

**PRÍSPEVOK K CHÉMII CYKLICKÝCH
 α,α' -HYDROXYMETYLOVANÝCH KETÓNOV A ALKOHOLOV (I)
2,2,5,5-TETRAMETILOLCYKLOPENTANÓN A NIEKTORÉ JEHO DERIVÁTY**

L. KRASNEC, J. HEGER

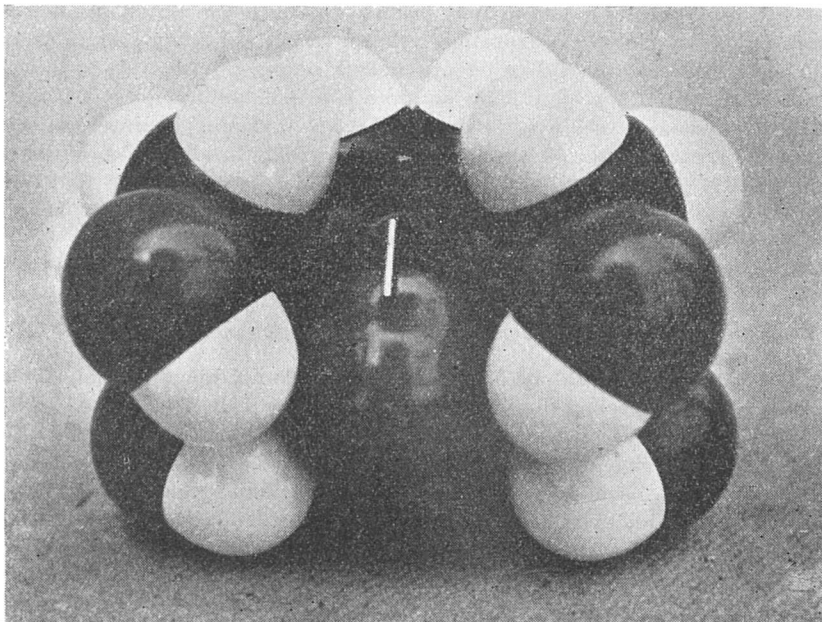
Katedra chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Teoretická časť

Prípravou cyklických α,α' -hydroxymetylovaných ketónov a alkoholov sa zaoberali Mannich a Brose [1], ktorí okrem iných zlúčenín pripravili 2,2,5,5-tetrametylolcyklopentanón (ďalej len TMC) a jeho tetrabenzoylester. Gault a Skoda [2] ako medziprodukty pri syntéze TMC dokázali m. nometylolcyklopentanón až trimetylolcyklopentanón.

Úlohou tejto práce bolo zlepšiť výťažky tetrametylolcyklopentanónu, zjednodušiť a urýchliť jeho prípravu a pripraviť niektoré jeho nové deriváty.

Autori tohto článku vypracovali metódu, ktorou sa príprava TMC z 2 dní skrátila na 2—3 hodiny pri výťažkoch až 95 %. Ako katalyzátor reakcie použili hydroxyd sodný. V ďalšom pripravili deriváty TMC, ktoré dokazujú jeho štvorsýtny charakter. V zhode s pôvodnou prácou nepodarilo sa pripraviť derivát



Obr. 1.

oxoskupiny. Príčina nízkej reaktivity karbonylu môže byť len v priestorových dôvodoch. Ako ukazuje model molekuly TMC, 4 vodíky hydroxylov, ktoré sa orientujú ku kyslíku oxoskupiny, sú s kyslíkom v jednej rovine. Tým je zabránené reagovať karbonylu, presnejšie umožniť pri adícii na väzbu >C=O prístup aniónu k elektrónovej medzere karbonylového uhlíka. Vodíkovou väzbou hydroxylov ku karbonylovému kyslíku možno vysvetliť aj menšiu reaktivitu hydroxylov (obr. 1).

Z derivátov TMC bol pripravený nitroester. Nitroestery metylovaných 5-článkových a 6-článkových cyklických ketónov, používané ako výbušniny, sú obsahom patentu W. Friedericha [3]. Príprava tohto esteru dokázala, že hydroxylové skupiny TMC sa dajú hladko nitrovať v dobrom výťažku a že pre nitráciu stačí surový produkt. Ako ďalšie estery sa pripravili ester kyseliny 4-nitrobenzoovej a kyseliny 3,5-dinitrobenzoovej; druhý z nich bol v nedostatočne čistom stave. Podarila sa aj výmena hydroxylov TMC za chlóry a brómy. Z brómderivátu sa substitúciou pripravil tetrajódmetylolecyklopentanón.

Experimentálna časť

Tetrametylolecyklopentanón

K zmesi 84 g cyklopentanónu (1 mól) a 315 g 40 % formalínu (4 krát 1 mól + 5 % nadbytok) sa za chladenia ľadom pomaly pridáva za stáleho miešania 15 ml *n*-NaOH. Chladením ľadom, prípadne vhadzovaním ľadu do reagujúcej zmesi sa teplota udržiava medzi 25—30 °C, pretože pri vyššej teplote reakcia prebieha búrlivo za vzniku sklovitého polykondenzátu. Po pridaní ľahu sa zmes ešte pol hodiny mieša pri obyčajnej teplote, okyslí zriedenou kyselinou sírovou na pH 6,5 a vo vhodnej aparatúre sa vo vákuu vodnej pumpy pri teplote do 50 °C odparí do sucha. Biely hrudkovitý produkt sa prekrýštaluje z vody, etanolu alebo najlepšie zo zmesi etanol—acetón 1:1. Biela kryštalická látka, nerozpustná v nepolárnych rozpúšťadlách, v súhlase s údajmi G. Mannicha a W. Broseho má bod topenia 143 °C.

Výťažky po kryštalizácii boli 90—95 %.

Tetranitroester tetrametylolecyklopentanónu

20,4 g (0,1 mólu) TMC sa za miešania a chladenia ľadom pridáva po malých dávkach do nadbytku dymivej kyseliny dusičnej (pätnásobok váhy TMC v ml) takou rýchlosťou, aby sa teplota pohybovala medzi 0—10 °C. Po pridaní TMC sa reakčná zmes pol hodiny mieša bez chladenia a vleje do dvadsaťnásobného objemu studenej vody. Vylúčený ester sa pod vodou rozotrie, odsaje a premyva vodou do neutrálnej reakcie. Prekrýštaluje sa z etanolu. Tvorí biele ihličky výborne rozpustné v acetóne, veľmi dobre v etanole a éteri.

Výťažok je 98 % teórie; pri použití surového TMC 90—93 %. Bod topenia je 69 °C.

Analýza N (Lungeho nitrometrom)

vypočítané	N = 14,58 %
nájdené	N = 14,62 %

Tetrakis-p-nitrobenzoyl ester tetrametylcyklopentanónu

K roztoku 80 g *p*-nitrobenzoylchloridu (4 krát 0,1 mólu + 10 % nadbytok) v 200 ml pyridínu sa priebehom 30 minút pridá za miešania roztok 20 g (0,1 mólu) TMC v 250 ml pyridínu. Zmes sa 2 hodiny zahrieva do mierneho varu pyridínu, načo sa vleje do 2 litrov vody. Vylúčený ester sa odsaje, premýva 5 % roztokom kyslého uhlíčitanu sodného a vodou. Vysušený produkt sa prekryštaluje z ľadovej kyseliny octovej. Získajú sa mikrokryštalické platničky, dobre rozpustné v ľadovej kyseline octovej, menej v toluéne.

Výťažok je 95 %, bod topenia 199 °C.

Analýza

vypočítané	C = 55,5 %	H = 3,52 %	N = 6,99 %
nájdené	C = 55,8 %	H = 3,64 %	N = 7,41 %

2,2,5,5-Tetrachlórmetylcyklopentanón

40 g TMC (0,2 mólu) sa v 100 ml suchého pyridínu rozpustí v trojhrdlej banke chránenej pred vzdušnou vlhkosťou. Pri teplote 70 °C sa za miešania priebehom 2 hod. pridá 100 g tionychloridu (4 krát 0,2 mólu). Zmes sa potom 2 hod. zahrieva na vriacom vodnom kúpeli, vleje do 2 litrov vody a nechá sa cez noc stáť. Usadená tmavá látka sa premýva vodou do neutrálnej reakcie, vysuší a 2 krát prekryštaluje z etanolu za prítomnosti aktívneho uhlia. Vznikne biela kryštalická látka charakteristického zápachu, rozpustná v bežných organických rozpúšťadlách.

Výťažok je 60 %, bod topenia 71,5 °C.

Analýza

vypočítané	C = 38,9 %	H = 4,40 %	Cl = 51,0 %
nájdené	C = 39,05 %	H = 4,50 %	Cl = 50,69 %

2,2,5,5-Tetrabrómmetylcyklopentanón

V trojhrdlej banke chránenej pred vzdušnou vlhkosťou sa za miešania pri 70 °C pridáva do roztoku 20 g TMC (0,1 mólu) v 200 ml pyridínu priebehom 1 hod. 133 g bromidu fosforitého (4 krát 0,1 mólu + 25 % nadbytok). Zmes sa potom za stáleho miešania zahrieva 4 hod. na 130 °C. načo sa vyleje na ½ kg tlčeného ľadu. Po dvojnásobnom prekryštalovaní za prítomnosti aktívneho uhlia sa získajú biele ihličky.

Výťažok je 32 %, bod topenia 91,5 °C.

Analýza

vypočítané	C = 23,70 %	H = 2,65 %	Br = 70,1 %
nájdené	C = 23,96 %	H = 2,81 %	Br = 69,7 %

2,2,5,5-Tetrajódmetylcyklopentanón

4,5 g tetrabrómmetylcyklopentanónu (0,01 mólu) a 8 g jodidu draselného (nadbytok 5,5 krát 0,01 mólu) sa 48 hod. zahrieva v 30 ml butanónu pod spätným chladičom. Ketón sa odparí a zvyšok sa 10 hod. extrahuje v Soxhletovom prístroji vodou. Nerozpustná časť sa prekryštaluje z etanolu. Vznikajú biele ihličky menej rozpustné v organických rozpúšťadlách.

Výťažok je 95 % (100 % surového produktu), bod topenia 115 °C.

Analýza

vypočítané C = 16,8 %	H = 1,87 %	J = 78,88 %
nájdené C = 16,8 %	H = 1,87 %	J = 78,94 %

Ester TMC s kyselinou 4-nitrobenzovou a 3,5-dinitrobenzovou pripravil v rámci diplomovej práce Milan Struhár.

Súhrn

Boli zlepšené výťažky a skrátaná metóda prípravy 2,2,5,5-tetrametylolcyclopentanónu.

Preskúšala sa príprava už opísaného tetranitroesteru.

Bol pripravený *p*-nitrobenzoylester a z tohto substitúciou hydroxylov chlórderivát a brómderivát. Z posledného bol výmenou brómu pripravený jódderivát.

ПРИМЕЧАНИЕ К ХИМИИ α, α' -ГИДРОКСИМЕТИЛОВАНЫХ
КЕТОНОВ И СПИРТОВ (I)
2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНОН И НЕКОТОРЫЕ
ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

Л. КРАСНЕЦ, П. ХЕГЕР

Кафедра химии Фармацевтического факультета Университета имени Комenskого
в Братиславе

Выводы

Были увеличены вытяжки и сокращены методы приготовления 2,2,5,5-тетрамethylolциклопентанона.

Было снова сконтролировано приготовление уже описанного tetranitроэфирa.

Был приготовлен *p*-нитроbenzoyлефир и субституцией гидроксильов хлордериwат и бромдериwат. Из последнего выменой был приготовлен иоддериwат.

Поступило в редакцию 5. 3. 1957 г.

BEITRAG ZUR CHEMIE CYCLISCHER α, α' -HYDROXYMETHYLIERTER
KETONE UND ALKOHOLE (I)

2,2,5,5-TETRAMETHYLOLCYCLOPENTANON UND EINIGE
SEINE DERIVATE

L. KRASNEC, J. HEGER

Lehrstuhl für Chemie an der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-
Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Ausbeuten bei der Herstellung von 2,2,5,5-Tetramethylolcyclopentanon verbessert und die Herstellungsmethode verkürzt.

Es wurde die Herstellung des bereits beschriebenen Tetranitroesters überprüft.

Es wurde der *p*-Nitrobenzoylester hergestellt und weiter durch Substitution der Hydroxyle das Chlor- und Bromderivat. Aus dem letzteren wurde durch Austausch des Broms das Jodderivat erhalten.

In die Redaktion eingelangt den 5. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Mannich, Brose, Ber. 56, 833 (1923). — 2. Gault, Skoda, Compt. Rend. 207, 429 (1938). — 3. Friederich, US patent 1 962 065 (1934).

Došlo do redakcie 5. 3. 1957