

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ
СИНТЕЗЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

МЕТИЛИРОВАНИЕ АНТРАЦЕНА И 1, 2-БЕНЗАНТРАЦЕНА

(Представлено академиком А. И. Абрикосовым 24 IV 1947)

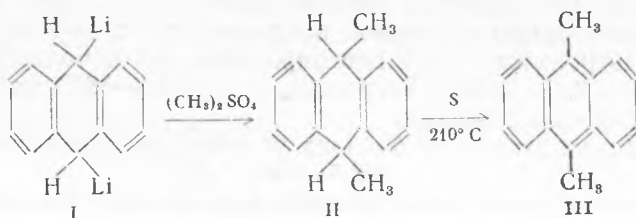
Синтез мезо-диметильных соединений антрацена и 1, 2-бензантрацена из кислородных производных этих углеводородов с помощью реакции Гриньяра связан со значительными затруднениями.

При получении 9, 10-диметилантрацена из 9-метилантрона⁽¹⁾ и 9, 10-диметил-1, 2-бензантрацена из 9-метил-1, 2-бензантрона-10⁽²⁾ последняя стадия синтеза протекает вполне гладко, но исходные антроны получают многоступенчатым синтезом.

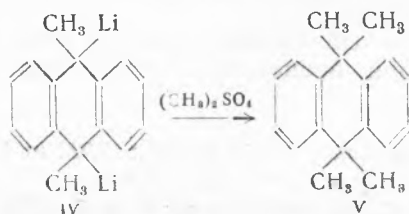
При применении доступных исходных веществ — антрахинона и 1, 2-бензантрахинона — получение мезо-гомологов антрацена⁽³⁾ и 1, 2-бензантрацена⁽⁴⁾ связано с выполнением ряда трудоемких операций.

Недавно нами было найдено⁽⁵⁾, что простым способом получения указанных углеводородов является реакция между хлористым метилом и продуктами присоединения лития к антрацену и 1, 2-бензантрацену. Развитием этого метода получения гомологов многоядерных углеводородов явилось изучение действия диметилсульфата на дилитиевые производные 9, 10-дигидроантрацена и 9, 10-дигидро-1, 2-бензантрацена.

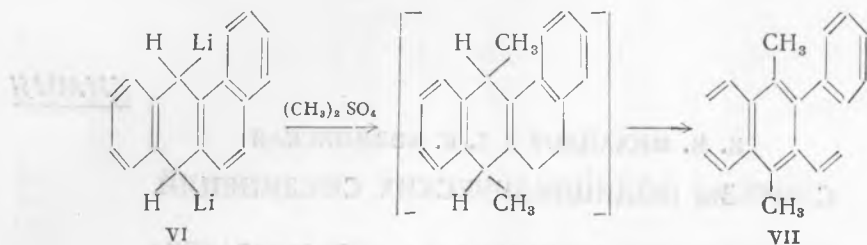
Реакция между диметилсульфатом и дилитийдигидроантраценом (I) приводит к смеси цис-транс-изомеров 9, 10-диметил-9, 10-дигидроантрацена (II), дегидрированием которой с помощью серы получается с 65% выходом 9, 10-диметилантрацен (III).



При действии диметилсульфата на продукт присоединения лития к 9, 10-диметилантрацену (IV) получается с хорошим выходом 9, 9, 10, 10-тетраметил-9, 10-дигидроантрацен (V):



В результате взаимодействия дилитиевого соединения 1, 2-бензантрацена (VI) и диметилсульфата и последующего дегидрирования продуктов реакции с помощью серы получается с выходом 50% теоретического 9, 10-диметил-1, 2-бензантрацен (VII), являющийся самым активным из до сих пор известных канцерогенных углеводов:



Экспериментальная часть

В склянку, наполненную азотом, загружается углеводород, литий, нарезанный тонкими пластинками, смесь равных объемов абсолютного эфира и сухого бензола (без тиофена) и стеклянные бусы. Реакционный сосуд встряхивается на качалке в течение 120—140 часов, и к полученному металлоорганическому соединению прибавляется при охлаждении эфирный раствор диметилсульфата до обесцвечивания. Затем избыток металла удаляется пинцетом, продукты реакции промываются водой, эфирно-бензольный раствор концентрируется до небольшого объема и обрабатывается при нагревании на водяной бане разбавленным раствором едкого натра. Далее растворитель отгоняется, и толуольный раствор полученного остатка и малеинового ангидрида кипятятся в течение 2 часов, прибавляется 20% водный раствор едкого кали, и кипячение продолжается еще два часа. Толуольный раствор отделяют, промывают водой, и растворитель отгоняют.

Дальнейшие операции с продуктами реакции приводятся при описании отдельных опытов.

9, 10-диметилантрацен. В реакцию взято 10 г антрацена, 2 г лития и 100 мл смеси бензола и эфира.

Продукты реакции кристаллизовались из спирта, и выделившийся кристаллический продукт (9,3 г, т. пл. 85—125°С) подвергался дегидрированию путем нагревания с серой (1,5 г) при 200—210°С в течение 1½ часов. Для удаления избытка серы бензольный раствор продуктов реакции дегидрирования встряхивался с ртутью в течение 4 часов, фильтровался и концентрировался до небольшого объема. Получено 7,6 г 9,10-диметилантрацена, т. пл. 180—183°, что составляет 64,8% теоретического выхода.

После кристаллизации из бензола углеводород представлял собой длинные желтые иглы, т. пл. 183,5—184,5° (5).

9, 9, 10, 10-тетраметил-9,10-дигидроантрацен. Металлоорганическое соединение получено из 3 г 9,10-диметилантрацена, 1 г лития и 100 мл растворителей.

При кристаллизации продуктов реакции из смеси ацетона с метиловым спиртом было получено 9,12 г тетраметилдигидроантрацена, т. пл. 163—169° (61,9%).

Перекристаллизированный из смеси тех же растворителей углеводород представлял собой бесцветные ромбические пластинки, т. пл. 170,5—171,5°.

3,818 мг вещ.: 12,812 мг CO₂; 2,922 мг H₂O.

Найдено %: С 9,52; Н 8,56

Для C₁₈H₂₀ вычислено %: С 91,47; Н 8,53

9,10-диметил-1,2-бензантрацен. Металлоорганическое соединение получено из 3 г 1,2-бензантрацена⁽⁶⁾, 1 г лития и 40 мл растворителей.

Продукты реакции (3,2 г) дегидрировались нагреванием с 0,5 г серы при 220—230° в течение 40 минут. Затем продукты дегидрирования растворялись в петролейном эфире, и раствор пропусклся через колонну с окисью алюминия. Фильтрат упаривался, и остаток кристаллизовался из смеси бензола со спиртом. Получено 1,7 г 9,10-диметил-1,2-бензантрацена в виде пластинок со слабым желтоватым оттенком, т.пл. 122—123°⁽²⁾. Выход равен 50% теоретического.

Поступило
24 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. Barnett и M. Matthews, Ber., **51**, 1437 (1926). ² Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, **21**, 535 (1938). ³ W. Bachmann and J. Chemerda, J. Org. Chem., **4**, 533 (1939). ⁴ W. Bachmann and J. Chemerda, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 1023 (1938). ⁵ Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 619 (1946). ⁶ G. Badger and J. Cook, J. Chem. Soc., **1939**, 802.