

URZĄD PATENTOWY



C07c 169/22

# RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 25608.

Kl. 12 o, 26/01.

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

**Sposób wytwarzania produktów utlenienia męskich hormonów płciowych i podobnie zbudowanych związków cyklopentano-dwumetylo-tetra-hydro-fenantrenowych lub cyklopentano-dwumetylo-dodeka-hydro-fenantrenowych.**

Zgłoszono 23 lutego 1935 r.

Udzielono 6 października 1937 r.

Pierwszeństwo: 31 października 1934 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania produktów utlenienia męskich hormonów płciowych i podobnie zbudowanych związków cyklopentano - dwumetylo - tetra - hydro - fenantrenowych lub cyklopentano - dwumetylo - dodeka - hydro - fenantrenowych o wzorze ogólnym:  $C_{17}H_n (C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}) CO$ , w którym litera  $n$  oznacza liczbę 26 lub 28.

Produkty utlenienia wytworzone według wynalazku posiadają wzór ogólny:  $C_{17}H_n (CO)_2$ , w którym litera  $n$  oznacza również liczbę 26 lub 28.

Sposób według wynalazku niniejszego polega na tym, że wymienione materiały wyjściowe, zawierające drugorzędową grupę alkoholową, poddaje się działaniu takich środków utleniających, które przekształcają drugorzędową grupę alkoholową na grupę ketonową, dzięki czemu oksy - ketony, użyte jako materiał wyjściowy, zostają utlenione na odpowiednie dwuketony.

Jako materiał wyjściowy można stosować nie tylko krystaliczny męski hormon płciowy — androsteron — o wzorze

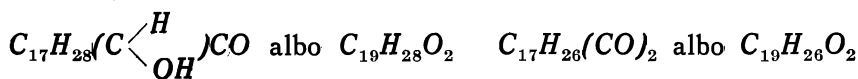
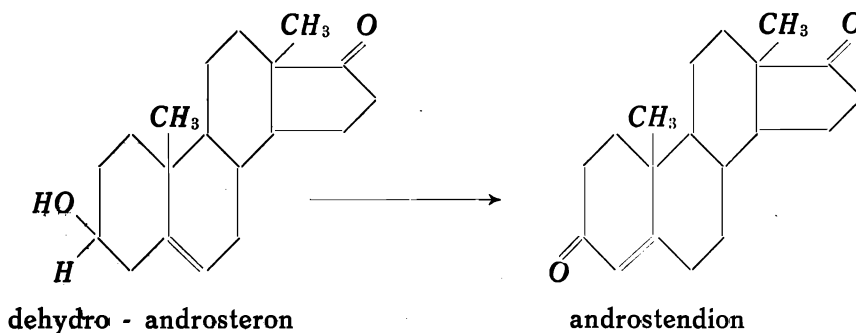
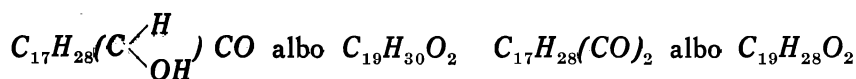
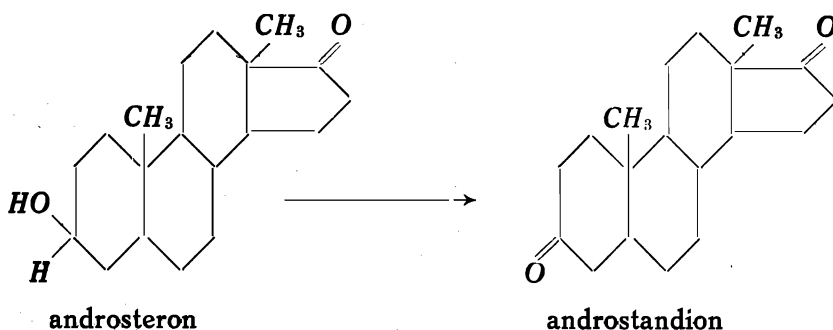
$C_{17}H_{28} (C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix}) CO$  albo nienasycony męski

ki hormon płciowy — dehydro - androsteron — o wzorze  $C_{17}H_{26}(C\begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix})CO$ , lecz także inne cyklo - pentano - dwumetylo - wielohydro - fenantreny, jak np. izomery męskiego hormonu płciowego — androsteronu — np. tak zwany transandrosteron, które to izomery są keto - cyklo - pentano - dwumetylo - tetradeka - hydro - fenantrolami o wzorze ogólnym:  $C_{17}H_{28}(C\begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix})CO$ . Te substancje wyjściowe moż-

na otrzymywać z materiału dowolnego, np. przez wyosobnienie z materiału zwierzęcego, roślinnego, albo też można je wytwarzać na drodze syntetycznej.

Utlenianie można przeprowadzić w zwykły sposób np. za pomocą bezwodnika kwasu chromowego w zwykłej temperaturze, można jednak również stosować inne środki utleniające, np. tlenek miedzi albo inne podobne substancje, znane fachowcom.

Sposób według wynalazku niniejszego wyjaśniają następujące wzory:



Następujące przykłady służą do wyjaśnienia wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 2,41 g keto - cyklo - pentano - dwumetylo - tetradeka - hydrofenantrolu o wzorze ogólnym  $C_{17}H_{28}$

$(C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix})CO$  i o punkcie topnienia 170 —

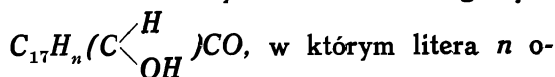
171°C — tak zwany transandrosteron — t. j. izomeron męskiego hormonu płciowego androsteronu, rozpuszcza się w 450 cm<sup>3</sup> lodowatego kwasu octowego. Do tego roztworu dodaje się kwasu chromowego w ilości, odpowiadającej 1,5 atomom tlenu, po czym pozostawia się mieszaninę w ciągu 1 dnia w temperaturze pokojowej. Następnie odparowuje się rozpuszczalnik. Z roztworu, zagęszczonego przez odparowanie, skoro tylko rozpocznie się krystalizacja wytrąca się dwuketon w postaci krystalicznej przez dodanie wody. Po ponownym rozpuszczeniu i wytrąceniu z rozcieńczonego alkoholu otrzymuje się dwuketon o wzorze:  $C_{17}H_{28}(CO)_2$  w postaci długich igieł o punkcie topnienia 129°C. Wydajność wynosi około 2 g, czyli w przybliżeniu 80 — 85%. Skręcalność optyczna produktu wynosi  $\alpha = +0,76^\circ (a)_{20} = +104,8^\circ$ .

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I można ketocyklo - pentano - dwumetylo - dodekahydro - fenantrol o wzorze ogólnym:  $C_{17}H_{26}(C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix})CO$  i o punkcie topnienia 148 — 150°C, t. j. męski hormon płciowy — dehydro - androsteron — przeprowadzić przez utlenienie w odpowiedni nienasycony dwuketon o wzorze:  $C_{17}H_{26}(CO)_2$  o punkcie topnienia 173°C.

Postęp, osiągnięty dzięki wynalazkowi niniejszemu, polega na tym, że się otrzymuje cenne dwuketony, które wykazują większą aktywność fizjologiczną niż oksy - ketony, użyte jako materiał wyjściowy, albo też które można przeprowadzić w substancje o większej aktywności fizjologicznej.

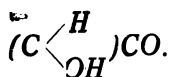
## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów utlenienia męskich hormonów płciowych oraz podobnie zbudowanych związków cyklopentano - dwumetylo - tetra - hydro - fenantrenowych lub cyklopentanododeka - hydro - fenantrenowych, znamienny tym, że cyklo - pentano - dwumetylo - wielohydro - fenantreny o wzorze ogólnym

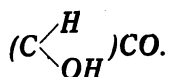


w którym litera *n* oznacza 26 lub 28, poddaje się działaniu takich środków utleniających, które są zdolne do przeprowadzenia drugorzędowej grupy alkoholowej w grupę ketonową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się dehydro - androsteron, t. j. keto - cyklo - pentano - dwumetylo - wielohydro - fenantrol o wzorze ogólnym  $C_{17}H_{26}$



3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako materiał wyjściowy stosuje się trans - androsteron, t. j. keto - cyklo - pentano - dwumetylo - wielohydro - fenantrol o wzorze ogólnym  $C_{17}H_{28}$



4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako środek utleniający stosuje się bezwodnik kwasu chromowego albo inny odpowiedni związek sześciowartościowego chromu.

Schering - Kahlbaum A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.