

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU L-FENYLACETYLKARBINOLU (IV)

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

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

Surový L-fenylacetylkarbinol z výroby [1], ktorý obsahuje 30—40 % L-fenylacetylkarbinolu, 40 % benzylalkoholu, organické kyseliny, 2—7 % vody, 0—10 % nezreagovaného benzaldehydu, ca 0,25 % Fe^{3+} a iné nedefinovateľné látky [2], dlhším státím pri 10—15 °C v značnej miere stráca optickú aktivitu.

Účelom tejto práce bolo zistiť príčinu zmeny optickej otáčavosti surového L-fenylacetylkarbinolu. Predpokladali sme, že zmenu optickej otáčavosti zapríčiňuje prítomnosť Fe^{3+} , preto sme naše experimentálne práce urobili tak, že sme preskúmali vplyv jednotlivých prímiesí, ktoré obsahuje surový L-fenylacetylkarbinol, a ich kombinácie na optickú otáčavosť prečisteného L-fenylacetylkarbinolu. Aby sme vylúčili katalytickú oxydáciu L-fenylacetylkarbinolu vzdušným kyslíkom za prítomnosti Fe^{3+} , vykonali sme pokus v atmosfére CO_2 . Ďalej sme sa pokúsili zistiť, či aj Al^{3+} má podobný vplyv na zmenu optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu ako Fe^{3+} . Napokon sme zaradili pokus, ktorým sme zisťovali vplyv Fe^{3+} v mierne kyslom prostredí na zmenu optickej otáčavosti zmesi L-fenylacetylkarbinolu, benzaldehydu a vody, aby sme vylúčili možnosť vplyvu mierne alkalického prostredia.

Experimentálna časť

Jednotlivé vzorky sme pripravili:

1. z L-fenylacetylkarbinolu prečisteného podľa Neubergera [3] s $[\alpha]_D^{20} -168,0$;
2. z $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ktorý sme pripravili z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vyzrážaním za horúca hydroxydom amónnym, dekantovaním zrazeniny vodou do neutrálnej reakcie a sušením pri 150 °C [4];
3. z $\text{Al}(\text{OH})_3$, ktorý sme pripravili z kamenca hlinito-draselného podobne ako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [4];
4. z benzaldehydu;
5. z vody;
6. z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Postupovali sme takto:

Do 15 ml odvažovačky so zábrusom sme navážili 2 g L-fenylacetylkarbinolu a potom podľa druhu vzorky sme odvážili buď $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, alebo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a napipetovali z mikropipety vodu, resp. benzaldehyd. Pokusy prebiehali pri laboratórnej teplote. Počas pokusu sme vzorky občas pretrepali. Optickú otáčavosť sme zisťovali po uplynutí určitej časovej jednotky tak, že sme vzorku najprv sfiltrovali a z filtrátu pripravili 4 % etanolový roztok, ktorý sme polarizovali v 2 dm trubici na kruhovom polarimetri zn. C. Zeiss, Jena.

Pokusy sme rozvrhli do týchto bodov:

I. Závislosť zmeny optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu od množstva Fe^{3+} :

A. priebehom 48 hod. pri laboratórnej teplote,

B. priebehom 16 hod. pri laboratórnej teplote a 4 hod. pri 58 °C za pridania 1,25 % vody a 1,25 % benzaldehydu (tab. 1).

Tabuľka 1

| | A | | | | | B | | | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|--|
| obsah Fe^{3+} v ‰ | 1,25 | 2,50 | 3,75 | 5,00 | 6,25 | 0,31 | 0,64 | 0,93 | 1,26 | |
| pokles optickej otáčavosti v % | 12,96 | 17,55 | 24,20 | 26,30 | 33,25 | 6,50 | 9,52 | 15,71 | 17,40 | |

II. Časová závislosť zmeny optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu od pridania:

A. 1 % vody,

B. 1 % benzaldehydu,

C. 1 % vody a 1 % benzaldehydu,

D. ca 1,3 ‰ Fe^{3+} ,

E. 1 % vody a ca 1,3 ‰ Fe^{3+} ,

F. 1 % vody, 1 % benzaldehydu a ca 1,3 ‰ Fe^{3+} (tab. 2).

Tabuľka 2

| | A | | | | | B | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| doba pôsobenia v hod. | 24 | 48 | 96 | 120 | 144 | 24 | 48 | 96 | 120 | 144 |
| pokles optickej otáčavosti v % | 0,68 | 2,42 | 2,28 | 3,99 | 4,33 | 0,10 | 1,86 | 2,42 | 2,84 | 5,18 |

| | C | | | | | D | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| doba pôsobenia v hod. | 24 | 48 | 96 | 120 | 144 | 24 | 72 | 96 | 120 | 144 |
| pokles optickej otáčavosti v % | 0,76 | 1,45 | 2,08 | 2,92 | 4,01 | 0,76 | 7,57 | 17,72 | 29,90 | 32,75 |

| | E | | | | | F | | | | |
|--------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| doba pôsobenia v hod. | 24 | 48 | 72 | 120 | 144 | 24 | 48 | 96 | 120 | 144 |
| pokles optickej otáčavosti v % | 9,12 | 13,31 | 18,10 | 36,30 | 54,40 | 6,92 | 13,53 | 41,48 | 68,52 | 88,25 |

III. Časová závislosť zmeny optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu za prídania:

A. 1 % vody, 1 % benzaldehydu a ca $1,3 \text{ ‰}$ Fe^{3+} , pričom pokus sme urobili v atmosfére CO_2 ,

B. 1 % vody, 1 % benzaldehydu a ca 1 ‰ Al^{3+} (tab. 3).

Tabuľka 3

| | A | | | | | B | | | | |
|-----------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| doba pôsobenia v hod. | 24 | 48 | 96 | 120 | 144 | 24 | 48 | 72 | 120 | 144 |
| pokles optickej otáčavosti v % | 5,99 | 13,85 | 33,40 | 53,18 | 61,75 | 0,61 | 0,78 | 0,17 | 0,12 | 1,65 |

IV. Posledný pokus sme upravili tak, že sme namiesto $2,6 \text{ ‰}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ prídali ekvivalentné množstvo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Po uplynutí 48 hodín zo vzorky vykryštalovalo 0,5 g átky o b. t. 149 °C (nekorig.). Kryštály sú identické s látkou už prv opísanou [5].

Diskusia

Na základe výsledkov jednotlivých pokusov sa ukázalo, že Fe^{3+} zapríčiňuje značný pokles optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu. Po vylúčení vplyvu vzdušného kyslíka je zrejmé, že nejde o oxydáciu, keďže prídavok Fe^{3+} je taký malý, že oxydácia L-fenylacetylkarbinolu nemôže prebehnúť na úkor redukcie Fe^{3+} na Fe^{2+} . Hydroxyd železitý sa v množstvách uvedených v pokusoch prakticky rozpúšťa na číry hnedý roztok i v suchom L-fenylacetylkarbinole, a preto predpokladáme vznik železitého komplexu na úkor racemizácie, resp. rozkladu L-fenylacetylkarbinolu. Naopak Al^{3+} nemá vplyv na zmenu optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu.

Ďakujeme Z. Matrkovi za prípravu L-fenylacetylkarbinolu.

Súhrn

Zisťovali sme závislosti zmeny optickej otáčavosti L-fenylacetylkarbinolu od prítomnosti vody, benzaldehydu, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (jednotlivo alebo ich kombinácie) vo vzdušnej atmosfére, resp. v atmosfére CO_2 . Zistili sme, že dezaktivácia L-fenylacetylkarbinolu je zapríčinená iónmi Fe^{3+} vyvolávajúcimi predpokladanú tvorbu železitého komplexu.

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ L-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА (IV)

Ш. БАУЭР, Л. МАСЛЕР, Ш. ОРСАГ

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

Выводы

В нашей работе мы устанавливали зависимость изменения вращения плоскости поляризации на присутствии воды, бензальдегида, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (отдельно или их комбинации) в воздушной или CO_2 атмосферах. Было установлено, что дезактивирование L-фенилацетилкарбинола произошло Fe^{3+} ионами, способствующими творение предполагаемого комплекса трехвалентного железа.

Поступило в редакцию 5. III. 1956 г.

BEITRAG ZUM STUDIUM VON L-PHENYLACETYL-CARBINOL (IV)

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

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

Zusammenfassung

In ihrer Arbeit stellten die Autoren die Abhängigkeit der Änderung des optischen Drehungsvermögens von L-Phenylacetylcarbinol in Gegenwart von Wasser, Benzaldehyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (einzeln oder in Kombination) fest, u. zw. in einer Luft- bzw. CO_2 -Atmosphäre. Es wurde gefunden, dass die Desaktivierung von L-Phenylacetylcarbinol durch Fe^{3+} -ionen verursacht wird, welche die angenommene Bildung eines Eisenkomplexes hervorrufen.

In die Redaktion eingelangt den 5. III. 1956

LITERATÚRA

1. Molnár L., Bauer Š., Chem. Zvesti 7, 289 (1953). 2. Bauer Š., Dizertácia, Bratislava 1953. 3. Neuberg C., Biochem. Z. 128, 610 (1922). 4. Milbauer J., *Laboratorní příprava anorganických preparátů*, Praha 1945. 5. Ježo I., Babor K., Bauer Š., Chem. Zvesti 6, 277 (1952).

Došlo do redakcie 5. III. 1956