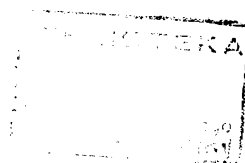


Warszawa, 14 grudnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



C 07c 169/38



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 25554.

Kl. 12 o, 25.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel
(Bazyleja, Szwajcaria).

**Sposób otrzymywania nienasyconych związków, zawierających rdzeń etiocholanowy,
z produktów przyłączenia do nich chlorowca.**

Zgłoszono 29 kwietnia 1936 r.

Udzielono 24 września 1937 r.

Pierwszeństwo: 4 maja 1935 r. (Szwajcaria).

Wiadomo, że nienasycone steryny, występujące w naturze, dają się z zawierających je mieszanin często wydzielić jedynie poprzez produkty przyłączenia do nich chlorowca. Tak więc stygmasterynę otrzymuje się obok sitosteryny przez traktowanie bromem surowych octanów fitosteryny, krystalizację cząstkową otrzymanego produktu przyłączenia bromu, regenerację wiązań podwójnych przez odbromowanie cynkiem i lodowatym kwasem octowym albo też za pomocą ortęci sodowej lub sodu metalicznego i przez zmydlenie otrzymanych octanów.

Przejsiowe zabezpieczenie wiązań po-

dwójnych przez przyłączenie chlorowca okazało się korzystnym również wówczas, gdy do celów syntetycznych lub do celów rozkładu związki, zawierające rdzeń etiocholanowy, poddaje się procesowi utleniania, np. kwasem chromowym. Często jednakże zregenerowanie wiązań podwójnych sposobami wyżej opisanymi następuje z trudnością z powodu wrażliwości produktu przyłączenia chlorowca, przy czym powstają niepożądane produkty uboczne.

Obecnie wykryto, że związki zawierające rdzeń etiocholanowy łatwo udaje się otrzymać z powrotem z produktów przyłączenia do nich chlorowca, jeśli na te pro-

dukty, ewentualnie w obecności środków wiążących kwas, działa się katalitycznie zaktywowanym wodorem, najlepiej w temperaturze zwykłej.

Po usunięciu chlorowca reakcja nieoczekiwania ustaje, wobec czego nie stwierdza się wysycenia wytworzonych wiązań podwójnych. Dzięki łagodnym warunkom reakcji podczas tego odchlorowcowywania nie występują reakcje uboczne, a wydajności otrzymanego produktu są ilościowo prawie odpowiadające teoretycznym. Oczywiście, że wytworzone wiązania podwójne można ewentualnie później uwodornić przez energiczne działanie wodoru, np. w wyższej temperaturze i pod ciśnieniem.

Jako katalizatory stosuje się celowo metale szlachetne, jak platynę lub pallad, albo metale nieszlachetne, jak nikiel lub kobalt, albo mieszaniny tych metali na podłożu lub bez podłoża. Zwłaszcza w obecności metali nieszlachetnych zaleca się dodatek środków, wiążących kwas, jak np. wodorotlenków potasowców, wodorotlenków wapniowców, magnezji, zasad organicznych i t. d.

Zgodnie ze sposobem niniejszym można np. dwuhaloidki cholesteryny, sitosteryny albo lanosteryny względnie ich estry albo etery przeprowadzić w wolne steryny nienasycone względnie ich pochodne; czterobromek octanu stygmasteryny można przeprowadzić w stygmasterynę; dwubromek cholestenonu — w cholestenon; dwubromek dehydro-androsteronu — w dehydro-androsteron, albo dwubromek pregnendionu — w pregnendion. W taki sam sposób również i produkty przyłączenia chlorowca do nienasyconych kwasów żółciowych albo sapogenin dadzą się przeprowadzić w związki bezchlorowcowe przy regeneracji wiązań podwójnych.

Przykład I. 5,5 części wagowych dwubromku cholesteryny rozpuszcza się w mieszaninie 150 części wagowych eteru i 50 części wagowych lodowatego kwasu octo-

wego, po czym dodaje się 2,5 części wagowych 4%-owego katalizatora, składającego się z palladu i siarczanu barowego, i w zwykły sposób wstrząsa z wodorem w temperaturze 20 — 25°C pod ciśnieniem 200 cm słupa wodnego. Pochłanianie wodoru rozpoczyna się energicznie natychmiast i ustaje po pochłonięciu 1 mola wodoru. Mieszaninę reakcyjną sączy się, przezroczysty przesącz uwalnia od eteru i z otrzymanego w ten sposób roztworu cholesteryny w kwasie octowym strąca cholesterynę przy ostrożnym dodawaniu wody. Otrzymana cholesteryna topnieje w temperaturze 146 — 147°C i powstaje z wydajnością odpowiadającą prawie ilości teoretycznej.

W podobny sposób można również stosować czerni platynową.

Przykład II. 20,3 części wagowych dwubromku octanu cholesteryny i 15 części wagowych 30%-owego katalizatora niklowego zawiesza się w 200 częściach wagowych alkoholu absolutnego. Do tej mieszaniny dodaje się jeszcze 5 części wagowych wodorotlenku sodowego i mieszaninę wstrząsa się w zwykły sposób z wodorem. Redukcja rozpoczyna się natychmiast przy samorzutnym słabym ogrzaniu i wkrótce zostaje zakończona po zużyciu 1 mola wodoru, po czym mieszaninę reakcyjną sączy się. Roztwór zasadowy, uwolniony od katalizatora, ogrzewa się jeszcze w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną w celu zmydlenia estru, a następnie zadaje wodą, aż do trwałego zmętnienia.

Podczas ostygnięcia cholesteryna krystalizuje prawie ilościowo w postaci cienkich śnieżnobiałych igieł, topniejących w temperaturze 146 — 147°C.

Przykład III. 40 części wagowych czterobromku octanu stygmasteryny i 15 części wagowych 30%-owego katalizatora niklowego wprowadza się do roztworu 12 części wagowych wodorotlenku sodowego w 20 częściach wagowych wody i 500 częściach wagowych alkoholu i wstrząsa się z wodo-

rem. Więcej niż 90% obliczonej ilości wodoru zostaje pochłonięte już w ciągu pierwszej godziny, a po upływie drugiej godziny redukcja zostaje skończona. W celu zmydlenia octanu stygmasteryny przezroczysty roztwór, uwolniony od katalizatora, gotuje się w ciągu godziny pod chłodnicą zwrotną. Jeśli ciepły jeszcze roztwór zada się wodą aż do trwałego zmętnienia, to podczas ostygnięcia wypada stygmasteryna w postaci śnieżnobiałej masy drobnokrystalicznej. Po jednokrotnym przekrystalizowaniu z alkoholu punkt topnienia wynosi 167 — 168°C.

Przykład IV. 40 części wagowych dwubromku octanu sitosteryny, 5 części wagowych katalizatora niklowo-kobaltowego i 10 części wagowych wodorotlenku sodowego zawieszają się w 400 częściach wagowych alkoholu. Podczas wstrząsania z wodorem redukcja rozpoczyna się natychmiast i po upływie krótkiego czasu kończy się po pochłonięciu potrzebnej ilości wodoru. Dalejszą przeróbkę uskutecznia się w zwykły sposób i otrzymuje się prawie z wydajnością ilościową sitosterynę o punkcie topnienia 136 — 137°C.

Przykład V. 20 części wagowych obojętnych składników, otrzymywanych podczas przeróbki produktów reakcji, wytworzonych przez utlenienie dwubromku octanu cholesteryny kwasem chromowym w lo-

dowatym kwasie octowym, zalewa się 200 częściami wagowymi alkoholu absolutnego, dodaje 10 części wagowych 30%-owego katalizatora niklowego oraz 10 części wagowych 50%-owego ługu potasowego i wstrząsa z wodorem. Wkrótce pochłanianie wodoru zostaje zakończone. Roztwór, uwolniony od katalizatora, zadaje się octanem semikarbazydu i z otrzymanego semikarbazonu przez zmydlenie mocnym roztworem alkoholowym kwasu siarkowego otrzymuje się dehydroandrosteron w dwóch postaciach polimorficznych o punkcie topnienia 141 — 142°C i 152 — 153°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania nienasyconych związków, zawierających rdzeń etiocholanowy, z produktów przyłączenia do nich chlorowca, znamienny tym, że na te produkty, ewentualnie w obecności środków wiążących kwas, działa się katalitycznie zaktywowanym wodorem, najlepiej w temperaturze zwykłej.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.