

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 MAJA 1937.

## PATENTNI SPIS BR. 13221

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje novih oksiketona odnosno njihovih estera.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 13217.

Prijava od 10 jula 1936. Važi od 1 oktobra 1936.

Naznačeno pravo prvenstva od 2 avgusta 1935 (Švajcarska).

Najduže vreme trajanja do 30 septembra 1951.

U osnovnom patentu Br. 13217 je opisan postupak za spravljanje novih oksiketona odnosno njihovih estera, koji se sastoji u tome, da se di-ester od diola tipa zasićenih ili nezasićenih androstandiola- (3,17) parcijalno saponifikuje, postala slobodna karbinol-grupa (u 3-položaju) -u datom slučaju uz privremenu zaštitu postojećih dvostrukih jedinjenja - oksidiše u keto grupu i dobiveni keto-estri se u datom slučaju čiste i saponifikuju.

Sad je nadeno, da se isti oksiketoni odnosno njihovi esteri mogu dobiti, ako se slobodni dioli zasićenog ili nezasićenog androstanreda parcijalno esteruju i pri tome postali u 17 - položaju monoesterovani dioli se podesno po prethodnom oksidišu na način opisan u osnovnom patentu.

Podesna sredstva za acilisanje za parcijalno esterovanje su n. pr. kiseline, njihovi halogenidi ili anhidridi, kao benzoekiselina, sirćetna kiselina, mravlja kiselina, benzoilhlorid, acetilhlorid, acetanhidrid i tome slično, u datom slučaju u prisustvu sredstva koja vezuju kiseline kao n. pr. tercierne baze ili alkali. Naročito pri upotrebi halogenida ili anhidrida kiselina korisno se za parcijalno esterovanje uzima samo količina sredstva za acilisanje koja je dovoljna za esterovanje kakve hidroksilne grupe.

Novi oksiketoni kao i njihovi esteri se odlikuju velikom aktivnošću na petlovu krestu i na semeni mehur.

Primer 1. — 2,1 gr. androstandiol- (3,17) od F. 223° se zagreva u 100 cm<sup>3</sup> 90% -ne sirćetne kiseline 8 časova na vodenom kupatilu i zatim se ostavlja da stoji preko noći pri sobnoj temperaturi. Reakcioni produkt se obara vodom, uklanja se usisanjem i suši u vakuumu preko fosforpentoksida. Sistematskim tretiranjem benzinom (tačka ključanja 70-80°) dobija se jedan teško rastvorljivi i jedan lakše rastvorljivi sastojak. Tešto rastvorljivi sastojak predstavlja nepromenjeni diol. Iz lakše rastvorljivog sastojka se dobija prekrystalisavanjem iz razblaženog alkohola 17-monoacetat androstandiola- (3,17) koji se topi pri 192°. Ovaj se ester oksidiše na način koji je opisan u primeru 1 osnovnog patenta i u datom slučaju saponifikovanjem androstanol- (17)-on-(3) od F. 182°.

Primer 2. — 2,9 gr.  $\Delta^{5,6}$  androstandiol- (3,17) od F. 182-183° se pretvara u piridin sa 0,8 gr. acetilhlorida. Reakciona mešavina se izliva u vodu, izdvojeni sirovi produkt se po neutralisanju piridina kiselinom prima u eteru i zatim se oprani eterini rastvor isparava. On daje frakcionisanim prekrystalisavanjem iz heksana čisti  $\Delta^{5,6}$  17-acetoksiandrostenol-(3) od F. 146-148°. Tako dobiveni monoester se prevodi po bromiranju oksidisanjem hromnom kiselinom u ledenu sirćetnu kiselinu i priključujućim se oduzimanjem broma sa cinkovim prahom i ledenom sirćetnom kiselinom u ketoester,  $\Delta^{4,5}$  -androstenol- (17) -on-



(3)- acetat od F. 141<sup>o</sup>. Poslednji može u datom slučaju saponifikovanjem biti preveden u  $\Delta^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3).

Na sličan način može parcijalnim benzoilisanjem umesto acetilisanja iz  $\Delta^{5,6}$ -androstendiola-(3, 17) preko 17-monobenzoata  $\Delta^{5,6}$ -androstendiola-(3,17) od F. 222-223<sup>o</sup> biti dobiven  $\Delta^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3)-benzoat od F. 198-200<sup>o</sup> i iz poslednjeg u datom slučaju saponifikovanjem isti  $\Delta^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3) kao gore od F. 155<sup>o</sup>.

### Patentni zahtevi:

1.) Varijanta postupka po osnovnom patentu Br. 13217 za spravljanje novih ok-

siketona zasićenog ili nezasićenog androstan-reda odnosno njihovih estera, naznačena time, što se dioli tipa zasićenih ili nezasićenih androstandiola- (3,17) parcijalno esteruju, pri tome postali u 17-položaju monoesterovani dioli se u datom slučaju izdvajaju i na način opisan u osnovnom patentu oksidišu.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za parcijalno esterovanje dioli zagrevaju kiselinom, koja služi za esterovanje.

3.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za parcijalno esterovanje dioli pretvaraju sa samo jednim ekvivalentom sredstva za acilisanje, u datom slučaju u prisustvu sredstva koja vezuju kiseline.