

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ

СИНТЕЗЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

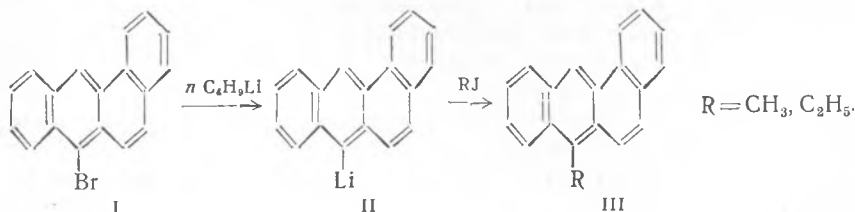
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГОМОЛОГОВ 1, 2-БЕНЗАНТРАЦЕНА

(Представлено академиком А. И. Абрикосовым 8 IX 1947)

Среди различных гомологов 1, 2-бензантрацена наибольший интерес представляют мезоалкильные производные, обладающие значительной канцерогенной активностью. Имеющиеся методы синтеза этих углеводородов, основанные на применении антронов 1, 2-бензантраценового ряда, являются весьма трудоемкими и приводят к очень небольшим выходам конечных веществ. Этим недостатком обладают, в частности, и методы получения 10-алкильных производных 1, 2-бензантрацена, из которых 10-метил-1, 2-бензантрацен не уступает по своей активности холантрону.

В одном из методов получения 10-метил-1, 2-бензантрацена, предложенном Физером и Ньюэном⁽¹⁾, в качестве исходного вещества применяется трудно доступный ангидрид нафталин-1, 2-дикарбоновой кислоты; во втором методе, разработанном Куком, Робинсоном и Гоулденом⁽²⁾, исходными продуктами служат доступные вещества — фталевый ангидрид и α -бромнафталин, но конечная стадия синтеза протекает так, что 10-метил-1, 2-бензантрацен получается по этому методу только с 3,8% выходом, считая на исходный α -бромнафталин. Видоизменения этого метода, введенные Физером и Хершбергом⁽³⁾, позволяют увеличить выход углеводорода только приблизительно до 7%, считая на α -бромнафталин. С таким же выходом авторы получили и 10-этил-1, 2-бензантрацен.

Нами разработан метод получения 10-алкильных производных 1, 2-бензантрацена, значительно превосходящий указанные методы по простоте и конечному выходу углеводородов. Метод основывается на применении литий-органического соединения 1, 2-бензантрацена (II), получаемого по реакции двойного обмена между 10-бром-1, 2-бензантраценом (I) и *n*-бутиллитием. Этот метод получения металлоорганических соединений впервые был открыт русским химиком Ж. Иоцичем⁽⁴⁾, получавшим таким путем органические соединения магния. Впоследствии реакция Ж. Иоцича была распространена Марвелом⁽⁵⁾, Гильманом⁽⁶⁾ и Виттигом⁽⁷⁾ на органические соединения лития.



Обычный способ получения литий-органических соединений, заключающийся в действии лития на галоидопроизводные углеводов, оказался неприменимым в ряду 1,2-бензантрацена, так как реакция требует для своего завершения продолжительного нагревания, в течение которого образующееся литий-органическое соединение разлагается эфиром с образованием 1,2-бензантрацена.

Реакция между 10-бром-1,2-бензантраценом и *n*-бутиллитием протекает вполне гладко и приводит с хорошим выходом к 1,2-бензантрин-10-лтию, который при действии углекислоты превращается с 60% выходом в 1,2-бензантрацен-10-карбоновую кислоту.

При взаимодействии 1,2-бензантрин-10-лития и иодистого метила гладко протекает замещение металла на радикал с образованием 10-метил-1,2-бензантрацена (III, R=CH₃) с выходом 80% теории, или 30%, считая на α -бромнафталин.

При действии иодистого этила литий-органическое соединение превращается в 10-этил-1,2-бензантрацен (III, R=C₂H₅), выход которого составляет 47,5% теоретического.

Экспериментальная часть

1,2-бензантрацен-10-карбоновая кислота. В трубку Шленка, наполненную азотом, помещается 0,05 г лития, 0,25 г *n*-бутилхлорида и 7 мл абсолютного эфира. После двухчасового встряхивания полученный раствор *n*-бутиллития отфильтровывается в атмосфере азота от избытка лития и к фильтрату прибавляется 0,5 г 10-бром-1,2-бензантрацена⁽⁸⁾, растворенного в абсолютном бензоле (без тиофена). Реакционная масса встряхивается 7—10 мин. и затем выливается на твердую углекислоту. Прибавляется вода, водный слой подкисляется, выделившаяся кислота отфильтровывается. Получено 0,27 г кислоты с т. пл. 218—220°, или 60% теоретического выхода. По литературным данным⁽⁸⁾, 1,2-бензантрацен-10-карбоновая кислота имеет т. пл. 219—220°. Из нейтральных продуктов реакции выделен 1,2-бензантрацен в количестве 0,08 г (23%).

10-метил-1,2-бензантрацен. III, R=CH₃. К профильтрованному раствору *n*-бутиллития, полученному из 1,5 г *n*-бутилхлорида, 0,25 г лития и 30 мл абсолютного эфира, прибавляется 3 г 10-бром-1,2-бензантрацена, растворенных в 25 мл абсолютного бензола (без тиофена). Через 10 мин. к охлажденной ледяной водой реакционной массе, окрашенной в буровато-желтый цвет, прибавляется 4,2 г иодистого метила, растворенного в 15 мл абсолютного эфира. Цвет реакционной массы изменяется при этом в светложелтый. После нагревания в запаянном сосуде в течение 2 час. при 40° реакционная масса обрабатывается водой, и затем эфирно-бензольный раствор упаривается досуха. Остаток кристаллизуется из смеси бензола со спиртом. Получается 1,89 г углеводорода в виде бесцветных игл с т. пл. 137—139°, что составляет 80% теоретического выхода. Перекристаллизованный еще раз углеводород имеет т. пл. 140—141°. Он не дает депрессии температуры плавления с образцом 10-метил-1,2-бензантрацена, полученным по способу Физера и Хершберга⁽³⁾.

10-этил-1,2-бензантрацен. III, R=C₂H₅. К эфирному раствору *n*-бутиллития, полученному из 1 г *n*-бутилхлорида, прибавляют бензольный раствор 2 г 10-бром-1,2-бензантрацена. Через 10 мин. к полученному литий-органическому соединению прибавляют эфирный раствор 3 г иодистого этила. Сосуд герметически закрывают и нагревают 3 часа при 50°. После промывания водой эфирно-бензольный слой упаривают и остаток обрабатывают в бензольном растворе 2 г пикриновой кислоты. Выделившийся пикрат дважды кристаллизуется из бензола. Регенерированный из пикрата углеводород кристаллизуется из этанола.

Получено 0,79 г вещества в виде игл светложелтого цвета с т. пл. 110—112°, что соответствует 47,5% теоретического выхода. По литературным данным (3), 10-этил-1,2-бензантрацен имеет т. пл. 113,5—114°.

4,165 мг вещ.: 14,267 мг CO₂; 2,415 мг H₂O.

Найдено %: С 93,48; Н 6,49

C₂₀H₁₆. Вычислено %: С 93,71; Н 6,29.

Институт нормальной и патологической
морфологии
Академии Медицинских Наук СССР

Поступило
8 IX 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Fieser and M. Newman, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2376 (1936).
² J. Cook, A. Robinson and F. Goulden, J. Chem. Soc., 1937, 393. ³ L. Fieser and E. Herschberg, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1028 (1937). ⁴ Ж. И. Иоцич, ЖРХО, 36, 1545 (1904). ⁵ C. Marvel, F. Hager and D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2323 (1927). ⁶ H. Gilman, W. Langham and A. Jacoby, *ibid*, 61, 106 (1939). ⁷ G. Wittig, U. Pockels u. H. Dröge, Ber., 71, 1903 (1938).
⁸ G. Badger and I. Cook, J. Chem. Soc., 1940, 409.