

УДК 547.1+547.677.6+683.6

СТЕРЕОМЕРНЫЕ 3-АМИНО-1,2,3,4,4а,9,10,10а-ОКТАГИДРО-
ФЕНАНТРЕНЫ И 3-АМИНО-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-
ГЕКСАГИДРОФЛУОРЕНЫ

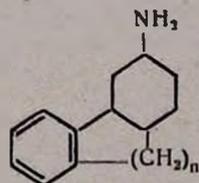
А. П. БОЯХЧЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1973

Аминосоединения фенантренового и флуоренового строения обладают интересными фармакологическими свойствами. В литературе имеются данные о фармакологических свойствах аминосоединений этих рядов с аминогруппой в боковой цепи [1—3], менее изучены соединения с аминогруппой, непосредственно связанной с кольцом. Мосеттиг и Бургер синтезировали аналгетически активные аминоспирты фенантренового ряда [4]. Ароматические амины такого строения проявляют некоторую канцерогенность [5—8]. С целью получения нового экспериментального материала по этому вопросу был осуществлен синтез стереомерных 3-амино-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантронов (Iа, IIа) и 3-амино-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуоренов (Iб, IIб). Исходными веществами служили описанные ранее оксимы стереомерных 3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантронов (IIIа, IVа) [9,10] и 3-кето-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуоренов (IIIб, IVб) [11], которые восстанавливались алюмогидридом лития в эфире. Восстановление оксимов производных циклогексанона алюмогидридом лития обычно приводило к образованию экваториальных эпимеров, если восстанавливаемая группа пространственно не затруднена [12].

Таблица



n	В/С со- членение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	R _f	А н а л и з, %						Г и д р о х л о р и д		
					най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	С l, %	
					С	Н	N	С	Н	N		най д е н о	в ы ч и с л е н о
1	<i>цис</i>	87	168—170/2	0,49	80,12	9,17	7,67	80,21	9,09	7,48	188	16,14	15,88
	<i>транс</i>	85	160—161/2	0,41	80,56	8,98	7,30				195	16,03	
3	<i>цис</i>	80	175—177,3	0,47	83,80	9,27	6,80	83,58	9,45	6,96	208	14,92	14,95
	<i>транс</i>	83	163—165/2	0,36	83,32	9,70	6,83				217	14,85	

* Окись алюминия, гептан—ацетон—спирт, 30 : 3 : 1.

Экспериментальная часть

Восстановление оксимов III (а и б) и IV (а и б) алюмогидридом лития. К раствору 0,02 моля алюмогидрида лития в 30 мл абс. эфира постепенно прибавлялся раствор 0,01 моля оксима в 20 мл диоксана, 20 мл анизолы и 20 мл абс. эфира. Смесь кипятилась 12 час., затем разлагалась водой. Масло, оставшееся после обычной обработки, перегонялось в вакууме. Выходы, т. кип., значения R_f , а также данные анализа приведены в таблице.

Восстановление оксимов V (а и б) натрием в бутиловом спирте. К кипящему раствору 0,01 моля оксима в 100 мл абс. бутилового спирта постепенно прибавлялось 0,3 г-ат натрия. Смесь нагревалась 2 часа при температуре бани 150°. Затем бутиловый спирт отгонялся с водяным паром, остаток обрабатывался эфиром. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, перегонялось в вакууме.

транс-3-Амино-1,2,3,4,9,10,10а-октагидрофенантрен (IIa). Выход 67%, т. кип. 165—166°/2 мм, R_f 0,36 (та же система), т. пл. гидрохлорида 215—217°, не дает депрессии с описанным выше образцом (табл.).

транс-3-Амино-(9H)-1,2,3,3,4а,9а-гексагидрофлуорен (IIб). Выход 69%, т. кип. 159—160°/2 мм, R_f 0,41, т. пл. гидрохлорида 195° (плавится без депрессии).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Burger, E. Mosettig, J. Am. Chem. Soc., 58, 1570 (1936).
2. A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 60, 1533 (1938).
3. Chi-Yu Chu, Chin Chang, Hua Hsueh Hsueh Pao, 31, 211 (1965); [C. A., 65, 16273 (1965)].
4. E. Mosettig, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 57, 2189 (1955).
5. L. Joseph, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 41, 334 (1939); [C. A., 53, 8284 (1939)].
6. J. Letter, J. L. Hartwell, J. S. Kahler, J. Kline, M. J. Shear, J. Natl. Cancer Inst., 14, 365 (1953); [C. A., 48, 887 (1954)].
7. E. K. Welsburger, J. H. Adv. in cancer research., 5, 33 (1958).
8. H. Dannerberg, Z. Krebsforsch., 63, 1026 (1960); [C. A., 54, 21428 (1960)].
9. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 1000 (1971).
10. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 44 (1973).
11. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, ХГС, (в печати).
12. D. H. R. Barton, L. Holness, J. Chem. Soc., 1952, 78.
13. А. П. Бояхчян, Л. В. Хажакян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., (в печати).
14. W. Huckel, E. Frank, Lieb. Ann., 447, 137 (1930).
15. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1953, 1027.