

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 98083

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.03.75 (P. 179052)

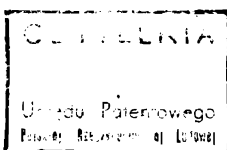
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1979

MKP C07d 71/00

Int. Cl¹. C07D 339/06



Twórcy wynalazku: Wiesław Buchowiecki, Henryk Zając

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania nowych pochodnych cyklopentanonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych pochodnych cyklopentanonu o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza podstawnik n-alkilowy o 1–4 atomach węgla, zaś X oznacza podstawnik 3-p-metoksyfenylo-3-oksopropylowy lub 3-p-metoksyfenylo-3,3-etylenoditiapropylowy.

Sposób otrzymywania według wynalazku nowych pochodnych cyklopentanonu o wzorze ogólnym 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie polega na tym, że 2-alkilo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropilo)-cyklopentandion-1,3 o wzorze ogólnym 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie poddaje się tioketalizacji przez zmieszanie z glikolem dwutioetylenowym w rozpuszczalniku organicznym, takim jak metanol, benzen lub lodowaty kwas octowy w obecności katalizatora kwasowego, jak kwas p-toluenosulfonowy, siarkowy, trójfluorooctowy, chlorowodorowy, korzystnie eterat trójfluorku boru w temperaturze od -20°C do 80°C , korzystnie w temperaturze pokojowej. W wyniku powyższej reakcji otrzymuje się mieszaninę dwóch związków, mianowicie monotioketalu oraz dwutioketalu. Otrzymaną mieszaninę monotioketalu i dwutioketalu rozdziela się metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym lub przez krystalizację z eteru dwuetylowego lub mieszaniny eteru dwuetylowego z innymi rozpuszczalnikami.

Nowe pochodne cyklopentanonu otrzymane sposobem według wynalazku są substratami w syntezie steroidów.

Sposób według wynalazku ilustrują biżej niżej podane przykłady.

Przykład 1. W kolbie o pojemności 1 litra umieszczono 500 ml lodowatego kwasu octowego, 20 ml eteratu trójfluorku boru, 13,85 g glikolu dwutioetylenowego i 38,4 g 2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropilo)-cyklopentandionu-1,3. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej w ciągu 15 godzin, następnie dodano 500 ml wody i ekstrahowano 3X300 ml benzenu. Ekstrakty benzenowe przemyto wodą, roztworem kwaśnego węglanu sodowego, znowu wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem sodu. Odparowano 800 ml rozpuszczalnika, zaś do pozostałości dodano 300 ml eteru dwuetylowego. Wykryształizowany 3,3-etylenoditia-2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropilo)-cyklopentanon-1 odsączono i ponownie przekryształizowano z mieszaniny benzen-eter dwuetylowy. Otrzymano 20 g związku o temperaturze topnienia $91-92^{\circ}\text{C}$. Po odsączeniu

monotioketalu pozostały roztwór zatężono, otrzymując oleistą pozostałość, z której na drodze chromatografii kolumnowej (silikażel, eluent — benzen : ligroina = 4 : 1) otrzymano dodatkowo 1,2 g monotioketalu, oraz 10 g : 3,3-etylenoditia-2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3,3-etylenoditia)-cyklopentanonu-1 w postaci bezbarwnego oleju.

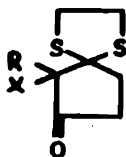
Przykład II. Do roztworu 4,0 g 2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropyl)-cyklopentandionu-1,3 w 20 ml lodowatego kwasu octowego dodano roztwór 2,75 g glikolu dwutioetylenowego w 10 ml benzenu oraz 5,0 ml eteratu trójfluorku boru. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej w ciągu 12 godzin, następnie dodano 25 ml wody i trzykrotnie ekstrahowano benzenem o objętości 25 ml. Ekstrakty benzenowe przemyto starannie wodą, nasyconym wodnym roztworem kwaśnego siarczanu sodowego, ponownie wodą i wysuszono bezwodnym siarczanem magnezowym. Pozostałość po odparowaniu rozpuszczalnika poddano rozdzielowi na drodze chromatografii kolumnowej (silikażel, eluent — benzen : ligroina = 4 : 1) otrzymując 0,6 g 3,3-etylenoditia-2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropyl)-cyklopentanonu-1 o temperaturze topnienia 90–92°, oraz 5,0 g 3,3-etylenoditia-2-metylo-2(3-p-metoksyfenylo-3,3-etylenoditia)-cyklopentanonu-1 w postaci bezbarwnego oleju.

Zastrzeżenia patentowe

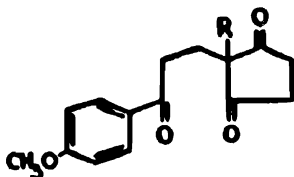
1. Sposób otrzymywania nowych pochodnych cyklopentanonu o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik n-alkilowy o 1–4 atomach węgla, zaś X oznacza podstawnik 3-p-metoksyfenylo-3-oksopropylowy lub 3-p-metoksyfenylo-3,3-etylenoditiapropylowy, z n a m i e n n y t y m, że 2-alkilo-2(3-p-metoksyfenylo-3-oksopropyl)-cyklopentadion-1,3 o wzorze ogólnym 2, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się tioketalizacji z glikolem dwutioetylenowym, w obecności katalizatora kwasowego, jak kwas p-toluenosulfonowy, siarkowy, trójfluorooctowy, chlorowodorowy czy eterat trójfluorku boru, w temperaturze od –20°C do 80°C, korzystnie w temperaturze pokojowej, a następnie rozdziela się otrzymaną mieszaninę monotioketalu i dwutioketalu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozdzielenie mieszaniny monotioketalu i dwutioketalu przeprowadza się metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że rozdzielenie mieszaniny monotioketalu i dwutioketalu przeprowadza się przez krystalizację z eteru dwuetylowego lub mieszaniny eteru dwuetylowego z innymi rozpuszczalnikami.



WZÓR 1



WZÓR 2