

PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU FENYLACETYLKARBINOLU (II)

I. JEŽO, K. BABOR, Š. BAUER

Výskumný ústav pre farmáciu a biochémiu v Bratislave

PRÍŠLO DO REDAKCIE 24. IV. 1952

C. Neuberger v jednej zo svojich pôvodných prác [1] o fenylacetylkarbinole upozornil na slúčeninu, ktorú získal v destilačnom zvyšku po oddestilovaní prečisteného produktu. Okrem konštatovania existencie tejto látky neuviedol o nej nič bližšieho, čo by mohlo slúžiť na jej identifikáciu. O túto slúčeninu sme sa začali viac zaujímať vtedy, keď sme zistili, že niekoľkotýždňovým státím čistého, opticky aktívneho fenylacetylkarbinolu v sklenej uzavretej nádobe dochádza opätovne a samovoľne k jej vzniku.

Z literatúry je známa polymerácia jednoduchých aldehydov alebo α -oxyketónov, ako napr. opísali Blaise, Guerin [2], Reeves [3], E. Fischer [4], Nef [5] a Kling [6]. Pôvodne sme mysleli, že aj v tomto prípade nastáva polymerácia fenylacetylkarbinolu či už ako α -oxyketónu alebo aldehydu, vzniknutého prestávaním molekuly, tak ako sme to predpokladali v predchádzajúcej práci [7]. Keby išlo o polymeráciu A-ketolu ako α -oxyketónu, bola by sa otázka zjednodušila na zistenie spôsobu depolymerácie, v druhom prípade, teda po predpokladanom prestávaní molekuly by však regenerácia pôvodného produktu už nebola možná. Z uvedených dôvodov sa však ukázalo, že náš predpoklad bol mylný.

Zistili sme totiž, že táto látka (v ďalšom texte označená *látka B*) nie je chemické individuum a jednou z prvých látok, ktorú sme z tejto smesi izolovali, bola kyselina benzoová [8]; jej obsah v smesi je celkove malý, ca 5%. Nepomerne väčší podiel (ca 90%) tvorí látka B, o ktorej sa zistilo, že je identická s jedným z vedľajších produktov, ktorý sme získali pri kondenzácii A-ketolu s jantaranom etylnatým. Tento fakt oprávňuje k názoru, že vznik látky B v jednom i druhom prípade je podmienený tými istými alebo veľmi podobnými reakčnými podmienkami. Kondenzáciu A-ketolu s jantaranom etylnatým sme robili v étere v prostredí kovovým sodíkom a predpokladáme, že stopy vlhkosti a teda tvorba OH sú v tomto prípade príčinou vzniku opisovanej látky; to isté je v druhom prípade, pričom sa potrebná alkalita tvorí azda vylúhovaním skla.

Z elementárnych analýz A-ketolu a látky B

| A-ketol vypočítané | látka B nájdené |
|--------------------|-----------------|
| C — 71,98% | C — 75,56% |
| H — 6,71% | H — 6,47% |
| O — 21,31% | O — 17,97% |

javí sa také zreteľné rozdiely, že sme pôvodnú myšlienku, že ide o polymerovaný A-ketol, zavrhli.

Funkciu kyslíka v slúčenine sme zistili takto:

a) Látka B netvorí 2,4-dinitrofenylhydrazón, oxim alebo semikarbazón nie je teda prítomná voľná ketonická alebo aldehydická funkčná skupina, alebo ide o polymerát.

b) Po 10-hodinovom varení látky B s acetahydridom (1 : 200) sa zpäť získal nezreagovaný produkt, z čoho možno usudzovať na neprítomnosť alcoholickej funkčnej skupiny.

c) Acetylácia acetylchloridom v alkalickom prostredí je nemožná, pretože pôvodný produkt je v alkáliách i za tepla nerozpustný. Nejde teda ani o fenolový derivát ani o kyselinu.

d) 20-hodinový var s 30%-ným vodným NaOH nerozložil počiatočnú látku, z čoho možno usudzovať, že látka B nie je ester.

Zo zistených faktov, ako aj veľkej rezistencie látky voči pôsobeniu alkálií vyplýva, že jedine možná väzba kyslíka je éterová väzba.

Je známe, že pôsobením koncentrovanej kyseliny jodovodíkovej za studena dochádza k rozštípeniu éterovej väzby a ďalej, že étery možno ľahko previesť na príslušné chlórderiváty reakciou s chloračnými činidlami.

e) Po 20-hodinovej reakcii látky B s kyselinou jodovodíkovou (1,70) sme získaný roztok podrobili frakčnej destilácii, pričom sa získala frakcia vrúca okolo 70° C, ktorej fyzikálno-chemické konštanty sú v dobrom súhlase s konštantami etyljodidu.

f) Zahrievaním látky B s PCl₅ alebo s tionylchloridom na vodnom kúpeli pod spätným chladičom sa získa červený roztok, z ktorého destiláciou možno získať frakciu, ktorá vriete okolo 60° C a ktorej fyzikálno-chemické konštanty sú takmer rovnaké s konštantami 1,1-dichlórétánu.

V oboch prípadoch sa nám nepodarilo okrem uvedených frakcií získať nijaké iné frakcie, pretože destiláciou pri teplotách vyšších ako 100° C dochádzalo jednak k rozkladu, jednak k tvorbe dechtových produktov.

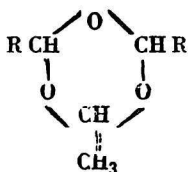
Aby sme zistili ďalšie složky látky B, podrobili sme ju oxidácii takto:

g) 10-hodinové pôsobenie manganistanu draselného vo vodnom roztoku sódy pri laboratórnej teplote je neúčinné. To súčasne poukazuje aj na neprítomnosť dvojitých väzieb.

h) Po 3-hodinovom zahrievaní látky B s CrO₃ v ľadovej kyseline octovej sa z reakčného prostredia izolovala kyselina benzoová.

Molekulovú váhu sme stanovili kryoskopickou metódou za použitia gáfru. Získané hodnoty sú $\Delta = 4,3^{\circ}\text{C}$, množstvo skúmanej látky = 1,3 mg, množstvo gáfru = 48,7 mg, z čoho vychádza $M = 242$, kým teoretická hodnota pre C₁₆H₁₆O₃ je $M = 256$.

Na základe elementárnej analýzy, zistenia štiepnych produktov jednotlivými vyššie opísanými reakciami, ako aj na základe zistenia éterovej väzby predpokladáme, že pravdepodobná štruktúra látky B je 2,4,6-trioxo-1-metyl-3,5-difenyleklohexán, teda



R C₆H₅

Fyzikálno-chemické konštanty:

biele ihlice (z alkoholu) s b. t. 149,5—150° C (nekorig.).

Rozpustnosť:

Rozpustné v horúcom alkohole, v horúcom acetóne, éteri, dibutyl-éteri, tetrachlórmetíane.

Málo rozpustné v alkohole, acetóne, horúcej vode.

Ner rozpustné vo vode.

S ú h r n

Dlhodobým stáťím fenylacetylkarbinolu nastáva tvorba smesi látok, z ktorých sa indentifikovala kyselina benzoová a látka, ktorej pravdepodobná štruktúra je 2,4,6-trioxa-1-metyl-3,5-difenylyklohexán.

Исследование фенилацетилкарбинола (II)

И. Ежо, К. Бабор, Ш Бауер

Исследовательский институт фармации и биохимии в Братиславе

В ы в о д ы

После длительного стояния фенилацетилкарбинола возникает смесь веществ из которых определена бензойная кислота и вещество, вероятной структурой которого является 2,3,5-триокса-1-метил-3,5-дифенил-циклогексан.

Получено в редакции 23-го апреля 1952 г.

BEITRAG ZUM STUDIUM VON PHENYLACETYL-CARBINOL (II)

I. JEŽO, K. BABOR, Š. BAUER

Forschungsinstitut für Pharmatie und Biochemie in Bratislava

Zusammenfassung

Durch lange andauerndes Stehen von Phenylacetylcarbinol bildet sich ein Stoffgemisch, in welchem Benzoesäure und ein Stoff, dessen wahrscheinliche Struktur 2,4,6-Trioxa-1-methyl-cyclohexan ist, identifiziert wurden.

In die Redaktion eingelangt den 24. IV. 1952

LITERATÚRA

1. Neuberger C., *Biochem. Z.* 128, 610 (1922).
2. Blaise E. E., Guérin P., *Bl.* 29, 1202 (1903).
3. Reeves H. G., *Soc.* 1927, 2483 (1927).
4. Fischer E., *Ber.* 28, 1161 (1895).
5. Nef M. A., *A.* 335, 257 (1904).
6. Kling A., *Bl.* 31, 683 (1904).
7. Ježo I., *Chem. zvesti* 3-4, 185 (1952).
8. Neuverejnené pozorovanie Š. Bauera.
9. V tlači.