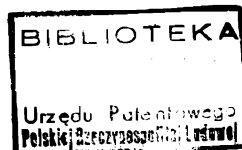


Warszawa. 16 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



WAc 167/100



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24863.

Kl. 12 o, 26/01.

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

Sposób wytwarzania estrów oksyketonów wielordzeniowych.

Patent dodatkowy do patentu Nr 22676.

Zgłoszono 29 października 1935 r.

Udzielono 20 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 6 listopada 1934 r. (Szwajcaria).

Najdłuższy czas trwania patentu do 17 stycznia 1951 r.

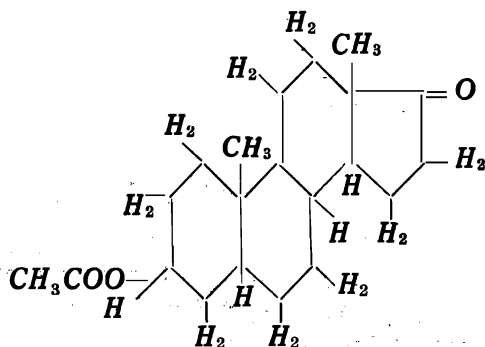
W patencie Nr 22 676 opisano sposób wytwarzania wielordzeniowych ketonów pierścieniowych ze steryn kwasów żółciowych o nasyconych systemach pierścieniowych względnie z ich pochodnych albo z produktów ich częściowego rozpadu, znamieny tym, że pochodne steryn i kwasów żółciowych, w których grupy wodorotlenowe znajdujące się w rdzeniu są zabezpieczone od bezpośredniego utlenienia, np. przez podstawienie atomu wodorowego grupą estrową albo przez chlorowiec, traktuje się środkami utleniającymi, z masy utlenionej wydziela się składniki obojętne

odpędzając lotne produkty reakcji, a ketony pierścieniowe zawarte w składnikach nielotnych, ewentualnie po uprzedniej destylacji, oddziela się za pomocą odczynników na ketony i produkty reakcji traktuje się środkami działającymi hydrolitycznie.

Estry oksyketonów dających się otrzymywać w ten sposób można wytwarzać przez zestryfikowanie samych oksyketonów. Jednakże powstają one również pośrednio, jeśli otrzymane powyższym sposobem produkty reakcji odczynników na ketony z oksyketonami, zestryfikowanymi przy grupie wodorotlenowej, traktuje się

środkami hydrolizującymi. Podczas energicznego działania tych środków obecne grupy estrowe zostają zawsze całkowicie lub częściowo odszczepione z wytworzeniem oksyketonów. Obecnie wykryto, że można łatwo otrzymywać estry poddając materiały wyjściowe łagodnej hydrolizie, np. działając środkami kwaśnymi w obecności małych ilości wody i ewentualnie rozpuszczalnika organicznego. Przy tej obróbce ulega odszczepieniu tylko odczynnik na ketony, natomiast grupy estrowe zostają nienaruszone.

Przykład I. 30 mg semikarbazonu octanu oksyketonu, otrzymanego podczas utlenienia octanu epi-dwuhydrocholesteryny, ogrzewa się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny na łaźni wodnej z 2 g roztworu, który można otrzymać przez zmieszanie 9 g lodowatego kwasu octowego, 1 g stężonego kwasu siarkowego i 1 g wody. Mieszaninę tę zadaje się lodem oraz sodą i wydzielony octan oksyketonu wyciąga się eterem. Po przekrystalizowaniu z alkoholu metylowego związek ten topnieje w temperaturze 164 — 165°C (poprawiony). Ma on wzór następujący:

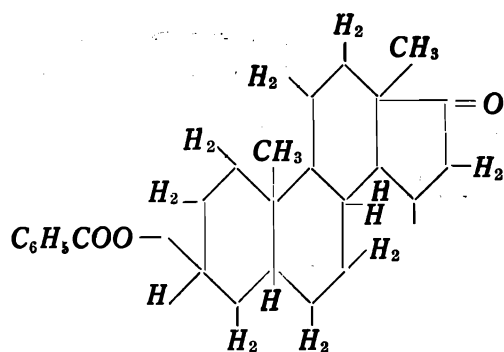


W podobny sposób otrzymuje się np. propionian oksyketonu o punkcie topnienia 151 — 152°C, jeśli semikarbazon propionianu powyższego oksyketonu traktuje się kwasem siarkowym i wodą w obecności kwasu propionowego.

Przykład II. 0,5 g semikarbazonu o punkcie topnienia 251 — 252°C (popra-

wiony) benzoesanu oksyketonu, otrzymanego podczas utleniania benzoesanu dwuhydrocholesteryny, gotuje się w ciągu 24 godz z roztworem 5 g krystalicznego kwasu szczawiowego w 20 cm³ alkoholu 95%-owego. Przezroczysty roztwór odparowuje się, a pozostałość wstrząsa się z wodą i eterem. Po odparowaniu roztworu eterowego pozostałość przekrystalizowuje się z alkoholu metylowego albo benzyny.

Otrzymany benzoesan oksyketonu o wzorze:



topnieje w temperaturze 215°C (poprawiony) z rozkładem. Po zmydleniu tego benzoesanu w środowisku zasadowym otrzymuje się wolny oksyketon o punkcie topnienia 174 — 175,5°C (poprawiony).

Zupełnie w taki sam sposób można otrzymywać benzoesan androsteronu o punkcie topnienia 178 — 178,5°C z jego semikarbazonu albo z oksymu otrzymanego po utlenieniu epi-dwuhydrocholesteryny.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania estrów oksyketonów wielordzeniowych według patentu Nr 22 676, znamieny tym, że otrzymane według tego sposobu produkty reakcji odczynników na ketony z oksyketonami, zestryfikowanymi przy grupie wodorotlenowej, poddaje się łagodnej hydrolizie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do hydrolizy stosuje się środki

kwaśne w obecności małej ilości wody i ewentualnie rozpuszczalnika organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że hydrolizę uskutecznia się za pomocą kwasu siarkowego w obecności małej ilości wody oraz zestryfikowanego tym oksyketonem kwasu użytego jako rozpuszczalnik.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-

mienny tym, że hydrolizę uskutecznia się przez traktowanie rozwodnionym alkoholowym roztworem kwasu szczawiowego.

Gesellschaft
für Chemische Industrie
in Basel.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.