

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАНТРИДОНА

А. П. БЕЛЯЕВА, А. Н. НОВИКОВ

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза ХТФ)

Системы фенантридина, азотистого аналога фенантрена и фенантридона входят в состав некоторых алкалоидов и лекарственных препаратов [1]. В связи с пробелами в сведениях о влиянии строения соединений этого ряда на физиологическую активность представляло интерес получить его представители и изучить их действие на организм. В данной работе сообщаются результаты исследований по синтезу на основе

флуоренон-4-карбоновой кислоты некоторых неописанных в литературе замещенных фенантридона. Используемые методы химических превращений, хорошо изученные и описанные применительно к другим объектам, не оставляют сомнений в отношении строения вновь полученных соединений. Для подтверждения их структур привлечены также УФ-спектры и результаты количественного функционального и элементарного анализов.

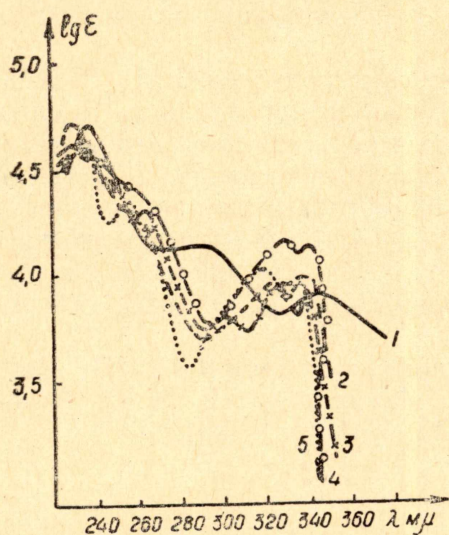
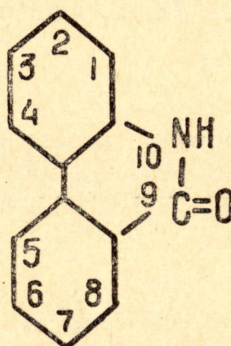


Рис. 1. УФ-спектры: 1—4-аминофенантридон-9(1 OH); 2—бутиловый эфир фенантридон-9(1 OH)-карбоновой-4-кислоты; 3—фенантридон-9(1 OH) - карбоновая-4-кислота; 4—метилловый эфир фенантридон-9(1 OH) - карбоновой-4-кислоты; 5— фенантридон 9(1 OH) Фенантридон



Экспериментальная часть

Синтез фенантридон-9(10 Н)-карбоновой-4-кислоты [2]. В полифосфорную кислоту, полученную из 150 г фосфорного ангидрида и 100 мл 85%-ной фосфорной кислоты при температуре 50°C до-

бавлялись при механическом перемешивании 15 г флуоренонкарбоновой кислоты и частями и течение трех часов 4,3 г азиды натрия. Смесь нагревали шесть часов при 90°C. При окончании реакции густую вязкую массу выливали в стакан с 500 мл холодной воды. Выпадавший осадок отфильтровывали и переосаждали из 20%-ного водного раствора соды соляной кислотой. Затем фенатридонкарбоновую кислоту очищали кристаллизацией из изопропилового спирта. Выход 55—60%, т. пл. 320°C. Найдено %: С 70,31; Н 4,24; N 5,74; молекулярный вес 229; карбоксильных групп 17,3. $C_{14}H_9NO_3$. Вычислено %: С 70,29; Н 3,76; N 5,85; молекулярный вес 239; карбоксильных групп 18,5.

Аналогично из 15 г бутилового эфира флуоренокарбоновой кислоты, 3,5 г азиды натрия в присутствии полифосфорной кислоты (150 г пятиокси фосфора и 120 мл фосфорной кислоты) получен с 35—40%-ным выходом бутиловый эфир фенантридон-9(10)-карбоновой-4-кислоты с т. пл. 180°C. Реакция на карбоксильную группу отрицательна. Найдено %: N 4,90; $C_{18}H_{17}NO_3$. Вычислено %: N 4,75.

Получение 4-аминофенантридона-9(10 Н) по методу Лоссена, модифицированному Снайдером [3]. В полифосфорную кислоту, приготовленную из 150 г пятиокси фосфора и 100 мл ортофосфорной кислоты, вносили при механическом перемешивании 15 г фенантридон-9(10 Н)-карбоновую-4-кислоту и 4,5 г солянокислого гидроксиламина. Смесь нагревали на масляной бане при 160° в течение 6 часов, затем выливали в раствор гидрооксида натрия. Осадок 4-аминофенантридона-9(10 Н) отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 30—35%, т. пл. 285°C с разложением. Качественная реакция на аминогруппу положительна, на карбоксильную — отрицательна.

Ацилирование 4-аминофенантридона-9(10 Н). Смесь из 12 г аминофенантридона и 50 мл сухого бензола нагревали на масляной бане и при 140°C постепенно по каплям добавляли при механическом перемешивании 4,3 мл хлористого ацетила. Время синтеза 5 часов. Реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из водного диметилформаида. Выход 4-ацетиламинофенантридона-9(10 Н) 25—30%, т. пл. 324°C с разложением. Найдено %: С 72,00; Н 4,77; N 11,19; $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Вычислено %: С 71,83; Н 4,76; N 11,11.

Аналогично получен 4-бензоиламинофенантридон-9(10 Н). Выход 30—35%, т. пл. 335°C с разложением. Найдено %: С 76,80; Н 4,61; N 8,57. $C_{20}H_{14}N_2O_2$. Вычислено %: С 76,43; Н 4,46; N 8,91.

Выводы

Синтезированы известными методами неописанные в литературе фенантридон-9(10 Н)-карбоновая-4-кислота, ее бутиловый эфир, 4-аминофенантридон-9(10 Н) и его ацетил- и бензоилпроизводные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетероциклические соединения, том IV, стр. 431, 472, ИЛ., Москва, 1955.
2. R. T. Conley, J. Organ. chemistry, 23, 1330 (1958).
3. А. Серрей. Справочник по органическим реакциям, стр. 175, ГХИ, М., 1962.