

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JANUARA 1937

PATENTNI SPIS BR. 12773

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Švajcarska.

Postupak za spravljanje estera oksiketona sa više jezgara.

Dopunski patent uz osnovni patent broj 11789.

Prijava od 1 novembra 1935.

Važi od 1 marta 1936.

Traženo pravo prvenstva od 6 novembra 1934 (Švajcarska).

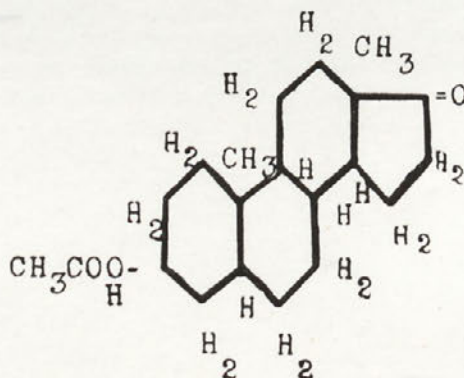
Najduže vreme trajanja do 30 novembra 1949.

U osnovnom patentu br. 11789 je opisan postupak za spravljanje više jezgrenih prstenastih ketona iz sterina i gálnih kiselina sa zasićenim prstenastim sistemima odnosno njihovim derivatima ili parcijalnim produktima degradovanja, koji je karakterisan time, što se takvi derivati sterina i gálnih kiselina, čije su u jezgru nalazeće se hidroksilne grupe, n.pr. substancijom vodoničnog atoma, n.pr. obrazovanjem estera, ili i halogenom sačuvane od direktnog oksidisanja tretiraju oksidacionim sredstvima, zatim što se iz oksidacione mase neutralni sastojci izdvajaju uz izganjanje isparljivih reakcionih produkata, zatim što se prstenasti ketoni koji se sadrže u neisparljivim sastojcima, eventualno po prethodnom destilisanju, izdvajaju pomoću ketonskih reagencija i time što se reakcioni produkti tretiraju sredstvima, koja deluju hidrolitički.

Esteri po ovom postupku dobivanih oksiketona imaju naročiti značaj. Oni mogu biti dobivani esterisanjem samih oksiketona. Ali oni postaju i posredno, ako se po gornjem postupku dobiveni produkti od uticanja ketonskih reagencija na oksiketone, koji su esterovani na hidroksilnoj grupi, tretiraju hidrolitički dejstvujućim sredstvima. Pri energičnom dejstvu poslednjih se svakako postojeće esterske grupe cepaju potpuno ili delimično uz obrazovanje oksiketona. Sad je nadeno, da

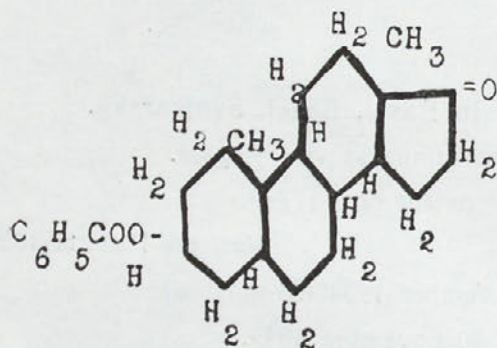
se estar može lako dobiti, ako se ishodne materije podvrgnu blagoj hidrolizi, n.pr. uz upotrebu kiselih sredstava u prisustvu malih količina vode i u datom slučaju kakvog organskog rastvornog sredstva. Kod ovog tretiranja se cepa samo ketonski reagens, dok esterske grupe ostaju čitave.

Primer 1. — 30 mg. semikarbacona oksiketonacetata dobivenog pri oksidisanju epi-dihidroholesterinacetata zagreva se za vreme od pola časa na vodenom kupatilu sa 2 gr. rastvora, koji se dobiva mešanjem 9 gr. čiste sirćetne kiseline, 1 gr. koncentrisane sumporne kiseline i 1 gr. vode, meša se sa ledom i natrijumkarbonatom i preuzima se izdvojeni acetat oksiketona u eteru. Po prekrystalisavanju iz metilalkohola se topi pri 164—165° (korr.). Ima sledeću formulu:



Na sličan se način dobija n.pr. propionat oksiketona od F 151—152°, ako se semikarbacon propionata gornjeg oksiketona tretira sumpornom kiselinom i vodom u prisustvu propion-kiseline.

Primer 2. — 0,5 gr. semikarbacona (F 251—252° korr.), pri oksidisanju benzoata dihidro-holesterina dobivenog oksiketonbenzoata, kuva se sa rastvorom od 5 gr. kristalizovane oksalne kiseline u 20 cm³ 95%-nog alkohola. Bistri rastvor se ispari i zaostatak iz metilalkohola ili benzina pre-kristalisava. Dobiveni benzoat oksiketona formule



topi se pri 215° uz raspadanje (korr.). Alkalnim saponifikovanjem ovoga benzoata se dobija slobodni oksiketon od F. 174—175,5° (korr.).

Potpuno na isti način se daje dobiti androsteronbenzoat od F. 178—178,5° iz svoga po oksidisanju epi-dihidro-holesterina dobivenog semikarbacona ili oksima.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za spravljanje estera višezvezganih oksiketona, naznačen time, što se po postupku po osnovnom patentu br. 11789 dobiveni produkti od uticanja ketonskih reagensija na hidroksilnoj grupi esterovane oksiketone, izlažu blagoj hidrolizi na pr. uz upotrebu kiselih sredstava.

2.) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se za hidrolizu kiselo sredstvo upotrebljuje u prisustvu malih količina vode i u datom slučaju kakvog organskog rastvornog sredstva.

3.) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se hidroliza izvodi sa sumpornom kiselinom u prisustvu malo vode i sa oksiketonom esterovane kiseline kao rastvornog sredstva.

4.) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se hidroliza izvodi tretiranjem sa kakvim alkoholnim rastvorom oksalne kiseline, koji sadrži vode.