

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU L-FENYLACETYLKARBINOLU (V)

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH, J. MOKRÝ, J. TOMKO

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

V predchádzajúcej práci [1] sme opísali chemické zmeny spojené s optickou dezaktiváciou L-fenylacetylkarbinolu pripraveného biochemickou syntézou [2] za prítomnosti iónov Fe.

V tejto práci sme preskúmali dezaktivačný vplyv aj ostatných kovov prvej triády na L-fenylacetylkarbinol za normálnej, ako aj za zvýšenej teploty.

Účelom práce ďalej bolo zistiť možnosti zabránenia tohto nežiadúceho vplyvu pridaním látok silne komplexne maskujúcich tieto kovy a preskúmať, či by sa tým zvýšila stabilita L-fenylacetylkarbinolu za normálnej i za zvýšenej teploty. Pretože technicky surový L-fenylacetylkarbinol sa pri destilácii za zníženého tlaku prakticky úplne opticky dezaktivuje a dosiaľ opísané spôsoby jeho čistenia napr. cez adičnú bisulfitickú zlúčeninu sú pre technické účely zdĺhavé, obťažné a výťažkovo úplne nevýhodné, predpokladali sme, že pridaním látok blokujúcich v technicky surovom L-fenylacetylkarbinole prítomné kovy prvej triády bude ho možné predestilovať bez toho, že by dochádzalo k jeho optickej dezaktivácii.

Na blokovanie dezaktivačného účinku kovov prvej triády sme použili kyselínu etyléndiaminotetraoctovú.

Experimentálna časť

Body varu sú nekorigované.

Všetky optické otáčavosti sú merané v 4 %-ných etanolových roztokoch.

Do štyroch 15 ml odvažovačiek so zábrusom sa naváži po 13 g cez adičnú bisulfitickú zlúčeninu prečisteného L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -176,2^\circ$ a do každej z nich sa pridá po 1 ‰ neutrálneho Fe(OH)₃, Ni(OH)₂ a Co(OH)₂ [3]. Odvažovačky sa nechajú stáť za občasného pretrepania pri laboratórnej teplote. Časová závislosť zmeny optickej otáčavosti jednotlivých vzoriek je znázornená na grafe 1.

Graf 2 udáva časovú závislosť percentuálneho poklesu optickej otáčavosti týchto vzoriek pri laboratórnej teplote:

vzorka A — 20 g L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -176,2^\circ$, ku ktorému sa pridá 38,3 mg Fe(OH)₃ (1 ‰ Fe) a 1 ‰ (20 mg) kyseliny etyléndiaminotetraoctovej;

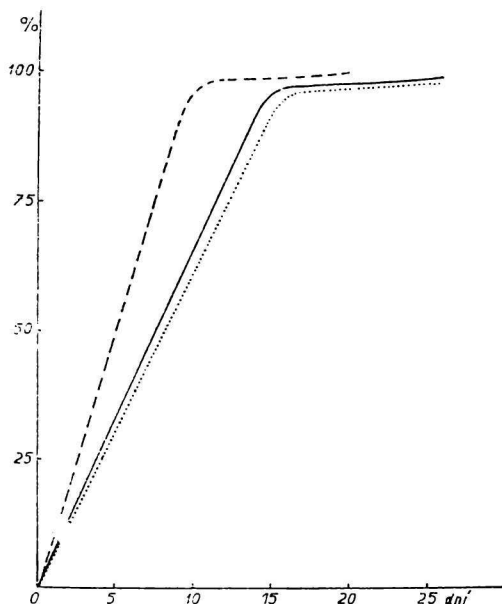
vzorka B — 20 g technicky surového L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -50,1^\circ$, ktorý obsahuje 1,7 ‰ Fe;

vzorka C — 20 g technicky surového L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -50,1^\circ$ s obsahom 1,7 ‰ Fe za prídania 2 ‰ (40 mg) kyseliny etyléndiaminotetraoctovej;

vzorka D — 20 g cez adičnú bisulfitickú zlúčeninu prečisteného L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -176,2^\circ$.

Percentuálny pokles optickej otáčavosti prečisteného L-fenylacetylkarbinolu za zvýšenej teploty a za súčasného prídania Fe(OH)₃ znázorňuje graf 3.

Jednotlivé vzorky sa pripravili z L-fenylacetylkarbinolu o $[\alpha]_D^{20} = -176,4^\circ$, pričom vzorka 1—10 g L-fenylacetylkarbinolu a 1 ‰ Fe(OH)_3 ($0,52 \text{ ‰ Fe}$) sa zahrievala na 120°C , vzorka 2—10 g L-fenylacetylkarbinolu a 1 ‰ Fe(OH)_3 ($0,52 \text{ ‰ Fe}$) na 60°C , vzorka 3—10 g L-fenylacetylkarbinolu na 120°C , vzorka 4—10 g L-fenylacetylkarbinolu na 60°C .



Graf 1. Pokles $[\alpha]_D^{20}$ v percentách.

--- Co(OH)₂
 — Fe(OH)₃
 Ni(OH)₂

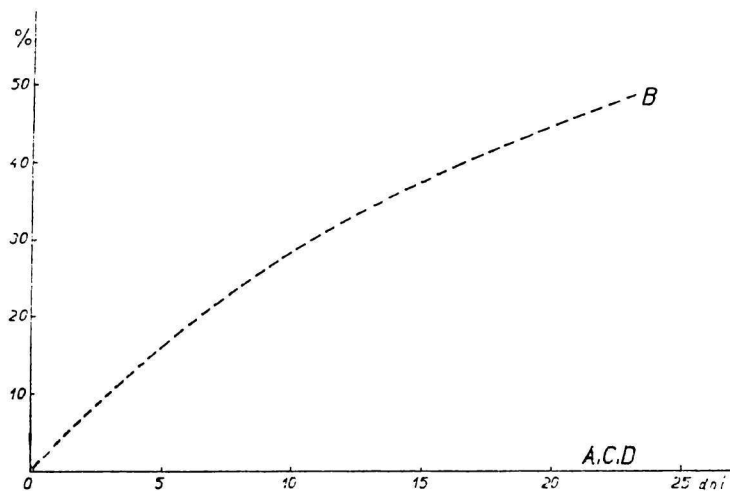
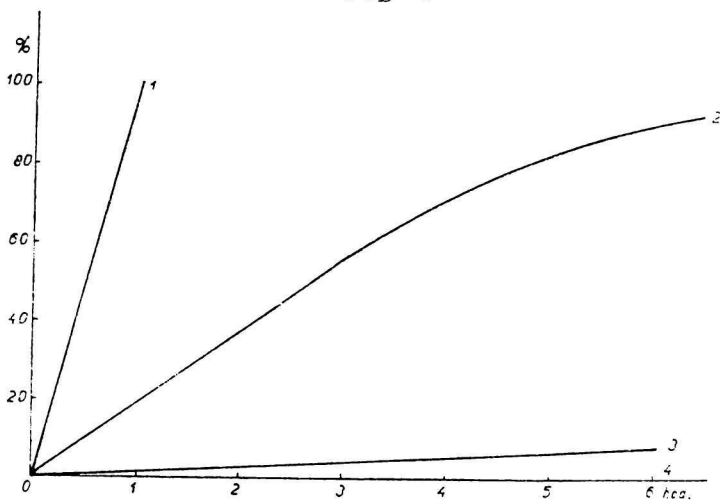
Destilácia L-fenylacetylkarbinolu, kde sa prítomné ióny Fe blokujú pridaním etyléndiaminotetraoctovej kyseliny, uskutoční sa takto:

K 50 g cez adičnú bisulfitickú zlúčeninu prečisteného L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -173,8^\circ$ sa pridá 1 ‰ Fe (95,7 mg Fe(OH)₃) a $1,5 \text{ ‰}$ (75 mg) kyseliny etyléndiaminotetraoctovej. Po dôkladnom pretrepaní sa takto pripravený L-fenylacetylkarbinol destiluje za zníženého tlaku.

Váha destilátu bola 47,3 g, b. v. $121\text{--}125^\circ\text{C}/12 \text{ mm Hg}$, $[\alpha]_D^{20} = -173,1^\circ$.

K 50 g technicky surového L-fenylacetylkarbinolu $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$, ktorý obsahuje 34,2 % L-fenylacetylkarbinolu a 0,17 % Fe, pridá sa 2 ‰ (100 mg) etyléndiaminotetraoctovej kyseliny, zmes sa dôkladne premieša a vákuove destiluje.

Váha destilátu bola 47,1 g, b. v. do $126^\circ\text{C}/10 \text{ mm Hg}$, $[\alpha]_D^{20} = -48,7^\circ$.

Graf 2. Pokles $[\alpha]_{D}^{20}$ v percentách.Graf 3. Pokles $[\alpha]_{D}^{20}$ v percentách.

Diskusia

Na základe výsledkov jednotlivých pokusov sa ukázalo, že všetky tri kovy prvej triády opticky dezaktivujú L-fenylacetylkarbinol za súčasnej racemizácie a izomerizácie, o čom budeme podrobnejšie referovať na inom mieste.

Ďalej sa dokázalo, že katalytickej dezaktivácii L-fenylacetylkarbinolu železom možno zabrániť pridaním kyseliny etyléndiaminotetraoctovej. Keďže rovnovážne konštanty tvorby komplexov kyseliny etyléndiaminotetraoctovej s ostatnými kovmi prvej triády sú vyššie ako pri železe [4], vyplýva z toho, že

sa opticko-dezaktivačný vplyv všetkých troch kovov prvej triády dá eliminovať pridaním kyseliny etyléndiaminotetraoctovej.

Vykonané pokusy jasne vysvetľujú príčinu, prečo technicky surový L-fenylacetylkarbinol, vyrobený v aparáturách z materiálu obsahujúceho kovy prvej triády, a preto tieto kovy obsahujúci, nie je možné destilovať za zníženého tlaku pri ca 130 °C, keďže pritom dochádza k jeho úplnej optickej dezaktivácii.

Zistením, že stabilitu technicky surového L-fenylacetylkarbinolu možno voči zvýšenej teplote dosiahnuť pridaním kyseliny etyléndiaminotetraoctovej, splnil sa predpoklad, že sa takýmto jednoduchým spôsobom dá technicky surový L-fenylacetylkarbinol predestilovať za zníženého tlaku pri teplotách do 130 °C bez jeho optickej dezaktivácie.* Takto predestilovaný L-fenylacetylkarbinol sa už nedeaktivuje a je neobmedzene dlho skladovateľný v sklenených, smaltovaných alebo hliníkových nádobách pri normálnej teplote.

Сúhrn

Zistením, že všetky kovy prvej triády v ca 1 ‰ množstvách opticky dezaktivujú L-fenylacetylkarbinol, bola vysvetlená príčina, prečo technicky surový L-fenylacetylkarbinol, vyrobený v aparáturách z materiálu obsahujúceho kovy prvej triády, nebolo možné prečistiť destiláciou za zníženého tlaku.

Pridanie kyseliny etyléndiaminotetraoctovej v množstvách rovnajúcich sa približne množstvu kovov prvej triády prítomných v L-fenylacetylkarbinole zabraňuje optickej dezaktivácii i pri zvýšených teplotách, čím je umožnená jeho destilácia.

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ L-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА (V)

Ш. БАУЭР, Л. МАСЛЕР, Ш. ОРСАГ, И. МОКРИ, И. ТОМКО

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

Выводы

Определением, что все металлы первой триады в приблизительно 1 ‰ количествах дезактивируют оптическую деятельность L-фенилацетилкарбинола, была объяснена причина, почему технический L-фенилацетилкарбинол выработанный в аппаратах из материала содержащего металлы первой триады, не было возможно очистить дистилляцией под уменьшенным давлением.

Прибавленная этилендиаминотетрауксусная кислота, в количествах равняющихся приблизительно количеству в L-фенилацетилкарбинолу присутных металлов первой триады, возбраняет оптическому дезактивированию даже и при повышенных температурах, чем дается возможность его дистилляции.

Поступило в редакцию 16. 4. 1957 г.

* Technologické uskutočnenie stabilizácie a čistenia L-fenylacetylkarbinolu vyrobeného biochemickou cestou bolo prihlásené na patentovanie.

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

Š. BAUER, L. MASLER, Š. ORSZÁGH, J. MOKRÝ, J. TOMKO

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

Zusammenfassung

Durch die Feststellung, dass alle Metalle der I. Triade in ca 1‰-igen Mengen L-Phenylacetylcarbinol optisch desaktivieren, wurde die Ursache aufgeklärt, warum das technisch rohe L-Phenylacetylcarbinol, das in Apparaturen aus solchem Baumaterial hergestellt wurde, welches Metalle der I. Triade enthält, nicht durch Destillation im Vakuum gereinigt werden kann.

Eine Zugabe von Äthylendiaminotetraessigsäure in Mengen, die annähernd der Menge der im L-Phenylacetylcarbinol anwesenden Metalle der I. Triade gleichkommen, verhindert die optische Desaktivierung auch bei erhöhten Temperaturen, wodurch dessen Destillation ermöglicht wird.

In die Redaktion eingelangt den 16. 4. 1957

LITERATÚRA

1. Bauer Š., Masler L., Országh Š., Chem. Zvesti 10, 426 (1956). — 2. Neuberg C., Biochem. Z. 128, 610 (1922). — 3. Milbauer J., *Laboratorní příprava anorganických preparátů*, Praha 1945. — 4. Příbyl R., *Komplexony v chemické analýse*, Praha 1953.

Došlo do redakcie 16. 4. 1957