

СИНТЕЗ ЭФИРОВ 9-БРОМФЛУОРОН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. СТЕПНОВА, В. А. ТРИГУБЕНКО, Г. П. БЕЛОКОНЕВА

(Представлена научным семинаром
химико-технологического факультета)

На кафедре технологии органического синтеза ранее был получен ряд фениловых и замещенных этиловых эфиров 9-флуоренон-4-карбонной кислоты и проведены предварительные биологические испытания с целью выяснения инсектицидной активности этих соединений [1].

Продолжая работу по изысканию рациональных путей использования каменноугольного фенантрена [2], мы получили сложные эфиры 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты, которые синтезированы впервые и могут найти применение в синтезе средств, действующих преимущественно в области эфферентных нервных окончаний.

9-бромфлуорен-4-карбонную кислоту, необходимую для синтезов, получают из 9-флуоренон-4-карбонной кислоты восстановлением цинковой пылью в аммиачной среде до 9-оксифлуорен-4-карбонной кислоты с последующим бромированием [3]. Фениловые эфиры 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты получают взаимодействием соответствующего фенола с хлорангидридом 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты. Синтезы эфиров осуществлены без предварительного выделения и обработки хлорангидрида 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты, что позволило избежать потерь хлорангидрида, связанных с выделением и очисткой, и значительно снизить временные затраты на получение эфиров.

0-аминофениловый эфир 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты получают из о-нитрофенилового эфира 9-флуоренон-4-карбонной кислоты восстановлением чугунными стружками в водной среде до о-аминофенилового эфира 9-оксифлуорен-4-карбонной кислоты с последующим бромированием.

Эфиры 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты представляют собой кристаллические вещества белого цвета с желтоватым оттенком, растворимые в обычных органических растворителях. Свойства эфиров 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты приведены в табл. 1.

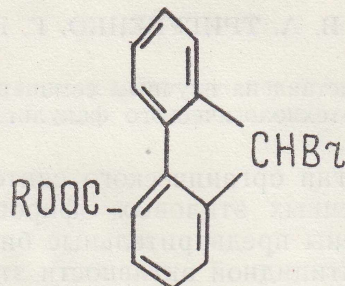
Экспериментальная часть

Фениловые эфиры 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты

К смеси 0,02 г-молей 9-бромфлуорен-4-карбонной кислоты и 0,02 г-моля соответствующего фенола в растворе ксилола, нагретой до

Физические свойства полученных эфиров

R	Темпе- ратура плавления °C	А н а л и з					
		углерод, %		водород, %		азот, %	
		выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
Этил	105	60,6	59,7	4,08	4,04	—	—
Фенил	98	65,75	65,2	3,56	3,47	—	—
О-нитрофенил	164	58,5	58,9	2,92	3,1	3,41	3,34
П-нитрофенил	153	58,5	57,93	2,92	3,17	3,41	3,4
М-нитрофенил	213	58,5	57,85	2,92	3,05	3,41	3,32
О-аминофенил	217	63,15	62,7	3,68	3,59	3,68	3,87



90°С, постепенно по каплям прибавляют 0,024 г-моля хлорокиси фосфора. Затем реакцию ведут при температуре 140—145°С в течение 4 часов. Продукт реакции, выпадающий при охлаждении из ксилола, сушат, промывают 10%-ным раствором соды и перекристаллизовывают из бензола. Выход 75% от теории.

О-аминофениловый эфир
9-бромфлуорен-4-карбоновой кислоты

Синтез о-нитрофенилового эфира 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты проводят по вышеописанной методике.

Восстановлением о-нитрофенилового эфира 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты чугунными стружками в водной среде при нагревании в течение 3-х часов на кипящей водяной бане получают о-аминофениловый эфир 9-оксифлуорен-4-карбоновой кислоты.

К 0,05 г-молям о-аминофенилового эфира 9-оксифлуорен-4-карбоновой кислоты в ледяной уксусной кислоте по каплям прибавляют 0,15 г-молей бромисто-водородной кислоты. Смесь выдерживают 1 час на кипящей водяной бане. Продукт реакции, выпадающий из реакционной массы по охлаждении, сушат, промывают раствором соды и перекристаллизовывают из спирта. Выход 64% от теории.

Этиловый эфир
9-бромфлуорен-4-карбоновой кислоты

0,02 г-моля 9-бромфлуорен-4-карбоновой кислоты, 0,02 г-моля пятихлористого фосфора и 20 мл ксилола нагревают до 70°С и выдерживают при этой температуре 2—2,5 часа. Затем в реакционную массу добавляют 0,06 г-моля абсолютного этилового спирта и нагревают на кипящей водяной бане 1 час. Продукт реакции, выпадающий по охлаждении из ксилола, сушат, обрабатывают раствором соды, перекристаллизовывают из спирта. Выход 63% от теории.

Выводы

1. На основе продуктов окисления технического фенантрена получено 6 новых, не описанных в литературе, эфиров 9-бромфлуорен-4-карбоновой кислоты.

2. Установлено, что реакцию ацилирования спиртов и фенолов можно проводить без предварительного выделения и обработки хлорангирида 9-бромфлуорен-4-карбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулев Л. П., Гирева Р. Н., Коваленок А. В. ЖОХ, т. 1, № 8, 1965.
2. Кулев Л. П. Всесоюз. межвуз. конф. по химии и технол. мономеров. Тез. доклад и сообщ. МИТХТ, 93, 1960.
3. Staudinger, Kliegel. Berichte, 1909, т. 134, 370.