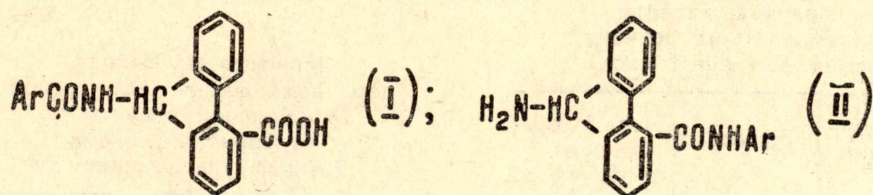


СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ 9-АМИНОФЛУОРЕН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. М. СОЛДАТЕНКО, Г. М. СТЕПНОВА

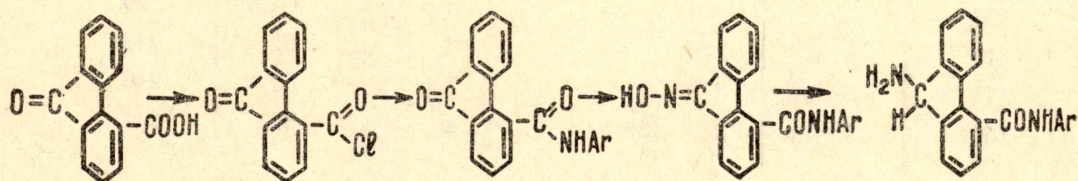
(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза ХТФ)

С целью изыскания путей использования коксохимического фенантрена в органическом синтезе ранее нами был получен ряд ацилпроизводных 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты [1], цинковые и медные соли которых проявили высокую инсектицидную активность [1].



Целью настоящей работы являлся синтез замещенных амидов 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты [2].

Полученные амиды дают легко растворимые в воде хлористоводородные соли. Это может облегчить использование их в качестве кишечных ядов. Исходным продуктом в синтезе амидов служила 9-флуоренон-4-карбоновая кислота, получаемая из продуктов озонлиза технического фенантрена через 2,2'-дифеновую кислоту [2]. Синтез амидов осуществлялся по схеме.



Экспериментальная часть

1. Параброманилид 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 8,6 г 4-броманилина, 12,12 г хлорангидрида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты и 30 мл сухого ксилола. Смесь нагревают на масляной бане при температуре 130°C в течение двух часов. По охлаждении отфильтровывают осадок, промывают бензолом и сушат, затем обрабатывают вначале разбавленной соляной кислотой, затем водой и 10%-ным раствором соды, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта.

2. Метаклоранилид 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты получен аналогично [1] из 12,12 г хлорангидрида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты, 5,5 мл 3-хлоранилина и 50 мл сухого бензола при нагревании в течение часа при температуре 70°C. Температура плавления 194—195°C, выход 88—90% от теоретического. Результаты анализа. Найдено %: азота 3,72; хлора 21,26. $C_{20}H_{12}O_2NCl$. Вычислено %: азота 3,70; хлора 21,16.

3. Оксим параброманилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты. В колбе с обратным холодильником кипятят в течение часа смесь 12 г параброманилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты, 6 г гидроксилamina хлористоводородного, 10 г едкого кали и 40 мл 75%-ного этилового спирта. Раствор охлаждают и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Температура плавления 284°C, выход 88—90% от теоретического. Результаты анализа. Найдено %: азота 7,30; брома 20,50; $C_{20}H_{13}O_2N_2Br$. Вычислено %: азота 7,12; брома 20,35.

4. Оксим метаклоранилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты получен аналогично [3] из 10,5 г метаклоранилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты, 8 г едкого кали и 65 мл 75%-ного этилового спирта. Температура плавления

Таблица 1

Зависимость выхода параброманилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты от температуры реакции
Время реакции 2 часа

Температура реакции, °C	Выход, %	Т.пл. технического продукта, °C
50	22,6	246
80	50	248
90	56	249
100	62,8	249—250
110	66	249—250
120	67,7	249—250
130	70	249—250
135	66	249
140	61,4	248
145	52,8	248
150	16	237—238

Таблица 2

Зависимость выхода параброманилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты от времени реакции
Температура реакции 130°C.

Время реакции, час.	Выход, %	Т.пл. технического продукта, °C
0,5	56	249
1	65,7	249
1,5	68	249
2	70	250
2,5	65,5	250
3	61	248
3,5	53	246
4	32	244

240°C, выход 80—85% от теоретического. Результаты анализа. Найдено %: азота 7,95; хлора 9,89. $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl$. Вычислено %: азота 8,03, хлора 10,18.

5. Параброманилид 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают 60 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл воды, нагревают на кипящей водяной бане и присыпают порциями смесь 10 г оксима параброманилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты и 16 г цинковой пыли. Нагревание продолжают еще в течение часа. Фильтруют раствор горячим. Фильтрат охлаждают, нейтрализуют 10%-ным раствором соды до нейтральной реакции. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат, об-

рабатывают спиртом при нагревании. Отфильтровывают углекислый цинк. Выпавший из фильтрата осадок имеет температуру плавления 220°C. Выход 90% от теоретического. Результаты анализа. Найдено %: азота 7,27; брома 21,24. $C_{20}H_{15}ON_2Br$. Вычислено %: азота 7,38; брома 21,11.

6. Метаклоранилид 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты получен аналогично [5] из 8 г оксима метаклоранилида 9-флуоренон-4-карбоновой кислоты, 12 г цинковой пыли, 60 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл воды при нагревании в течение часа при температуре бани 70°C. Белые кристаллы с температурой плавления 90°C. Выход 80% от теоретического. Результаты анализа. Найдено %: азота 8,46; хлора 10,82. $C_{20}H_{15}ON_2Cl$. Вычислено %: азота 8,37; хлора 10,61.

Выводы

1. Получено пять не описанных в литературе замещенных амидов 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты. Определена их инсектицидная активность.
2. Отработана методика синтеза параброманилида 9-аминофлуорен-4-карбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Степнова, П. Ф. Табинская, А. В. Коваленок. ЖОРХ, 1, в. 6, 1087, 1965.
2. Л. П. Кулев, В. А. Сальский, А. К. Лебедев, В. П. Шабров. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 599, 1962