

Preparatívne chromatografické rozdeľovanie zmesi fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu

J. SUCHÝ, M. FEDOROŇKO

ČSAV, Chemický ústav Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Pre štúdium fyzikálno-chemických vlastností α -hydroxyketónov sme potrebovali racemický fenylacetylkarbinol a jeho izomér metylbenzoylkarbinol v čistej forme. Keďže obidve látky ľahko podliehajú vzájomnej izomerizácii [1], produkty syntetickej prípravy [2] vždy sú znečistené druhým izomérom. Čistý (—)fenylacetylkarbinol sa ľahko získa vyčistením priemyselného produktu [3]. Pri našich predchádzajúcich prácach sa zistilo, že zahriatím (—)fenylacetylkarbinolu na bod varu za atmosferického tlaku dochádza jednak k racemizácii, jednak k izomerizácii na metylbenzoylkarbinol, takže po 15 minútovom varení klesne optická aktivita sústavy prakticky na nulu a rovnovážna zmes obsahuje obidva izoméry v pomere ca 1 : 1. Z tejto rovnovážnej zmesi sa získali obidva izoméry chromatografickým rozdelením.

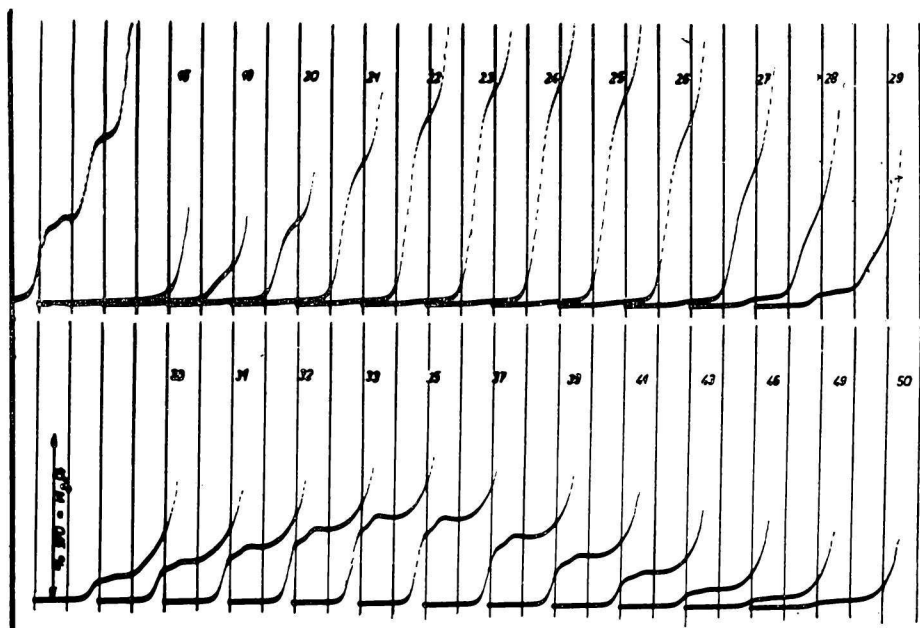
Experimentálna časť

Obidva izoméry sa oddelili rozdeľovacou chromatografiou za použitia princípu obrátenej fázy. Nosičom bola prášková celulóza, zakotvenou fázou bol jednak izoamylalkohol, jednak chloroform, pohyblivou fázou v obidvoch prípadoch bola voda. Prvý systém, t. j. izoamylalkohol—voda sa už použil pre rozdelenie zmesi fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu chromatografiou na papieri pre analytické účely [4]. Ukázalo sa však, že na preparatívne rozdeľovanie nie je tento systém vhodný, a preto sa použil systém chloroform—voda. Rozdeľovanie sa uskutočnilo na kolóne o \varnothing 8 cm, dĺžka náplne bola 100 cm. Náplňou kolóny bolo 1500 g práškovej celulózy Whatman Standard Grade, nasiaknutej 500 g chloroformu. Z chloroformu sa stabilizujúci etanol odstránil niekoľkonásobným vytrepávaním vodou. Stĺpec sa pripravil sypaním nasiaknutej celulózy do vody nasýtenej chloroformom. Po odsatí nadbytočnej vody zo stĺpca nanieslo sa na stĺpec 15 g rovnovážnej zmesi fenylacetylkarbinol—metylbenzoylkarbinol vsiaknutej do 50 g celulóзовého prášku. Prietok vody nasýtenej chloroformom bol 250 ml/hod., frakcie sa odoberali po 2 hodinách. Zloženie frakcií sa sledovalo polarograficky [5], pričom sa spojili frakcie obsahujúce čisté izoméry (obr. 1). Zo získaných vodných roztokov sa izoméry vyextrahovali päťnásobným vytrepávaním chloroformom. Priebeh extrakcie sa sledoval polarograficky. Výtrepky sa vysušili bezvodým síranom sodným a po oddestilovaní chloroformu za normálneho tlaku sa získali vákuovou destiláciou (5 mm Hg) čisté izoméry. Pri opätovnom použití kolóny sa jej náplň nevymieňala, len sa z nej výplavil acetylbenzoyl, ktorým je znečistená rovnovážna zmes v dôsledku jej oxydácie vzdušným kyslíkom. Acetylbenzoyl postupoval v kolóne ako jasne viditeľný žltý pás asi polovičnou rýchlosťou než metylbenzoylkarbinol.

Výsledky a diskusia

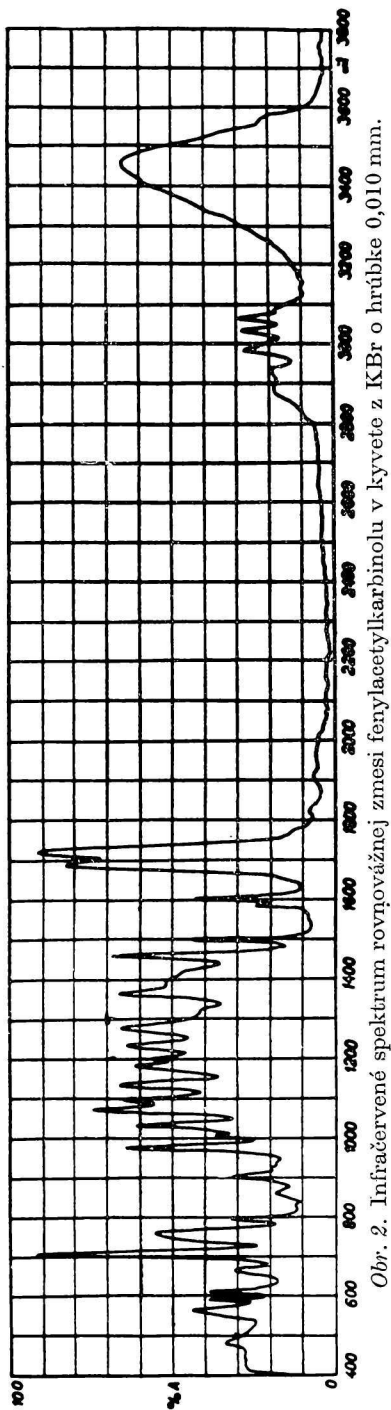
Pri použití izoamylalkoholu ako zakotvenej fázy sa zmes fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu síce dobre rozdeľuje, avšak získané frakcie sa dajú ťažko spracovať. Ide najmä o značné straty izomérov prehaním s izoamylalkoholom pri oddestilovaní a odstraňovaní jeho posledných zvyškov z izomérov. Zo zmesi obsahujúcej ca 55 % fenylacetylkarbinolu a 45 % metylbenzoylkarbinolu sa týmto spôsobom získalo 8 % čistého fenylacetylkarbinolu a 3 % metylbenzoylkarbinolu.

V druhom systéme, t. j. v systéme chloroform—voda dochádza k dobrému oddeleniu pri veľmi dobrej spracovateľnosti získaných frakcií. Pribeh oddelovania je na obr. 1. Fenylacetylkarbinol sa vymýva z kolóny pred metylbenzoylkarbinolom; pre dosiahnutie čistých látok sa v prípade fenylacetylkarbinolu spojili frakcie 19 až 26 a v prípade metylbenzoylkarbinolu 31 až 46. Spracovaním týchto frakcií sa z rovnovážnej zmesi získalo 45 % fenylacetylkarbinolu a 24 % metylbenzoylkarbinolu v čistom stave. Infračervené spektrá oddelených izomérov, ako aj spektrum rozdeľovanej rovnovážnej zmesi je na obr. 2,

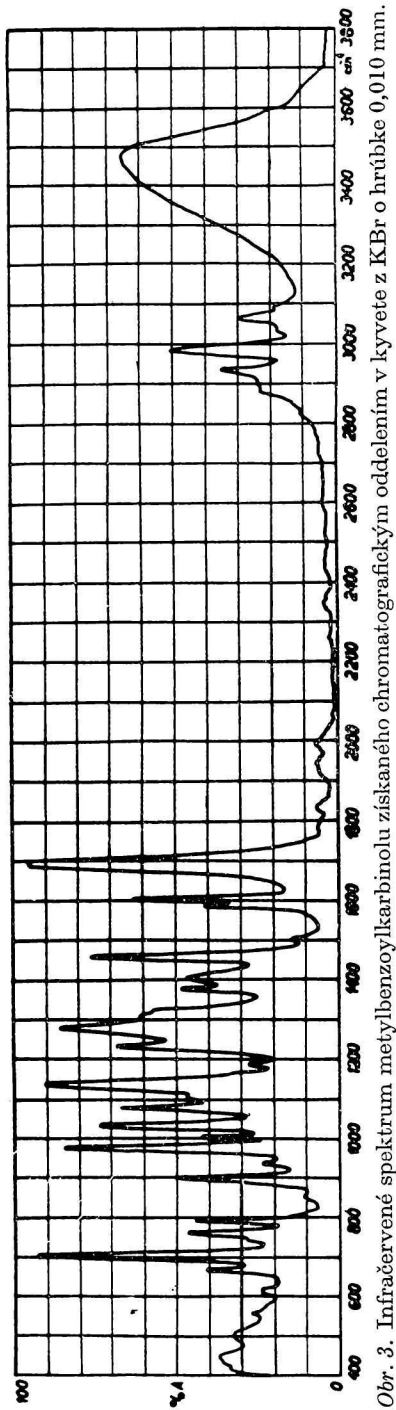


Obr. 1. Polarografické sledovanie oddelovania fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu v 0,5 M-NH₃—0,5 M-NH₄Cl tlmivom roztoku o pH 9,3.

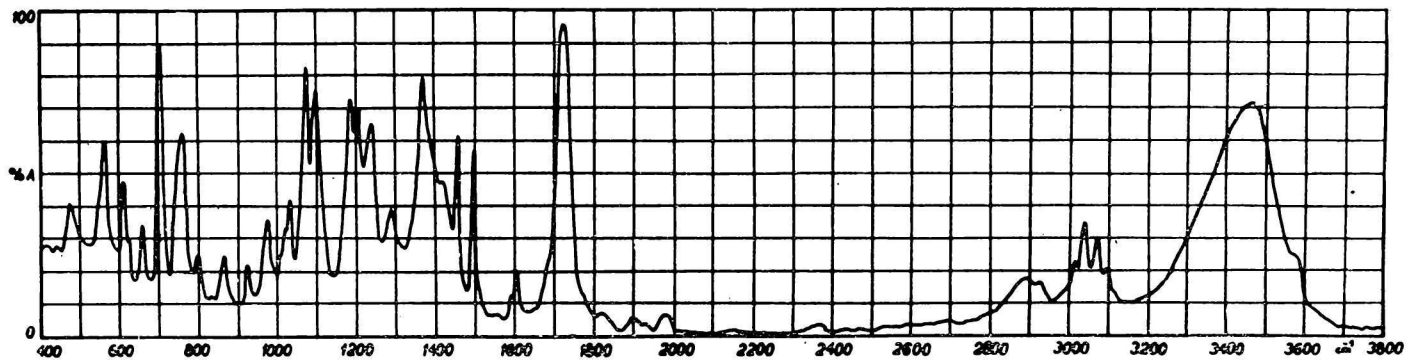
Jednotlivé frakcie sú označené príslušným číslom. Prvá krivka bez označenia je rovnovážna zmes fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu, použitá na chromatografické rozdeľovanie. Krivky sú registrované od 6. závitu; nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, $S = 1 : 50$.



Obr. 2. Infračervené spektrum rovnovážnej zmesi fenylacetylethylkarbinolu v kyvete z KBr o hrúbke 0,010 mm.



Obr. 3. Infračervené spektrum metylbenzoylkarbinolu získaného chromatografickým oddelením v kyvete z KBr o hrúbke 0,010 mm.



Obr. 4. Infračervené spektrum fenylacetylkarbinolu získaného chromatografickým oddělením v květe z KBr o hrúbke 0,010 mm.

Tabuľka 1

Hustota a index lomu pôvodného (—)fenylacetylkarbinolu a rozdelených izomérov

Látka	d_{20}^{20}	n_D^{20}
(—)fenylacetylkarbinol (pôvodný)	1,115	1,5313
fenylacetylkarbinol <i>rac.</i>	1,115	1,5309
metylbenzoylkarbinol <i>rac.</i>	1,112	1,5424

3, 4. Zo spektier podľa absorpčných pásov skupiny C=O v oblasti 1690 cm⁻¹ a 1720 cm⁻¹ vidieť, že získané látky prakticky neobsahujú druhý izomér. Hodnoty indexu lomu a hustoty získaných izomérov sú uvedené v tab. 1.

Súhrn

Vypracovala sa metóda preparatívneho chromatografického rozdeľovania rovnovážnej zmesi fenylacetylkarbinol—metylbenzoylkarbinol na kolóne z práškovej celulózy v sústave chloroform—voda za použitia princípu obrátovej fázy.

Z rovnovážnej zmesi získanej povarením opticky aktívneho (—)fenylacetylkarbinolu sa pripravili obidva racemické izoméry, t. j. fenylacetylkarbinol a metylbenzoylkarbinol v čistom stave.

ПРЕПАРАТИВНОЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА И МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА

Я. Сухи, М. Федоронько

ЧСАН, Химический институт Словацкой академии наук, Братислава

Был разработан метод препаративного хроматографического разделения равновесной смеси фенилацетилкарбинол—метилбензоилкарбинол на колонке из порошкообразной целлюлозы в системе хлороформ—вода, применяя принцип обращенной фазы.

Из равновесной смеси, полученной кипячением оптически активного (—)фенилацетилкарбинола, приготовили два рацематных изомера, т. е. фенилацетилкарбинол и метилбензоилкарбинол в чистом состоянии.

PRÄPARATIVE CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG EINES GEMISCHES VON PHENYLACETYLCARBINOL UND METHYLBENZOYL CARBINOL

J. Suchý, M. Fedoroňko

ČSAV, Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Die Autoren haben eine Methode zur präparativen chromatographischen Trennung eines im Gleichgewicht befindlichen Gemisches von Phenylacetylcarbinol und Methylbenzoylcarbinol auf einer Kolonne aus pulverförmiger Cellulose im System Chloroform—Wasser unter Benutzung des Prinzips der umgekehrten Phase ausgearbeitet.

Aus dem Gleichgewichtsgemisch, erhalten durch Aufkochen des optisch aktiven (—)Phenylacetylcarbinols wurden beide racemischen Isomere, d. i. Phenylacetylcarbinol und Methylbenzoylcarbinol in reinem Zustand hergestellt.

LITERATÚRA

1. Fedoroňko M., *Chem. Anal.* **3**, 573 (1958).
2. Auwers K., *Ber.* **50**, 1177 (1917).
3. Molnár L., Bauer Š., *Chem. zvesti* **7**, 289 (1953).
4. Bauerová O., Bauer Š., *Chem. zvesti* **12**, 366 (1958).
5. Fedoroňko M., *Chem. zvesti* **12**, 690 (1958).

Do redakcie došlo 23. 7. 1962

Adresa autorov:

Inž. Ján Suchý, C. Sc., inž. Michal Fedoroňko, C. Sc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.