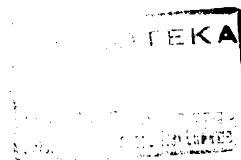


URZĄD PATENTOWY



607c 169/00



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 27130.

Kl. 12 o, 25.

Schering-Kahlbaum A. G.  
(Berlin, Niemcy).

### Sposób wytwarzania trzeciorzędowych karbinoli szeregu cyklo-pentano-wielohydro-fenantrenowego.

Patent dodatkowy do patentu nr 22472.

Zgłoszono 7 listopada 1936 r.

Udzielono 24 sierpnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 9 listopada 1935 r. (Niemcy).

Najdłuższy czas trwania patentu do 26 listopada 1950 r.

W patencie nr 22 472 opisano sposób wytwarzania z hormonów gruczołów rozrodczych cennych pod względem leczniczym alkoholi, ich pochodnych i substancji syntetycznych, działających podobnie pod względem fizjologicznym, przy czym hormony te lub ciała działające podobnie do hormonów zadaje się związkami metaloorganicznymi. Jako związki metaloorganiczne stosuje się związki nasycone.

Wykryto, że można również wytwarzać cenne związki, jeśli na związki szeregu cyklo - pentano - wielohydro - fenantrenowe-

go, zawierające grupy ketonowe, działa się odpowiednimi nienasyconymi związkami metaloorganicznymi i wytworzone produkty tej reakcji w znany sposób rozszczepia się środkami hydrolizującymi, co stanowi odmianę sposobu opisanego powyżej.

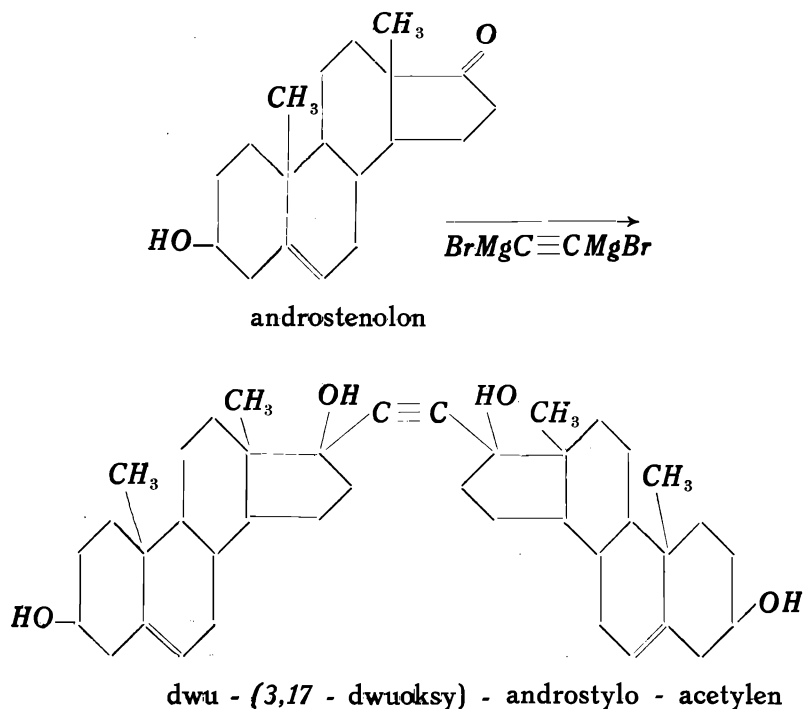
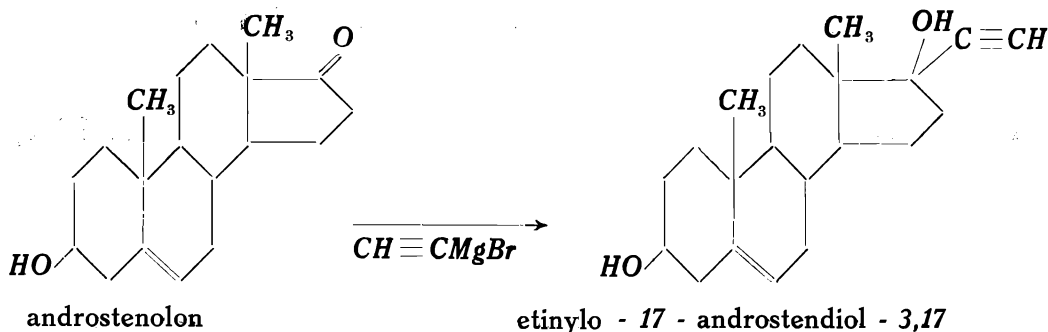
Jako związki szeregu cyklo - pentano - wielohydro - fenantrenowego, zawierające grupy ketonowe, stosuje się np. nasycone i nienasycone androstanolony, jak androsteron, dehydro - androsteron oraz ich rozmaite izomery, jak również nasycone i nienasycone związki szeregu estranowego, zawierające grupy ketonowe.

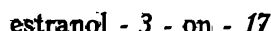
Jako nienasycone związki metaloorganiczne stosuje się (najlepiej) nienasycone połączenia organiczne magnezu, które można np. otrzymywać z magnezu i haloidek acetylenu, etylenu, ich homologów, jak również ich produktów podstawienia. Na dany keton działa się wspomnianymi związkami metaloorganicznymi w stanie gotowym, bądź też, zwłaszcza w przypadku mniej trwałych połączeń metaloorganicznych, postępuje się w ten sposób, iż poszczególne składniki reakcji, tj. keton, metal i haloidek nienasyconego związku orga-

nicznego, wprowadza się jednocześnie w reakcję ze sobą.

Stosując jako materiały wyjściowe wspomniane związki, zawierające grupy ketonowe a ponadto grupę wodorotlenową, można przed przeprowadzeniem niniejszego sposobu zabezpieczyć wolną grupę wodorotlenową za pomocą grupy, która łatwo regeneruje się na grupę wodorotlenową, np. za pomocą grupy estrowej lub eterowej.

Następujące wzory służą do wyjaśnienia tytułem przykładu, procesu według wynalazku:





- 3 -

Przykład V. Do roztworu 10 g jedno-  
- magnezowego bromku acetyleny w 100  
cm<sup>3</sup> eteru dodaje się roztwór 3 g acetylo-  
- androsteronu w 20 cm<sup>3</sup> eteru. Mieszaninę  
reakcyjną ogrzewa się w ciągu dłuższego  
czasu do wrzenia, po czym pozostawia w  
spokoju w ciągu 24 godzin i następnie wy-  
lewa roztwór do oziębionego lodem roz-  
cieńczonego kwasu siarkowego. Następnie  
produkt reakcji wyciąga się eterem i po  
wysuszeniu eter odparowuje się. Z pozo-  
stałości wyciągniętej alkoholem usuwa się  
małe ilości materiału wyjściowego za po-  
mocą roztworu semikarbazydu, następnie  
wylewa się roztwór do wody i wyciąga ete-  
rem. Z pozostałości, otrzymanej po odpa-  
rowaniu, otrzymuje się po przekrystalizo-  
waniu z rozcieńczonego metanolu octan  
etinylo - 17 - androstendiolu - 3,17.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania trzeciorzędo-  
wych karbinoli szeregu cyklo - pentano -  
- wielohydro - fenantrenowego, które przy  
trzeciorzędowym atomie węgla, podstawio-  
nym grupą wodorotlenową, posiadają jesz-  
cze resztę węglowodorową, według paten-  
tu nr 22 472, znamienny tym, że na związki  
szeregu cyklopentano - wielohydro - fenan-  
trenowego, zawierające grupy ketonowe,  
działa się nienasyconymi związkami metalo-  
organicznymi i wytworzone produkty tej  
reakcji rozszczepia się w znany spo-

sób działaniem środków hydrolizują-  
cych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-  
ny tym, że jako związek, zawierający gru-  
py ketonowe, stosuje się androstenol - 3 -  
- on - 17.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-  
mienny tym, że jako nienasycony związek  
metaloorganiczny stosuje się haloidek eti-  
nylo - magnezowy.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-  
mienny tym, że jako nienasycony związek  
metaloorganiczny stosuje się haloidek wi-  
nylo - magnezowy.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, zna-  
mienny tym, że jako haloidek stosuje się  
bromek etinylo- względnie winylo - magne-  
zowy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-  
mienny tym, że grupę wodorotlenową, znaj-  
dującą się w związku, stanowiącym mate-  
riał wyjściowy, zawierający grupy ketono-  
we, przeprowadza się w grupę, np. estrową  
lub eterową, którą łatwo jest przekształcić  
z powrotem w grupę wodorotlenową.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zna-  
mienny tym, że na materiał wyjściowy za-  
wierający grupy ketonowe działa się, niena-  
syconym związkiem metaloorganicznym in  
statu nascendi.

Schering - Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.

