

Rozlíšenie vody kryštálovej od chemicky viazanej v niektorých organických látkach

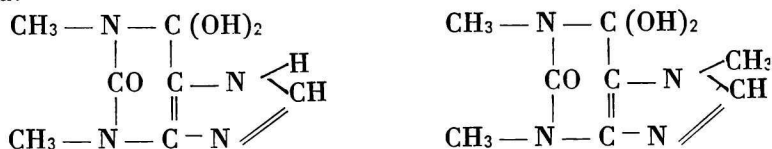
BLAHOŠLAV ŠTEHLÍK a NAĎA LIŠKOVA

Skúsenosti v organickej chémii vedú k pravidlu, že slúčeniny, v ktorých sa na jeden uhlík viaže viacej hydroxylov, sú nestále a rozkladajú sa za odštiepenia vody. Toto pravidlo má však výnimky. V prvej zpráve¹⁾ sa napr. referovalo o dôvodoch, prečo sa dimetylaloxán považuje za 1,3-dimetyl-5,5-dioxy-2,4,6-trioxo-hexahydropyrimidín a nie za hydrát $C_6H_6O_4N_2 \cdot H_2O$. Je možné, že spomenuté pravidlo sa často preceňuje, a že početným slúčeninám pripisuje sa forma hydrátov iba preto, lebo nie sú priaznivé podmienky k presvedčivému dôkazu o chemickom viazaní sa vody.

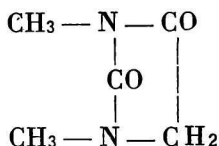
Keď sa osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany potvrdilo jestvovanie 2 hydroxylov v aloxáne i dimetylaloxáne,¹⁾ preskúmalo sa ešte niekoľko ďalších slúčenín, ktoré boli poruke.

K o f e i n, ktorý kryštaluje s 1 molekulou vody, má trstinové číslo 6 pre metanol i butanol. V molekule nemôže byť, prirodzene, 6 hydroxylov. Nemôžu byť ani $6 : 2 = 3$, lebo koordinácia 2 metanolov i butanolov k 1 vodíku odporuje skúsenosti vysvetlenej v prvej zpráve.²⁾ A nemôže byť ani iba 1 hydroxyl, nakoľko $6 + 1 = 7$ nie je číslom koordinačným. Jediná možnosť je tá, že v molekule sú 2 hydroxyly. Ktorý z dvoch karbonylov je zmenený na skupinu $>C(OH)_2$, nedá sa zatiaľ povedať.

T e o f y l í n, ktorý kryštaluje taktiež s 1 molekulou vody, má pre butanol trstinové číslo 7. K 2 hydroxylom sa koordinuje po 3 alkoholoch, podobne ako u kofeínu, a 1 alkohol, ktorý zvyšuje do 7 aduje sa k vodíku viazanému na dusík. Keby skupina $>C(OH)_2$ ležala medzi 2 dusíkmi, potom by vodík viazaný na dusíku bol mezohydricky tautomerný (tak ako je to u aloxánu) a neadoval by alkohol. Pretože ho však aduje, leží skupina $>C(OH)_2$ medzi dusíkom a uhlíkom a podobne to bude aj u kofeínu:

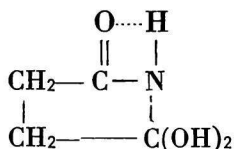


Dimetylhydantoin



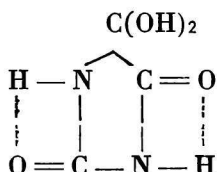
ktorý kryštaluje bez vody, zvolil sa k pokusu pre porovnanie. Nájdené trstinové číslo 0 potvrdzuje, že dimetyldantoin neobsahuje hydroxyly a neviaže teda chemicky vodu.

Sukcinimid, ktorý kryštaluje s 1 molekulou vody, má trstinové číslo 4 pre metanol a 2 pre butanol. Najväčší spoločný deliteľ oboch čísel poukazuje na 2 hydroxyly v molekule. Pritom nezvyšuje nijaký alkohol, ktorý by sa adoval na vodík viazaný k dusíku. Jeden z karbonylov je teda zmenený na skupinu $>C(OH)_2$, zatiaľ čo druhý sa spája s dusíkom cez mezohydrický tautomerný vodík:

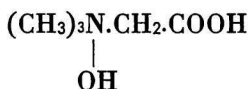


Bude prirodzenejšie, keď kyslú povahu sukcinimidu budeme pripisovať hydroxylovému vodíku a nie imidovému, ako to robí H. S. Simms.²⁾

Kyselina parabánová kryštaluje síce bez vody, avšak jej kyslosť mala by sa vysvetliť jestvovaním hydroxylov v molekule. Jej trstinové čísla 6 pre metanol a 4 pre butanol to potvrdzujú. Keď vodíky viazané k dusíkom sú mezohydricky tautomerné, koordinujú sa alebo 3 alebo 2 alkoholy ku každému z oboch hydroxylov:



Betain sa často⁴⁾ nesprávne označuje ako hydrát složenia $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jeho trstinové čís. pre metanol i butanol je 2. To dokazuje, že voda je chemicky viazaná. Zvláštnosť, že ku každému hydroxyly sa aduje iba 1 alkohol, nasvedčuje, že obidva hydroxyly neležia na tom istom uhlíku:



Uvedené príklady ponúkajú osmometrickú metódu organickým chemikom k sústavnej preverke vzorcov.

m	A	m	B	A : B	x
2	metanol	1/20	kofein	6 : 40	6
½	butanol	1/20	kofein	6 : 10	6
½	butanol	1/50	teofylín	7 : 25	7
½	butanol	1/25	dimetylhydantoin	—	0
1	metanol	1/10	sukcinimid	4 : 10	4
½	butanol	1/10	sukcinimid	2 : 5	2
2	metanol	1/5	kys. parabánová	6 : 10	6
½	butanol	1/5	kys. parabánová	8 : 5	4
1	metanol	1/4	betain	2 : 4	2
½	butanol	1/4	betain	2 : 2	2

S ú h r n.

Osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany sa dokázaly dva hydroxyly v molekule kofeínu, teofylínu, sukcinimidu, kyseliny parabánovej a betainu, nie však v molekule dimetylhydantoinu.

Došlo 1. februára 1950.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

S u m m a r y.

B. Stehlik, N. Lišková: *Distinguishing of water of crystallisation from the chemically bound in some organic compounds.* By the osmometric method using a rush membrane two hydroxyles in one molecule of caffeine, theophylline, succinimide, parabanic acid and betaine but not in the molecule of dimethylhydantoine have been ascertained.

Received February 1, 1950.

*Institute of Physical Chemistry
Slovak Technical University, Bratislava.*

L i t e r a t ú r a :

1. B. Stehlik. Chem. zvesti 3, 325 (1949).
2. B. Stehlik a M. Liška, ibid. 4, (1950).
3. H. S. Simms, J. Phys. Chem. 89, 1831 (1928),
4. Napr. H. F. Holleman — F. Richter, Organische Chemie, 25. vyd., Berlín 1944. Str 249.