

## ПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

### I. Замещенные амиды 2,2'-дифеновой кислоты

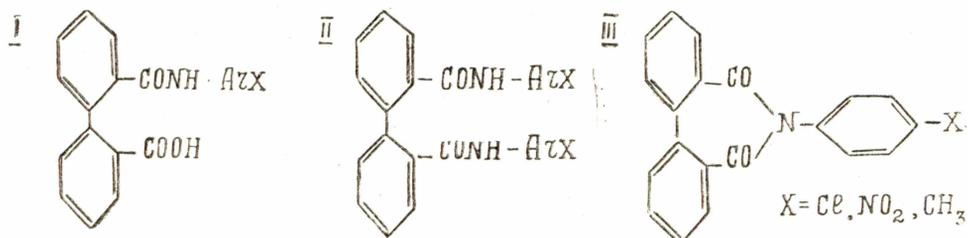
Л. П. КУЛЕВ, Г. М. СТЕПНОВА

Проблема использования фенантрена в промышленном органическом синтезе до сих пор остается еще не решенной. Наиболее перспективным, как это следует из анализа последних литературных данных, является получение продуктов окисления фенантрена, главным образом дифеновой кислоты и ее ангидрида, которые могут представлять значительный интерес для производства полимерных материалов типа алкидных смол [1, 2, 3], пластификаторов [4] и других ценных продуктов.

Мы поставили себе целью получить ряд амидов дифеновой кислоты и испытать их на гербицидную активность. В литературе описаны немногие представители этого ряда. Так, А. Чандра Сиркар и Р. Раньян получили неполный амид дифеновой кислоты и бензидаина [5].

В. Варан и Р. Бригг синтезировали неполный анирид и фенилимид этой же кислоты [6]. Данных о физиологической активности полученных ими соединений авторы не приводят.

По аналогии с известными гербицидами и стимуляторами роста растений ряда бензойной и фталевой кислот [7] нами синтезированы замещенные моноамиды (I) из дифенового ангидрида и соответствующего амина, замещенные диамиды (II) и имиды (III) из дифеновой кислоты и амина в присутствии треххлористого фосфора



Все соединения представляют собой кристаллические вещества, растворимые в спирте, ксилоле, хлорбензоле; моноамиды дают легко растворимые в воде соли щелочных металлов.

Испытания на гербицидную активность проведены старшим научным сотрудником ботанического сада Томского государственного университета А. В. Положий. По предварительным данным, наиболее активным против сорняков (ромашка ползучая, метлик, лебеда) оказа-

лись 2- и 3-нитрозамещенные дифениламиды (3 кг/га) и натриевая соль 1-нафтиламида дифеновой кислоты (3 кг/га), несколько превосходящие, по-видимому, аналогичные производные фталевой кислоты.

### Экспериментальная часть

Моно-2-нитроанилид дифеновой кислоты (I). В колбу с обратным холодильником мешалкой помещают 11,2 г дифенового ангидрида, 6,9 г 2-нитроанилина и 100 мл сухого ксилола и нагревают при перемешивании при 145° в течение 3 часов. Охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, сушат и перекристаллизовывают из ксилола. Светло-желтый кристаллический порошок с т. пл. 185°, растворимый в горячем ксилоле, хлорбензоле, трудно растворимый в спирте. Найдено % : N 7,78.  $C_{20}H_{14}O_5N_2$ . Вычислено % : N 7,73. Натриевая соль получена растворением 7,24 г моноанилида в соде (1,06 г в 20 мл воды) и упариванием раствора на водяной бане. Очень хорошо растворимые в воде ярко-желтые кристаллы. Найдено % : N 7,34.  $C_{20}H_{13}O_5N_2Na$ . Вычислено % : N 7,28.

Моно-3-нитроанилид дифеновой кислоты (II). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 6,9 г 3-нитроанилина. Бесцветные иглы с т. пл. 221—222°. Найдено % : N 7,76.  $C_{20}H_{14}O_5N_2$ . Вычислено % : N 7,73. Натриевая соль — легко растворимые в воде кремовые кристаллы. Найдено % : N 7,38.  $C_{20}H_{13}O_5N_2Na$ . Вычислено % : N 7,28.

Моно-4-нитроанилид дифеновой кислоты (III). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 6,9 г 4-нитроанилина. Мелкие, почти бесцветные кристаллы с т. пл. 180—181°. Найдено % : N 7,69.  $C_{20}H_{14}O_5N_2$ . Вычислено % : N 7,73. Натриевая соль — желтые кристаллы. Найдено % : N 7,19.  $C_{20}H_{13}O_5N_2Na$ . Вычислено % : N 7,28.

Моно-4-хлоранилид дифеновой кислоты (IV). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 6,37 г 4-хлоранилина. Бесцветные кристаллы с т. пл. 169°. Найдено % : N 3,96; Cl 10,36.  $C_{20}H_{14}O_3NCl$ . Вычислено % : N 3,98; Cl 10,11. Натриевая соль — бесцветные кристаллы. Найдено % : N 3,68.  $C_{20}H_{14}O_3NClNa$ . Вычислено % : N 3,74.

Моно-2-толуидид дифеновой кислоты (V). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 5,35 г 2-толуидина. Бесцветные кристаллы с т. пл. 209—210°. Найдено % : N 4,63.  $C_{21}H_{17}O_3N$ . Вычислено % : N 4,23. Натриевая соль — бесцветные кристаллы. Найдено % : N 3,98.  $C_{21}H_{16}O_3NNa$ . Вычислено % : N 3,96.

Моно-4-толуидид дифеновой кислоты (VI). Получен аналогично (I) и 11,2 г дифенового ангидрида и 5,35 г 4-толуидина. Бесцветные иглы с т. пл. 179—180°. Найдено % : N 4,30.  $C_{21}H_{17}O_3N$ . Вычислено % : N 4,23. Натриевая соль — бесцветные кристаллы. Найдено % : N 3,98.  $C_{21}H_{16}O_3NNa$ . Вычислено % : N 3,96.

Моно-1-нафтиламид дифеновой кислоты (VII). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 7,15 г 1-нафтиламина. Бесцветные кристаллы с т. пл. 227—228°. Найдено % : N 3,71.  $C_{24}H_{17}O_3N$ . Вычислено % : N 3,81. Натриевая соль — бесцветные кристаллы. Найдено % : N 3,83.  $C_{24}H_{16}O_3NNa$ . Вычислено % : N 3,75.

Моно-4-антипириламид дифеновой кислоты (VIII). Получен аналогично (I) из 11,2 г дифенового ангидрида и 10,15 г 4-аминоантипирина. Бесцветные кристаллы с т. пл. 214°. Найдено % : N 9,73.  $C_{25}H_{21}O_4N_3$ . Вычислено % : N 9,83.

Бис (2-толуидид) дифеновой кислоты (IX). В колбу с обратным холодильником капельной воронкой и мешалкой помещают 12,1 г дифеновой кислоты, 10,7 г 2-толуидина, 100 мл сухого ксилола, по-

степенно приливают 9,1 г треххлористого фосфора и нагревают при перемешивании 3 часа. Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, сушат, нейтрализуют содой и перекристаллизовывают из ксилола. Бесцветные кристаллы с т. пл. 235—236°. Найдено %: N 6,50.  $C_{28}H_{24}O_2N_2$ . Вычислено %: N 6,67.

Бис (4-толуидид) дифеновой кислоты (X). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 10,7 г 4-толуидина, 9,1 г треххлористого фосфора. Бесцветные иглы с т. пл. 180—181°. Найдено %: N 6,67.  $C_{28}H_{24}O_2N_2$ . Вычислено %: N 6,67.

Бис (анилид) дифеновой кислоты (XI). Получен аналогично (IX) из 12,1 г анилина и 9,1 г треххлористого фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 235°. Найдено %: N 7,28.  $C_{26}H_{20}O_2N_2$ . Вычислено %: N 7,14.

Бис (2-нитроанилид) дифеновой кислоты (XII). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 13,8 г 2-нитроанилина, 9,1 г треххлористого фосфора. Мелкие ярко-желтые кристаллы с т. пл. 205—206°. Найдено %: N 11,71.  $C_{26}H_{18}O_4N_4$ . Вычислено %: N 11,62.

Бис (3-нитроанилид) дифеновой кислоты (XIII). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 13,8 г 3-нитроанилина, 9,1 г треххлористого фосфора. Мелкие кремовые кристаллы с т. пл. 220—221°. Найдено %: N 11,65.  $C_{26}H_{18}O_4N_4$ . Вычислено %: N 11,62.

Бис (4-нитроанилид) дифеновой кислоты (XIV). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 13,8 г 4-нитроанилина и 9,1 г треххлористого фосфора. Светло-желтые кристаллы с т. пл. 234—235°. Найдено %: N 11,53.  $C_{26}H_{18}O_4N_4$ . Вычислено %: N 11,62.

Бис (4-хлоранилид) дифеновой кислоты (XV). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 12,75 г 4-хлоранилина и 9,1 г треххлористого фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 236—237°. Найдено %: N 6,36.  $C_{26}H_{18}O_2N_2Cl_2$ . Вычислено %: N 6,07.

Бис (1-нафтиламид) дифеновой кислоты (XVI). Получен аналогично (IX) из 12,1 г дифеновой кислоты, 14,30 г 1-нафтиламина и 9,1 г треххлористого фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 260°. Найдено %: N 5,73.  $C_{34}H_{24}O_2N_2$ . Вычислено %: N 5,89.

2-Толилимид дифеновой кислоты (XVII). 12,1 г дифеновой кислоты, 5,35 г 2-толуидина, 4,55 г треххлористого фосфора и 100 мл сухого ксилола нагревают в колбе с обратным холодильником и мешалкой на водяной бане 3 часа. Охлаждают, отфильтровывают выпавший осадок, нейтрализуют содой, высушивают и перекристаллизовывают из спирта. Мелкие бесцветные кристаллы с т. пл. 189—190°. Найдено %: N 4,35.  $C_{21}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: N 4,47.

4-Толилимид дифеновой кислоты (XVIII). Получен аналогично (XVII) из 12,1 г дифеновой кислоты, 5,35 г 4-толуидина и 4,55 г треххлористого фосфора. Бесцветные иглы с т. пл. 147—148°. Найдено %: N 4,63.  $C_{21}H_{15}O_2N$ . Вычислено %: N 4,47.

4-Хлорфенилимид дифеновой кислоты (XIX). Получен аналогично (XVII) из 12,1 г дифеновой кислоты, 6,37 г 4-хлоранилина и 4,55 г треххлористого фосфора. Бесцветные кристаллы с т. пл. 219—220°. Найдено %: N 4,25; Cl 10,90.  $C_{20}H_{12}O_2NCl$ . Вычислено %: N 4,19; Cl 10,64.

2-Нитрофенилимид дифеновой кислоты (XX). Получен аналогично (XVII) из 12,1 г дифеновой кислоты, 6,90 г 2-нитроанилина и 4,55 г треххлористого фосфора. Ярко-желтые кристаллы с т. пл. 224,5°. Найдено %: N 8,21.  $C_{20}H_{12}O_4N_4$ . Вычислено %: N 8,14.

3-Нитрофенилимид дифеновой кислоты (XXI). Получен аналогично (XVII) из 12,1 г дифеновой кислоты, 6,90 г 3-нитроанилина и 4,55 г треххлористого фосфора. Светло-желтые иглы с т. пл. 257°. Найдено %: N 8,16.  $C_{20}H_{12}O_4N_2$ . Вычислено %: N 8,14.

4-Нитрофенилимид дифеновой кислоты (XXII). Получен аналогично (XVII) из 12,1 г дифеновой кислоты, 6,90 г 4-нитроанилина и 4,55 г треххлористого фосфора. Бесцветные иглы с т. пл. 261°. Найдено % : N 8,20.  $C_{20}H_{12}O_4N_2$ . Вычислено % : N 8,14.

### Выводы

Получен ряд замещенных амидов дифеновой кислоты. Установлено, что наиболее сильным гербицидным действием обладают полные нитрозамещенные анилиды и 1-нафтиламид дифеновой кислоты.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дринберг А. Я. Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, 414, 1948.
2. Коршак В. В., Соболева Г. А. Изв. АН СССР, ОХН, 526, 1952.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Беляков В. М. Изв. АН СССР, ОХН, 737, 1957.
4. С. А., 1953, P 7825.
5. Anukul Chandra Sircar und Prem Ranjan Sen Gupta, Studien über Ringbildung. III. Kondensation von Bensidin mit Anhydriden zweibasischer Säuren. Chem. Zbl. 1928, II, 2248.
6. W. H. Warran und R. A. Briggs, Über die Einwirkung von Thionilchlorid auf einige Anilsäuren. Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 26—30, 1931.
7. Баскаков Ю. А. Итоги науки. Биологические науки, 2. Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. Изд. АН СССР, 123, 1958.