



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.10.77 (P. 201587)

Pierwszeństwo: 18.10.76 Jugosławia

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1980

Int. Cl.² C07C 49/76

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Boris Zupancic, Branko Jenko

Uprawniony z patentu: Lek Tovarna Farmaceutskih in Kemičnih
Izdelkov, n. sol. o., Lubljana (Jugosławia)

Sposób wytwarzania nowego 1-(3-benzoilofenylo)-propynu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowego 1-(3-benzoilofenylo)-propynu.

Nowy 1-(3-benzoilofenylo)-propyn stanowi związek przejściowy w procesie wytwarzania kwasu 2-(3-benzoilofenylo)-propionowego, wykazującego optymalną czynność znieczulająco-przeciwreumatyczną.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest schematami 1 i 2, które oprócz tego sposobu przedstawiają również metodę wytwarzania związków wyjściowych w sposobie według wynalazku, to jest 3-jodobenzofenonu (schemat 1) i 3-bromobenzofenonu (schemat 2). Związki, z których wytwarza się te związki wyjściowe, to jest kwas benzoesowy i benzoesan etylu, są tanie i łatwo dostępne.

Cechą sposobu według wynalazku jest poddawanie 3-bromobenzofenonu albo 3-jodobenzofenonu reakcji z metyloacetylenkiem miedzi w temperaturze 160—240°C, pod ciśnieniem 5—15 atm, korzystnie w środowisku pirydyny.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do autoklawu o pojemności 200 cm³, wyposażonego w ogrzewacz i mieszadło, wprowadza się 26,6 g 3-jodobenzofenonu o temperaturze topnienia 38,5—42,5°C (według literatury 44°C — patrz B.V. Trunov, E.S. Novikova, *Zur. Obszcz. Chimii*, 26, 1994 (1956), 8,9 g metyloacetylenku miedzi (praca doktorska W.R. Pilgrim'a, str. 47, Queen's University, Kingston, Ontario,

2

Canada, marzec 1969 r.) i 80 ml pirydyny. Autoklaw przepłukuje się siedmiokrotnie azotem i zamyka utrzymując wewnątrz atmosferę azotu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się, mieszając do temperatury 110—120°C; po upływie 17 godzin chłodzi do temperatury pokojowej i wlewa do 500 ml wody. Strącony CuJ odsąca się i przemywa 200 ml eteru, warstwę wodną oddziela się za pomocą rozdzielacza i ekstrahuje dwoma 150 ml porcjami eteru. Połączone ekstrakty eterowe przemywa się dwoma 75 ml porcjami 5% wodnego roztworu HCl i czterema 75 ml porcjami wody. Produkt suszy się nad Na₂SO₄, odsąca i przenosi do urządzenia do destylacji. Główna frakcja destyluje w temperaturze 185—196°C pod ciśnieniem 0,4 mm. Otrzymuje się 16,0 g produktu (84,3% wydajności teoretycznej).

Chromatografia gazowa 97%.

Analiza elementarna dla C₁₅H₁₂O = 220,10

Obliczono: C, 87,30; H 5,46

Stwierdzono: C, 86,86; H 5,38

Widmo IR: $\nu(\text{C}-)$ = 2240 cm⁻¹, $\nu(\text{CO})$ = 1670 cm⁻¹

Widmo NMR: $\delta(-\text{CH}_3)$ = 2,40 (silne), $\delta(\text{9H})$ = 7,96 (średnie).

Przykład II. Do autoklawu o pojemności 200 cm³ wprowadza się stopniowo 26,6 g 3-bromobenzofenonu, 10,3 g metyloacetylenku miedzi i 80 ml pirydyny (wysuszonej nad NaOH), po czym przepłukuje się go siedmiokrotnie azotem i zamyka, utrzymując wewnątrz atmosferę azotu. Miesza-

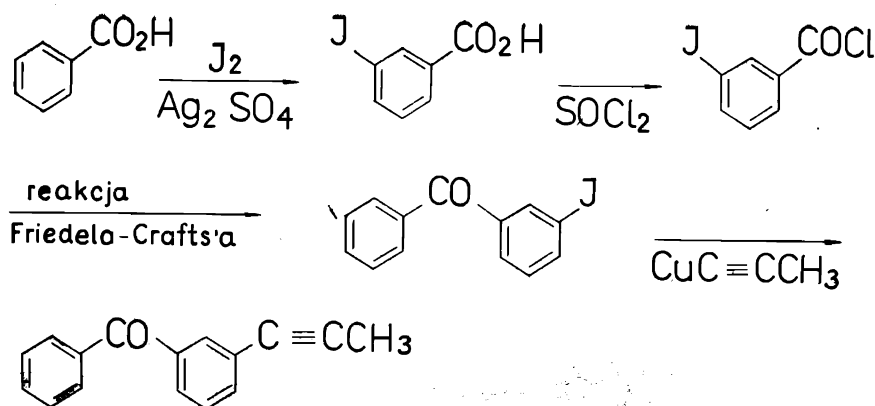
ninę reakcyjną ogrzewa się mieszając do temperatury 230°C, w wyniku czego ciśnienie wewnątrz autoklawu wzrasta do około 15 atm. Po upływie 48 godzin mieszania w temperaturze 230°C, mieszaninę reakcyjną chłodzi się i wlewa do 500 ml wody. Strącony CuBr odsącza się, przemywa 200 ml eteru, warstwę wodną ekstrahuje dwoma 150 ml porcjami eteru, połączone ekstrakty eterowe przeływa się dwoma 150 ml porcjami 5% wodnego roztworu HCl i trzema 150 ml porcjami wody, po czym produkt suszy się nad Na₂SO₄. Po odsączeniu Na₂SO₄ i odparowaniu eteru w wyparce obrotowej pozostałość, mająca postać oleju oddestylowuje się

w temperaturze 185—196°C pod ciśnieniem 0,4 mm Hg. Otrzymuje się 18,0 g produktu (80,2% wydajności teoretycznej). Analiza metodą chromatografii cienkowarstwowej: 1 plamka (chloroform, żel krzemionkowy 60 F₂₅₄).

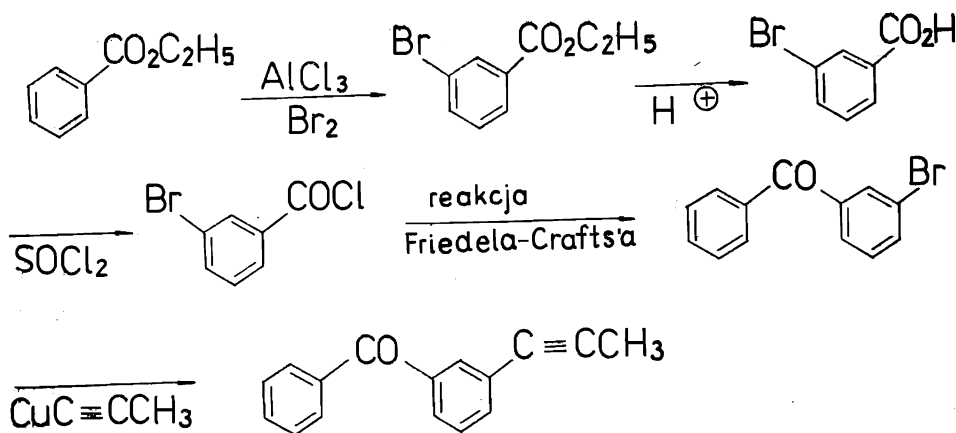
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowego 1-(3-benzoilofenilo)-propynu, **znamienny tym**, że 3-bromomenzofenon albo 3-jodobenzofenon poddaje się reakcji z metyloacetylenkiem miedzi, w temperaturze 160—240°C i pod ciśnieniem 5—15 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w środowisku pirydyny.



Schemat 1



Schemat 2