



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

195558

(11) (B1)

/22/ Prihlášené 24 11 77
/21/ /PV 7769-77/

(10) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 04 82

(51) Int. Cl.³
C 07 C 43/20

(75)

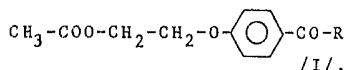
Autor vynálezu

LUKÁČ IVAN ing. CSc., ZVARA IVAN ing., BRATISLAVA,
CHMELA ŠTEFAN prom. chem., NITRA a HRDLOVIČ PAVOL RNDr. CSc., MALACKY

(54) P-acylované deriváty 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu a spôsob ich výroby

I

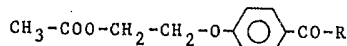
Vynález sa týka nových p-acylovaných derivátov 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu obecného vzorca I



kde R je alkyl s 1 až 9 uhlíkovými atómami, fenyl alebo benzyl. Vynález sa týka aj spôsobov výroby týchto látok, ktoré nie sú v literatúre popísané.

Pri acylácii esterov fenoxietanolu je možné očakávať niektoré komplikácie, nakoľko je známe, že esterová väzba nie je za acylačných podmienok stála. Z literatúry je známych niekoľko postupov acylácie, kde ako činidlo sa použili estery kyselín. V prípade elektrón-donornými substituentami aktivovaných aromatických zlúčenín je možná i acylácia v prítomnosti esterovej skupiny bez jej porušenia. Zlúčeniny, ktorých spôsob prípravy je predmetom tohto vynálezu, by bolo možné pripraviť éterifikáciou p-acylovaných fenolov, alebo oxidáciou alkyllderivátov v susedstve benzénového jadra, avšak uvedené zlúčeniny neboli pripravené. Vzhľadom na špecifickosť 4-acylácie a na výťažok reakcií je navrhovaný postup výhodný.

Predmetom vynálezu sú nové p-acylované deriváty 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu obecného vzorca I



kde R je alkyl a 1 až 9 uhlíkovými atómami,

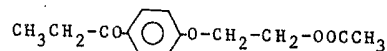
2

fenyl alebo benzyl. Tieto deriváty sa pripravili Friedel-Craftsovou acyláciou 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu. Reakcia prebieha v inertnom rozpúšťadle v prítomnosti chloridu hlinitého za použitia chloridov alebo anhydridov alifatických karboxylových kyselín s 2 až 10 uhlíkovými atómami, kyseliny benzoovej alebo fenylactovej. Na acyláciu sa tiež využila kyselina polyfosforečná, v tomto prípade sa na acyláciu použili alifatické kyseliny obsahujúce 2 až 10 uhlíkových atómov, kyselina benzoová alebo kyselina fenylactová. U kvapalných alifatických karboxylových kyselín je spôsob prípravy mimoriadne výhodný, priebeh acylácie je temer kvantitatívny. Pre kryštalické a aromatické karboxylové kyseliny je acylácia v kyseline polyfosforečnej pri teplote miestnosti výhodná.

P-acylované deriváty 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu sa môžu použiť ako fotosenzibilizátory, na prípravu hydroxyderivátov, na prípravu nových svetlocitlivých polymérov s technicky využiteľnými vlastnosťami.

P r í k l a d 1

Príprava 1-acetyloxy-2-/4-propionylfenoxyetánu



A. Za chladenia /0 °C/ a miešania sa zmieša 0,62 mólu chloridu hlinitého s roztokom propionylchloridu /0,55 mólu/ v 90 ml sírouhlíka a potom sa pridá roztok 0,55 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu v 120 ml síro-

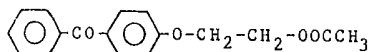
uhlíka. Reakčná zmes sa refluxovala 1 hodinu, až získala tmavú, hustú a nemiešateľnú konzistenciu. Po opatrnom rozložení reakčnej zmesi vodou, produkt sa extrahoval chloroformom. Po odparení chloroformu produkt sa destiloval a zbierala sa frakcia 140 až 148 °C /13,3 Pa/. Destilát kryštalizoval z etanolu pri -70 °C/. Prekryštalizoval sa z n-heptánu. Získali sa biele kryštály o t. t. 50 až 51 °C.

IČ: CCl_4 : ν_{max} = 740, 840, 915, 950, 1005, 1060, 1110, 1170, 1225, NMR: ^1H / CDCl_3 / δ = 1,08/t, 3H, CH_3 -; 2,0/s, 3H, CH_3 -COO-; 2,88/m, 2H, - CH_2 -CO; 4,25/m, 4H, -O- CH_2 -CH₂-O-; 6,9/d, 2H, aromatické; 7,96/d, 2H, aromatické/. Hmotnostné spektrum: m/e = 236, H^+ , 207, 120, 87, 43.

B. Zmiešalo sa 0,05 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu s 0,19 mólom kyseliny propionovej a 40 ml kyseliny polyfosforečnej a zmes sa zhomogenizovala a nechala stáť pri teplote miestnosti niekoľko dní. K reakčnej zmesi sa pridala voda a produkt sa extrahoval éterom. Éterický roztok sa odparil do sucha. Kryštalizáciou z etanolu sa získala látka o t. t. 39 až 40 °C, nakoľko nebola čistá, tak sa destilovala a zbierala sa frakcia o bode varu 142 až 143 °C /26,7 Pa/. Destilát sa kryštalizoval z petroleteru a biele kryštály mali t. t. 50 až 51 °C. Výťažok bol prakticky teoretický.

Pr í k l a d 2

Príprava 1-acetyloxy-2-/4-benzoylfenox-y/etánu



A. Za miešania a chladenia /0 °C/ sa pridal roztok 0,11 mólu benzoylchloridu v sírouhlíku ku 0,134 M bezvodého chloridu hlinitého a potom sa pridal roztok 0,11 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu v 15 ml sírouhlíka. Reakčná zmes medovitej konzistencie sa refluxovala 120 minút. Potom sa reakčná zmes rozložila vodou, produkt sa extrahoval chloroformom. Po odparení rozpúšťadla vznikne tuhá látka, z ktorej sa produkt extrahuje horúcim n-heptánom. Prekryštalizuje sa z metanolu a získala sa biela kryštalická látka o t. t. 69 až 70 °C. Výťažok 15,5 %.

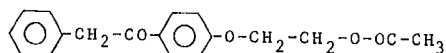
IČ, $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ /1:1/, ν_{max} = 730, 840, 920, 935, 1040, 1070, 1150, 1170, 1200, 1250, 1280, 1305, 1315, 1410, 1440, 1500, 1570, 1600, 1650, 1750, 2970 cm^{-1} . ^1H , NMR / CDCl_3 / δ = 2,0/s, 3H, CH_3 -CO-O; 4,25/m, 4H, -O- CH_2 -CH₂-O-; 6,92/m, 2H, aromatické; 7,62/m, 7H, aromatické/.

B. Zmiešalo sa 0,05 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu s 0,05 mólom kyseliny benzoovej a 40 ml kyseliny polyfosforečnej. Reakčná zmes sa nechala stáť niekoľko dní pri teplote miestnosti. K reakčnej zmesi sa pridala voda a produkt sa extrahoval chloroformom. Nakoľko kyselina benzoová bola v reakčnej zmesi veľmi zle rozpustná a

reakcia bežala v heterogénnej fáze, výťažok bol 2,6 %.

Pr í k l a d 3

Príprava 1-acetyloxy-2-/4-fenylacetyl-fenox-y/etánu



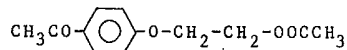
A. Za miešania a chladenia /0 °C/ sa pridal roztok 0,1 mólu chloridu kyseliny fenyl-octovej v 30 ml sírouhlíka ku 0,11 mólu bezvodého chloridu hlinitého a potom sa pridal roztok 0,1 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu v 15 ml sírouhlíka a reakčná zmes sa miešala ešte jednu hodinu pri teplote miestnosti. Po zhutnutí reakčná zmes sa rozložila vodou a produkt sa extrahoval chloroformom. Po odparení rozpúšťadla sa získala tuhá látka. Produkt sa kryštalizoval z metanolu. Získala sa biela kryštalická látka o t. t. 93 až 94 °C. Výťažok bol 75 %.

IČ: $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ /1:1/, ν_{max} = 740, 850, 960, 985, 1055, 1110, 1170, 1210, 1315, 1370, 1450, 1505, 1575, 1600, 1675, 1740, 2950 cm^{-1} . ^1H , NMR / CDCl_3 / δ = 2,00/s, 3H, CH_3 -CO-; 2,44/d, 4H, -O- CH_2 -CH₂-O-; 2,58/s, 2H, - CH_2 -CO-; 7,08/d, 2H aromatické; 7,21/s, 5H, aromatické; 7,96/d, 2H, aromatické/.

B. K 0,277 mólu 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu sa pridalo 0,277 mólu kyseliny fenyl-octovej a 200 ml kyseliny polyfosforečnej. Reakčná zmes sa homogenizovala a nechala stáť 40 dní pri teplote miestnosti. Potom sa k reakčnej zmesi pridala voda a produkt sa extrahoval chloroformom. Po odparení chloroformu sa produkt kryštalizoval z metanolu. Získala sa biela kryštalická látka o t. t. 93 až 94 °C. Výťažok surového produktu 83,6 %. Výťažok čistej látky je 53,7 %.

Pr í k l a d 4

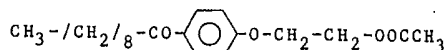
Príprava 1-acetyloxy-2-/4-acetyl-fenox-y/-etánu



Postup je rovnaký ako v príklade 1A, len namiesto chloridu propionovej kyseliny sa použilo ekvivalentné množstvo acetanhydridu. Po kryštalizácii z n-heptánu sa získala biela kryštalická látka s t. t. 57 až 58 °C. NMR, hmotnostné a IČ spektrá ukázali, že sa jedná o žiadanú látku.

Pr í k l a d 5

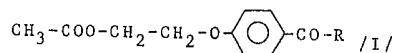
Príprava 1-acetyloxy-2-/4-dekanoyl-fenox-y/etánu



Postup je rovnaký ako v príklade 1B, len namiesto kyseliny propionovej sa použila kyselina dekanová. Získala sa biela kryštalická látka s nepresnou t. t. NMR, hmotnostné a IČ spektrá ukázali, že sa jedná o žiadanú látku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. P-acylované deriváty 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu obecného vzorca I



kde R je alkyl s 1 až 9 uhlíkovými atómy, fenyl alebo benzyl,

2. Spôsob výroby p-acylovaných derivátov 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na 1-acetyloxy-2-fenoxyetán pôsobí v inertnom rozpúšťadle v prítomnosti bezvo-

dého chloridu hlinitého chloridom alebo anhydridom alifatickej karboxylovej kyseliny obsahujúcej 2 až 10 uhlíkových atómov, kyseliny benzoovej alebo fenylactovej.

3. Spôsob výroby p-acylovaných derivátov 1-acetyloxy-2-fenoxyetánu obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na 1-acetyloxy-2-fenoxyetán pôsobí v prostredí kyseliny polyfosforečnej alifatickou karboxylovou kyselinou obsahujúcou 2 až 10 uhlíkových atómov, kyselinou benzoovou alebo kyselinou fenylactovou.