



265556

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

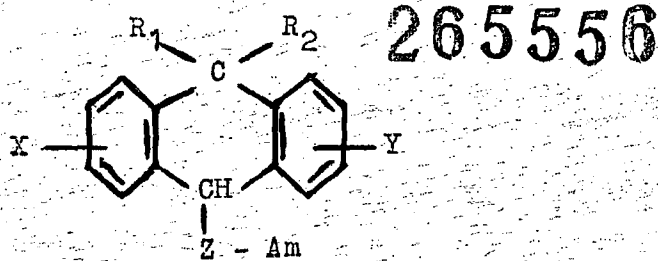
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS DERIVADOS DEL DIHIDROANTRACENO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos derivados del dihidro-antraceno dotados de valiosas propiedades farmacológicas, y al procedimiento para su preparación.

5. Los 9,9-dialkil-9,10-dihidro-antracenos substituidos en posición 10 por un radical aminoterciario-alkilo no se conocían anteriormente. Ahora se ha descubierto que los compuestos que corresponden a la fórmula general I



en que

R_1 y R_2 significan radicales de alkilo inferior,

X e Y significan hidrógeno, átomos de halógeno o radicales de alkilo o alcoxi inferior,

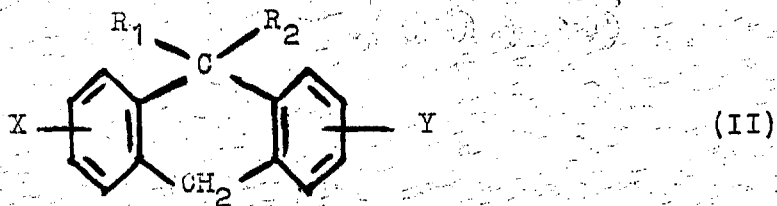
5. Z significa un radical alkileno, de cadena recta o ramificada, con 6 átomos de carbono a lo sumo, y

Am significa un grupo monoalkilamino o dialkylamino inferior,

10. en los que un radical alkilo de Am puede estar unido directamente con el radical alkileno Z, o bien ambos radicales alkilo de un grupo dialkylamino Am pueden estar unidos entre sí directamente o por medio de un átomo de oxígeno, un grupo alkylimino, hidroxialkylimino o alcanoiloxialkylimino, po-

15. seen valiosas propiedades farmacológicas, en particular actividad antihistamínica, anticonvulsiva y sedante, y al mismo tiempo pueden potenciar la acción de otras sustancias medicamentosas, en particular de los narcóticos.

20. Para preparar compuestos de la fórmula general I en que Am tiene el significado indicado antes, con la excepción de un grupo alkylamino inferior, se hace reaccionar derivados 10-alcalinometálicos de 9,9-dialkil-9,10-dihidroantracenos de la fórmula general



en que

R_1 , R_2 , X e Y tienen el significado indicado antes, con ésteres reaccionables de aminoalcoholes de la fórmula general III



5. en la que Am_1 tiene el significado indicado antes para Am, con excepción de un grupo alquilamino inferior, y Z tiene el significado indicado antes.

10. Como compuestos alcalinometálicos de 9,9-dialkil-9,10-dihidro-antracenos sirven en particular los compuestos lúcticos fácilmente obtenibles por reacción de los 9,9-dialkil-9,10-dihidro-antracenos con, por ejemplo, butil-litio, fenil-litio o metil-litio, y además, por ejemplo, los compuestos sodicos obtenibles por reacción con fenil-sodio. Las reacciones de los compuestos alcalinometálicos de 9,9-dialkil-9,10-dihidroantracenos con ésteres reaccionables de aminoalcoholes de la

15. fórmula general III se llevan a cabo de preferencia en un disolvente orgánico inerte, como por ejemplo, el éter dietílico, el éter de petróleo o el benceno.

20. Materiales de partida de la fórmula general II son, por ejemplo, el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-antraceno, el 9,9-dietil-9,10-dihidro-antraceno, el 9,9-di-n-propil-9,10-dihidro-antraceno, el 9,9-di-n-butil-9,10-dihidro-antraceno, el 9-metil-9-etil-9,10-dihidro-antraceno y el 9-metil-9-n-propil-9,10-dihidro-antraceno. Estos compuestos pueden obtenerse,



2558

por ejemplo, del ácido benzofenon-2-carboxílico por reducción al ácido difenilmetan-2-carboxílico, transformación de éste o de los ésteres, con compuestos metalorgánicos de alquilo, en reacción de una o dos etapas, a 2-(dialquil-hidroximetil)-difenilmetanos y cierre del anillo, por ejemplo mediante ácido sulfúrico. A compuestos de la fórmula general II en que X y/o Y son diferentes de hidrógeno, se puede llegar en la sucesión reaccional anterior, por ejemplo empleando ácidos benzofenon-2-carboxílicos sustituidos, tales como el ácido 4'-cloro-, el 4'-bromo-, el 4'-metilo- o el 4'-metoxi-benzofenon-2-carboxílico.

5.

10.

Como ésteres reaccionables de aminoalcoholes de la fórmula general III cabe considerar en particular los haluros, de los que merecen mencionarse en detalle:

15.

20.

25.

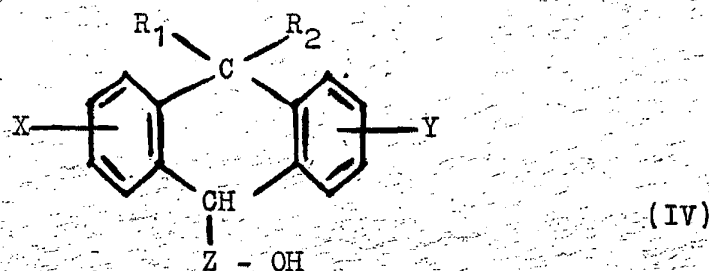
30.

El cloruro dimetilaminoetílico, el cloruro dietilaminoetílico, el cloruro metiletilaminoetílico, el cloruro beta-dimetilamino-propílico, el cloruro beta-dimetilamino-isopropílico, el cloruro gamma-dimetilamino-propílico, el cloruro gamma-dimetilamino-butílico, el cloruro beta-metil-gamma-dimetilamino-propílico, el cloruro delta-dimetilamino-butílico, el cloruro alfa-metil-gamma-dimetilamino-n-amílico, el cloruro beta-(di-n-propilamino)-etílico, el cloruro beta-(metil-isopropilamino)-etílico, el cloruro beta-(di-n-butilamino)-etílico, el cloruro beta-(di-isobutilamino)-etílico, el cloruro pirrolidino-etílico, el cloruro piperidino-etílico, el cloruro gamma-piperidino-propílico, el cloruro gamma-hexametilenimino-propílico, el cloruro morfolino-etílico, el cloruro beta-(4-metil-piperazino)-etílico, el cloruro beta-(4-acetoxietil-piperazino)-etílico, el cloruro gamma-(4-acetoxietil-piperazino)-propílico, y el cloruro 1-metilpiperidil-(3)-etílico, así como los bromuros y yoduros.



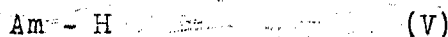
correspondientes.

Una variante del procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula general I, consiste en hacer reaccionar un éster reaccionable de un compuesto de la fórmula



5. en la que

R_1 , R_2 , X, Y y Z tienen el significado indicado antes, en particular un haluro, con una amina de la fórmula general V



10. en la que Am tiene el significado indicado antes, pero sin que pueda existir, naturalmente, ninguna ligadura entre un radical alkilo de Am y Z. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperatura moderadamente elevada, v.gr. de 80 a 120°, en un disolvente inerte como, por ejemplo, un alcohol o una alcanona de peso molecular bajo, en cuyo caso es conveniente emplear como agente fijador de ácido un exceso de la amina que se hace reaccionar. Según el punto de ebullición de la amina y del disolvente que se emplea, así como según la temperatura necesaria para la reacción, ésta se lleva a cabo eventualmente en recipiente cerrado. A los ésteres reaco-

15.



cionables de compuestos de la fórmula general IV se llega, por ejemplo, mediante reacción de compuestos 10-alcalinometálicos de 9,9-dialkil-9,10-dihidroantracenos de la fórmula general II, eventualmente substituídos, con óxidos de alkileno y transformación de los derivados hidroxialkilo obtenidos con

5.

haluros de ácidos inorgánicos, cloruro de ácido metansulfónico o cloruros de ácido arilsulfónico, en cuyo caso se obtienen 10-halogenalkil-, 10-metansulfonilo-oxi-alkil- o respectivamente 10-arilsulfonil-oxialkil-9,9-dialkil-9,10-dihidro-antra-

10.

cenos, eventualmente substituídos. A tales compuestos se puede llegar también, sin embargo, en una sola etapa, por reacción de compuestos alcalinometálicos de 9,9-dialkil-9,10-dihidro-antracenos de la fórmula general II con dihalogenalca-

15.

nos no geminales, en particular los que tienen dos átomos de halógeno distintos, o con ésteres halogenalkílicos de ácido arilsulfónico. Los ésteres reaccionables de compuestos de la fórmula general IV, pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, di-n-butilamina, pirrolidina, pi-

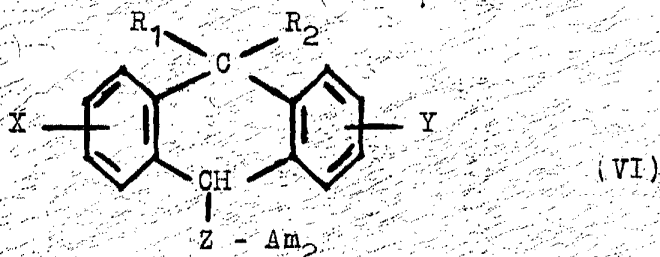
20.

peridina, hexametilenimina, morfolina, 4-metilpiperazina, 4-hidróxi-etil-piperazina o 4-acetoxietil-piperazina.

Según otra variante del procedimiento, se obtienen compuestos de la fórmula general I con un grupo amino Am secundario y terciario, tratando un compuesto de la fórmula

25.

general VI



30.



265556

en la que Am_2 significa el grupo amino primario o un grupo monoalkilamino cuyo radical alkilo puede estar también unido con Z, mientras R_1 , R_2 , X, Y y Z tiene el significado indicado antes,

5. con un agente de alquilación de peso molecular bajo. Se obtienen materiales de partida de la fórmula general VI, por ejemplo haciendo reaccionar, de manera análoga a la del anterior procedimiento, en lugar de una amina secundaria de la fórmula general V, amoníaco o una monoalkilamina de peso molecular bajo
10. con un éster reaccionable de un compuesto de la fórmula general IV, así como, por ejemplo, reduciendo o hidrogenando 10-cianoalkil-9,9-dialkil-9,10-dihidro-antraceno. En calidad de agentes de alquilación de peso molecular bajo cabe considerar, por ejemplo, el sulfato de dimetilo, el sulfato de dietilo, el yoduro de metilo, el yoduro de etilo, el bromuro de etilo, el bromuro de n-propilo, el éster metílico del ácido p-toluensulfónico y el éster metílico del ácido 2,4-dinitrobencen-sulfónico, en presencia de agentes fijadores de ácido, como por ejemplo carbonato sódico o potásico, y un disolvente orgánico
15. inerte, y además, por ejemplo, formaldehído en presencia de ácido fórmico.
- 20.

Con ácidos inorgánicos u orgánicos como el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido metansulfónico, el ácido etandisulfónico, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido málico, el ácido succínico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido tartárico, el ácido benzoico y el ácido ftálico, las bases terciarias forman sales que son en parte solubles en agua.

- 25.
30. Los ejemplos que siguen tienen por objeto explicar con mayor detalle la preparación de los nuevos compuestos. En ellos, las partes significan partes en peso, y éstas se refie-



265556

ren a los volúmenes como los gramos a los centímetros cúbicos. Las temperaturas están registradas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

5. Una solución n-butil-lítica, preparada de manera ordinaria a base de 2,8 partes de litio y 28 partes de bromuro n-butílico en éter dietílico absoluto, se instilan, con agitación y simultánea introducción de nitrógeno seco, en una solución etérea de 24 partes de 9,9-dimetildihidroantraceno. Terminada la instilación de la solución butil-lítica, se calienta
10. la mezcla reaccional en reflujo durante 4 horas, hasta ebullición. Se enfría luego a 0° y se instilan, prosiguiendo la agitación y la introducción de nitrógeno, 13 partes de cloruro beta-dimetilamino etílico; se continúa agitando una hora más a temperatura ambiente y luego dos horas más hasta ebullición
15. en reflujo. La mezcla reaccional, enfriada hasta la temperatura ambiente, se lava con agua en un embudo separador y luego se extrae del éter, con ácido clorhídrico diluido, el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno formado. De la solución clorhídrica de la base se eliminan con
20. éter las porciones neutras arrastradas y se libera la base por adición de lejía sódica fría 5-n, después de lo cual se la recoge en éter dietílico, se lava la solución etérea con agua y se la seca sobre sulfato sódico. El 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno oleoso que queda después de la destilación del éter, hierve a 137-139°/0,05 Torr; su clorhidrato funde, después de cristalización en alcohol/éter, a 183/185°.
- 25.

30. Si en el ejemplo anterior se emplean, en lugar de cloruro beta-dimetilamino etílico; 15 partes de cloruro propílico de gamma-dimetilamino, se obtiene 9,9-dimetil-9,10-dihidro-



10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno, de punto de ebullición $132^{\circ}/0,01$ Torr, que forma un clorhidrato que funde a $161,5^{\circ}$.

EJEMPLO 2.

En atmósfera seca de nitrógeno se hacen reaccionar

5. primeramente en frío y luego al punto de ebullición del éter dietílico 11,8 partes de 9,9-dietil-9,10-dihidro-antraceno con una solución etérea de n-butil-litio que contiene 4 partes de butil-litio, después de lo cual se instilan 6 partes de cloruro beta-dimetilamino etílico y a continuación se calienta en reflujo hasta ebullición durante 5 horas. Se enfría a temperatura ambiente, se trata con agua y éter, se separa la solución acuosa y se sacude la solución etérea en el embudo separador con ácido clorhídrico 2-n, con lo que se precipita el clorhidrato, difícilmente soluble. Se separa éste en el filtro de succión,
10. se le lava con éter dietílico, se le cubre con éter en un embudo separador y, por adición de lejía sódica aproximadamente 5-n, se libera la base y se la recoge por sacudimiento en éter. La solución etérea se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se la exime por destilación del disolvente. El 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno que se forma hierve a $154-154,5/0,15$ Torr y forma un clorhidrato que funde a 212° .
15. Si en este ejemplo, en lugar del cloruro 2-dimetilamino etílico, se emplean 7 partes de cloruro gamma-dimetilamino propílico, entonces se obtiene el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetileminopropil)-antraceno de punto de ebullición $145-147^{\circ}/0,4$
20. Torr, cuyo clorhidrato, después de transformación entre 160 y 190° , funde a $195,5^{\circ}$.

Si en este ejemplo, en lugar del cloruro 2-dimetilamino etílico, se emplean 7 partes de cloruro gamma-dimetilamino propílico, entonces se obtiene el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetileminopropil)-antraceno de punto de ebullición $145-147^{\circ}/0,4$ Torr, cuyo clorhidrato, después de transformación entre 160 y 190° , funde a $195,5^{\circ}$.

EJEMPLO 3.

En una atmósfera de nitrógeno y con agitación se insti-

30. la una solución etérea que contiene 3,5 partes de n-butil-li-



5. tico a una solución etérea de 15,2 partes de 9,9-di-n-propil-9,10-dihidro-antraceno y, una vez terminada la instilación, se calienta en reflujo durante 3 horas hasta ebullición. Se enfría hasta temperatura ambiente, se instilan 7 partes de cloruro propílico de gamma-dimetilamino y se calienta en reflujo durante 5 horas hasta ebullición. Si se termina la elaboración tal como se ha descrito en el ejemplo 1, se obtiene 9,9-di-n-propil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno, de punto de ebullición 175°/0,7 Torr.

10. EJEMPLO 4.

15. En una atmósfera seca de nitrógeno se instila, con agitación, una solución etérea de 3,5 partes de n-butil-litio a una solución etérea de 10,4 partes de 9,9-dimetil-9,10-dihidro-antraceno y, una vez terminada la instilación, se calienta en reflujo durante 3 horas hasta ebullición. Se enfría hasta temperatura ambiente y se instila una solución etérea de 11 partes de N-metil-N'-(gamma-cloro-propil)-piperazina, con lo que la temperatura se remonta de 14° aproximadamente a 30° aproximadamente. Luego se calienta en reflujo la mezcla reaccional durante 6 horas, hasta ebullición. Se termina la elaboración tal como se ha descrito en el ejemplo 1, y se obtiene 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-[gamma-(4'-metil-1-piperazinil)-propil]-antraceno, de punto de ebullición 156-158°/0,001 Torr.

20. Este producto proporciona, por acción del ácido clorhídrico etéreo, un clorhidrato que funde a 249°.

25. EJEMPLO 5.

30. En atmósfera seca de nitrógeno, se hacen reaccionar, primeramente en frío y luego al punto de ebullición del éter dietílico, 14,6 partes de 9,9-di-n-butil-9,10-dihidroantraceno con una solución etérea de n-butil-litio que contiene 4 partes



- de butil-litio, después de lo cual se calienta en reflujo durante 3 horas hasta ebullición, y a continuación, después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se instala una solución de 8 partes de cloruro beta-dietilaminoético en 50 volúmenes de éter absoluto. La temperatura se remonta de 22° a 27°. Se calienta entonces en reflujo hasta ebullición, durante 12 a 14 horas, y luego se enfría hasta la temperatura ambiente. La mezcla reaccional se trata con agua y éter, y la nueva base se separa, por adición de ácido clorhídrico 2-n, en forma de clorhidrato difícilmente soluble. Se succiona éste, se le lava con éter, se le cubre con éter dietílico en el embudo separador, se pone en libertad la base por adición de lejía sódica aproximadamente 5-n y se la recoge por sacudimiento en éter. La solución etérea se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se concentra en baño maría. El 9,9-di-n-butyl-9,10-dihidro-10-(beta-dietilamino-etil)-antraceno formado hierve a 152 - 153°/0,05 Torr y representa un aceite viscoso, de color amarillo.
5. Si en este ejemplo se emplean, en lugar del cloruro de beta-dietilaminoetilo, 8 partes de cloruro de gamma-dimetilamino-propilo, se obtiene 9,9-di-n-butyl-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno de punto de ebullición 153-155°/0,003 Torr, también en forma de aceite viscoso amarillo, cuyo clorhidrato es extremadamente difícil de disolver en agua.
10. Si en el ejemplo anterior, en lugar del cloruro de beta-dietilaminoetilo, se emplean 11 partes de N-metil-N'-(gamma-cloropropil)-piperazina, se obtiene 9,9-di-n-butyl-9,10-dihidro-10-[gamma-(4'-metil-1'-piperazinil)-propil]-antraceno, de punto de ebullición 170-174°/0,05 Torr, en forma de aceite viscoso de color amarillo oscuro.
15. En lugar del cloruro de beta-dietilaminoetilo, en ese
- 20.
- 25.
- 30.



ejemplo se pueden emplear de manera análoga el bromuro de beta-dietilaminoetilo y el yoduro de beta-dietilaminoetilo.

De manera análoga pueden prepararse:

- el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10- γ -(4'-metil-1'-piperazinil)-propil-7-antraceno, de punto de ebullición 180-182°/1,8 Torr
- 5. - el 9,9-dipropil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno, de punto de ebullición 168°/1,5 Torr
- el 2-metil-9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno, de punto de ebullición 163-167°/0,001 Torr
- 10. - el 2-cloro-9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno, de punto de ebullición 135-138°/0,02 Torr
- el 3-cloro-9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno, de punto de ebullición 128-132°/0,001 Torr
- el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(2'-metil-3'-dimetilamino-propil)-antraceno, de punto de ebullición 142 - 146°/0,004 Torr
- 15. - el 3-metoxi-9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno
- el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10- γ -(4'-hidroxi-etil-1'-piperazinil)-propil-7-antraceno
- 20. - el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10- γ -(4'-acetoxi-etil-1'-piperazinil)-propil-7-antraceno
- el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-morfolino-propil)-antraceno
- el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10- γ -(1-pirrolidil)-propil-7-antraceno, y
- 25. - el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-beta-metil-propil)-antraceno.

E J E M P L O 6.

22,2 partes de 9-metil-9-etil-9,10-dihidroantraceno, disueltas en 200 partes de éter absoluto, se tratan en atmósfera de nitrógeno y con agitación con una solución etérea de 7



- partes de n-butil-litio y a continuación se calientan en reflujo durante 3 horas hasta ebullición. Luego se enfría hasta temperatura ambiente y se instila una solución de 14 partes de 1-dimetilamino-3-cloropropano en 100 partes de éter absoluto, después de lo cual se calienta en reflujo hasta ebullición durante 10 a 12 horas aproximadamente. Terminada la reacción, se enfría hasta temperatura ambiente, se trata con agua y éter, se separa la capa acuosa y se sacude la capa etérea con ácido clorhídrico 2-n, al mismo tiempo que se mantiene en solución, mediante adición de agua, el clorhidrato que eventualmente se precipita. Se exime la solución clorhídrica, por sacudimiento con éter, de las eventuales porciones neutras arrastradas y se pone en libertad la base por adición de lejía sódica 5-n, después de lo cual se la recoge en éter. La solución etérea se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. El 9-metil-9-etil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno oleoso que queda después de la destilación del éter, hierve a 162-166°/0,5 Torr.
- 5.
- 10.
- 15.

- Si en este ejemplo se reemplaza el 9-metil-9-etil-9,10-dihidroantraceno por 23,6 partes de 9-metil-9-n-propil-9,10-dihidroantraceno, y el 1-dimetilamino-3-cloropropano por 20 partes de N-metil-N'-(gamma-cloropropil)-piperazina, procediendo en todo lo demás tal como se ha descrito antes, se obtiene el 9-metil-9-n-propil-9,10-dihidro-10-gamma-(4'-metil-1'-piperazinil)-propil-antraceno, de punto de ebullición 165-169°/0,4 Torr.
- 20.
- 25.

E J E M P L O 7.

- 20,8 partes de 9,9-dimetil-9,10-dihidroantraceno se hacen reaccionar, en la forma descrita en el ejemplo 6, primeramente con una solución etérea de 7 partes de n-butil-litio, y
- 30.



2-55-6

5. luego con una solución etérea de 16 partes de 1-cloro-3-bromopropano. La solución etérea separada por filtración del bromuro líquido se exime del éter por destilación, y se calienta durante unas cuatro horas, en baño maría, el residuo oleoso de 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-gamma-cloropropil-antraceno con 21 partes de N-metil-piperazina. El producto de la reacción, enfriado, se trata con agua y éter y, procediendo a terminar la elaboración en la forma descrita en el ejemplo 6, se obtiene el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-gamma-(4'-metil-1'-piperazinil)-propil-antraceno, de punto de ebullición 157-159°/0,001 Torr.

De manera análoga pueden prepararse también el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-gamma-(4'-hidroxietil-1'-piperazinil)-propil-antraceno y el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-gamma-(4'-acetoxietil-1'-piperazinil)-propil-antraceno.

15. EJEMPLO 8.

20. a) 14 partes de 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-beta-aminoetil-antraceno, de punto de ebullición 138-148°/0,01 Torr, se calientan en baño maría durante 3 a 4 horas con 20 partes de ácido fórmico al 90% y 10 partes de solución de formaldehído al 33%. Luego se concentra en vacío a 40° hasta sequedad, se trata con ácido clorhídrico 1-n y éter, se separa la capa clorhídrica, se lava con éter y se libera de ella la base por adición de lejía sódica 5-n. La base separada se recoge en éter, se lava con agua la solución etérea, se seca ésta sobre sulfato sódico y se destila el éter. El 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(beta-dimetilamino-etil)-antraceno hierve a 143-147°/0,01 Torr.

25. b) De la misma manera se obtiene, a partir de 15 partes de 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-gamma-aminopropil-antraceno, obtenido a base de 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-gamma-cianoetil-antraceno por reducción catalítica en presencia de catalizadores

30.

2-5556



de hidrogenación o por reducción con agentes reductores como por ejemplo el hidruro de litio y aluminio, el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-dimetilamino-propil)-antraceno, de punto de ebullición 155-158°/0,9 Torr.

5. EJEMPLO 9.

29 partes de 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(gamma-bromo-propil)-antraceno en 100 partes de benceno se calientan a 95-105°, bajo presión y durante 15 horas, con una solución de 7 partes de metilamina en benceno. Después del enfriamiento, se sacude repetidamente la mezcla reaccional con ácido clorhídrico 2-n, se libera la solución clorhídrica de una vez, con éter, de las porciones neutras arrastradas, se la alcaliniza, con lejía sódica 5-n y se recoge en éter la base puesta en libertad. La solución etérea se lava con agua, se seca sobre sulfato sódico y se exime de éter por destilación. El 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(gamma-metilamino-propil)-antraceno, oleoso, hierve a 158-164°/0,002 Torr

De manera análoga pueden obtenerse el 9,9-dietil-9,10-dihidro-10-(gamma-metilamino-beta-metil-propil)-antraceno y el 9,9-dimetil-9,10-dihidro-10-(gamma-etilamino-propil)-antraceno.



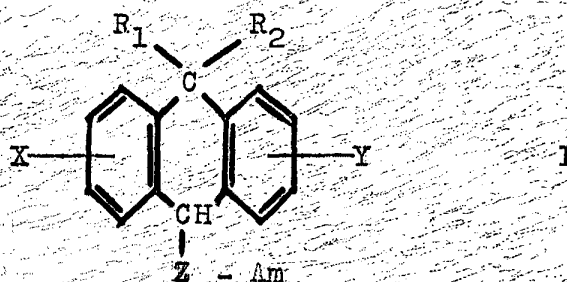
265556

NOTA

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza Nº 2768/60 del 11 de marzo de 1.960.

- 1. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados del dihidroantraceno, caracterizado por prepararse compuestos de la fórmula general

10.



en que

15.

R_1 y R_2 significan radical de alquilo inferior,
 X e Y significan hidrógeno, átomo de halógeno o

radicales de alquilo o alcoxi inferiores,

Z representa un radical alquilenno de cadena
 recta o ramificada, con 6 átomos de carbono a lo sumo, y

20.

Am significa un grupo monoalkilamino o dial-
 kilamino inferior,

en que un radical alquilo de Am puede estar unido directamente con el radical alquilenno Z , o ambos radicales de alquilo de un

25.

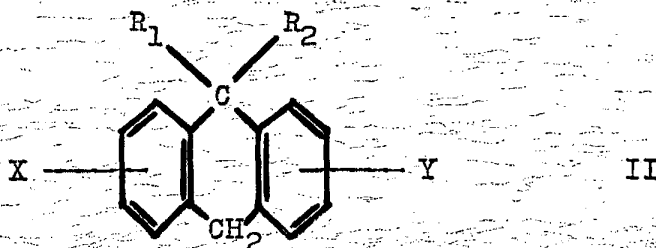
grupo dialkilamino Am pueden estar unidos entre sí directamente o por medio de un átomo de oxígeno, un grupo alquilimino,

265556



hidroxialkilimino o alcoiloxi-alkilimino, así como, si se desea, sus sales, haciendo reaccionar un derivado 10-alcalinometálico de un 9,9-dialkil-9,10-dihidro-antra-ceno de la fórmula general

5.



10.

con un éster reaccionable de un aminoalcohol de la fórmula general



en la que Am₁ tiene el significado indicado antes, con excepción de un grupo alkilamino inferior, y Z tiene el significado indicado antes,

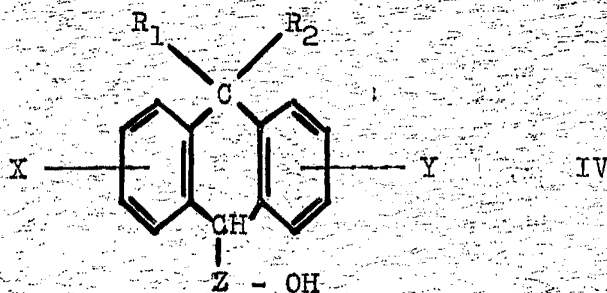
15.

tratando los compuestos obtenidos, si se desea, con un agente de alquilación de peso molecular bajo, y si se desea, transformando la base terciaria, así obtenida, en sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos.

20.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por hacer reaccionar un éster reaccionable de un compuesto de la fórmula general

25.



30.



265556

con una amina secundaria de la fórmula general

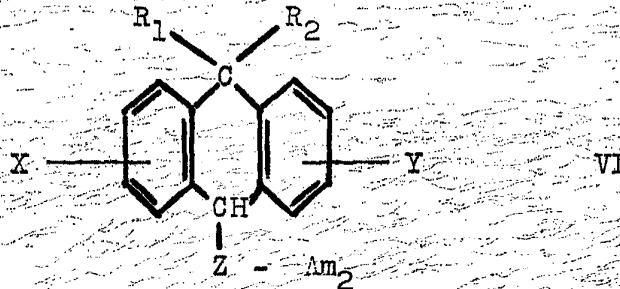


en la que R₁, R₂, X, Y, Z y Am tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

5.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por tratarse con un agente de alquilación de peso molecular bajo un compuesto de la fórmula general

10.



15.

en la que Am₂ significa el grupo amino primario o un grupo monoalkilamino, y R₁, R₂, X, Y y Z tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

20.

4. Procedimiento para la preparación de nuevos derivados del dihidroantraceno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 10 de marzo de 1.961.

J.R. GEIGY A.G.

p. a.

JAIME ISERN MORALLES
P.P.

R/pp.
tr:sb.