

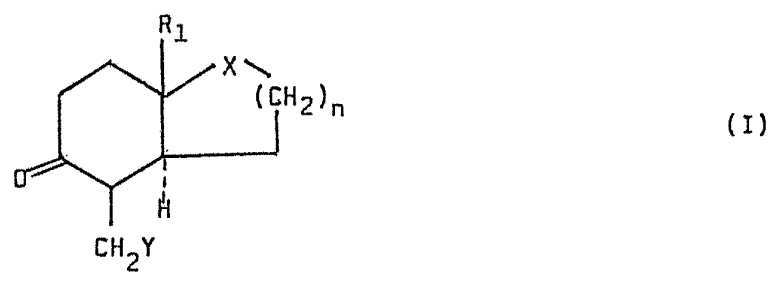


COFO

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de
427482
 SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en l Berlin 65, Müllerstrasse 170/172 y 4619 Bergkamen, Waldstrasse 14, (Alemania); por : "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE BICICLOALCANO".

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de derivados de bicicloalcano de la fórmula general I



en donde

n significa las cifras 1 ó 2;

R₁ significa un grupo alcohol inferior;



X significa un grupo carbonilo libre o cetalizado o un grupo hidroximetileno libre, esterificado o eterificado; e

Y significa las agrupaciones



en donde

5

R_2 significa un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo;

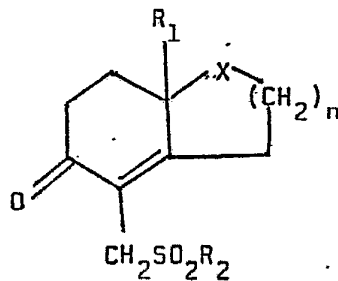
R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo inferior;

R_4 significa un grupo alcoxycarbonilo o un grupo acilo; y

Z significa un grupo alcoxycarbonilo inferior, un grupo acilo inferior, un grupo alcoholosulfinilo inferior o un grupo alcoholosulfonilo inferior,

10

el cual está caracterizado porque se hidrogena un compuesto de la fórmula general II

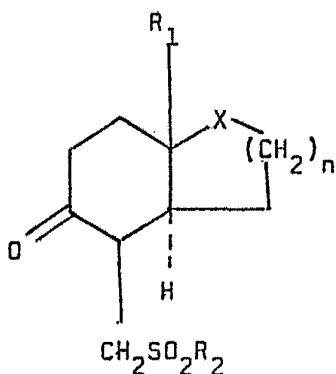


(II)

en donde n, X, R_1 y R_2 poseen los significados arriba mencionados, en presencia de un catalizador de paladio-carbón y de un

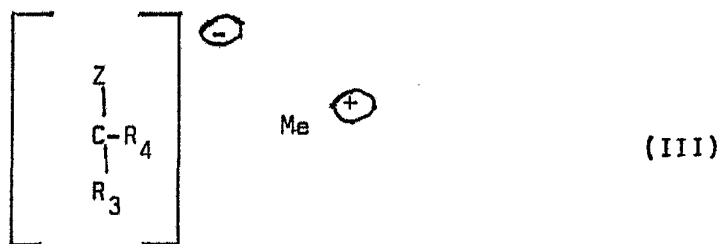
15

alcohol o una cetona inferior, con hidrógeno para formar un compuesto de la fórmula general Ia



(Ia)

en donde n, X, R₁ y R₂ poseen los significados arriba citados, y se condensa éste en caso deseado en un disolvente no polar con una sal de la fórmula general III



(III)

5 en donde Z, R₃ y R₄ poseen los significados arriba mencionados y Me⁺ significa un átomo de metal alcalino o de metal alcalino-térreo.

El invento concierne además a los compuestos de la fórmula general Ia hasta ahora desconocidos.

10 Como grupos alcoholo inferior R₁ y R₃ deben entenderse preferiblemente grupos alcoholo con 1 a 4 átomos de carbono; como grupos alcoholo inferior se pueden mencionar, por ejemplo: los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo y ter-butilo. Grupos alcoholo R₁ y R₃ especialmente preferidos son el grupo metilo y el grupo etilo.



en donde "Alcohol" significa un radical alcohol inferior con 1 a 4 átomos de carbono, Q significa un grupo etilendioxi, propilendioxi, dimetil-propilendioxi o fenilendioxi y "Halógeno" significa un átomo de cloro o bromo.

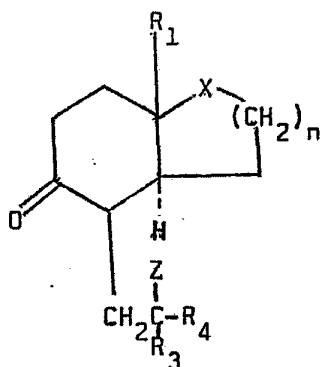
5 El grupo X puede significar un grupo carbonilo libre o cetalizado o un grupo hidroximetileno libre, esterificado o eterificado. Como grupos carbonilo cetalizados X apropiados pueden mencionarse por ejemplo: el grupo 1,2-etilendioxi-metileno, el grupo 1,3-propilendioximetileno, el grupo 2,3-butilendioxi-
10 metileno, el grupo 2', 2'-dimetil-1',3'-propilendioxi-metileno, el grupo 2,4-pentilendioxi-metileno o el grupo 1,2-fenilendioxi-metileno. Como grupos hidroximetileno esterificados X se pueden utilizar preferiblemente los grupos cuyos radicales éster poseen 1 a 10 átomos de carbono. Como radicales éster apropiados se
15 pueden mencionar a modo de ejemplo: los radicales acetoxi, propioniloxi, butiriloxi, trimetilacetoxi, pentanoiloxi, hexanoiloxi, heptanoiloxi, octanoiloxi, benzoiloxi o benciloxicarboniloxi. Grupos hidroximetileno eterificados X apropiados son preferiblemente grupos alcoximetileno o aralcoximetileno con 1 a 10 átomos
20 de carbono en el radical alcoxi o aralcoxi. Como radicales alcoxi o aralcoxi apropiados se pueden mencionar a modo de ejemplo: los radicales metoxi, etoxi, propiloxi, butiloxi, ter.-butiloxi, isopropiloxi, o benciloxi.

Como un grupo alcoxycarbonilo inferior Z, un grupo
25 alcohol-sulfonil inferior Z, un grupo alcohol-sulfonilo inferior Z y un grupo acilo inferior Z deben entenderse preferiblemente en cada caso los grupos cuyos radicales alcohol posean 1 a 4 átomos de carbono. Grupos Z especialmente preferidos son los



grupos cuyos radicales alcoholo representan un radical metilo.

Los compuestos susceptibles de ser preparados con ayuda del procedimiento del invento, de la fórmula general Ib



(Ib)

5 en donde n, X, Z, R₁, R₃ y R₄ poseen los significados arriba mencionados, son valiosos productos intermedios, que son apropiados especialmente para la síntesis total de esteroides (memoria de patente belga 739.718) y solicitud de patente alemana P 22 21 704).

10 La primera etapa de reacción del procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo hidrogenando un compuesto de la fórmula general II en presencia de un catalizador de paladio-carbón y un alcohol o una cetona inferior para formar compuestos de la fórmula general Ia.

15 Para esta etapa de reacción se utilizan como alcoholes o cetonas inferiores preferiblemente alcoholes o cetonas con hasta 6 átomos de carbono. Como alcoholes o cetonas inferiores se pueden citar a modo de ejemplo: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, sec-butanol, ter.-butanol, alcohol amílico o alcohol isoamílico, acetona, metil-etil-cetona, dietil-cetona o metil-isobutil-cetona. Los alcoholes o cetonas sirven como disolventes.



La hidrogenación se lleva a cabo utilizando los catalizadores usuales de paladio-carbón.

Para lograr un buen rendimiento de producto de hidrogenación es conveniente añadir a la mezcla de reacción de modo adicional también pequeñas cantidades de ácidos minerales, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido perclórico. De modo preferible se añade a la mezcla de reacción de 0,01% hasta 5,0% de ácido mineral.

La hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de reacción de 0°C hasta 80°C y con una presión de hidrógeno de 1 atmósferas hasta 1.000 atmósferas.

Es sorprendente para el técnico en la materia el hecho de que la hidrogenación de compuestos de la fórmula general II discorra, en las condiciones especiales del procedimiento de acuerdo con el invento, prácticamente de modo completo y estereoespecíficamente, y que el grupo sulfona de los compuestos no sea atacado en estas condiciones.

En principio es posible llevar a cabo la hidrogenación de compuestos de la fórmula general II también en condiciones diferentes de las del invento, pero entonces, no obstante, la hidrogenación ya no transcurre completamente ni tampoco de modo ampliamente estereoespecífico en el sentido deseado y el grupo sulfona de los compuestos es separado con frecuencia.

Así, por ejemplo, la hidrogenación transcurre de modo incompleto cuando en calidad de catalizador, en lugar de paladio-carbón se utilizan catalizadores de paladio-carbonato de calcio o de paladio-sulfato de bario, o cuando en calidad de disolvente no se utilizan alcoholes o cetonas inferiores sino, por ejemplo,



acetato de etilo, ciclohexano, dimetoxietano, cloroformo o acetonitrilo. Si en calidad de disolvente se utiliza ácido acético, se obtienen considerables proporciones de compuestos isómeros, y si se utiliza como disolvente dimetilformamida o tetrahydrofuran, el grupo sulfonilo es separado parcialmente durante la hidrogenación.

La condensación de compuestos de la fórmula general Ia con sales de la fórmula general III, que eventualmente sigue a continuación, se lleva a cabo en disolventes no polares.

Como disolventes no polares se pueden utilizar para esta etapa de reacción, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con hasta 12 átomos de carbono o dialcoholéteres con 4 a 12 átomos de carbono. Como hidrocarburos o éteres apropiados se pueden mencionar a modo de ejemplo: pentano, hexano, octano, éter de petróleo, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, dietiléter, diisopropiléter o dibutiléter.

La condensación de compuestos de la fórmula general Ia con las sales de la fórmula general III se puede llevar a cabo preparando la sal por reacción del correspondiente compuesto de la fórmula general IV



en donde Z, R₃ y R₄ poseen los significados arriba mencionados, en los disolventes arriba mencionados con un hidruro de metal



alcalino o de metal alcalino-térreo, y haciendo actuar a continuación sobre la sal así formada el compuesto de la fórmula general Ia.

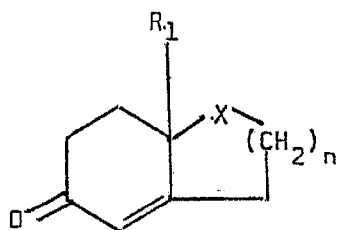
5 Por otro lado, esta etapa de reacción se puede llevar a cabo también haciendo actuar en los disolventes arriba mencionados simultáneamente un compuesto de la fórmula Ia, un compuesto de la fórmula general IV y un hidruro de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. Esta etapa de reacción se lleva a cabo preferiblemente utilizando de 1 mol a 25 moles de base por cada 10 mol de compuesto de la fórmula IV.

En calidad de hidruros de metal alcalino o de metal alcalino-térreo se utilizan preferiblemente hidruro de litio, hidruro de sodio, hidruro de potasio o hidruro de calcio.

15 La condensación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de reacción de 0°C hasta 100°C.

En principio, también es posible llevar a cabo la condensación en disolventes polares, tales como por ejemplo dimetoxietano, dimetilformamida o etanol. No obstante, dado que en estas condiciones los compuestos de la fórmula general Ia experimentan 20 en grado considerable autocondensaciones, se obtienen rendimientos de productos del procedimiento de la fórmula general Ib esencialmente menores que cuando se utiliza el procedimiento de acuerdo con el invento.

25 Los compuestos de partida de la fórmula general II necesarios para el procedimiento de acuerdo con el invento pueden ser preparados, por ejemplo, haciendo reaccionar compuestos de la fórmula general V



(V)

en donde n, X y R₁ poseen los significados arriba mencionados, o bien en trietanolamina con la correspondiente hidroximetilensulfona o bien condensando en trietanolamina con paraformaldehído y el correspondiente mercaptano y oxidando el tioéter formado en primer término para producir la sulfona (solicitud de patente alemana P 22 21 704).

Los siguientes Ejemplos sirven para explicar el procedimiento de acuerdo con el invento.

Ejemplo 1.

a) 0,56 g de 1β-ter.-butiloxi-7αβ-metil-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona son mezclados con 0,44 g de fenil-hidroximetilsulfona y 2 ml de trietanolamina, y en una atmósfera de nitrógeno son calentados a 100°C durante 16 horas con agitación.

Luego se deja enfriar la mezcla, se la reparte entre éter y agua, se seca la fase en éter separada y se la concentra en vacío. El residuo es cromatografiado sobre gel de sílice, es recrystalizado en éter, y se obtienen 0,24 g de 1β-ter.-butiloxi-7αβ-metil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona de punto de fusión 133-134°C. $[\alpha_D]^{20} = +56^\circ$ (en cloroformo; c = 1%).



5 b) 1,0 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona son mezclados con 50 ml de etanol, 5 ml de ácido clorhídrico acuoso 1 N y 100 mg de paladio (al 10%) sobre carbón animal y son hidrogenados a 20°C y la presión normal.

10 Después de terminada la reacción se separa el catalizador por filtración, se concentra la solución en vacío, se reparte el residuo entre cloroformo y solución acuosa de bicarbonato de sodio, se concentra en vacío la fase en cloroformo separada, se recristaliza el residuo en diisopropiléter/hexano y se obtienen 0,75 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona de punto de fusión 104-106°C.

$$[\alpha]_D^{20} = + 39^{\circ} \text{ (en cloroformo; c = 1\%)}$$

15 c) 380 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona son mezclados con 0,4 ml de éster etílico de ácido 3-oxo-7,7-(etilendioxi)-octanoico, 100 mg de hidruro de sodio (al 80% en forma de dispersión oleosa) y 70 ml de pentano absoluto y se calienta a reflujo durante 30 minutos.

20 Luego la mezcla de reacción es mezclada con hielo, se acidifica con ácido acético, se extrae con cloroformo, la fase en cloroformo se concentra en vacío y se obtienen 490 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(2'-etoxicarbonil-3'-oxo-6',6'-etilendioxiheptil)-perhidroindan-5-ona como producto bruto.

25 El producto bruto así obtenido es mezclado sin purificación adicional con 4 ml de lejía de sosa acuosa al 20% y 20 ml de metanol y es dejado reposar a la temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego la mezcla de reacción es concentrada ampliamente, el residuo es acidificado con ácido acético, saturado



con sal común y la mezcla es extraída con acetato de etilo.

La fase en acetato de etilo es secada y concentrada, y se obtiene el 8-carboxi-3 β -ter.-butiloxi-3a β -metil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benzindeno como producto bruto.

Este producto bruto es disuelto, sin purificación adicional, en 25 ml de benceno y es calentado a reflujo durante una hora. Luego se concentra la solución, se purifica el residuo por cromatografía sobre una columna de gel de sílice y se obtienen 320 mg de 3 β -ter.-butiloxi-3a β -metil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benzindeno de punto de fusión 60-66°C. $[\alpha]_D^{20} = -14^\circ$ (en cloroformo; c = 1%).

Ejemplo 2:

a) En las condiciones descritas en el Ejemplo 1a) se hacen reaccionar 0,68 g de 1 β -benzoiloxi-7a β -metil-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona con fenil-hidroximetilsulfona y se somete a tratamiento, y se obtienen 0,53 g de 1 β -benzoiloxi-7a β -metil-4-(fenilsulfonil-metil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona de punto de fusión 159-161°C.

b) En las condiciones descritas en el Ejemplo 1b) se hidrogenan 1,0 g de 1 β -benzoiloxi-7a β -metil-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona y se someten a tratamiento. Se obtienen 530 mg de 1 β -benzoiloxi-7a β -metil-4-(fenilsulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona de punto de fusión 167-168°C. $[\alpha]_D^{20} = +67^\circ$ (en cloroformo; c = 1%).

c) 380 mg de 1 β -benzoiloxi-7a β -metil-4-(fenilsulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona son mezclados con 0,4 ml de éster etílico de ácido 3-oxo-7,7-etilendioxi-octanoico, 100 mg de hidruro de sodio (dispersión oleosa al 80%), 60 ml de pentano y 25 ml de



benceno y se calienta a reflujo durante 30 minutos. Se somete a tratamiento la mezcla de reacción tal como se describe en el Ejemplo 1c, y se obtiene la 1 β -benciloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(1'-etoxi-carbonil-2'-oxo-6',6'-etilendioxi-heptil)-perhidroindan-5-ona como producto bruto.

El producto bruto así obtenido es mezclado con 4 ml de lejía de sosa al 20% y 20 ml de metanol y es dejado reposar a la temperatura ambiente durante 2 horas. Luego se somete a tratamiento la mezcla de reacción y se descarboxila el producto bruto obtenido, tal como se describe en el Ejemplo 1c, y se obtienen 365 mg de 3 β -hidroxi-3 $\alpha\beta$ -metil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benz[e]indano en forma de aceite. $n_{249}^D = 13.700$. IR: bandas a 2,9 μ y 6,0 μ

Ejemplo 3.

a) 0,83 g de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona, 0,15 g de paraformaldehído y 0,6 ml de fenilmercaptano son disueltos en 1,7 ml de trietanolamina y calentados a 110°C durante 8 horas. Luego la mezcla es mezclada con 5 ml de lejía de sosa 1 N, se extrae con éter, la fase en éter se lava, se la seca y se la concentra en vacío y se obtienen 1,25 g de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(feniltiometil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona como producto bruto.

500 ml de este producto bruto son disueltos en 10 ml de dimetoxietano y son mezclados con una solución de 1,1 ml de ácido peracético al 40% en 5 ml de dimetoxietano.

Luego se añade agua a la mezcla de reacción, se extrae con cloroformo, la fase en cloroformo se lava y se la concentra en vacío. El residuo es recristalizado en éter y se obtienen



420 mg de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona de punto de fusión 125-126°C.

$\bar{\alpha}_D^{20} = + 72^{\circ}$ (en cloroformo; c = 1%).

5 b) En las mismas condiciones que se describen en el Ejemplo 1b se hidrogenan 1,0 g de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona, y se obtienen 700 mg de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona en forma de aceite. IR : bandas a 2,8 μ , 5,8 μ , 7,56 μ y 8,79 μ .

10 c) 1,05 g de 1 β -hidroxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona son mezclados con 1 ml de éster etílico de ácido 3-oxo-7,7-etilendioxi-octanoico, 50 mg de hidruro de litio, 100 ml de pentano y 60 ml de benceno, y son calentados a reflujo durante 30 minutos.

15 Se somete a tratamiento la mezcla de reacción, se ciclizan y se descarboxilan los productos obtenidos igual que en el Ejemplo 1c y se obtienen 917 g de 3 β -hidroxi-3 $\alpha\beta$ -metil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3 α ,4,5,7,8,9,10-decahidrobenz[e]indeno, que es idéntico al producto obtenido de acuerdo
20 con el Ejemplo 2c.

Ejemplo 4:

a) 1,18 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -etil-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona son hechos reaccionar en las condiciones descritas en el Ejemplo 1a y se obtienen 0,56 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -etil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona de punto
25 de fusión 128°C. $\bar{\alpha}_D^{20} = + 42^{\circ}$ (en cloroformo; c = 1%).

b) 1,0 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -etil-4-(fenilsulfonilmetil)-5,6,7,7 α -tetrahidroindan-5-ona son hidrogenados en las condicio-



nes indicadas en el Ejemplo 1b, y se obtienen 650 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -etil-4-(fenilsulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona de punto de fusión 135-136°C. $[\alpha]_D^{20} = + 39^\circ$ (en cloroformo; c = 1%).

5 c) 180 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -etil-4-(fenilsulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona son hechos reaccionar en las condiciones indicadas en el Ejemplo 1c, y se obtienen 145 mg de 3 β -ter.-butiloxi-3 $\alpha\beta$ -etil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benz[e]indeno en forma de aceite.

10 $\epsilon_{249} = 13.500$. IR.: banda a 6,0 μ .

Ejemplo 5.

a) 1,11 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona son mezclados con 1,0 ml de 1-hexilmercaptano, 0,3 g de de paraformaldehido y 2 ml de trietanolamina y se calienta a 15 110°C durante 20 horas. Se trata la mezcla de reacción tal como se describe en el Ejemplo 2a y se obtienen 1,1 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(1'-hexil-tio-metil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona en forma de aceite.

20 0,45 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(1'-hexil-tio-metil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona son oxidados tal como se describe en el Ejemplo 2a, y se obtienen 0,42 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(1'-hexil-sulfonil-metil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona de punto de fusión 51-54,5°C. $[\alpha]_D^{20} = + 22^\circ$ (en cloroformo; c = 1%).

25 b) En las condiciones indicadas en el Ejemplo 1b se hidrogenan 1,0 g de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-4-(1'-hexil-sulfonilmetil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona y se obtienen 710 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7 $\alpha\beta$ -metil-(1'-hexil-sulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona



en forma de aceite. I.R.: bandas a 7,58 μ y 8,8 μ .

c) En las condiciones indicadas en el Ejemplo 1c se hacen reaccionar 210 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7a β -metil-(1'-hexil-sulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona, y se obtienen 150 mg de 3 β -ter.-butiloxi-3a β -metil-6-(3',3'-etilendioxi-butil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benz[e]indeno, que es idéntico al producto preparado según el Ejemplo 1c.

Ejemplo 6.

380 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7a β -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona son mezclados con 0,4 ml de éster etílico de ácido 3-oxo-7-cloro-6-octenoico, 100 mg de hidruro de sodio (dispersión oleosa al 80%) y 70 ml de pentano y se calienta a reflujo durante 30 minutos. Se somete a tratamiento la mezcla de reacción, se ciclizan y descarboxilan los productos obtenidos tal como se describe en el Ejemplo 1c y se obtienen 350 mg de 3 β -ter.-butiloxi-3a β -metil-6-(3-cloro-2-butenil)-7-oxo-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benz[e]indeno en forma de aceite. $\epsilon_{250} = 13.200$. IR : banda a 6,0 μ .

Ejemplo 7.

380 mg de 1 β -ter.-butiloxi-7a β -metil-4-(fenilsulfonilmetil)-perhidroindan-5-ona son calentados a reflujo durante 30 minutos con 0,4 g de metil-(2-oxo-6,6-fenilendioxi-heptil)-sulfóxido, 200 mg de hidruro de sodio (dispersión oleosa al 80%) y 80 ml de benceno. Luego se trata la mezcla de reacción y se cicliza el producto obtenido tal como se describe en el Ejemplo 1c y se obtienen 300 mg de 3 β -ter.-butiloxi-3a β -metil-6-(3',3'-fenilendioxi-butil)-7-oxo-8-(metilsulfinil)-1,2,3,3a,4,5,7,8,9,10-decahidro-benz[e]indeno en forma de aceite.



$\lambda_{248} = 13.100$. IR: bandas a $5,86 \mu$, $6,0 \mu$, $6,75 \mu$ y $8,10 \mu$.

Ejemplo 8.

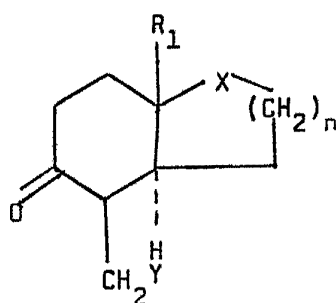
1,0 g de 1β -ter.-butiloxi- $7a\beta$ -metil-4-(fenil-sulfonil-metil)-5,6,7,7a-tetrahidroindan-5-ona son mezclados con 50 ml
5 de acetona y 0,5 ml de ácido perclórico, son hidrogenados en las condiciones descritas en el Ejemplo 1c, son sometidos a tratamiento y se obtienen 730 mg de 1β -ter.-butiloxi- $7a\beta$ -metil-4-(fenilsulfonil-metil)-perhidroindan-5-ona, que es idéntica al compuesto preparado de acuerdo con el Ejemplo 1b.

10

-- N O T A --

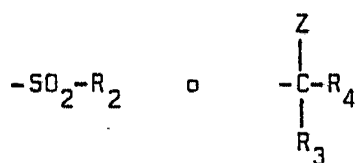
Se reivindica como nuevo y de propia invención.

1. Procedimiento para la preparación de derivados de bicicloalcano de la fórmula general I

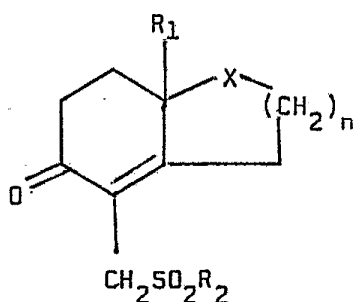


(I)

15 en donde n significa las cifras 1 ó 2, R_1 significa un grupo alcohol inferior, X significa un grupo carbonilo libre o cetalizado o un grupo hidroximetileno libre, esterificado o eterificado e Y significa las agrupaciones

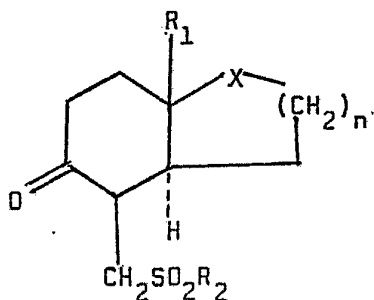


en las que R_2 significa un grupo alcoholo, arilo o aralcoholo,
 R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoholo inferior,
 R_4 significa un grupo alcóxicarbonilo o un grupo acilo, y Z sig-
 5 un grupo alcóxicarbonilo inferior, un grupo acilo inferior,
 un grupo alcoholosulfínico inferior o un grupo alcoholosulfónico
 inferior, caracterizado porque se hidrogena un compuesto de la
 fórmula general II



(II)

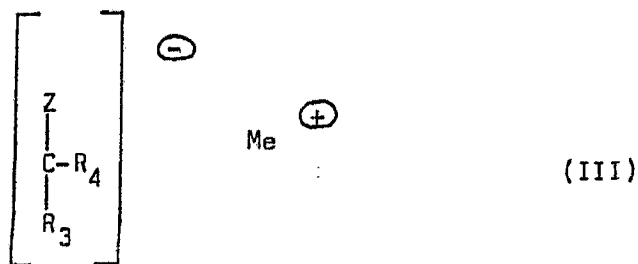
en donde n , X , R_1 y R_2 poseen los significados arriba menciona-
 dos, en presencia de un catalizador de paladio-carbón y de un
 10 alcohol o cetona inferior, con hidrógeno, para formar un com-
 puesto de la fórmula general Ia



(Ia)



en donde n, X, R₁ y R₂ poseen los significados arriba mencionados, y éste se condensa en caso deseado en un disolvente no polar con una sal de la fórmula general III



5 en donde Z, R₃ y R₄ poseen los significados arriba mencionados y Me⁺ representa un átomo de metal alcalino o de metal alcalino-térreo.

2. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DERIVADOS DE BICICLO-ALCANO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 20 JUN. 1974
CARLOS FERNANDEZ CEBELAS
P.P.