

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU *l*-FENYLACETYLKARBINOLU (VII)

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu  
Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pre niektoré práce s *l*-fenylacetylkarbinolom bolo potrebné pripraviť opticky aktívne estery tohto ketoalkoholu, ako aj jeho O-metyléter. Pri acetylácii ( $\pm$ )-fenylacetylkarbinolu acetylchloridom v pyridíne, ako aj varom s acetanhydridom dochádza podľa údajov v literatúre [1] k izomerizácii za tvorby esteru metylbenzoylkarbinolu. Podobne benzoyláciou [2] ( $\pm$ )-fenylacetylkarbinolu benzoylchloridom v pyridíne vzniká zmes izomérnych esterov, a to benzoát metylbenzoylkarbinolu a benzoát ( $\pm$ )-fenylacetylkarbinolu v pomere 7 : 2.

Vzhľadom na uvedenú skutočnosť bolo možné predpokladať, že i esterifikácia opticky aktívnej východiskovej látky poskytne opticky inaktívny izomérny ester metylbenzoylkarbinolu, resp. zmes oboch esterov. Ukázalo sa však, že tento predpoklad bol mylný, pretože za reakčných podmienok uvedených v experimentálnej časti možno získať požadované opticky aktívne estery *l*-fenylacetylkarbinolu.

Tu sa tiež ukázalo v súhlase s prácami K. v. Auwersa [1], že pri alkylácii *l*-fenylacetylkarbinolu nedochádza k izomerizácii a vzniká len opticky aktívny metyléter *l*-fenylacetylkarbinolu. Všetky produkty možno získať v ca 70 % výťažkoch.

## Experimentálna časť

Body topenia a body varu sú nekorigované.

*1-Fenyl-1-acetoxypropán-2-ón*

A. Zmes 150 g (1 mól) *l*-fenylacetylkarbinolu [ $[\alpha]_D^{20} = -174,6 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH)] a 150 g (1,47 mólu) acetanhydridu sa 1 ½ hod. varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa nezreagovaný acetanhydrid a vzniknutá kyselina octová vákuove oddestilujú. Destilačný zvyšok sa vákuove predestiluje, pričom sa získa 146 g, t. j. 76 % 1-fenyl-1-acetoxypropán-2-ónu s b. v.  $t_{11} = 140-141^\circ\text{C}$ , [ $\alpha]_D^{20} = -211,8 \pm 4^\circ$  ( $c = 4,1$ , EtOH),  $n_D^{20} = 1,5064$ . 2,4-Dinitrofenylhydrazón má b. t.  $158-160^\circ\text{C}$  (EtOH).

Pre  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$  (2,4-dinitrofenylhydrazón  $M = 372,32$ )

teoreticky	N = 15,05 %
zistené	N = 15,44 %

B. 30 g (0,2 mólu) *l*-fenylacetylkarbinolu  $[[\alpha]_D^{20} = -174,6 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH)] sa rozpustí v 60 ml suchého pyridínu a ochladí sa na  $0^\circ\text{C}$ . Za intenzívneho miešania sa do roztoku pomaly prikvapká 15,7 g (0,2 mólu) acetylchloridu tak, aby teplota neprestúpila  $+5^\circ\text{C}$ . Po skončení pridávania sa reakčná zmes nechá ešte 3 hodiny stáť pri  $5^\circ\text{C}$  a potom sa vleje do 300 ml ľadovej vody. Vylúčený olej sa oddelí a vodná vrstva sa extrahuje  $4 \times 200$  ml éteru. Oddelený olej a éterové extrakty sa spoja, premyjú najprv roztokom  $\text{NaHCO}_3$ , potom 2 krát vodou a vysušia sa bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po oddestilovaní éteru sa destilačný zvyšok vákuovo predestiluje. Výťažok je 27,2 g, t. j. 72,2 % 1-fenyl-1-acetoxypropán-2-ónu s b. v.  $n_D^{20} = 139-140^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -209,7 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH),  $n_D^{20} = 1,5063$ .

*1-Fenyl-1-benzoyloxypropán-2-ón*

30 g (0,2 mólu) *l*-fenylacetylkarbinolu  $[[\alpha]_D^{20} = -174,6 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH)] sa rozpustí v 60 ml suchého pyridínu a za intenzívneho miešania a chladenia sa pri  $0^\circ\text{C}$  priebehom 1 hod. prikvapká 28,1 g (0,2 mólu) benzoylchloridu tak, aby teplota neprekročila  $+5^\circ\text{C}$ . Po trojhodinovom stáťi pri teplote  $5^\circ\text{C}$  sa reakčná zmes vleje do 300 ml ľadovej vody, vodný roztok sa extrahuje  $5 \times 300$  ml éteru, spojené éterové extrakty sa premyjú najprv roztokom  $\text{NaHCO}_3$ , potom 2 krát vodou a vysušia sa bezvodým  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po oddestilovaní éteru sa olejovitý zvyšok nechá v chladničke kryštalovať z absolútneho metanolu. Vylúčený produkt sa odfiltruje, premyje absolútnym metanolom ochladeným na  $0^\circ\text{C}$  a vo vákuovom exsikátore sa vysuší nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Získa sa 34,1 g, t. j. 71,2 % 1-fenyl-1-benzoyloxypropán-2-ónu s b. t.  $49-51^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -145,5 \pm 4^\circ$  ( $c = 4,6$ , EtOH). 2,4-Dinitrofenylhydrazón má b. t.  $144-145,5^\circ\text{C}$  (EtOH).

Pre  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$  (2,4-dinitrofenylhydrazón  $M = 434,39$ )

teoreticky	N = 12,90 %
zistené	N = 12,55 %

*1-Fenyl-1-metoxypropán-2-ón*

Z roztoku 20 g (0,14 mólu) metyljodidu v 190 ml absolútneho acetónu sa 20 ml ochladí v 500 ml banke na  $-10^\circ\text{C}$  a za miešania sa pridá 15 g (0,1 mólu) *l*-fenylacetylkarbinolu  $[[\alpha]_D^{20} = -174,6 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH)] s 3 g čerstvo pripraveného  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Teplota reakčnej zmesi sa nechá samovoľne vystúpiť na laboratórnu teplotu a potom sa zahreje na  $45^\circ\text{C}$ . Za stáleho zahrievania sa priebehom 4 hodín pridá k reakčnej zmesi 21,8 g (spolu 0,1 mólu)  $\text{Ag}_2\text{O}$  a zvyšok roztoku metyljodidu v acetóne. Po päťhodinovom zahrievaní na  $45-48^\circ\text{C}$  sa nadbytok metyljodidu a acetónu oddestiluje a sirupovitý zvyšok sa rozpustí v 150 ml absolútneho chloroformu. Nerozpustný podiel sa odfiltruje, z filtrátu sa chloroform oddestiluje a destilačný zvyšok sa vákuovo predestiluje. Získa sa 11,25 g, t. j. 68,6 % 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu s b. v.  $n_D^{20} = 107-109^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -85 \pm 4^\circ$  ( $c = 4$ , EtOH),  $n_D^{20} = 1,5102$ .

Pre  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  ( $M = 164,19$ )

teoreticky	$\text{OCH}_3 = 18,90\%$
zistené	$\text{OCH}_3 = 18,58\%$

*Analýzy urobil inž. J. Beicht, za čo mu srdečne ďakujeme.*

**Súhrn**

Prpravili sme opticky aktívny acetyléster a benzoylester *l*-fenylacetylkarbinolu, čím sme dokázali, že jeho esterifikáciou nedochádza k izomerizácii. Zároveň sme pripravili opticky aktívny metyléter *l*-fenylacetylkarbinolu.

**ЗАМЕЧАНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ *l*-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА (VII)**

Ш. БАУЭР, Л. МАСЛЕР, Ш. ОРСАГ

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института  
Словацкой Академии Наук в Братиславе

**Выводы**

Были приготовлены оптически активный ацетил- и бензоилэфир фенилацетилкарбинола, чем было доказано, что при его этерификации не происходит изомеризация. Одновременно был приготовлен оптически активный метилэфир *l*-фенилацетилкарбинола.

Поступило в редакцию 21. 3. 1958 г.

**BEITRAG ZUM STUDIUM VON *l*-PHENYLACETYLCARBINOL (VII)**

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

**Zusammenfassung**

Die Autoren stellten den optisch-aktiven Acetyl- und Benzoylester des *l*-Phenylacetylcarbinols her, wodurch sie nachweisen konnten, dass es durch dessen Veresterung nicht zu einer Isomerisation kommt. Gleichzeitig wurde auch der optisch-aktive Methyläther des *l*-Phenylacetylcarbinols synthetisiert.

In die Redaktion eingelangt den 21. 3. 1958

**LITERATÚRA**

1. v. Auwers K., Ludewig H., Müller A., Ann. 526, 143 (1936). — 2. Favorsky A. E., Temnikova T. I., Ž. obšč. chim. 4, 745 (1934); Zbl. 1935, 3130.

Došlo do redakcie 21. 3. 1958