

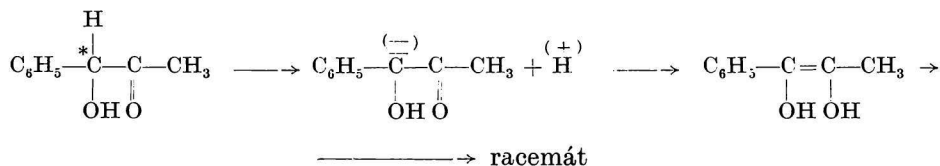
PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU *l*-FENYLACETYLKARBINOLU (VIII)

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

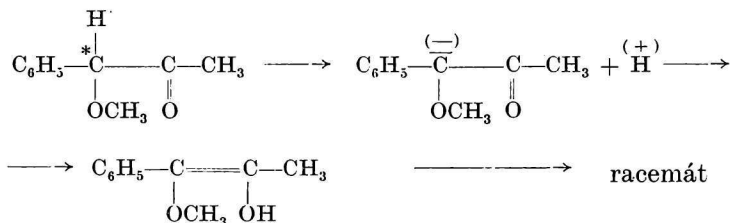
Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pri štúdiu optickej dezaktivácie *l*-fenylacetylkarbinolu v alkalickom prostredí sa vynorila otázka, či racemizácia prebieha cez prohodnú enolzlúčeninu, čo by zodpovedalo hypotéze E. Beckmanna [1], O. Aschana [2] a E. Mohra [3], alebo či racemizácia prebieha bez tvorby enolformy preklopením do zrkadlového obrazu podľa hypotézy H. Erlenmeyera [4].

Aby sme mohli vyriešiť uvedenú otázku, podrobili sme racemizácii opticky aktívny *l*-fenylacetylkarbinol i opticky aktívny 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ón [6]. Ak racemizácia *l*-fenylacetylkarbinolu prebieha cez enolzlúčeninu podľa schémy



podľa nášho predpokladu musí aj racemizácia 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu prebiehať za tvorby enolzlúčeniny podľa schémy



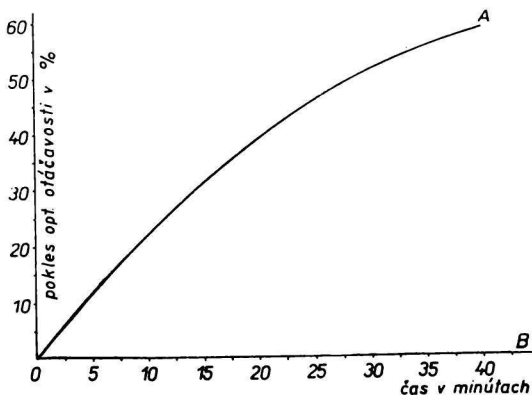
Priebeh racemizácie *l*-fenylacetylkarbinolu a 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu v alkalickom prostredí, kontrolovanej meraním optickej otáčavosti (graf 1), poukazuje na to, že racemizácia neprebieha cez enolzlúčeninu, pretože 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ón v alkalickom prostredí i po dlhšom čase nestráca optickú aktivitu.

## Experimentálna časť

Body varu sú nekorigované.

### A. *l*-Fenylacetylkarbinol

*l*-Fenylacetylkarbinol sa pripravil podľa C. Neuberga [5]; b. v.<sub>12</sub> = 123--124 °C,  $[\alpha]_D^{22} = -311,08^\circ$  ( $\alpha = -22,38^\circ$ , 2 dm, c = 4,24 v 50 % metanole).



Graf 1.

A -- *l*-fenylacetylkarbinol, B — 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ón (totožný s osou x).

### B. 1-Fenyl-1-metoxypropán-2-ón

Pripravil sa alkyláciou *l*-fenylacetylkarbinolu [6]; b. v.<sub>13</sub> = 107—109 °C,  $[\alpha]_D^{22} = -150,69^\circ$  ( $\alpha = -12,29^\circ$ , 2 dm, c = 4,08 v 50 % metanole).

### C. Racemizácia a meranie optickej otáčavosti

Do roztoku 0,636 g opticky aktívneho *l*-fenylacetylkarbinolu v 15 ml 50 % metanolu sa pridajú 3 kvapky 5 N metanolickeho KOH a roztok sa doplní 50 % metanolom na 25 ml.

Do roztoku 0,45 g opticky aktívneho 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu v 15 ml 50 % metanolu sa pridajú 3 kvapky 5 N metanolickeho KOH a roztok sa doplní 50 % metanolom na 25 ml.

V oboch prípadoch je pH roztoku  $10,4 \pm 0,2$ .

Zmena optickej otáčavosti pri racemizácii sa merala kruhovým polarimetrom zn. C. Zeiss, Jena v 50 % metanolových roztokoch za použitia 2 dm trubice, pričom koncentrácia *l*-fenylacetylkarbinolu bola c = 2,544 a koncentrácia 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu c = 1,8. Prvé meranie sa urobilo po 2 minútach od pridania metanolickeho KOH, ostatné po uplynutí určitej časovej jednotky. Výsledky meraní sa vynesli na graf 1.

## Súhrn

Vykonalí sme racemizáciu *l*-fenylacetylkarbinolu a pokúsili sme sa o racemizáciu opticky aktívneho 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ónu metanolickým KOH, pričom sme zistili, že 1-fenyl-1-metoxypropán-2-ón v alkalickom prostredí na rozdiel od *l*-fenylacetylkarbinolu neracemizuje. Na základe tohto predpokla-

dáme, že racemizácia l-fenylacetylkarbinolu neprebíha cez prechodné vzniknutú enolzlúčeninu, pretože aj pri l-fenyl-1-metoxypropán-2-óne je zachovaná možnosť tvorby karbaniónu a tým i možnosť vzniku enolzlúčeniny.

## ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ l-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА (VIII)

Ш. БАУЭР, Л. МАСЛЕР, Ш. ОРСАГ

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

### Выводы

Провелась рацемизация l-фенилацетилкарбинола а тоже был сделан опыт провести рацемизацию оптически деятельного 1-фенил-1-метоксипропан-2-ону в метиловом растворе КОН причем было определено, что 1-фенил-1-метоксипропан-2-он в щелочной среде в различии от l-фенилацетилкарбинола не подвергается рацемизации. На основании этого предполагаем, что рацемизация не происходит через промежуточно возникшее энолсоединение, потому что и у 1-фенил-1-метоксипропан-2-ону сохраняется возможность творения карбаниона а тем самим и возможность возникновения энолсоединения.

Поступило в редакцию 21. 3. 1958 г.

## BEITRAG ZUM STUDIUM VON l-PHENYLACETYLCARBINOL (VIII)

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 führten die Racemisierung von l-Phenylacetylcarbinol durch und versuchten ebenso die Racemisierung des optisch aktiven 1-Phenyl-1-methoxypropan-2-ons mit methanolischer KOH, wobei sie feststellten, dass 1-Phenyl-1-methoxypropan-2-on in alkalischem Medium zum Unterschied von l-Phenylacetylcarbinol nicht racemisiert. Auf der Grundlage dieser Tatsache nehmen die Autoren an, dass die Racemisierung des l-Phenylacetylcarbinols nicht über eine vorübergehend entstandene Enolverbindung verläuft, nachdem auch bei 1-Phenyl-1-methoxypropan-2-on die Möglichkeit der Bildung eines Carbanions und damit auch die Möglichkeit der Entstehung einer Enolverbindung gegeben ist.

In die Redaktion eingelangt den 21. 3. 1958

### LITERATÚRA

1. Beckmann E., Ann. 250, 360 (1889). — 2. Aschan O., Ann. 387, 17 (1912). — 3. Mohr E., J. prakt. Chem. 85, 334 (1912). — 4. Erlenmeyer H., Schenkel H., Epprecht A., Helv. Chim. Acta 19, 1053 (1936). — 5. Neuberg C., Biochem. Z. 128, 610 (1922). — 6. Bauer Š., Masler L., Országh Š., Chem. zvesti 12, 639 (1958). —

Došlo do redakcie 21. 3. 1958