

142941



C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

a la patente No. 142.521, a favor de la SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA EN BASILEA, Sociedad suiza, residente en BASILEA (Suiza), por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL".-

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente principal No. 142.521 se describe un procedimiento de obtención de nuevas oxiquetonas, respectivamente de sus ésteres, consistente en saponificar parcialmente el di-éster de dioles del tipo de los andros-
5 tandioles-(3,17) saturados o no saturados, y en oxidar el grupo carbinólico libre obtenido (en la 3-posición) - eventual-
mente bajo protección pasajera de los compuestos dobles presentes - para convertirlo en grupo quetónico, y eventual-
mente en ~~éster~~ ^{amfida} y saponificar los ésteres quetónicos obtenidos.



Ahora se ha comprobado que se pueden obtener las mismas oxiquetonas, respectivamente sus ésteres, esterificando parcialmente los dioles libres de la serie androsta-
nica saturada o no saturada, y oxidando los dioles^{no} este-
rificados obtenidos en la 17-posición, convenientemente des-
pués de una purificación previa, según el procedimiento des-
crito en la patente principal.

Medios de acilado apropiados para la esterifica-
ción parcial son, por ejemplo, ácidos, sus halogenuros o
anhidridos tales como el ácido benzoico, el ácido acético,
el ácido fórmico, el cloruro benzoílico, el cloruro acetí-
lico, acetanhidrido y similares, eventualmente en presencia
de medios que ligan los ácidos, tales como por ejemplo las
bases terciarias o álcalis. Particularmente al emplearse
halogenuros o anhídridos ácidos, se utiliza ventajosamente
para la esterificación parcial solo la cantidad de medios
de acilado suficiente para la esterificación de un grupo
hidroxílico.

Las nuevas oxiquetonas así como sus ésteres se ca-
racterizan por una elevada eficacia de acción sobre la creg-
ta del capón y la vesícula semental.

EJEMPLO 1.-

2,1 g de androstandiol-(3,17) de F. 223° se calien-
tan en 100 ccm de ácido acético al 90% durante 8 horas so-
bre baño-maría, dejándose luego reposar durante una noche
a la temperatura ordinaria. El producto de reacción se
precipita con agua, y se lava y seca en vacío sobre fosfor-
pentóxido. Con tratamiento sistemático con bencina (Cp.
70-80°) se obtiene una parte difícilmente soluble y otra
fácilmente soluble. La parte difícilmente soluble está



constituída por el diol no modificado. De la parte fácilmente soluble se obtiene por recristalización de alcohol diluído el 17-monoacetato del androstandiol-(3,17) que funde a 192°. Este éster se oxida según el ejemplo 1 de la patente principal, obteniéndose eventualmente por saponificación el androstanol-(17)-on-(3) de F. 182°.

EJEMPLO 2.-

2,9 g de $\triangle^{5,6}$ -androstandiol-(3,17) de F. 182-183° se hacen reaccionar en piridina con 0,8 g de cloruro acetílico. La mezcla de reacción se vierte en agua, el producto bruto precipitado después de la neutralización de la piridina por ácido se recoge en éter, vaporizándose luego la solución etérea lavada. Por recristalización fraccionada a partir del hexano rinde el $\triangle^{5,6}$ -17-acetoxiandrostenol-(3) de F. 146-148°. El monoéster de este modo obtenido, después del bromado se convierte por oxidación con ácido crómico en ácido acético glacial y el subsiguiente desbromado con polvo de cinc y ácido acético en el éster quetónico, el $\triangle^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3)-acetato de F. 141°. Este último puede convertirse eventualmente por saponificación en el $\triangle^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3) que funde a 155°.

En forma análoga puede obtenerse por una benzoilización parcial, en vez del acetilado, a partir del $\triangle^{5,6}$ -androstandiol-(3,17) pasando por el 17-monobenzoato del $\triangle^{5,6}$ -androstandiol-(3,17) de F. 222-223°, el $\triangle^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3)-benzoato de F. 192-200°, y de este último, eventualmente por saponificación, el mismo $\triangle^{4,5}$ -androstenol-(17)-on-(3) de F. 155°, como en lo que antecede.



N O T A

70 Se reivindica como objeto del presente certificado de adición : -

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 142.521 para la obtención de nuevas oxiquetonas de la serie androstánica saturada o no saturada, respectivamente sus ésteres, c a r a c t e r i z a d a s porque se esterifican parcialmente dioles del tipo de los androstandioles-(3,17) saturados o no saturados, separándose eventualmente el diol monoesterificado obtenido en la 17-posición, y oxidándose según el procedimiento descrito en la patente principal.

80 2.- Mejoras según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d a s porque para la esterificación parcial se calientan los dioles con el ácido que sirve para la esterificación.

85 3.- Mejoras según la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d a s porque para la esterificación parcial los dioles se hacen reaccionar tan solo con un equivalente de un medio de acilado, eventualmente en presencia de medios que ligan los ácidos.

90 4.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal.

La presente memoria consta de cuatro hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 31 de julio de 1936 .-

M. ISERN MIRALLES