

Jednotné analytické metody, č. 1, Praha 1953. 6. Dumanskij A., Charin C., Ž. Sachar. Prom. 5, 65 (1931). Silin P. M., *Chimičeskij kontrol sveklosacharnogo proizvodstva*, Moskva 1949, 138. Koroľkov C., Kolloid. Ž. 3, 61 (1937). 7. Offner R., Listy cukrov. 50, 270, 278, 32 (1931). 8. Ivančenko D., *Niektoré kontrolné laboratórne metódy, používané brnenskou stanicou výskumného cukrovarníckeho ústavu*, Cukrovarníctví v přednáškach 1942, Praha 1943.

Došlo do redakcie 22. II. 1956

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

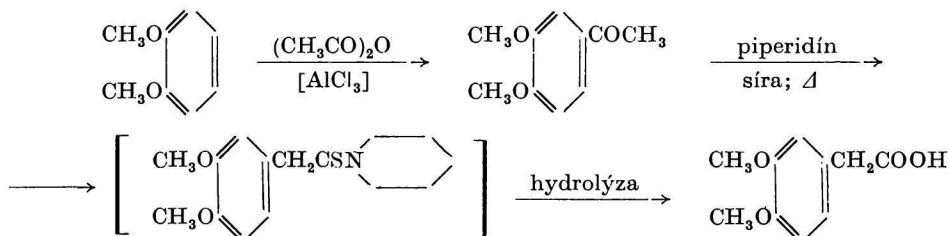
PRÍPRAVA KYSELINY HOMOVERATROVEJ

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

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

Jedna z látok potrebných pri syntézach alkaloidov, resp. ich derivátov je kyselina homoveratrová. Hoci dosiaľ je v odbornej literatúre opísaných niekoľko spôsobov prípravy tejto zlúčeniny, pokúsili sme sa o jej novú syntézu, pretože všetky už známe metódy nedávajú v laboratórnom rozsahu celkom uspokojivé výsledky [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], resp. používajú ako východiskové suroviny produkty, ktoré sú viac alebo menej ťažko prístupné.

Náš postup je pomerne jednoduchý a prebieha podľa tohto reakčného sledu:



Metyláciou pyrokatecholu získaný veratrol dáva kondenzáciou s acetanhydridom v zmysle Friedel—Craftsovej reakcie 4-acetoveratrol, ktorý po Willgerodtovej reakcii a nasledujúcom zmydelnení dá požadovanú kyselinu homoveratrovú.

I keď celkový výťažok požadovaného produktu nie je celkom uspokojivý, navrhovaný postup má výhodu v tom, že vychádza z ľahko prístupných surovín.

Experimentálna časť

Všetky body varu a body topenia sú nekorigované.

Veratrol

110 g (1 mól) pyrokatecholu sa rozpustí v studenom roztoku 184 g KOH v 300 ml vody. Do získaného roztoku sa za stáleho miešania prikvapká 240 ml dimetylsulfátu, pričom teplota roztoku stúpne asi na 80 °C. Po dvojhodinovom státi pri laboratórnej teplote sa reakčná zmes zriedi 500 ml vody, vyextrahuje éterom alebo benzénom, extrakt sa premyje vodou a po vysušení frakciuje.

Výťažok 134 g produktu, t. j. 98,5 % s b. v.₈ = 87—88 °C, b. v.₇₅₆ = 203—204 °C. Literatúra [9] udáva b. v.₇₆₀ = 205 °C.

4-Acetoveratrol

276 g (2 móly) veratrolu sa rozpustí v 400 ml nitrobenzénu, roztok sa ochladí na —15 °C a pridá sa doň 450 g (4,4 mólu) AlCl₃ tak, aby teplota neprestúpila —5 °C. Po pridaní celého množstva AlCl₃ sa do získanej suspenzie prikvapká 266 g (2 móly) acetanhydridu tak, aby teplota neprekročila +5 °C. Po pridaní celého množstva acetanhydridu sa reakčná zmes nechá 24 hodín stáť pri laboratórnej teplote, potom sa krátko zahreje na vodnom kúpeli na 40 °C, ochladí a vleje do 1000 ml ľadovej vody. Do získanej zmesi sa pridá 1000 ml éteru, organická vrstva sa oddelí, vyextrahuje 10 % roztokom Na₂CO₃ a potom vodou, vysuší chloridom vápenatým a frakciuje sa.

Výťažok 220 g produktu, t. j. 61 % s b. v.₉ = 185 °C, b. t. = 49—50 °C (éter + petrol-éter). Literatúra [10] udáva b. v.₁₀₋₁₅ = 205—207 °C, b. t. = 51 °C.

Kyselina homoveratrová

194,7 g (1,082 mólu) 4-acetoveratrolu, 34,6 g (1,082 gramatómu) síry a 195 g (1,082 mólu) piperidínu sa 16 hodín varí pod spätným chladičom. Po skončení reakcie sa k získanému produktu pridá roztok 122 g (2,18 mólu) KOH v 1000 ml vody a varí sa 16—24 hodín pod spätným chladičom. Po vychladnutí sa získaný roztok vyextrahuje 4 krát po 300 ml chloroformu, vodná vrstva sa okyslí nadbytkom koncentrovanej kyseliny

soľnej, zahreje do varu a po pridaní aktívneho uhlia sa za horúca prefiltruje. Filtrát sa odstaví na kryštalizáciu. Vylúčený produkt sa odsaje, premyje vodou a vodná vrstva sa vyextrahuje éterom. Éterový extrakt sa odparí do sucha a odparok sa prekryštaluje z malého množstva vody. Spojené produkty sa po vysušení rozpustia za tepla v absolútnom benzéne a po odfarbení aktívnym uhlím sa prefiltrujú. K filtrátu sa po vychladnutí pridá nadbytok petroléru a vylúčený produkt sa odsaje.

Výťažok 136 g produktu, t. j. 61,5 % s b. t. = 98—99 °C. Literatúra [8] udáva b. t. = 98 °C.

Súhrn

Opísali sme syntézu kyseliny homoveratrovej z veratrolu cez 4-acetoveratrol a neizolovaný 3,4-dimetoxifynyltioacetopiperidín.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГОМОВЕРАТРОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. ДУБРАВКОВА, И. ЕЖО, П. ШЕФЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИ

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

Выводы

Мы описали синтез гомовератровой кислоты, приготовленной из 4-ацетовератрола и неизолированного 3,4-диметоксифенил-ацетотиопиперидина.

Поступило в редакцию 22. II. 1956 г.

HERSTELLUNG DER HOMOVERATRUMSÄURE

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

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

Zusammenfassung

Die Autoren beschrieben die Synthese der Homoveratrumsäure aus Veratrol über 4-Acetoveratrol und nichtisoliertes 3,4-Dimethoxyphenyl-thioacetopiperidin.

In die Redaktion eingelangt den 22. II. 1956

LITERATÚRA

1. Pictet A., Gams A., Ber. 42, 2949 (1909). 2. Tiemann M., Matsumoto K., Ber. 11, 143 (1878). 3. Hurlay V., C. r. 223, 675 (1946). 4. Hahn G., Schulz H. J., Ber. 72, 1302 (1939). 5. Kindler K., Peschke W., Arch. Pharm. 271, 432 (1933). 6. Hawthorth R. D., Perkin W. H., Rankin J., J. chem. Soc. 125, 1693 (1924). 7. Arndt F., Eistert B., Ber. 68, 205 (1935). 8. Snyder H. R., Buck J. S., Ide W. S., Org. Synth., Coll. Vol. II, 333 (1943). 9. Perkin W. H., Weizmann Ch., J. chem. Soc. 107, 256 (1915). 10. Ploeg W., Rec. Trav. chim. 45, 342 (1926).

Došlo do redakcie 22. II. 1956