

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

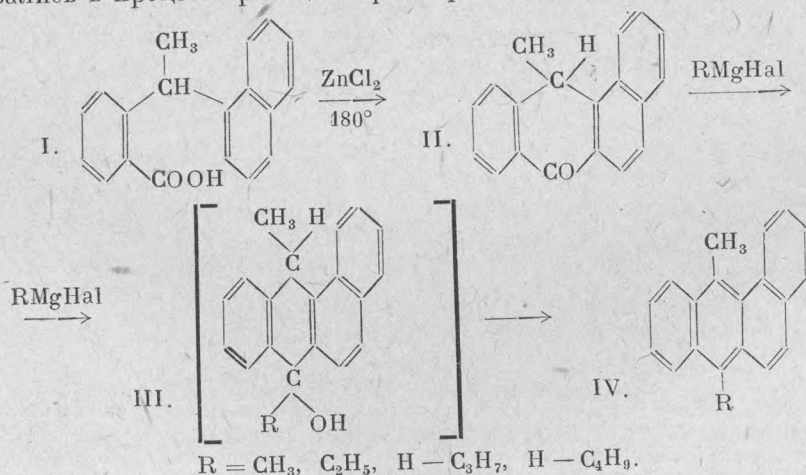
СИНТЕЗ 10-АЛКИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ 9-МЕТИЛ-
-1.2-БЕНЗАНТРАЦЕНА

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 28 VI 1938)

Исследования Кука и Физера показали, что алкильные производные 1.2-бензантрацена с заместителями в 9- и 10-положении, -9-метил-(¹) и 10-метил-1.2-бензантрацен (²) обладают значительной канцерогенной активностью.

Представляло интерес получить 9.10-диалкильные производные 1.2-бензантрацена и испытать их канцерогенную активность.

С этой целью нами были синтезированы 9.10-диметил-, 9-метил-10-этил-, 9-метил-10-н-пропил- и 9-метил-10-н-бутил-1.2-бензантрацен следующим методом. 2-(α -1-нафтил-этил)-бензойная кислота (¹) (I) циклизовалась с помощью безводного хлористого цинка в 9-метил-1.2-бензантрон-10 (II) с выходом 70% теории. При действии на метил-бензантрон магний-галлоид-алкилов получались соответствующие диалкил-производные 1.2-бензантрацена (IV), причем образующиеся в качестве промежуточных продуктов диалкил-дигидро-бензантранолы (III) почти полностью дегидрировались в процессе реакции Гриньяра.



Когда наша работа уже заканчивалась, появились работы Бахмана и Кемерда (³) и Ньюмана (⁴), синтезировавших 9.10-диметил-1.2-бензантрацен. Бахман и Кемерда получили этот углеводород действием магний-галлоид-метила на 1.2-бензантрахинон, а Ньюман—тем же путем, что и мы.

Он только иным методом циклизировал 2-(α -1-нафтил-этил)-бензойную кислоту и не выделял в чистом виде 9-метил-1.2-бензантрон-10.

Экспериментальная часть

(анализы проведены А. Д. Чинаевой и А. Н. Блохиной)

9-метил-1.2-бензантрон-10. 12 г 2-(α -1-нафтил-этил)-бензойной кислоты нагревались при 180° в течение часа с 35 г безводного хлористого цинка. Охлажденная реакционная масса размельчалась и обрабатывалась разбавленной соляной кислотой. Остаток растворялся в 200 см^3 эфира и раствор экстрагировался разбавленным раствором соды, профильтровывался и эфир отгонялся. Остаток перекристаллизовывался из водного ацетона. Получено 7.89 г вещества с т. пл. $105\text{--}106.4$ (выход 70%). Часть метил-бензантрона кристаллизовалась еще раз из ацетона; получены бесцветные пластинки с т. пл. $106.4\text{--}107.2$.

Анализ. 3.763 мг вещества; 12.206 мг CO_2 ; 1.890 мг H_2O . $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}$: Найдено %: С—88.49; Н—5.61. Вычислено %: С—88.34; Н—5.46.

9-метил-10-алкил-1.2-бензантрацен. К реактиву Гриньяра, полученному из 1.4 г магния (10 молей), соответствующего галогенного алкила и 100 см^3 эфира, медленно при перемешивании приливался раствор 1.5 г 9-метил-1.2-бензантрона-10 в 100 см^3 сухого бензола. Образующийся зеленый раствор кипятился с обратным холодильником 3 часа, затем реакционная масса разлагалась раствором хлористого аммония и эфирно-бензольный раствор упаривался. При получении 9.10-диметил-производного из упаренного до небольшого объема раствора непосредственно выделялись кристаллы углеводорода, в опытах же получения других углеводородов выделение их производилось с помощью пикратов.

9.10-диметил-1.2-бензантрацен. Упаренный эфирно-бензольный раствор выделил 0.7 г кристаллов с т. пл. $118\text{--}121^\circ$ (39% теории). Углеводород кристаллизовался из этанола в виде пластинок с желтоватым оттенком, т. пл. $122\text{--}123^\circ$. Монопикрат—черные длинные иглы, т. пл. $112.2\text{--}113.2$.

9-метил-10-этил-1.2-бензантрацен. Эфирно-бензольный раствор, полученный после реакции Гриньяра, выпаривался досуха, остаток растворялся в абсолютном этаноле и раствор обрабатывался пикриновой кислотой. Выделившийся дипикрат (2.53 г, т. пл. $111\text{--}113^\circ$) два раза перекристаллизовывался из абсолютного этанола. Дипикрат кристаллизуется в виде мелких игл кармино-красного цвета, т. пл. $116\text{--}116.8$.

Анализ. 4.900 мг вещества; 0.504 мл N_2 (25° , 747 мм). $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{N}_6$. Найдено %: N—11.58. Вычислено %: N—11.54.

При разложении пикрата выделен углеводород в виде пластинок с желтоватым оттенком (из спирта), т. пл. $70\text{--}71.5$.

Анализ. 3.250 мг вещества; 11.110 мг CO_2 ; 1.890 мг H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$. Найдено %: С—93.23; Н—6.99.
Вычислено %: С—93.29; Н—6.71.

9-метил-10-н-пропил-1.2-бензантрацен. Выделение углеводорода производилось, как и в предыдущем случае. Полученный дипикрат кристаллизовался из абсолютного этанола в виде красных иголок, т. пл. $95\text{--}98^\circ$.

Анализ. 6.282 мг вещества; 0.629 мл N_2 (23° , 743 мм).

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_6$. Найдено %: N—11.28.
Вычислено %: N—11.32.

Из пикрата выделен углеводород, который кристаллизовался из этанола в виде мелких игл, окрашенных в светложелтый цвет, т. пл. 99—101°. А н а л и з. 3.015 мг вещества; 10.248 мг CO₂; 1.981 мг H₂O.

C₂₂H₂₀. Найдено %: C—92.70; H—7.30.
Вычислено %: C—92.91; H—7.09.

9-метил-10-н-бутил-1.2-бензантрацен. При обработке остатка, полученного из реакции Гриньяра, выделено 2.12 г дишикрата с т. пл. 102—103°5. При перекристаллизации из абсолютного этанола дишикрат получен в виде красных иголочек с т. пл. 104.6—105°8.

А н а л и з. 5.363 мг вещества; 0.549 мл N₂ (24°, 743 мм).

C₃₅H₂₈O₁₄N₆. Найдено %: N—11.2.
Вычислено %: N—11.5.

Углеводород, выделенный из пикрата, кристаллизовался из абсолютного спирта в виде тонких пластинок со слабым желтоватым оттенком, т. пл. 71—72°. Выход углеводорода 30% теории.

А н а л и з. 3.063 мг вещества; 10.378 мг CO₂; 2.077 мг H₂O.

C₂₃H₂₂. Найдено %: C—92.48; H—7.59.
Вычислено %: C—92.57; H—7.43.

В ы в о д ы

1. Циклизацией 2-(α-1-нафтил-этил)-бензойной кислоты с хлористым цинком получен 9-метил-1.2-бензантрон-10.

2. Получены 9.10-диметил-, 9-метил-10-этил-, 9-метил-10-н-пропил- и 9-метил-10-н-бутил-1.2-бензантрацен действием магний-галлоид-алкилов на 9-метил-1.2-бензантрон-10.

Лаборатория химии стероидов.
Отдел органической химии ВИЭМ.

Поступило
28 VI 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Cook, Robinson a. Goulden, Journ. Chem. Soc., 393 (1937). ² Fieser a. Newman, Journ. Am. Soc., 58, 2376 (1936). ³ Bachman a. Chemerda, *ibid.*, 60, 1023 (1938). ⁴ Newman, *ibid.*, 60, 1141 (1938).