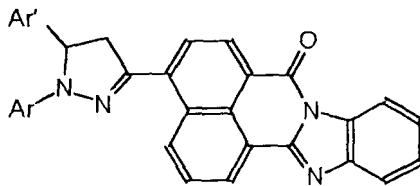
XXIV

Образование молекулярных комплексов нафтоиленабензимидазола с хлоридом цинка повышает интенсивность свечения и фотоустойчивость люминофоров.

Практическое применение для окрашивания полистирола нашли люминофоры оранжевого (XXV) и оранжево-красного (XXVI) свечения [28, 29].



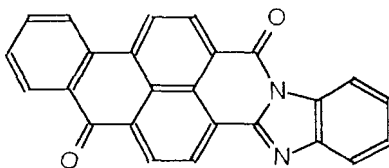
XXV



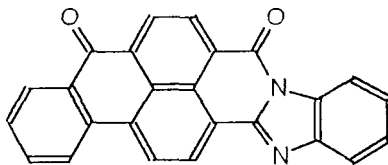
XXVI

Синтез этих соединений может быть проведен конденсацией ангидридов пиразолинилнафталевых кислот с анилином или *о*-фенилендиамином, но чаще их получают из 4-ацетилзамещенных *N*-фенилнафталимида и нафтоленбензимидазола, которые вводят в реакции с ароматическими альдегидами. Образующиеся ненасыщенные кетоны нагреванием с фенилгидразином превращают в соединения XXV и XXVI [30, 31].

4- и 5-Бензоил-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазолы при нагревании с безводным хлористым алюминием превращаются в многоядерные красители (XXVII) и (XXVIII). При циклизации 5-изомера получают люминофор с оранжевым свечением (XXVII), а из 4-изомера — соединение (XXVIII) с желто-оранжевой люминесценцией.



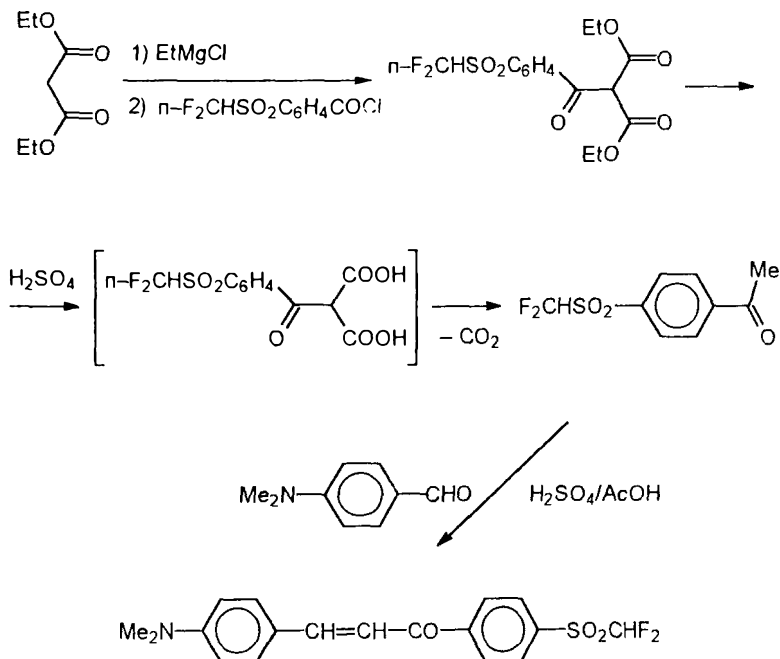
XXVII



XXVIII

Смесь изомеров можно синтезировать из бензантрондикарбоновой кислоты и *о*-фенилендиаминa. Эта смесь, также как отдельные изомеры, применяется для окрашивания пластмасс.

**4-Диметиламино-4'-дифторметилсульфонил-  
бензилиденацетофенон [1]**



**4-Дифторметилсульфонилацетофенон.** В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещают 5,4 г (0,2 г-атом) Mg стружек, 5 мл абсолютного этанола и 0,5 мл  $\text{CCl}_4$ . Если реакция не начинается сразу же, содержимое колбы нагревают 5–7 мин. на горячей водяной бане. Затем в течение нескольких минут к смеси при перемешивании осторожно прибавляют 150 мл абсолютного эфира, 35,2 г (0,22 М) свежеперегнанного малонового эфира в 20 мл абсолютного этанола и 25 мл абсо-

лютного эфира. Прибавление ведут со скоростью, при которой поддерживается энергичное кипение смеси. В случае необходимости применяют нагревание извне.

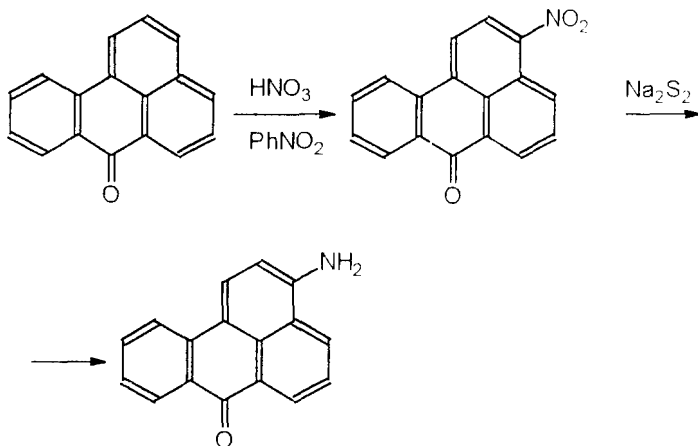
Смесь кипятят на водяной бане 3 часа. Большая часть  $Mg$  за это время растворяется. В реакционную массу добавляют в течение 15 мин 51 г (0,2 М) хлорангидрида *п*-дифторметилсульфонилбензойной кислоты [32] в 50 мл эфира. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор окрашенный в зеленый цвет, не станет слишком вязким для перемешивания.

Реакционную смесь охлаждают, взбалтывают с 25 г  $H_2SO_4$  в 200 мл воды до полного растворения осадка. Эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (75 мл). Эфирные вытяжки соединяют вместе, промывают водой, сушат, отгоняют эфир. К остатку приливают 60 мл ледяной  $CH_3COOH$ , 7,6 мл  $H_2SO_4$  в 40 мл воды. Смесь кипятят 4 часа до тех пор, пока не прекратится выделение  $CO_2$ . Колбу охлаждают в бане со льдом. Смесь подщелачивают 20%  $NaOH$ , экстрагируют несколько раз эфиром.

Соединенные эфирные экстракты промывают водой, сушат над безводным  $Na_2SO_4$ . Растворитель отгоняют. После перекристаллизации из гексана выход 18,6 г (40%).  $T_{пл}$  88–90 °C.

*4-Диметиламино-4'-дифторметилсульфонилбензилден-ацетофенон*. В колбу емкостью 0,1 л, снабженную механической мешалкой, помещают 25 мл  $CH_3COOH$ , 3 г (0,02 М) 4-диметиламинобензальдегида, 4,7 г (0,02 М) 4-дифторметилсульфонилацетофенона и 2 мл  $H_2SO_4$ . Смесь перемешивают 1 ч и выдерживают при комнатной температуре 48 ч. Затем разбавляют 60 мл холодной воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат. Выход 5 г (68%).  $T_{пл}$  149 °C.

Максимум люминесценции 545 нм (толуол).

**3-Аминобензантрон [33]**

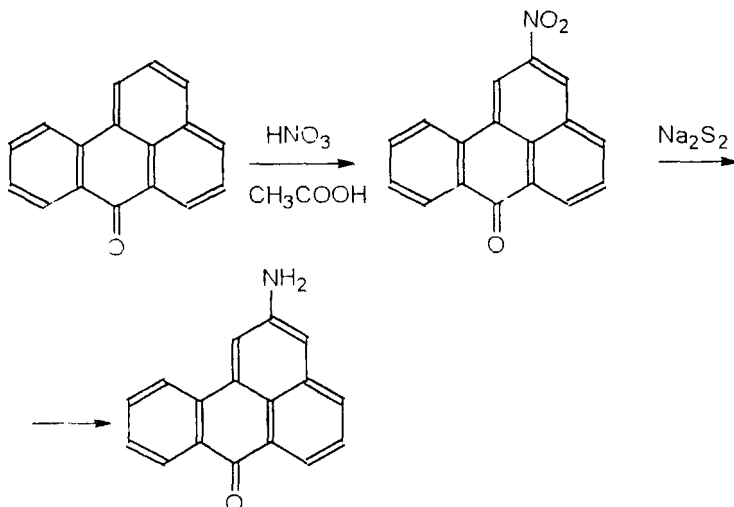
**3-Нитробензантрон.** В трехгорлой колбе, снабженной холодильником, механической мешалкой и термометром, взмучивают 50,5 г (0,22 М) бензантрона в 350 мл нитробензола. К суспензии при комнатной температуре и перемешивании прибавляют по каплям в течение 1 ч 22 мл 87%  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,47$ ). Бензантрон переходит в раствор красного цвета. Реакционную массу нагревают 2,5 ч при  $45^\circ$  и охлаждают до  $0^\circ$ , после чего разбавляют 400 мл метанола, размешивают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают на фильтре метанолом до исчезновения запаха нитробензола и сушат. После перекристаллизации из ксилола и хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $T_{\text{пл}}$   $243^\circ\text{C}$ . Выход 40 г (80%).

**3-Аминобензантрон.** К 20 г (0,07 М) 3-нитробензантрона медленно, при перемешивании, прибавляют 55 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ). Массу размешивают при комнатной температуре до полного растворения 3-нитробензантрона. Затем, охлаждая колбу на водяной бане, приливают медленно, при хорошем перемешивании 700 мл воды. Выпавший тонкий осадок отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус. Пасту переносят в колбу емкостью 0,5 л,

размешивают 30 мин при комнатной температуре с 200 мл 15% раствора дисульфида натрия. Затем в течение 30 мин доводят массу до кипения и кипятят 1 ч. Горячий раствор фильтруют. Выпавший при охлаждении темно-красный осадок тщательно промывают водой. После перекристаллизации из ксилола и хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 13,2 г (66%).  $T_{\text{пл}}$  233 °C.

Максимум люминесценции 565 нм (толуол).

### 2-Аминобензантрон [34]



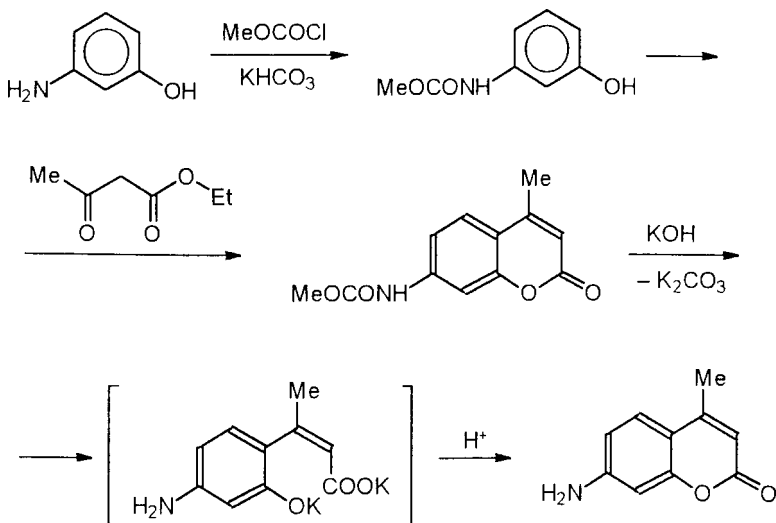
**2-Нитробензантрон [34].** 10 г (0,04 М) бензантрона растворяют в 150 мл ледяной уксусной кислоты. К кипящему раствору прибавляют при перемешивании 6 мл дымящей  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ) в 20 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Реакционную смесь кипятят 15 мин и сразу же отфильтровывают выпавший осадок, промывают его на фильтре горячей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (50 мл) и сушат. Сухой продукт кипятят со 150 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , фильтруют. Нерастворившийся желтый осадок перекристаллизовывают из бензола. Выход 30 г (60%).  $T_{\text{пл}}$  306–307 °C.



2-Аминобензантрон получают восстановлением 2-нитробензантрона дисульфидом натрия по методике, аналогичной описанной для 3-аминобензантрона. Кристаллический продукт темно-красного цвета. Выход 55–65%.  $T_{пл}$  240 °С.

Максимум люминесценции 510 нм (толуол).

### 7-Амино-4-метилкумарин [35]



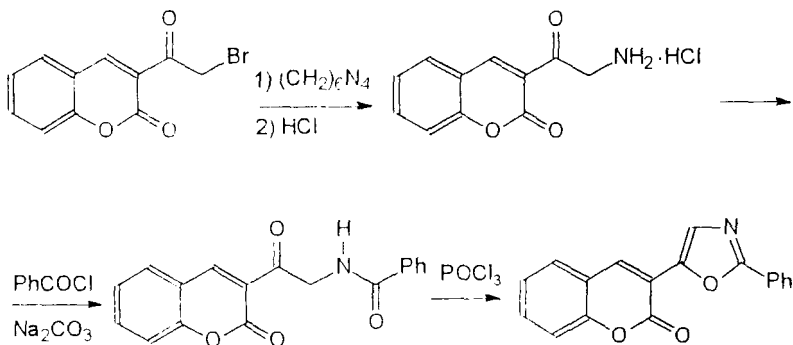
*m*-N-Метилоксикарбониламинофенол. К суспензии 22 г (0,2 М) *m*-аминофенола и 25 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 150 мл этилацетата и 10 мл воды при перемешивании и охлаждении (10–15°) в течение 30 мин добавляют по каплям 18 мл (0,23 М) метилоксикарбонилхлорида. Смесь перемешивают 1 ч, добавляют 50 мл воды и выдерживают при перемешивании еще 3 ч. Водный слой отделяют, остаток промывают водой, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , водой, насыщенным раствором  $\text{NaCl}$ . Сушат над  $\text{MgSO}_4$  и упаривают. Остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 31,5 г (94%).  $T_{пл}$  97–98 °С.

7-Метилоксикарбониламино-4-метилкумарин. К 60 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при перемешивании добавляют порциями смесь 23 г

(0,14 М) и 4-метилоксикарбониламинофенола и 25 мл ацетоуксусного эфира. Смесь перемешивают 24 ч, разбавляют 250 мл воды со льдом, снова перемешивают до завершения кристаллизации. Осадок отфильтровывают, промывают водой, метанолом, эфиром, сушат. Выход 23 г (87%).  $T_{пл}$  253–254 °С.

**7-Амино-4-метилкумарин.** Суспензию 28 г (0,12 М) 7-метилоксикарбониламино-4-метилкумарина в 60 мл 45% раствора КОН перемешивают при 80–90° до образования раствора (15–20 мин). Реакционную массу охлаждают, разбавляют водой до 200 мл. Раствор при необходимости фильтруют и при перемешивании и охлаждении осторожно подкисляют HCl до pH 5–6. К образовавшейся суспензии добавляют 10% NaOH до pH 8, перемешивают до завершения кристаллизации. Осадок отфильтровывают, промывают водой и метанолом, сушат. Выход 17,4 г (83%).  $T_{пл}$  219–220 °С. По данным [36],  $T_{пл}$  222–223 °С.

### 2-Фенил-5-(кумаринил-3)оксазол [37]

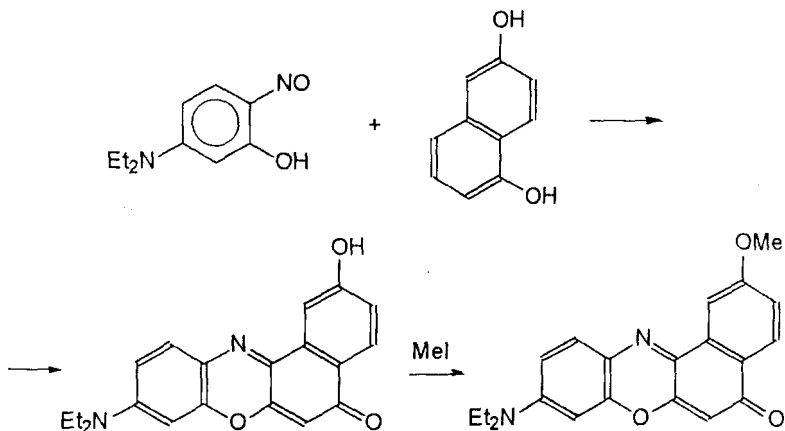


Смесь 9,4 г (0,035 М) 3-( $\alpha$ -бромацетил)кумарина [38], 7,5 г (0,05 М) уротропина в 125 мл хлороформа кипятят в течение 7 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. К 11,7 г его суспензии в 90 мл этанола прибавляют 12 г HCl, перемешивают 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, растирают с 10 мл воды, отжимают и сушат. Выход количественный.  $T_{пл}$  170–173 °С.

К суспензии 7,2 г (0,03 М) хлоргидрата 3- $\phi$ -аминоацетилкумарина, 35 мл бензоилхлорида в 50 мл ацетона прибавляют 50 мл 3% раствора соды до слабощелочной реакции. Смесь нагревают до 30–40° и выдерживают 2 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Растворяют в 30 мл бензола, приливают 10 мл  $\text{POCl}_3$ , кипятят 5 ч. Охлажденную до 20° реакционную массу выливают в лед. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Очищают последовательными перекристаллизациями из бензола и толуола и хроматографированием толуольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 1,8 г (20%).  $T_{\text{пл}}$  206–207 °С.

Максимум люминесценции 435 нм (толуол).

### 2-Метокси-9-диэтиламинобензо-[a]феноксазинон-5 [39]



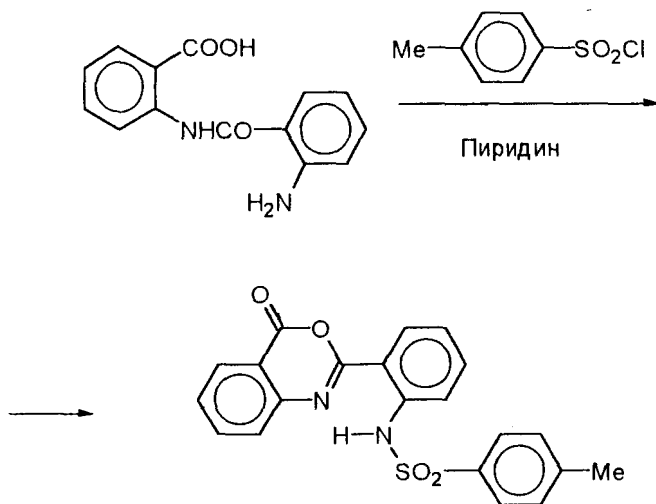
2-Гидрокси-9-диэтиламинобензо-[a]феноксазинон-5. К раствору 1,2 г (0,007 М) 1,6-дигидрокси-нафталина в 10 мл ДМФА прибавляют 2,2 г 6-нитрозо-3-диэтиламинофенола гидрохлорида. Смесь кипятят 15 мин, охлаждают, выливают в 25 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 1,6 г (64%).  $T_{\text{пл}}$  277 °С.

Максимум люминесценции 570 нм (толуол).

**2-Метокси-9-диэтиламинобензо-[a]феноксазинон-5.** В автоклаве при температуре 100° нагревают смесь 0,3 г 2-гидрокси-9-диэтиламинобензо[а]феноксазинона-5, 5 мл метилиодида и 0,3 г  $K_2CO_3$  в 40 мл ацетона в течение 8 час. После охлаждения ацетон отгоняют, осадок растворяют в хлороформе и хроматографируют на силикагеле. Выход 0,2 г (69%).  $T_{пл}$  168 °С.

Максимум люминесценции 635 нм (этанол).

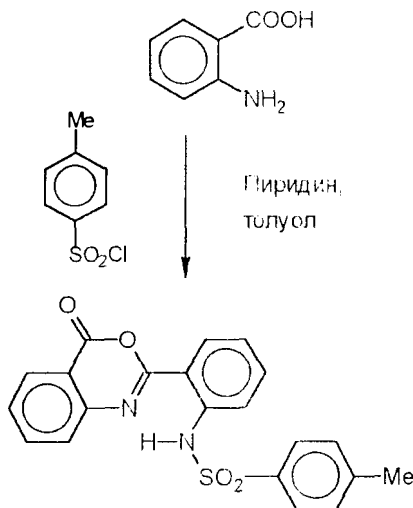
**2-(2'-Тозиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он [40]**



Растворяют 5,1 г (0,02 М) антраноилантраниловой кислоты [41, 42] в 20 мл пиридина и к полученному раствору прибавляют 3,8 г (0,02 М) *p*-толуолсульфохлорида. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Выпавший по охлаждению продукт отфильтровывают, тщательно промывают 10–15 мл ацетона и водой, перекристаллизовывают из дихлорэтана. Выход количественный.  $T_{пл}$  220–221 °С.

Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

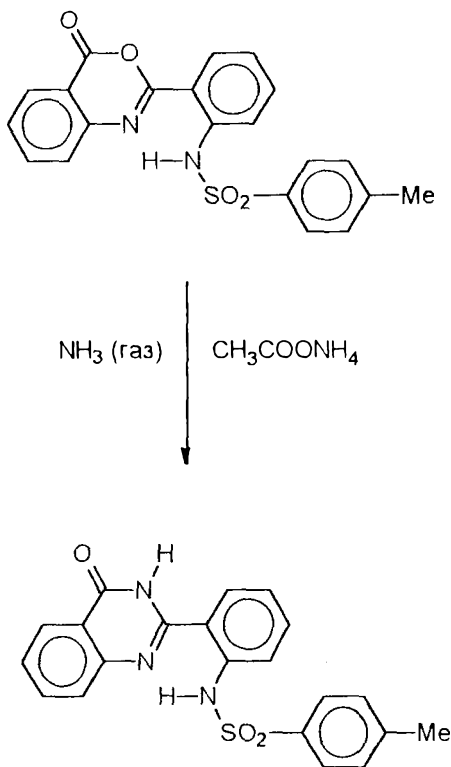
## 2-(2'-Тозиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он [43]



В трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой загружают 70 г (0,5 М) антрациловой кислоты в 220 мл пиридина. Смесь нагревают до кипения и прибавляют в течение 2 ч 190 г (1 М) *p*-толуолсульфохлорида в смеси 100 мл толуола и 250 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не падала ниже 110°. Смесь охлаждают до 80–90°, добавляют активированный уголь и кипятят 15 мин. Фильтрат охлаждают (самоохлаждение) до 50°, затем помещают в охлаждающую смесь и понижают температуру до 7–8°. Охлаждение и выдержку проводят в течение 2 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, осадок промывают водой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты выход количественный. Светло-желтый с зеленоватым оттенком порошок с  $T_{пл}$  220–221 °С.

Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

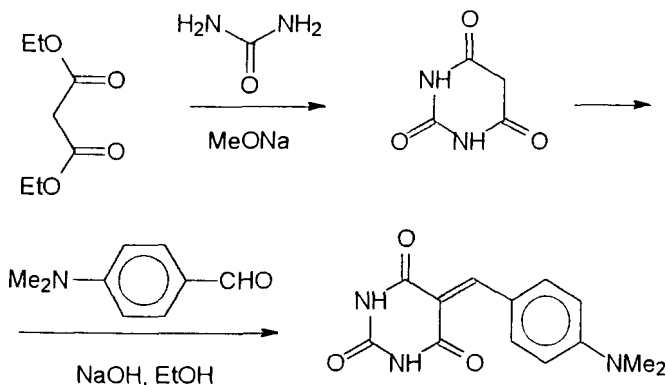
## 2-(2'-Тозиламинофенил)-хиназolon-4 [44]



В смесь, состоящую из 3,9 г (0,01 М) 2-(2'-тозилфенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и 100 мл ацетата аммония, при 140–150° в течение 1 ч пропускают газообразный аммиак. При охлаждении реакционную массу выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат. После перекристаллизации из хлорбензола выход 2,8 г (73%).  $T_{\text{пл}}$  296 °С.

Максимум люминесценции 557 нм (дихлорэтан).

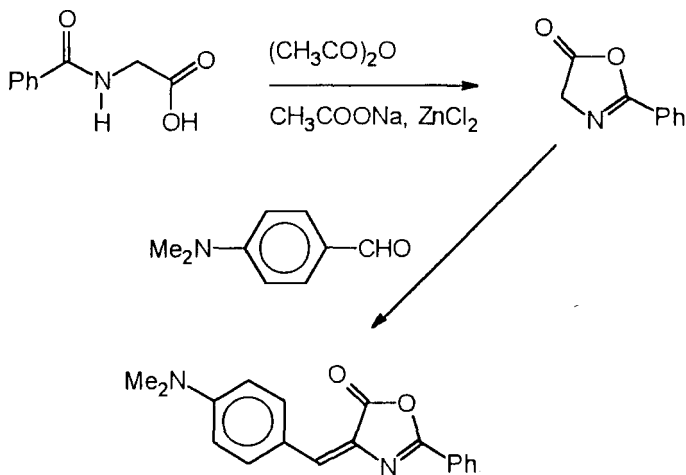
## 5-(4'-Диметиламинобензилиден)-барбитуровая кислота [16]



*Барбитуровая кислота* [45]. К раствору метилата натрия, полученного из 48 г натрия в 400 мл метанола, прибавляют при перемешивании 320 г малонового эфира и кипятят 10 мин. При добавлении горячего раствора 120 г мочевины в 300 мл метанола реакционная масса превращается в густую кашку, которую кипятят 5 ч. Выливают в 3 л воды, подкисляют 200 мл  $\text{HCl}$ . Сначала реакционная масса растворяется, а затем в виде кристаллов осаждается барбитуровая кислота. После перекристаллизации из воды выход 210 г.  $T_{\text{пл}}$  260 °C (с разложением).

*5-(4'-Диметиламинобензилиден)-барбитуровая кислота.* К размешиваемой суспензии 112 г (0,7 М) барбитуровой кислоты и 119 г (0,8 М) *p*-диметиламинобензальдегида в 1200 мл этанола приливают 12 мл 10% раствора  $\text{NaOH}$ . Затем смесь нагревают на водяной бане в течение 4 часов при температуре реакционной массы 80–85°. Полученный осадок люминофора ярко-красного цвета фильтруют, не охлаждая реакционной массы. Осадок на фильтре промывают горячей (90–95°) водой и этанолом. Выход количественный.  $T_{\text{пл}}$  252–253 °C.

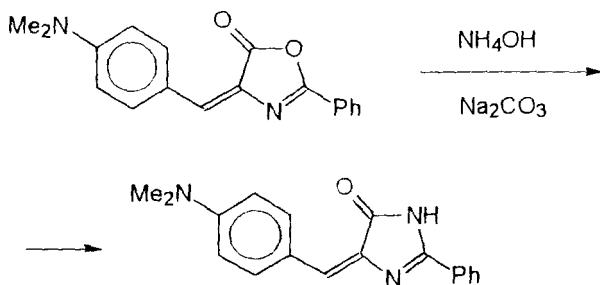
Максимум люминесценции 640 нм (порошок).

**2-Фенил-4-(4-диметиламинобензилиден)-оксазол-5-он [46]**

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную механической мешалкой и трубками для подачи и отвода углекислого газа, помещают 17,9 г (0,1 М) гиппуровой кислоты, 14,9 г (0,1 М) 4-диметиламинобензальдегида, 30 мл (0,52 М) уксусной кислоты, 30 мл (0,32 М) уксусного ангидрида и 1,4 г (0,01 М) безводного  $\text{ZnCl}_2$ . Воздух из прибора вытесняют углекислым газом, и при скорости пропускания газа 2 пузырька в секунду пускают в ход мешалку. Постепенно (в течение 2 ч) нагревают содержимое колбы до  $60^\circ$  и выдерживают при этой температуре еще 2 ч. По мере нагревания первоначальная, обычно зеленоватая, окраска реакционной массы становится желтой, затем оранжевой и, наконец, оранжево-красной. По окончании нагревания к реакционной массе добавляют 2,7 г ацетата натрия и 50 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 300–400 мл горячей ( $90^\circ$ ) воды, сушат при  $100\text{--}110^\circ$ . После двукратной перекристаллизации из ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выход 22 г (75%).  $T_{\text{пл}}$   $213\text{--}214^\circ\text{C}$  [47].

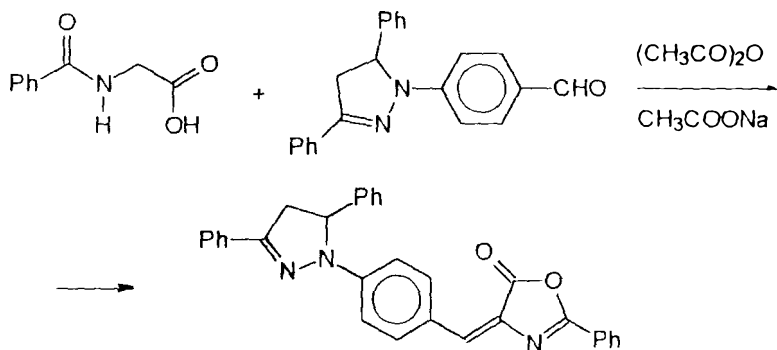
Максимум люминесценции 630 нм (порошок)



**2-Фенил-4-(4-диметиламинобензилиден)-имидазол-5-он [48]**

Смесь, состоящую из 11,9 г (0,05 М) 2-фенил-4-(4-диметиламинобензилиден)-оксазол-5-она, 5,3 г (0,05 М)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 16 мл 25% аммиака и 30 мл воды, нагревают в автоклаве в течение 30 ч при 110–120°. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из бензола. Выход 4,2 г (35%).  $T_{\text{пл}}$  285–286 °С [47].

Максимум люминесценции 535 нм (толуол).

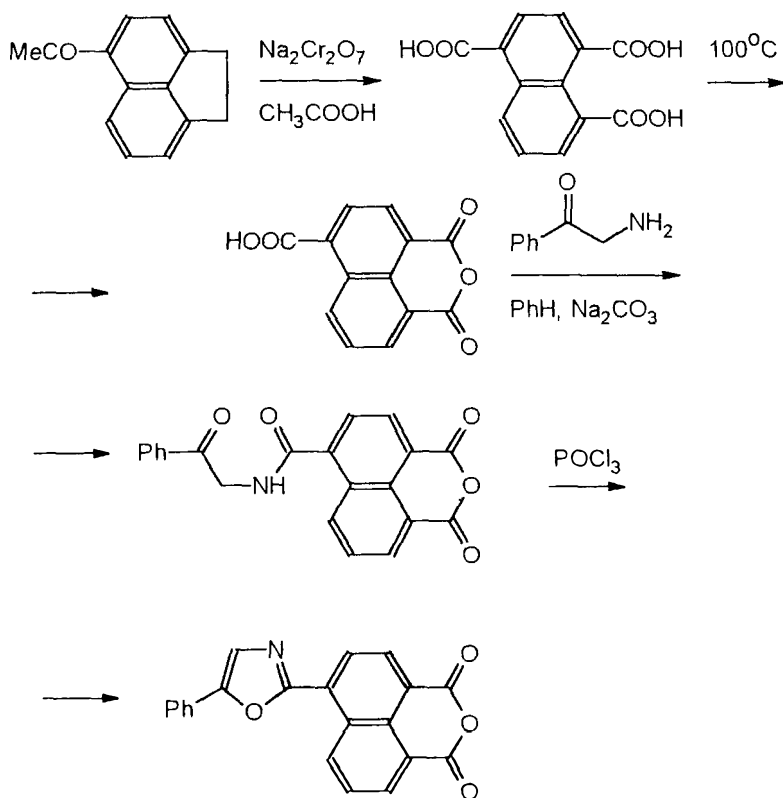
**4-[4-(3,5-Дифенил-2-пиразолинил-1)бензилиден]-2-фенилоксазол-5-он [49]**

Смесь, состоящую из 1,6 г (0,005 М) 1-(4-формилфенил)-3,5-дифенил-2-пиразолина (см. стр. 125), 2 г (0,01 М) гиппуровой кислоты и 0,4 г (0,005 М) свежепрокаленного аце-

тата натрия, 8 мл уксусного ангидрида, нагревают до  $100^{\circ}$  и выдерживают при этой температуре 15 мин. При охлаждении реакционной массы выпадает красный осадок, который отфильтровывают, промывают водой, сушат при  $70^{\circ}$  и перекристаллизовывают из бензола с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Красные игольчатые кристаллы. Выход 1,1 г (47%).  $T_{\text{пл}}$   $251-252^{\circ}\text{C}$ .

Максимум люминесценции 530 нм (толуол).

**4-(5-Фенилоксазолил-2)нафталевый ангидрид [50]**



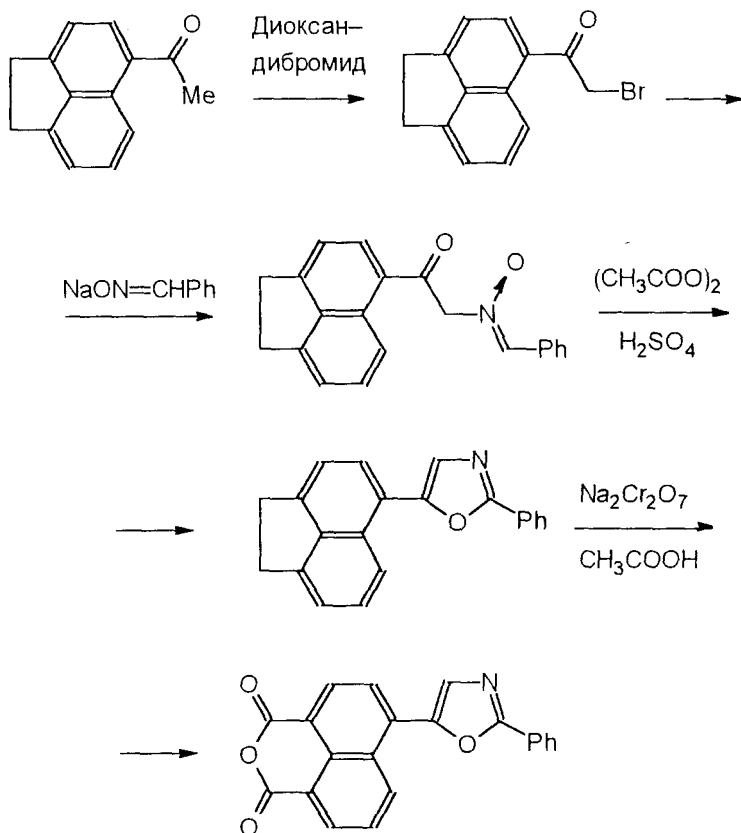
*Нафталин-1,4,5-трикарбоновая кислота* [51]. Смесь, состоящую из 5 г (0,025 М) 5-ацетилаценафтена [52], 70 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1 г (0,006 М)  $\text{FeCl}_3$  и 50 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_7$ , кипятят 6 ч, выливают в 300 мл 5%  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, растворяют в 5%  $\text{NaOH}$  и выделяют прибавлением 5%  $\text{HCl}$ . Сушат при  $100^\circ$ . При этой температуре нафталин-1,4,5-трикарбоновая кислота образует внутренний ангидрид. Выход 3,9 г (60%).  $T_{\text{пл}}$   $273-274^\circ\text{C}$ .

*4-Хлорформилнафталевый ангидрид* [53]. 10 г (0,04 М) ангидрида нафталин-1,4,5-трикарбоновой кислоты и 40 мл  $\text{SOCl}_2$  кипятят с обратным холодильником в течение 5 ч. Избыток  $\text{SOCl}_2$  отгоняют. К сухому остатку прибавляют 30 мл бензола и 0,5 г активированного угля, кипятят 15 мин и, не охлаждая, фильтруют. При охлаждении выпадает осадок, который отфильтровывают и сушат 4 часа при  $100^\circ$ . Выход 5,5 г (51%).  $T_{\text{пл}}$   $140-141^\circ\text{C}$ .

*4-(5-Фенилоксазолил-2)нафталевый ангидрид*. К смеси растворов эквимольных количеств (0,01 М) 4-хлорформил-нафталевого ангидрида (2,7 г) в 40 мл бензола и 1,7 г хлоргидрата  $\omega$ -аминоацетофенона в 35 мл воды прибавляют при интенсивном размешивании 10% раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции ( $\text{pH} \sim 9$ ). Смесь перемешивают 30 мин, подкисляют  $\text{HCl}$  до слабо кислой реакции на лакмус. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Полученное вещество растворяют при нагревании в 15-кратном количестве (по массе)  $\text{POCl}_3$  и кипятят 3 часа. Раствор выливают на лед, выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой ( $80^\circ$ ), сушат и перекристаллизовывают из уксусного ангидрида. Выход 2,6 г (76%).  $T_{\text{пл}}$   $250^\circ\text{C}$  [54].

Максимум люминесценции 480 нм (толуол).

## 4-(2-Фенилоксазолил-5)нафталевый ангидрид [55]



5-(*α*-Бромацетил)аценафтен [56]. К раствору 10,4 г (0,05 М) 5-ацетилаценафтена [52] в смеси 50 мл абсолютно-го эфира и 15 мл свежеперегнанного диоксана при 20° в течение 15 мин прибавляют 13,1 г диоксандибромида. Смесь

выдерживают 2 ч, затем отгоняют растворитель. К остатку прибавляют метанол, выпавший осадок отфильтровывают и очищают осаждением из эфирного раствора метанолом. Выход 5,3 г (36%).  $T_{пл}$  87 °С.

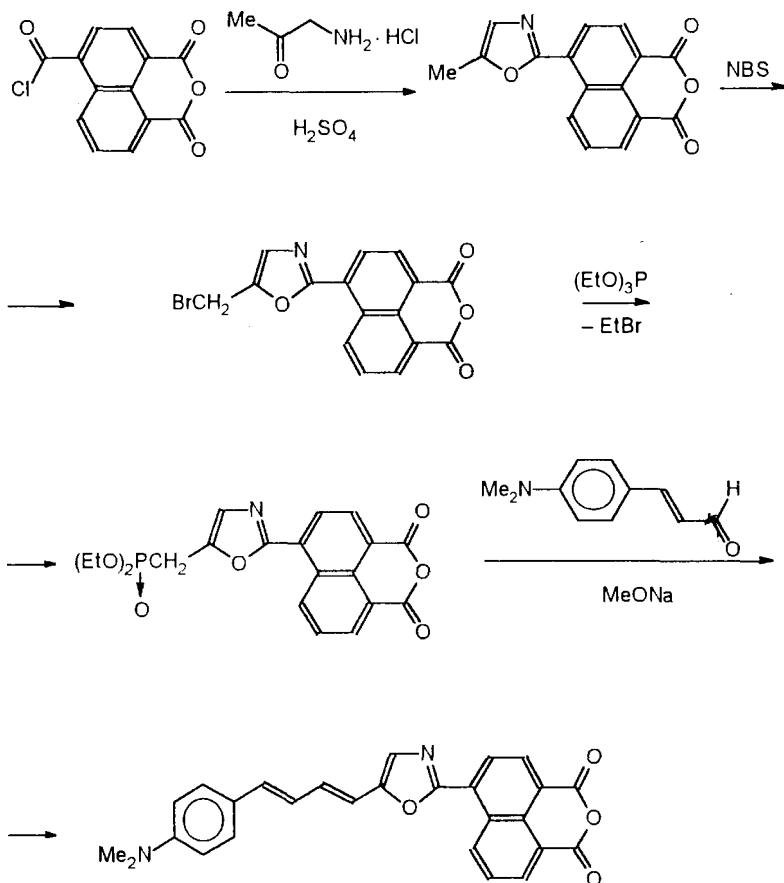
*N*-(5-Ацетилаценафтенил)-*а*-фенилнитрон [57]. К охлажденной до -30° суспензии 5,9 г (0,02 М) 5-(*а*-бромацетил)-аценафтена в смеси 25 мл абсолютного этанола и 35 мл сухого тетрагидрофурана прибавляют при перемешивании раствор 2,6 г антибензальдоксима и 0,45 г металлического натрия в 20 мл этанола. Реакционную смесь выдерживают 1,5 ч при этой температуре и 12 ч в холодильнике, после чего осадок отфильтровывают и промывают водой. Продукт очищают обработкой кипящим эфиром и последующей перекристаллизацией из смеси этанола и этилацетата. Выход 4,5 г (69%).  $T_{пл}$  154–156 °С.

2-Фенил-5-(5-аценафтенил)оксазол. 4,5 г (0,01 М) *N*-(5-ацетилаценафтенил)-*а*-фенилнитрона растворяют в 30 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида, к которому добавлено 0,1 мл концентрированной  $H_2SO_4$ . Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 12–14 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют при нагревании в эфире. Эфирный раствор после фильтрации упаривают и очищают продукт хроматографированием раствора в хлороформе на  $Al_2O_3$  и последующей кристаллизацией из этанола. Выход 1,7 г (56%).  $T_{пл}$  155–156 °С.

4-(2-Фенилоксазолил-5)нафталевый ангидрид. К кипящему раствору 1 г (0,004 М) 2-фенил-5-(5-аценафтенил)оксазола в 25 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют небольшими порциями при перемешивании 1 г (0,004 М)  $Na_2Cr_2O_7$ . Смесь кипятят в течение 30 мин, после чего выливают в 100 мл 3%  $HCl$ . Осадок отфильтровывают, промывают водой до бесцветных промывных вод, растворяют в 5%  $Na_2CO_3$  и выделяют прибавлением 5%  $HCl$ . Перекристаллизуют из уксусного ангидрида и ксилола. Выход 0,6 г (50%).  $T_{пл}$  279–280 °С.

Максимум люминесценции 470 нм (толуол).

**4-[5-(4-Диметиламинобутadiенил)оксазол-2]-нафталевый ангидрид [24]**



4-(5-Метил-оксазол-2-ил)нафталевый ангидрид [22]. К смеси, состоящей из 15 г (0,05 М) 4-хлорформилнафталевого ангидрида (см. стр.169) в 200 мл бензола и 5,5 г (0,05 М) гидрохлорида  $\alpha$ -аминоацетона в 300 мл воды при интенсивном

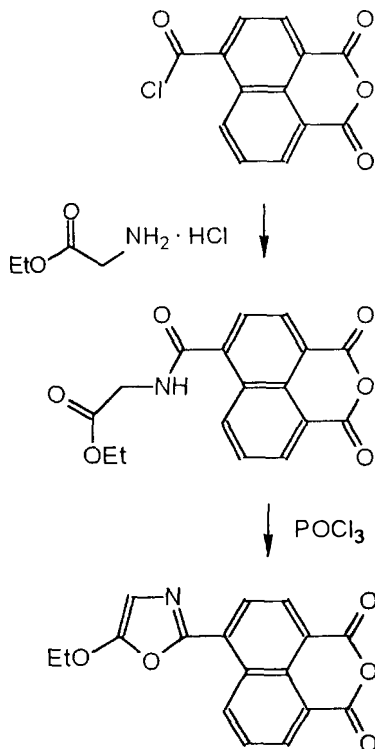
перемешивании прибавляют 10% раствор NaOH до щелочной реакции (рН 9). Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и растворяют в 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Темно-коричневый раствор выдерживают при температуре 40–45° в течение 2 ч и выливают на 200 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Выход 12 г (81%).  $T_{\text{пл}}$  268 °С (из уксусного ангидрида).

4-(5-Бромметилоксазолил-2)нафталевый ангидрид [23]. К суспензии 27,9 г (0,1 М) 4-(5-метилоксазолил-2)нафталевого ангидрида в 250 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагретой до 100°, прибавляют небольшими порциями 20 г (0,11 М) N-бромсукцинимид и 0,4 г перекиси бензоила. После внесения половины N-бромсукцинимид ангидрид почти полностью переходит в раствор, из которого потом начинает выпадать обильный осадок. После прибавления всего N-бромсукцинимид смесь выдерживают при 100° в течение 3 ч. Осадок, выпавший после охлаждения реакционной массы, отфильтровывают, промывают этанолом, сушат. Выход 26,5 г (74%).  $T_{\text{пл}}$  205 °С.

4-[5-(4-Диметиламинобутадиенил)оксазолил-2]-нафтале-  
вый ангидрид. Смесь 3,6 г (0,01 М) 4-(5-бромметилоксазолил-2)нафталевого ангидрида и 2 мл (0,01 М) триэтилфосфита кипятят в 70 мл безводного ксилола в течение 6 ч. Ксилол отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Маслянистый остаток растворяют в 40 мл ДМФА, прибавляют 1,9 г (0,011 М) *n*-диметиламинокоричного альдегида и метилат натрия (0,45 г Na в 80 мл метанола). Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 12 ч, нейтрализуют 5% HCl до рН 7, прибавляют 50 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и кипятят 6 ч в ксилоле в присутствии кристаллика иода (*транс*-изомер). После последовательных перекристаллизаций из ксилола, уксусного ангидрида и ксилола выход 1,8 г (41%).  $T_{\text{пл}}$  224 °С.

Максимум люминесценции 710 нм (толуол).

## 4-(5-Этоксиксазолил-2)нафталеновый ангидрид [58]

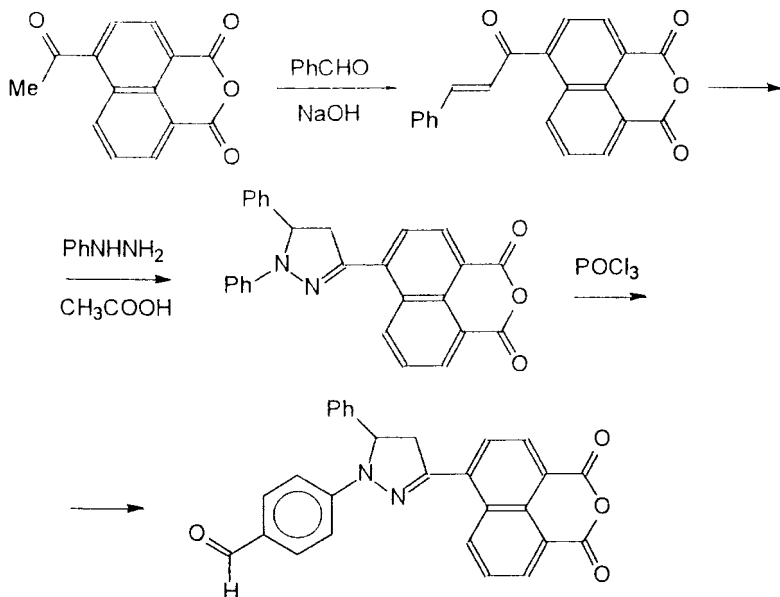


К смеси растворов 13 г (0,1 М) гидрохлорида этилового эфира  $\alpha$ -аминоуксусной кислоты в 100 мл воды и 29 г (0,11 М) 4-хлорформилнафталевого ангидрида в 300 мл бензола при интенсивном перемешивании и температуре 20–25° прибавляют 10% раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до щелочной реакции (рН 9). После 30 мин перемешивания реакционную смесь подкисляют 10%  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кипятят в 100 мл безводного хлороформа с 50 г  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение 30 мин. Смесь выливают на 300 г льда, хлороформ отгоняют, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из уксусного ангидрида выход 20 г (65%).  $T_{\text{пл}}$  198 °С.

Максимум люминесценции 500 нм (толуол).



**4-[1-(4'-Формилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3)]  
нафталевый ангидрид [59]**



**4-Циннамоилнафталевый ангидрид [60].** 10 г (0,04 М) 4-ацетилнафталенового ангидрида (см. стр.186), 4,5 г NaOH, 120 мл воды и 5 г бензальдегида перемешивают 5 ч при комнатной температуре. Образующийся осадок отфильтровывают, обрабатывают 5% HCl, промывают водой, сушат 4 ч при 80–100°. Выход 8,9 г (64%).  $T_{пл}$  215–216 °С.

**4-[1,5-Дифенил-(2-пиразолинил-3)]нафталевый ангидрид [61].** 10 г (0,03 М) 4-циннамоилнафталенового ангидрида, 6,2 г фенилгидразина и 70 мл ледяной CH<sub>3</sub>COOH нагревают при перемешивании 4 ч. Смесь охлаждают, отфильтровывают, сушат. Выход 12 г (81%).  $T_{пл}$  252–253 °С.

Максимум люминесценции 580 нм (толуол).

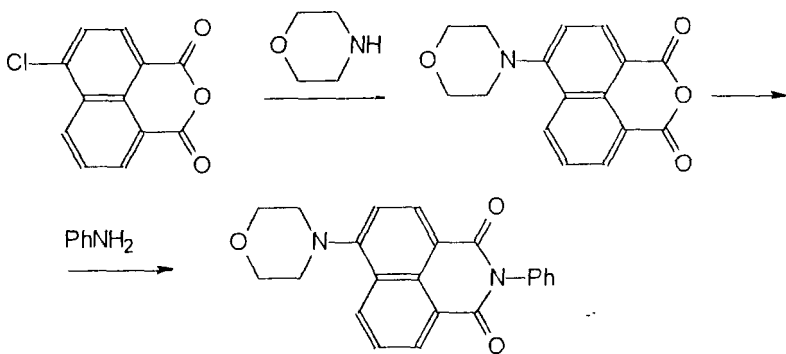
4-[1-(4'-Формилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]нафталевой ангидрид. К раствору 7,6 г (0,018 М) 4-[1,5-дифенил-(2-пиразолинил-3)]нафталявого ангидрида в 50 мл ДМФА, нагретому до 70°, при перемешивании прибавляют по каплям 7 мл  $\text{POCl}_3$ . Реакционную смесь нагревают до 100° и выдерживают при этой температуре 4 час. Охлажденную до 20° вязкую массу выливают в 200 г льда, энергично перемешивают и оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат. После хроматографирования толуольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и последующей перекристаллизации из смеси этанола и хлорбензола (10:1) получают красный мелкокристаллический порошок. Выход 3,8 г (50%).  $T_{\text{пл}}$  201–202 °С.

Максимум люминесценции 555 нм (толуол).

Натриевая соль 4-[1-(4'-формилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]нафталевой кислоты. 0,05 г 4-[1-(4-формилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3]нафталявого ангидрида вносят в 10 мл 5%  $\text{NaOH}$  и при слабом нагревании и перемешивании доводят до полного растворения. Получают интенсивно флуоресцирующий желто-зеленый раствор.

Максимум люминесценции 510 нм (вода).

#### *N*-Фенилимид 4-морфолинонафталевой кислоты [62]



4-Морфолинонафталявый ангидрид. Смесь 4,6 г (0,02 М) 4-хлорнафталявого ангидрида [63] и 5 мл (0,05 М) морфолина в 50 мл ДМФА кипятят 5 ч. Реакционную массу ох-

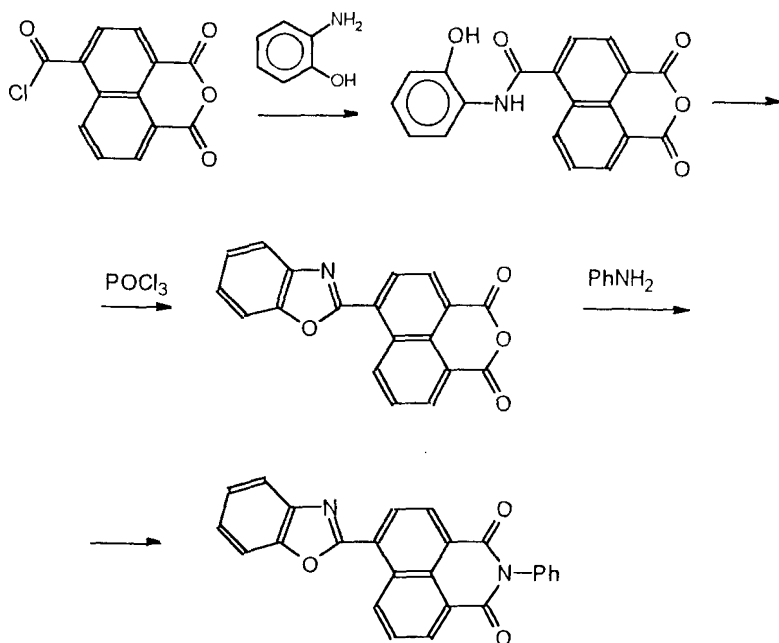
лаждают, выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из дихлорэтана выход 3,7 г (65%).  $T_{пл}$  220–221 °С.

Максимум люминесценции 495 нм (толуол).

*N*-Фенилимид 4-морфолинонафталевой кислоты. 10 г (0,035 М) 4-морфолинонафталевого ангидрида и 4 мл (0,04 М) анилина кипятят 4 ч в 50 мл ледяной  $CH_3COOH$ . Смесь охлаждают, выливают в воду. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из бензола. Выход 9,8 г (74%).  $T_{пл}$  215–216 °С.

Максимум люминесценции 495 нм (толуол).

***N*-Фенилимид 4-(4',5'-бензоксазол-2)нафталевой кислоты [61]**



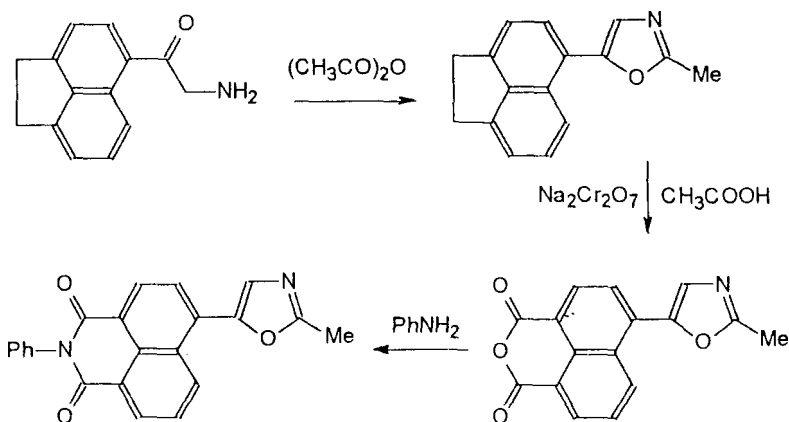
**4-(4',5'-Бензоксазолил-2)нафталевая кислота.** Раствор 10 г (0,04 М) 4-хлорформилнафталевого ангидрида (см. стр.170) в 100 мл бензола прибавляют к 7 г (0,06 М) *o*-аминофенола в 180 мл бензола. Смесь кипятят 2 ч. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшими порциями бензола, сушат. Полученный продукт нагревают в 70 мл  $\text{POCl}_3$  до  $100-110^\circ$ , дают выдержку при этой температуре в течение 20 мин. Отгоняют часть  $\text{POCl}_3$  при пониженном давлении, остаток выливают в ледяную воду. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. Выход 8,2 г (70%).  $T_{\text{пл}}$   $250^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 435 нм (толуол).

**Фенилимид 4-(4',5'-бензоксазолил-2)нафталевой кислоты.** Смесь, состоящую из 9,5 г (0,03 М) 4-(4',5'-бензоксазолил-2)нафталевой кислоты, 2,9 г (0,03 М) анилина и 150 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нагревают до  $140^\circ$  6 ч. Реакционную массу охлаждают, отфильтровывают осадок, промывают водой, сушат. Выход 7,5 г (62%).  $T_{\text{пл}}$   $256^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 430 нм (толуол).

***N*-Фенилимид 4-(2-метилоксазолил-5) нафталевой кислоты [65]**



2-Метил-5-(5-аценафтенил)оксазол. 10 г (0,04 М) гидрохлорида  $\alpha$ -аминометил-(5-аценафтенил)кетона [66] кипятят в 60 мл уксусного ангидрида в течение 6 ч. Растворитель отгоняют, остаток выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и хроматографируют его бензольный раствор на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Выход 7,5 г (88%).  $T_{пл}$  103 °С.

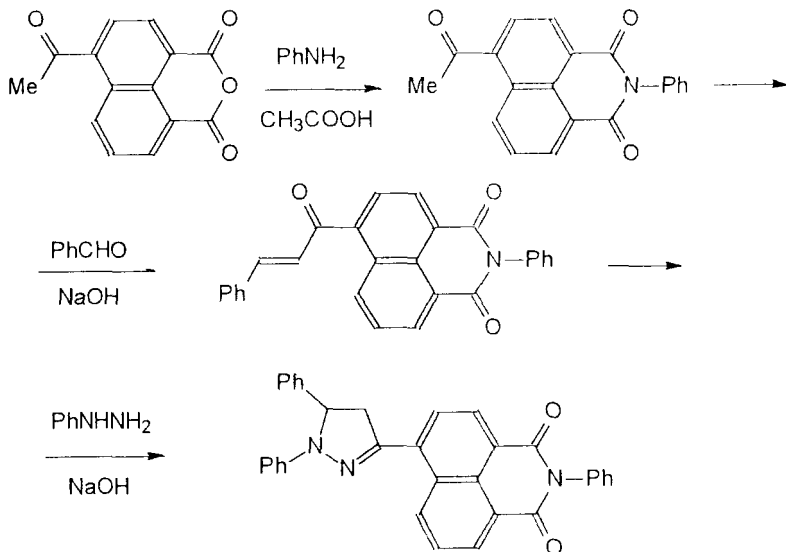
4-(2-метилоксазолил-5) нафталевый ангидрид. Растворяют 5 г (0,02 М) 2-метил-5-(5-аценафтенил)оксазола в 30 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь нагревают до 90° и при интенсивном перемешивании прибавляют небольшими порциями 20 г (0,07 М)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Кипятят 90 мин и выливают в 100 мл 5%  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из смеси ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и уксусного ангидрида (1:1). Выход 3 г (45%).  $T_{пл}$  217 °С.

Максимум люминесценции 450 нм (толуол).

Фенилилид 4-(2-метилоксазолил-5)нафталевой кислоты. К кипящему раствору 3 г (0,01 М) 4-(2-метилоксазолил-5) нафталевого ангидрида в 50 мл ледяной уксусной кислоты прибавляют 1,4 г (0,015 М) свежеперегнанного анилина, кипятят 4 ч и выливают в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают последовательно 5%  $\text{HCl}$ , водой, 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , снова водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат. После перекристаллизации из ксилола и хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 1,9 г (54%).  $T_{пл}$  282–283 °С.

Максимум люминесценции 440 нм (толуол).

**4-(1,5-Дифенил-5-пиразолил-3) N-фенилнафталид [30]**



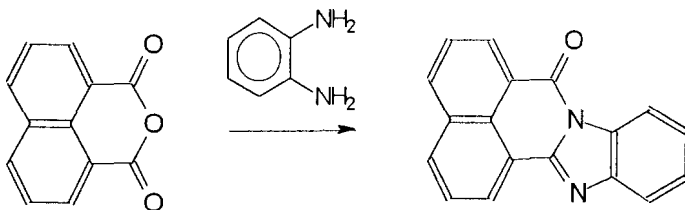
*Фенилид 4-ацетилнафталевой кислоты* [67]. К раствору 7,2 г (0,03 М) 4-ацетилнафталенового ангидрида (см. стр. 39) в 50 мл ледяной уксусной кислоты приливают 5,5 мл (0,06 М) анилина. Смесь кипятят с обратным холодильником 5 часов, охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, обрабатывают 5%  $\text{HCl}$ , горячим 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для удаления непрореагировавших веществ. После перекристаллизации из  $\text{CH}_3\text{COOH}$  выход 7 г (73%).  $T_{\text{пл}}$  243 °C.

*N-Фенилид 4-циннамоилнафталевой кислоты.* Смесь, состоящую из 7 г (0,02 М) фенилида 4-ацетилнафталеновой кислоты, 3,5 мл (0,03 М) бензальдегида, 16 мл 10%  $\text{NaOH}$  и 25 мл этанола, перемешивают при комнатной температуре 16 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 5,7 г (64%).  $T_{\text{пл}}$  179–180 °C.

4-(1,5-Дифенил-5-пиразолинил-3)N-фенилнафталиimid. К 5 г (0,01 М) ненасыщенного кетона в 25 мл этанола прибавляют 1,5 мл (0,01 М) свежеперегнанного фенилгидразина и 5 мл 10% NaOH. Реакционную массу кипятят 5 ч, охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и подвергают двукратной обработке кипящим этанолом (25 мл). Красные кристаллы хроматографируют на  $Al_2O_3$  (элюент — толуол). Выход 3,4 г (54%).  $T_{пл}$  235–236 °C.

Максимум люминесценции 570 нм (толуол).

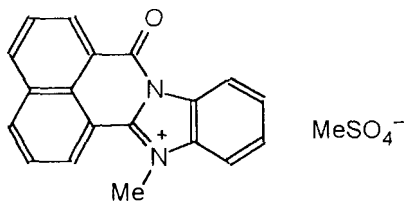
### 1,8-Нафтоилен-1',2'-бензимидазол [68]



Смесь 1,1 г (0,01 М) о-фенилендиамин, 2 г (0,01 М) нафталенового ангидрида в 30 мл уксусной кислоты кипятят в колбе с обратным холодильником 7 ч. Исходные продукты сначала переходят в раствор, затем, по мере его кипячения, начинает выпадать в осадок 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. Смесь охлаждают, кристаллы отфильтровывают, тщательно промывают водой. После последовательной обработки при нагревании 2% HCl, водой, 5%  $Na_2CO_3$  и снова водой кристаллы сушат при 80–100°. Перекристаллизацией из уксусной кислоты и хроматографированием бензольного раствора на  $Al_2O_3$  получают желтые кристаллы. Выход 1,9 г (70%).  $T_{пл}$  206–207 °C [69].

Максимум люминесценции 490 нм (толуол).

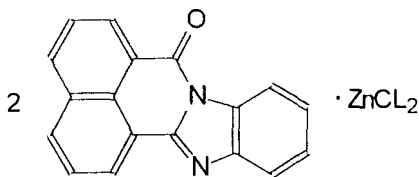
**Метилсульфат *N*-метил-1,8-нафтоилен-  
1',2'-бензимидазолия [70]**



10 г (0,04 М) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола нагревают в 40 мл диметилсульфата при температуре 170–190° в течение 30 мин. Охлажденную до 70–80° реакционную массу вносят в 150 мл воды, прибавляют активированный уголь, кипятят 10 мин, фильтруют. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают 10 мл холодной (5°) воды. Выход 10,5 г (72%).  $T_{пл}$  269–270°C.

Максимум люминесценции 485 нм (вода).

**Молекулярный комплекс 1,8-нафтоилен-  
1',2'-бензимидазола с хлоридом цинка [71]**



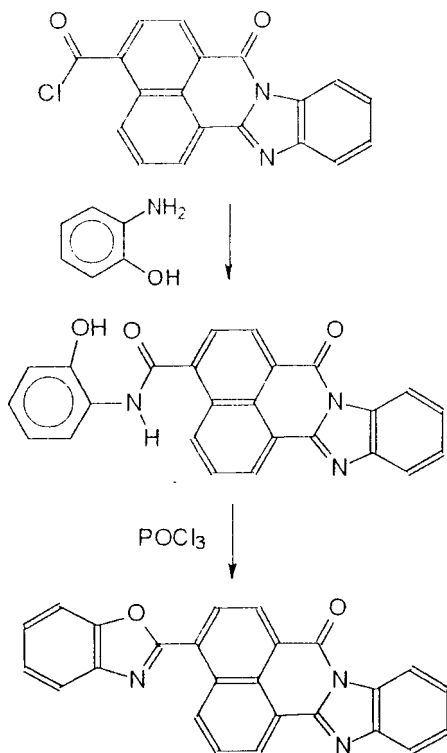
В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, растворяют при кипячении 5,4 г (0,02 М) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола в 200 мл тщательно очищенного бензола. К полученному раствору по каплям прибавляют 1,4 г (0,01 М) безводного хлорида цинка, растворенного в 25 мл безводного этанола. Реакционную смесь кипятят 25 мин, охлаждают до комнатной температуры, при которой выпадают кристаллы комплексного соединения.



Осадок комплекса лимонно-желтого цвета отфильтровывают на фильтре Шота № 3, трижды промывают горячей бензольно-спиртовой смесью (3:1) и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 150° и 20 мм рт.ст. Выход 43%.

Максимум люминесценции 518 нм (ДМФА).

**4-(Бензоксазол-2)-1,8-нафтоил-1',2'-бензимидазол [72]**



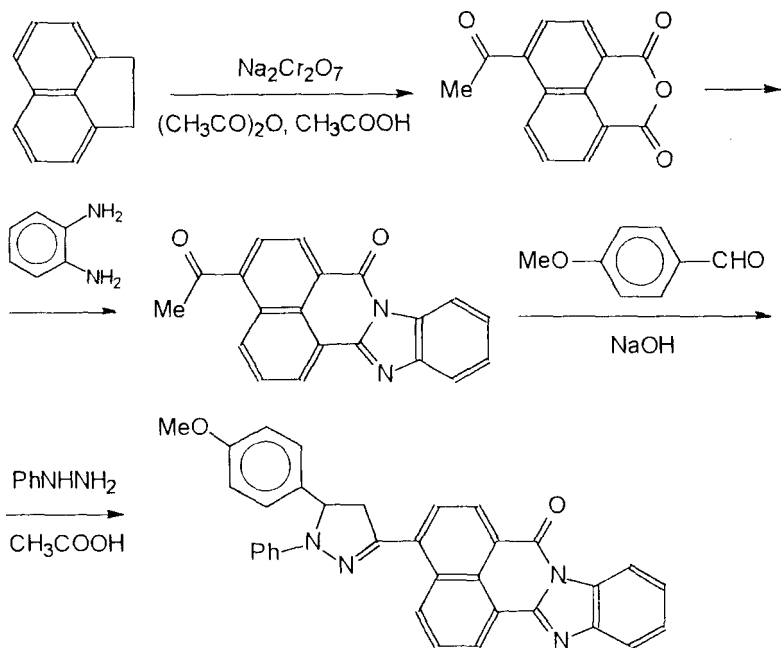
1,2 г (0,004 М) 4-хлорформил-1,8-нафтоил-1',2'-бензимидазола [26] растворяют в 30 мл нитробензола, приливают раствор 0,5 г (0,004 М) *o*-аминофенола в 30 мл бензола. Реак-

ционную массу кипятят 1,5 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 10–15 мл бензола, сушат.

Полученный продукт кипятят в 30 мл  $\text{POCl}_3$  4,5 ч. Половину  $\text{POCl}_3$  отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Оставшуюся часть осторожно разлагают 1%  $\text{NaOH}$  при постоянном охлаждении. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат. После перекристаллизации из уксусной кислоты и последующего хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 0,4 г (28%).  $T_{\text{пл}}$  284–285 °С.

Максимум люминесценции 420 нм (толуол).

**4(5)-(1,5-Дифенил-пиразолинил-3)  
1,8-нафтолен-1',2'-бензимидазол [31]**



4-Ацетилнафталевый ангидрид [73]. В круглодонную колбу емкостью 1 л с обратным холодильником загружают 30,8 г (0,2 М) аценафтена, 43 мл уксусного ангидрида и 0,25 г плавленного  $\text{SnCl}_2$ . Реакционную массу кипятят 1 ч, добавляют 300 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

При 85–90° прибавляют 170 г  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , выдерживают при этой температуре 3 ч, затем температуру повышают до 120° и кипятят 3 ч. Содержимое колбы выливают в 500 мл  $\text{HCl}$ , охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают 100 мл  $\text{HCl}$ , водой, сушат. Выход 28 г (55%).  $T_{\text{пл}}$  194–198 °С.

4(5)-Ацетил-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. Смесь, состоящую из 6 г (0,025 М) 4-ацетилнафталевого ангидрида, 4 г (0,037 М) о-фенилендиамин и 50 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. При охлаждении из раствора выпадают желто-зеленые кристаллы, их отфильтровывают и сушат. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход 6,6 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  198–200 °С.

Максимум люминесценции 490 нм (толуол).

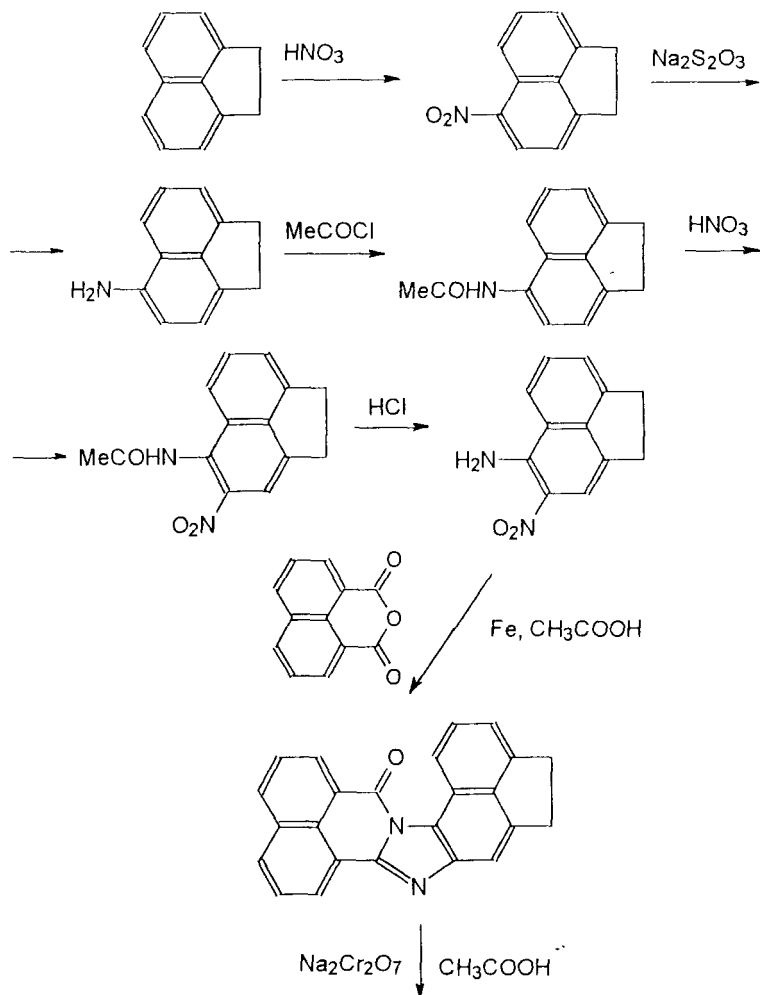
4(5)-(4-Метоксициннамоил)-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. 3,1 г (0,01 М) 4(5)-ацетил-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, 60 мл этанола, 30 мл 10%  $\text{NaOH}$  и 3 мл (0,02 М) п-метоксибензальдегида перемешивают при комнатной температуре 25–30° в течение 10 ч. Смесь разбавляют 300 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход 2,5 г (70%).  $T_{\text{пл}}$  233–234 °С.

Максимум люминесценции 545 нм (толуол).

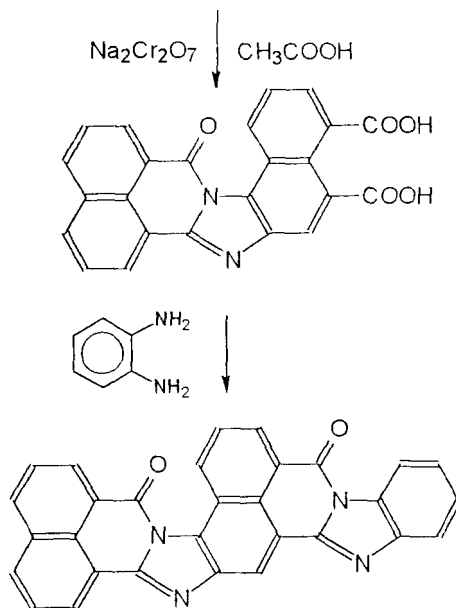
4(5)-(1,5-Дифенилпиразолин-3)-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. 2,5 г (0,006 М) полученного ненасыщенного кетона растворяют в 25 мл уксусной кислоты и прибавляют 1,5 мл (0,01 М) свежеперегнанного фенил-гидразина. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 6 ч. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат. После хроматографирования толуольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выход 2,2 г (69%).  $T_{\text{пл}}$  242–243 °С.

Максимум люминесценции 600 нм (толуол).

## Люминор желто-оранжевый 575 РТ [74]\*



\*Некоторые люминофоры со сложной химической структурой мы приводим под условным названием, согласно номенклатуре, указанной в [75].



**5-Нитроаценафтен** [76]. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, загружают 50 г (0,3 М) аценафтена и 350 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь нагревают до 80–90°, выдерживают 20 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. При 40° начинают выпадать длинные розоватые иглы. Когда температура достигнет 20°, прибавляют по каплям при интенсивном перемешивании 100 мл  $\text{HNO}_3$  (пл. 1,4). Перемешивание продолжают еще 20 мин. Отфильтровывают ярко-желтый осадок, промывают водой, сушат. Выход 38 г (75%).  $T_{\text{пл}}$  104–105 °С.

**5-Аминоаценафтен**. В двухлитровой колбе с обратным холодильником растворяют 40 г (0,2 М) 5-нитроаценафтена в 400 мл этанола. После полного растворения прибавля-

ют 200 мл воды и 100 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Реакционную массу кипятят 1 ч. Большую часть этанола отгоняют. Остаток упаривают на водяной бане, добавляют 500 мл воды и кипятят. При охлаждении выпадают коричневые иглы. После перекристаллизации из гептана выход 25 г (71%).  $T_{\text{пл}}$  108 °C.

*5-Ацетиламиноаценафтен* [75]. 26 г (0,15 М) 4-аминоаценафтена смешивают с 55 г ацетилхлорида при интенсивном перемешивании. Смеси дают выдержку при 50–60° в течение 10 мин, выливают в 1 л холодной (5–10°) воды и кипятят 1 час. Охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси уксусной кислоты и воды (1:1). Желтый мелко кристаллический осадок. Выход 11 г (30%).  $T_{\text{пл}}$  173–174 °C.

*4-Нитро-5-ацетиламиноаценафтен* [77, 78]. 8 г (0,05 М) 5-ацетиламиноаценафтена растворяют в 25 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и по каплям приливают 10 мл  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,4$ ) при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом. Реакционную массу выдерживают 15 мин при температуре 10°. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход 3,5 г (27%).

*4-Нитро-5-аминоаценафтен* [76]. Смесь, состоящую из 10 г (0,04 М) 4-нитро-5-ацетиламиноаценафтена, 150 мл этанола и 20 мл  $\text{HCl}$ , кипятят 12 ч. При охлаждении выпадают красные призмы с зеленоватым блеском. Осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом, сушат. После перекристаллизации из этанола выход 7,3 г (85%).  $T_{\text{пл}}$  222–224 °C.

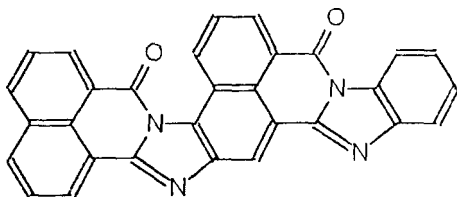
*1,8-Нафтоилен-4',5'-аценафтиимидазол*. 10,7 г (0,05 М) 3-нитро-4-аминоаценафтена и 9,9 г (0,05 М) нафталевого ангидрида растворяют в 250 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и прибавляют 15 г железного порошка. Смесь медленно нагревают до кипения. Выдерживают 5 ч при кипении, затем охлаждают до 80–90° и фильтруют. Горячий фильтрат выливают в 1,25 л воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, обрабатывают 5%  $\text{HCl}$ , 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , снова промывают водой до нейт-

ральной реакции промывных вод, сушат. После перекристаллизации из ксилола выход 10 г (57%).  $T_{пл}$  310–312 °С.

Максимум люминесценции 575, 585 нм (толуол).

*1,8-Нафтоилен-4',5'-аценафтимидазол-1',8'-дикарбоновая кислота.* 10 г (0,03 М) 1,8-нафтоилен-4',5'-аценафтимидазол растворяют при нагревании в 600 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и при 80° в раствор постепенно прибавляют 35 г  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Реакционную смесь выдерживают 1 ч при 90° и 3 ч при кипении, затем выливают в воду, подкисленную  $\text{HCl}$ . Осадок отфильтровывают, нагревают с 400 мл 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , отфильтровывают. Фильтрат подкисляют соляной кислотой. Выпавший осадок тщательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус. Выход 5 г (40%).

Для получения ангидрида продукт выдерживают в сушильном шкафу 30 мин при температуре 140°.

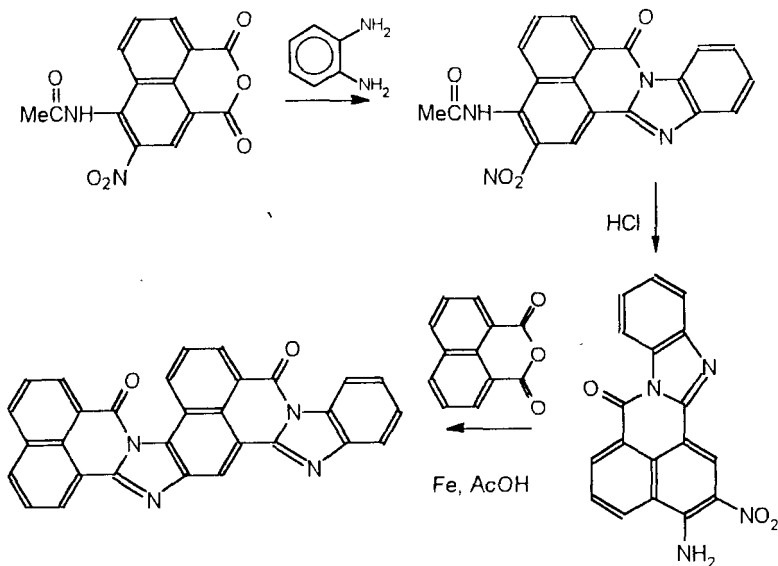


*Люминор желто-оранжевый 575 РТ.*

Смесь 5 г (0,013 М) ангидрида, полученного в предыдущей операции, и 2 г (0,02 М) *о*-фенилендиамина в 75 мл уксусной кислоты кипятят 10 ч, выливают в 250 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, нагревают с 5%  $\text{HCl}$ , затем с 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , промывают водой, сушат. После перекристаллизации из бензола и хроматографирования бензольного раствора на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — желтые кристаллы. Выход 2,7 г (45%).  $T_{пл}$  266–267 °С.

Максимум люминесценции 575 нм (толуол).

## Люминор желто-оранжевый 575 РТ [74]



**3-Нитро-4-амино-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол.** 3,5 г (0,01 М) 3-нитро-4-ацетилнафталенового ангидрида [79] суспендируют в 150 мл уксусной кислоты, прибавляют 2 г (0,02 М) о-фенилендиамин. Смесь кипятят 6 час. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из бензола выход 3 г (80%).

Полученный продукт подвергают гидролизу кипячением в течение 12 ч в смеси 10 мл соляной кислоты и 50 мл этанола. После перекристаллизации из бензола выход 2,5 г (75%).

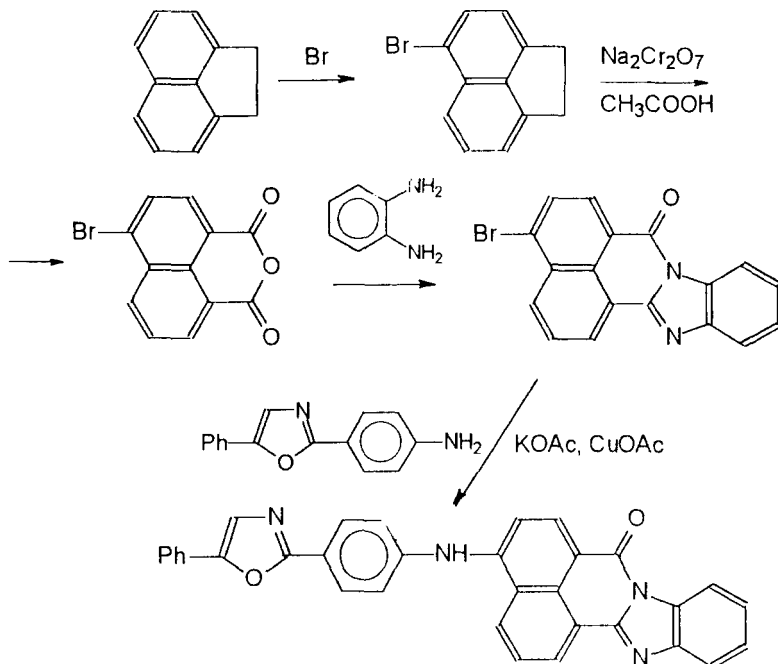
**Люминор желто-оранжевый 575 РТ.**

2,5 г (0,007 М) 3-нитро-4-амино-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола смешивают с 2,5 г (0,01 М) нафталенового ангидрида, 4,5 г железного порошка в 175 мл уксусной кислоты и кипятят 10 ч. Охлажденный до 80° раствор выливают в 650 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, обрабатывают 5% HCl, затем 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, промывают водой и перекристаллизуют из бензола. После хроматографирования бензольного раствора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход 1,9 г (60%).  $T_{пл}$  266–268 °С.

Максимум люминесценции 575 нм (толуол).



**4(5)-[4-(5-Фенилоксазолил-2)фениламино]  
1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол [80]**



**5-Бромаценафтен [81].** В трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при нагревании на водяной бане 50 г (0,3 М) аценафтена в 200 мл хлороформа. После растворения аценафтена к раствору прибавляют при 60–65° 18 мл брома в 50 мл хлороформа (1–1,5 ч). Хлороформ отгоняют, маслообразный остаток используют в следующей стадии синтеза без очистки. Выход количественный.  $T_{\text{пл}}$  55–58 °С.

**4-Бромнафталевый ангидрид [81].** В литровой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяют 4-бромаценафтен в 500 мл уксусной кис-

лоты. Температуру доводят до  $80^{\circ}$  и при тщательном перемешивании прибавляют 275 г измельченного  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , следя за тем, чтобы температура не поднималась выше  $90^{\circ}$ . Смесь нагревают 3 ч при  $120^{\circ}$  и выливают в 3 л воды. Выпадает желто-зеленый осадок, который отфильтровывают и промывают водой до бесцветных промывных вод. 4-Бромнафталевую кислоту дважды экстрагируют 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (по 2,5 л), нагревая до кипения 40–50 мин. Растворы объединяют, охлаждают до  $20^{\circ}$  и подкисляют  $\text{HCl}$  до pH 5. Осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус и сушат 2 ч при  $120\text{--}140^{\circ}$ . При этом кислота полностью переходит в ангидрид. После перекристаллизации из уксусной кислоты выход 40 г (40%).  $T_{\text{пл}}$   $219\text{--}220^{\circ}\text{C}$ .

4(5)-Бром-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол [81]. В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 1 г (0,003 М) 4-бромнафталевого ангидрида, 0,9 г (0,005 М) о-фенилендиамин в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятят 3 ч. При охлаждении выпадают желтые игольчатые кристаллы, которые отфильтровывают, промывают водой и сушат. После перекристаллизации из хлорбензола выход 1 г (83%).  $T_{\text{пл}}$   $268\text{--}269^{\circ}\text{C}$ .

Максимум люминесценции 540 нм (порошок).

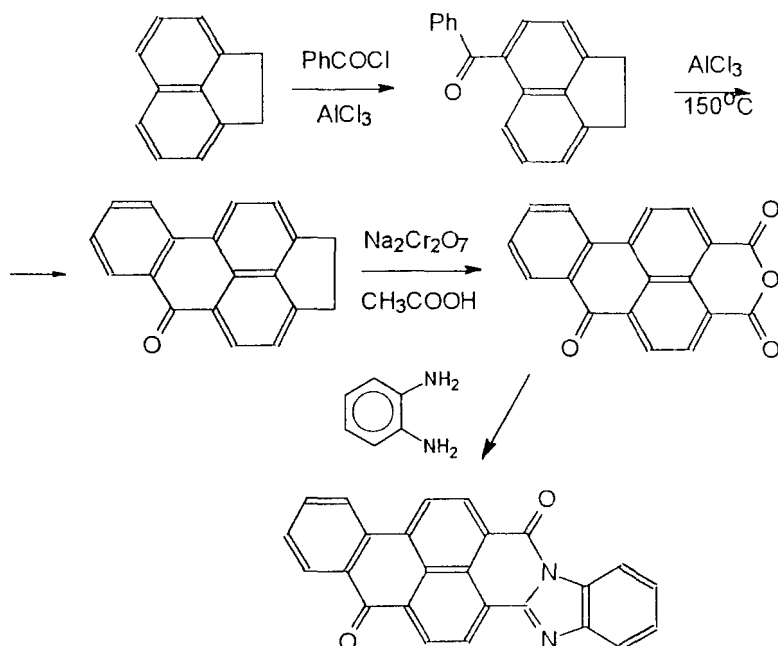
4(5)-[4-(5-Фенилоксазолил-2)фениламино]1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол. Смесь 2,5 г (0,01 М) 2-(4-аминофенил)-5-фенилоксазола (см. стр. 62), 3,5 г (0,01 М) 4(5)-бром-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола, 1 г ацетата калия, 0,5 г ацетата меди в 17 мл хлорбензола нагревают 3 ч при  $130\text{--}135^{\circ}$ . Охлажденную до  $50^{\circ}$  реакционную массу разбавляют 100 мл этанола. Выпавший осадок желто-зеленого цвета отфильтровывают, тщательно промывают этанолом (дважды по 25 мл), сушат при  $70^{\circ}$ . После перекристаллизации из кислоты выход 2,1 г (42%).  $T_{\text{пл}}$   $171\text{--}175^{\circ}\text{C}$ .

$T_{\text{пл}}$  индивидуальных изомеров:

4-изомера  $207\text{--}208^{\circ}\text{C}$ .

5-изомера  $255\text{--}256^{\circ}\text{C}$ .

Максимум люминесценции 505 нм (толуол).

**Люминор оранжевый 580 РТ [26, 83]**

**5-Бензоилаценафтен** [51]. В стакане, снабженном механической мешалкой и термометром, размешивают до полного растворения 75 г (0,5 М) аценафтена, 57 мл (0,5 М) бензоилхлорида и 375 мл хлорбензола. Раствор охлаждают до  $2-3^\circ$ , прибавляют в течение 2-3 ч 75 г безводного  $\text{AlCl}_3$ , поддерживая температуру реакционной смеси  $3-5^\circ$ . Затем массу размешивают еще 4 ч при комнатной температуре, при перемешивании выливают на лед и оставляют на 12 ч. Верхний водный слой декантируют, нижний органический слой подвергают перегонке с водяным паром. Хлорбензол отгоняют, оставшееся масло застывает при охлаждении в твердую серую массу, растирают в ступке и, не высушивая, перекриси-

таллизуют из 500 мл изопропанола. Выход 82 г (63%).  $T_{пл}$  98–99 °С.

*Бензантрон-3,4-дикарбоновая кислота* [84]. 5 г (0,02 М) 5-бензоилаценафтена растирают с 50 г безводного  $AlCl_3$ . Смесь нагревают в колбе, закрытой хлоркальциевой трубкой, на масляной бане при 150° 2,5 ч. При охлаждении красный плав смешивают с водой (1 л), осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом. После перекристаллизации из  $CH_3COOH$  и пиридина выход 2,5 г (50%).

4,5 г (0,02 М) продукта циклизации растворяют при нагревании в 100 мл  $CH_3COOH$ . При 80° в раствор постепенно добавляют 25 г  $Na_2C_2O_7$ . Смесь выдерживают 2 ч при 90° и 3 ч при кипении. Выливают в воду, подкисленную соляной кислотой. Осадок отфильтровывают, нагревают с 200 мл 5%  $Na_2CO_3$ , фильтруют. Фильтрат подкисляют 5%  $HCl$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод на лакмус, сушат 2 ч при 140°. Выход 1,5 г (25%).  $T_{пл} > 350$  °С.

Максимум люминесценции 580 нм (дитолилметан).

*Люминор оранжевый 580 РТ.*

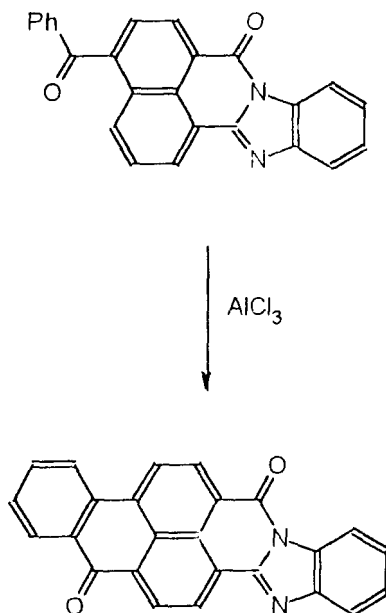
Смесь 3 г (0,01 М) бензантрон-3,4-дикарбоновой кислоты, 1,65 г (0,015 М) о-фенилендиамина в 150 мл уксусной кислоты кипятят 6 ч, охлаждают и выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, кипятят с 5%  $Na_2CO_3$ , промывают водой, сушат. Выход 1,7 г (48%).  $T_{пл} > 350$  °С.

Разделение *цис*- и *транс*-изомеров [26]. 2 г смеси изомеров, 120 мл этанола, 15 мл 15% КОН нагревают 6 ч на водяной бане. Охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из толуола с активированным углем.  $T_{пл}$  335–337°С (*транс*-изомер).

*Цис*-изомер выделяют из фильтрата водой и перекристаллизуют из уксусной кислоты.  $T_{пл}$  290–292 °С.

Максимум люминесценции *транс*-изомера 605 нм (дитолилметан).

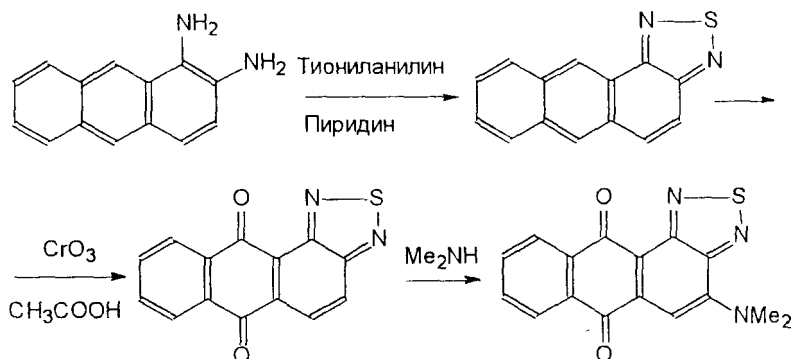
Максимум люминесценции *цис*-изомера 585 нм (дитолилметан).

**Люминор оранжевый 580 РТ [83]**

2,2 г (0,006 М) 4-бензоил-1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазола [21] тщательно растирают в ступке с 35 г безводного  $\text{AlCl}_3$ . Смесь помещают в колбу с хлоркальциевой трубкой и нагревают на масляной бане 20 ч при 200–215°. Плав выливают в воду. Кипятят 10 мин, отфильтровывают осадок, сушат. Экстрагируют горячим нитробензолом. После перекристаллизации из хлорбензола и толуола с активированным углем и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ярко-красные кристаллы. Выход 1,2 г (52%).  $T_{\text{пл}} > 350^\circ\text{C}$ .

Максимум люминесценции 580 нм (дитолилметан).

## 4-Диметиламиноантра [1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6-он [85]

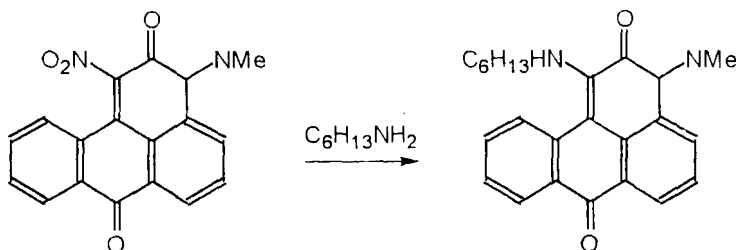


**Антра-[1,2-с][1,2,5]тиадиазол.** Смесь 2,1 г (0,01 М) 1,2-диаминоантрацена, полученного восстановлением 1,2-антрахинондиоксима [86], 120 мл диоксана, 13,6 г (0,097 М) тиониланилина и 15,8 г (0,2 М) пиридина при 70° размешивают 3 ч, выливают в воду. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и хроматографируют в хлороформе на  $Al_2O_3$ . После перекристаллизации из бензола выход 1 г (48%).  $T_{пл}$  157–158 °С.

**Антра-[1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6,11-дион.** После кипячения 0,48 г (0,002 М) антра-[1,2-с][1,2,5]тиадиазола в 50 мл уксусной кислоты с 0,6 г хромового ангидрида и кристаллизации из  $CH_3COOH$  выделяют 0,34 г (64%) антра-[1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6,11-диона.

**4-Диметиламиноантра [1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6-он.** В раствор 2,7 г (0,01 М) антра-[1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6,11-диона в 200 мл диметилформамида, содержащий 0,2 г ацетата меди, вносят 15,8 г 30% диметиламина. Смесь нагревают при 75° 2 ч и выливают в 500 мл 5%  $HCl$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из хлорбензола выход 2,4 г (77%).  $T_{пл}$  264–265 °С.

Максимум люминесценции 625 нм (толуол).

*1-н-Гексиламино-N-метилантрапиридон [4]*

Смесь 0,5 г (0,002 М) 1-нитро-*N*-метилантрапиридона [87] и 5 мл (0,04 М) *n*-гексиламина перемешивают 2 ч при кипении, охлаждают, прибавляют 30 мл разбавленной (1:4)  $\text{HCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат. После перекристаллизации из циклогексана выход количественный.  $T_{пл}$  102–103 °С.

Вместо 1-нитро-*N*-метилантрапиридона в аналогичных условиях можно использовать 1-хлор-*N*-метилантрапиридона [88].

Максимум люминесценции 497 нм (хлороформ).

*Литература*

1. А.с. 1457386, 1987 (СССР); 1476384, 1989 (СССР).
2. Красовицкий Б.М., Переясллова Д.Г., Задорожный Б.А. и др. // ДАН СССР. 1965. Т.160, вып. 1. С.123–124.
3. Казанков М.В., Винецкая Ю.М. // Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, М., НИИТЭХИМ. 1967. Вып.8 (14). С.32–36.
4. Казанков М.В., Уфимцев В.Н. // Химия гетероцикл. соедин. 1972. Вып.3. С.373–377.
5. Joseph K.H., Somayajulu N. // Indian Chem. Soc. 1979. V.56, No.5. P.505–509.
6. Мостовников В.А., Рубинов А.Н., Ануфрик С.С. и др. // Ж. прикл. спектр. 1977. Т.27, вып.1. С.59–65.
7. Collins C.B., Taylor K.N., Lee F.W. // Opt. Commun. 1978. V.26, No.1. С.101–102.
8. Wolfbeis O.S. // Monatsh. Chem. 1978. Bd.109, No.4. S.905–909.

9. Wolfbeis O.S., Rapp W., Lippert E. // Monatsh. Chem. 1978. Bd.104, No.4. S.899-903.
10. Padhye M.R., Varadarajan T.S., Deshpande A.V. // Spectrosc. Lett. 1984. V.17, No.6-7. C.369-376.
11. Грандберг И.И., Денисов Л.К., Мельникова Л.М. и др. // Изв. Тимирязев. сельскохозяйств. акад. 1984. Т 4. С.149-152.
12. Ткач И.И., Михайлова Т.А., Резниченко А.В. и др. Химия гетероцикл. соедин., 1990, № 3, с.321-323.
13. Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиади Л.Ш. и др. // Ж. прикл. спектр. 1980. Т.33, вып.3. С.434-438.
14. Афанасиади Л.Ш., Красовицкий Б.М., Лысова И.В. и др. // Химия гетероцикл. соедин. 1994. № 3. С.407-410.
15. А.С. 782366, 1978 (СССР).
16. Дранкина Д.А., Врудзь В.Г., Болотин Б.М. и др. // Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. М. НИИ-ТЭХИМ. 1967. Вып.8(14). С.97; А.с. 166703, 1964 (СССР).
17. Лосева М.В., Болотин Б.М. // Химия гетероцикл. соедин. 1972. Вып.10. С.1341-1344.
18. Пат. 3277075, 1966 (США).
19. Красовицкий Б.М., Кравченко Э.Ф. // Ж. прикл. химии. 1962. Т.35, вып.7. С.1604-1608.
20. А.с. 196427, 1967 (СССР); А.с. 362860, 1973 (СССР).
21. Красовицкий Б.М., Шевченко Э.А. // Ж. орган. химии. 1965. Т.1, вып.12. С.2157.
22. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М. // Химия гетероцикл. соедин. 1976. № 7. С.883-885.
23. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Юшко Э.Г. // Ж. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 1976. Т.21, № 5. С.584.
24. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М. // Химия гетероцикл. соедин. 1977. № 5. С.611-613.
25. Пат. 1164005, 1961 (ФРГ); А.с. 169162, 1965 (СССР).
26. Yamadzaki Y. // J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan. 1962. V.20, No.11. P.1016-1027.
27. Пат. 1159651, 1969 (Англия).
28. А.с. 326209, 1972 (СССР); Левченко Н.Ф., Соломонов В.М., Шевченко Э.А. и др. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968. Вып.4. С.186-189.
29. А.с. 191789, 1967 (СССР).



30. А.с. 196873, 1967 (СССР).
31. А.с. 179324, 1966 (СССР).
32. Красовицкий Б.М., Шершуков В.М., Ягупольский Л.М. // Химия гетероцикл. соедин. 1982. № 8. С.1042–1046.
33. Luttringhaus A., Neresheimer H. // Ann. 1929. Bd.473. S.259–264.
34. Пат. 224522, 1923 (Британия).
35. Позднеев В.Ф. // Химия гетероцикл. соедин. 1990. № 3. С.312–314.
36. Zimmerman M., Yurewicz E., Patel G. Anal. Biochem. 1976. V.70. P.258–264.
37. Бондаренко В.Е., Шевченко Э.А. // Органические люминесцентные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1989. Вып. 24. С.66–70.
38. Koelsch C.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V.7. P.2993–2995.
39. Алексеева В.И., Маринина Л.Е., Лукьянец Е.А. и др. // Органические люминесцентные материалы. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1989. Вып.24. С.78–86.
40. Болотин Б.М., Рябокобылко Ю.С., Драккина Д.А. и др. // Хим. реактивы и препараты. М., ИРЕА. 1965. Т.27. С.289.
41. Schroeter G., Eisleb O. // Ann. 1909. Bd.367. S.101.
42. Mohr E., // J. Pract. Chem. 1909. Bd.80. S.22.
43. Болотин Б.М. Канд. дис. Москва, 1965.
44. Болотин Б.М., Драккина Д.А., Брудзь В.Г. и др. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968. Вып.4. С.148–158.
45. Pfeleiderer W., Nubel E. // Ann. 1960. Bd.631. S.168.
46. А.с. 112670, 1958 (СССР).
47. Афанасиади Л.Ш., Красовицкий Б.М., Лысова И.В. и др. // Химия гетероцикл. соедин. 1978. № 2. С.158–160.
48. Красовицкий Б.М., Сузов Ю.Н., Лысова И.В. и др. // Химия гетероцикл. соедин. 1984. № 2. С.171–174.
49. А.с. 792881 (1979), СССР.
50. Красовицкий Б.М., Ковалев С.Е. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1972. С.63–69.
51. Дашевский М.М. // Аценафтен. М., 1966. 275 с.
52. Дашевский М.М., Шамис Е.М. // Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та. 1962. Т.40. С.85.
53. А.с. 292953, 1971 (СССР).

54. А.с. 327226, 1972 (СССР).
55. Ковалев С.Е., Красовицкий Б.М., Шершук В.М. и др. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. 1973, Вып.1, №2. С.101–103.
56. Nightingale D., Ungnade H.E., French H.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V.67. P.1262–1264.
57. Севастьянова Т.К., Володарский Л.Б. // Ж.орг. химии. 1971. Т.7. Вып. 9. С.1974–1979.
58. А.с. 628696, 1979 (СССР).
59. А.с. 825523, 1981 (СССР).
60. А.с. 319586, 1971 (СССР).
61. А.с. 392084, 1973 (СССР).
62. Красовицкий Б.М., Дистанов В.Б., Шевченко Э.А. // Ж.орг. химии. 1983. Т.19, вып.6. С.1305–1308.
63. А.с. 187872, 1977 (СССР).
64. А.с. 309035, 1971 (СССР).
65. Красовицкий Б.М., Шершук В.М. // Химия гетероцикл. соединений. 1977. № 12, С.1613–1615.
66. Сыч Е.Д. Укр. хим. журн., 1956, т.22, с.217–222.
67. Красовицкий Б.М., Переяслова Д.Г., Юшко Э.Г. // Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1968. Вып.4. С.105–115.
68. А.с. 178821, 1966 (СССР).
69. Okazaki M. // J. Soc. Org. Synt. Chem. Japan. 1955. V.13. P.80–89.
70. А.с. 493496, 1975 (СССР).
71. А.с.600141, 1978 (СССР).
72. Кузнецов А.М., Петрова С.А., Красовицкий Б.М. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1972. С.74–85.
73. А.с.232239, 1969 (СССР).
74. Афанасиади Л.Ш., Левченко Н.Ф. // Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков, ВНИИ монокристаллов. 1973. Вып.2. С.16–25.
75. Органические люминофоры и люминесцентные материалы, Каталог, Черкассы, ОНИИТЭИ, 1988, 20 с.
76. Sachs F., Mosebach G. // Ber. 1911. Bd.44. S.2852–2855.
77. Morgan G., Harrison H. // J. Soc. Chem. Ind. 1930. V.24. P.413.
78. Edwards W.G., Petrow A.V. // J. Chem. Soc. 1954. P.2853–2862.

79. *Jones L.A., Kim H.K., Watson R.* // *J. Chem. Soc.* 1971. V.23C. P.3891–3893.
80. А.с.731737, 1980 (СССР).
81. *Grabe C.* // *Ann.* 1903. Bd.327. S.77–84.
82. Е.Р. 399724, 1933; *Zbl.* 1934. Bd.1. S.467.
83. *Афанасиади Л.Ш., Левченко Н.Ф.* // *Ж.прикл.спект.* 1969. Т.11, вып.2. С.358–359.
84. Пат. 239671, (Германия).
85. *Горелик М.В., Ланцман С.Б.* // *Химия гетероцикл. соедин.* 1968. № 3. С.447–452.
86. *Горелик М.В., Богданов С.В.* // *Ж.орг. химии.* 1960.Т.30. С.2949.
87. *Allen C.F.H., Wilson C.V.* // *J. Org. Chem.* 1945. V.10. P.594.
88. *Dupont R.A.A.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1943. V.52. P.7–12.

## Содержание

<b>Предисловие</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Ароматические углеводороды и соединения с арилэтиленовой группировкой</b>	<b>4</b>
4,4''-Диметокси- <i>p</i> -терфенил	10
4,4''-Бис(диэтиламино)- <i>p</i> -терфенил	11
<i>p</i> -Кватерфенил	13
9-Винилантрацен	14
9,10-Дифенилантрацен	15
9,10-Бис(фенилэтинил)антрацен	17
2-Винил-9,10-дифенилантрацен	18
<i>транс</i> -4-Этоксистильбен	20
1-Фенил-2(4-бифенилил)этилен	21
<i>транс</i> -4-Изопропилстильбен	22
4-Диметиламино-4'-дифторметилсульфонилстильбен	23
4-Нитро-4'-диэтиламиностильбен	24
1,1',4,4'-Тетрафенилбутадие-1,3	25
<i>транс</i> - <i>цис</i> -1,4-Дистирилбензол	26
<i>транс</i> - <i>транс</i> -1,4-Дистирилбензол	27
<i>транс</i> - <i>транс</i> -1,3-Дистирилбензол	29
<i>транс</i> - <i>транс</i> -2-Метил-1,4-дистирилбензол и	
<i>транс</i> - <i>транс</i> -1,2,4-тристирилбензол	30
<i>транс</i> - <i>транс</i> -2,5-Диметил-1,4-дистирилбензол и	
1,2,4,5-тетрастирилбензол	33
4-Нитро-4'-диметиламино-1,4-дистирилбензол	35
<i>транс</i> - <i>транс</i> -1,3,5-Тристирилбензол	36
Литература	37
<b>Глава 2. Люминофоры с экзоциклической <math>\text{CH}=\text{N}</math>-группой, азот- и кислородсодержащими гетероциклами</b>	<b>41</b>
4-Диметиламинобензаль-4'-трифторметил- сульфониланилин	53
<i>о</i> -Тозиламинобензальбутиламин	55
Салицилаль-4-амино-3-метилловый эфир бензойной кислоты	57

2-Гидрокси-1-нафталъ-4-аминобензофенон	58
2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафталъдазин	59
2-Гидрокси-4-цианбензаль-2-(4-аминофенил)- 5-фенилоксазол-1,3	61
2-(4-Аминофенил)-5-фенилоксазол	63
Ди-(2-гидрокси-1-нафталъ)-4,4''-диамино-п-терфенил	65
Дисалицилаль-[2,5-ди-(4-аминофенил)- 1,3,4-оксадиазол]	66
Дисалицилаль-2,7-диаминофлуорен	67
Дисалицилаль-2,2'-дифторбензидин	69
Ди-(2-гидрокси-1-нафталъ)-3,3'-диметилбензидин	70
Дисалицилаль-2,2'-диметилбензидин	71
2,5-Дифенилоксазол-1,3	73
2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол-1,3	74
2-Фенил-5-(4-толил)оксазол-1,3	76
2-Фенил-5-(3,4-диметилфенил)оксазол-1,3	77
2-(2-Карбоксифенил)-5-фенилоксазол-1,3	78
4-(5-Фенилоксазолил-2)бензойная кислота	79
2-(4-Дифторметилсульфонилфенил)- 5-фенилоксазол-1,3	81
2-(4-Винилфенил)-5-фенилоксазол-1,3	82
2-Карбокси-2'-(5-фенилоксазолил-2)бифенил	83
2,2'-Ди-(5-фенилоксазолил-2)бифенил	83
2-(2-Фурил)-5-(4-бифенилил)оксазол-1,3	84
5-(2-Тиенил)-2-фенилоксазол	86
2'-Фенил-2,5'-биоксазол	87
1,4-Бис-(5-фенилоксазолил-2)бензол	89
2-[1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)] бензойная кислота	90
1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)-3-цианобензол	92
1,4-Бис(5-фенилоксазолил-2)-3- (дифторметилсульфонил) бензол	93
2-(4-Пиридил)-5-фенилоксазол-1,3	95
Толуолсульфонат 1-этил-4-(5-фенилоксазолил-2) пиридиния	95
Хлорид 1-бензил-4-(5-фенилоксазолил-2) пиридиния	95
4-(5-Фенилоксазолил-2)бензолсульфонат	
4-(5-фенилоксазолил-2)пиридиния	96
2-(4-Сульфамидофенил)-5-фенилоксазол-1,3	97
2-(4-Хинолил)-5-фенилоксазол-1,3	98
Перхлорат N-(4-аминофенил)-2,4,6-трифенил- пиридиния	98
9-(п-Диметиламинофенил)акридин	99
2-(4-Бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	100

2-(4-трет-Бутилфенил)-5-(4-бифенилил)- 1,3,4-оксадиазол	101
2,5-Бис(2-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазол	103
2-(2-Тозиламинофенил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол	105
4-(5-Фенилоксазолил-2)стильбен	107
4-(5-Фенилоксазолил-2)-4'-(5-фенил-1,3,4-окса- диазолил-2) стильбен	109
1-(5-Фенилоксазолил-2)-4-(1-метилбензимида- золил-2) винилбензол	110
4-[5-Фенил-3-(4-диметиламинофенил)-2-пиразо- линил-1]-4'-(5-фенилоксазолил-2) стильбен	111
2,5-Бис(5-фенил-1,3,4-оксадиазолил-2) тиофен	113
3-(5-Фенилоксазолил-2) толан	114
4,4'-Ди(5-фенилоксазолил-2) толан	116
1,3,5-Трифенил-2-пиразолин	117
1,5-Дифенил-3-стирил-2-пиразолин	117
3-(л-Дифторметилсульфонилфенил)-1,5- дифенил-2-пиразолин	118
4[(3-Стирил)-5-фенил-2-пиразолинил-1] фталевая кислота	119
1,4-Ди(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3) бензол	121
1-Фенил-3,5-ди(2,2'-битиенил)-2-пиразолин	123
1-(4-Формилфенил)-3,5-дифенилпиразол	124
Дихлор-симм-триазиниламинофлуоресцеин I	125
4(5)-(Дихлор-симм-триазирил) родамин В	128
Люминор оранжево-красный 590РТ	131
N,N,N',N'-Тетраэтилрозамин-4-изотиоцианат	133
Соли родамина 6Ж	136
Литература	137

### Глава 3. Люминофоры с карбонильной группой 146

4-Диметиламино-4'-дифторметилсульфонил- бензилиденацетофенон	156
3-Аминобензантрон	158
2-Аминобензантрон	159
7-Амино-4-метилкумарин	160
2-Фенил-5-(кумаринил-3)оксазол	161
2-Метокси-9-диэтиламинобензо-[а]феноксазинон-5	162
2-(2'-Тозиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он	163
2-(2'-Тозиламинофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-он	164
2-(2'-Тозиламинофенил)-хиназolon-4	165
5-(4'-Диметиламинобензилиден)-барбитуровая кислота	166
2-Фенил-4-(4-диметиламинобензилиден)-оксазол-5-он	167

2-Фенил-4-(4-диметиламинобензилден)- имидазол-5-он	168
4-[4-(3,5-Дифенил-2-пиразолинил-1)бензилден]- 2-фенилоксазол-5-он	168
4-(5-Фенилоксазолил-2)нафталевый ангидрид	169
4-(2-Фенилоксазолил-5)нафталевый ангидрид	171
4-[5-(4-Диметиламинобутадиинил)оксазолил-2]- нафталевый ангидрид	173
4-(5-Этоксиксазолил-2)нафталевый ангидрид	175
4-[1-(4'-Формилфенил)-5-фенил-2-пиразолинил-3)] нафталевый ангидрид	176
N-Фенилимид 4-морфолинонафталевой кислоты	177
N-Фенилимид 4-(4',5'-бензоксазолил-2)нафталевой кислоты	178
N-Фенилимид 4-(2-метилоксазолил-5) нафталевой кислоты	179
4-(1,5-Дифенил-5-пиразолинил-3) N-фенилнафталимид	181
1,8-Нафтоилен-1',2'-бензимидазол	182
Метилсульфат N-метил-1,8-нафтоилен- 1',2'-бензимидазолия	183
Молекулярный комплекс 1,8-нафтоилен- 1',2'-бензимидазола с хлоридом цинка	183
4-(Бензоксазолил-2)-1,8-нафтоилен- 1',2'-бензимидазол	184
4(5)-(1,5-Дифенил-пиразолинил-3) 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол	185
Люминор желто-оранжевый 575 РТ	187
Люминор желто-оранжевый 575 РТ	191
4(5)-[4-(5-Фенилоксазолил-2)фениламино] 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол	192
Люминор оранжевый 580 РТ	194
Люминор оранжевый 580 РТ	196
4-Диметиламиноантра [1,2-с][1,2,5]тиадиазол-6-он	197
1-н-Гексиламино-N-метилантрапиридон	198
Литература	198

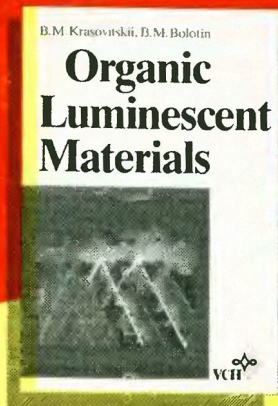
*Научное издание*

КРАСОВИЦКИЙ Борис Маркович  
АФАНАСИАДИ Людмила Михайловна

**Препаративная химия  
органических люминофоров**

Главный редактор В.И.Галий  
Художественный редактор Б.Ф.Бублик  
Технический редактор Л.Т.Ена  
Корректор З.Н.Щегельская





Авторы книги — известные исследователи в области химии органических люминофоров.

Книга предлагает вниманию читателей методы получения

люминесцентных соединений, разработанные, за редким исключением, ими, их учениками и сотрудниками в результате многолетних исследований.

Она является полезным дополнением к монографии

Б.М.Красовицкого и Б.М.Болотина по органическим люминофорам, изданной на русском и английском языках.

