

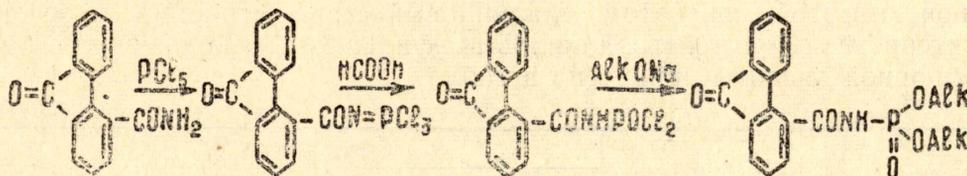
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ 9-ОКСОФЛУОРЕНОИЛ-4-АМИДОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В. В. ПОЛОНСКАЯ, Г. М. СТЕПНОВА, В. Х. ТАКСИДИ

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза ХТФ)

Ранее нами были описаны синтезы замещенных амидов 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты [1]. Некоторые из полученных соединений проявили инсектицидную активность. С целью изыскания новых инсектицидов синтезировано еще несколько амидов 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты, имеющих в качестве заместителей в амидной группе остатки, содержащие фосфор.

Эти вещества получены из амида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты через трихлорфосфазо-9-оксофлуореноил-4 и дихлорангидрид 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты по схеме:



В качестве исходного сырья использовался технический фенантрен, который подвергался озонолузу [2]. На основе продукта озонолуза фенантрена диметоксипероксида синтезировали дифеновую кислоту, а из нее 9-флуоренон-4-карбоновую [3]. Амид 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты получен из ее хлорангидрида при действии аммиака.

Диалкиловые эфиры 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты — кристаллические вещества желтого цвета, нерастворимые в воде, труднорастворимые в эфире, легко — в бензоле, диоксане, ацетоне. Полученные соединения испытаны на инсектицидную активность на комнатной мухе. Как контактный яд наилучшие результаты показал дипропиловый эфир 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты.

### Экспериментальная часть

Трихлорфосфазо-9-оксофлуореноил-4. 10,4 пятихлористого фосфора, 11,15 г амида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты и 100 мл сухого бензола помещают в колбу с обратным холодильником. Колбу погружают в водяную баню, имеющую температуру 65—70°C. Через 15 минут реакция заканчивается. После охлаждения выпадают светло-желтые иглы, которые промывают небольшим количеством бензола, сушат в вакуум-эксикаторе. Температура плавления 135°C, выход 78—80% от теоретического.

Дихлорангидрид 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты. К раствору 7,16 г трихлорфосфазо-9-оксофлуореноила-4 в 40 мл бензола медленно по каплям добавляют 0,6 мл безводной муравьиной кислоты. Реакция идет с саморазогреванием. Дихлорангидрид выпадает в осадок, его отфильтровывают, промывают бензолом, сушат в вакуум-эксикаторе. Температура плавления технического продукта 207—209°C, выход 96—98% от теоретического. После перекристаллизации из диоксана температура плавления 210°C. Анализ. Найдено %: С 49,27; Н 2,65. Вычислено %: С 49,12; Н 2,67.

Таблица 1  
Зависимость выхода трихлорфосфазо-9-оксофлуореноила-4 от температуры

Время реакции 15 минут		
Температура реакции, °С	Выход, %	Температура плавл., °С
50	67	132—133
55	69	133—134,5
60	76	134—135
65	78	134—135
70	77	134—135
75	74	134—135
80	65	133—135
85	60	133—135
90	42	133—135

идет с саморазогреванием. Дихлорангидрид выпадает в осадок, его отфильтровывают, промывают бензолом, сушат в вакуум-эксикаторе. Температура плавления технического продукта 207—209°C, выход 96—98% от теоретического. После перекристаллизации из диоксана температура плавления 210°C. Анализ. Найдено %: С 49,27; Н 2,65. Вычислено %: С 49,12; Н 2,67.

Алкиловые эфиры 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты. К охлажденному раствору 0,04 г-моля алкоголята натрия в 15 мл соответствующего спирта небольшими порциями прибавляют 3,4 г (0,01 г-моля) дихлорангидрида 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты. После добавления всего дихлорангидрида смесь кипятят 15 минут, заменяют обратный холодильник на прямой и отгоняют избыток спирта.

Остаток растворяют в воде, раствор фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, при этом диалкиловый эфир выпадает в осадок. Характеристика полученных алкиловых эфиров 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты приведена в табл. 2.

Таблица 2

Название эфира	Т. пл., °С	Выход, %	Содержание, %			
			углерода		водорода	
			найд.	вычис.	найд.	вычис.
Метилловый	220	66	58,43	58,01	4,33	4,23
Этиловый	183	58	60,58	60,32	4,82	4,98
Пропиловый	138	49	63,08	62,40	5,76	5,69

Таблица 3

Зависимость выхода диэтилового эфира 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты от соотношения реагирующих веществ

Число г-молей		Время реакции, мин	Температура реакции, °С	Выход, %	Т. пл. технич. продукта, °С
дихлорангидрида	этилата натрия				
0,01	0,02	30	80	50	166—168
0,01	0,03	30	80	68,5	173—175
0,01	0,04	30	80	73	177—180
0,01	0,05	30	80	72,5	177—180
0,01	0,06	30	80	73	179—180

### Выводы

1. Отработаны условия синтеза диметилового, диэтилового и дипропилового эфиров 9-оксофлуореноил-4-амидофосфорной кислоты.
2. Отработана методика синтеза промежуточного продукта для получения этих эфиров — трихлорфосфазо-9-оксофлуореноила-4.
3. Определена инсектицидная активность полученных эфиров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулев, Г. М. Степнова, А. В. Коваленок, П. Ф. Табинская. Известия СО АН СССР, **12**, 128, 1962.
  2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 599, 1962.
  3. C. Graebe. Ch. Aubin, Lieb. Ann., 247, 257 (1888).
-