

**FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM *l*-FENYLACETYLKARBINOLU  
A METYLBENZOYLKARBINOLU (II)  
POLAROGRAFICKÉ STANOVENIE *l*-FENYLACETYLKARBINOLU,  
METYLBENZOYLKARBINOLU A BENZALDEHYDU VEDĽA SEBA**

MICHAL FEDOROŇKO

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

V predchádzajúcej práci [1] opísalo sa polarografické chovanie *l*-fenylacetylkarbinolu (ďalej A-ketol) a jeho izoméru metylbenzoylkarbinolu (ďalej B-ketol). V tejto práci sa dokázalo, že tlmivý roztok zložený z amoniaku a chloridu amónneho o pH 9,3 je vhodným prostredím pre analytické stanovenie obidvoch látok polarograficky.

Pri výrobe A-ketolu [2] je v reakčnej zmesi prítomný benzaldehyd, ktorý je východiskovou surovinou. V práci [3] sa dokázalo, že z A-ketolu môže vznikáť izomerizáciou B-ketol. Preto na sledovanie pomerov pri výrobe A-ketolu bolo potrebné vypracovať analytickú metódu, ktorá by umožňovala súčasné stanovenie všetkých týchto troch látok. Zistili sme, že pre tento účel sa hodí polarografická metóda. Vypracovanie metód, ktoré umožňujú stanovenie dvoch, prípadne i všetkých troch zložiek vedľa seba, je obsahom tejto práce spolu so štúdiom chemických reakcií umožňujúcich toto stanovenie.

### Experimentálna časť

Pracovalo sa na Heyrovského polarografe typu V 301 v obvyklom zapojení s Kalouskovou nádobkou a oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. pH hodnoty použitých roztokov sa premerali na pH-metri *Metrohm 142 E*. Kapilára mala pri výške rezervoára  $h = 50$  cm dobu kvapky  $t = 2,7$  sek. a prietokovú rýchlosť  $m = 3,96$  mg/s.

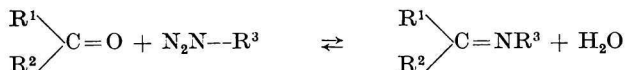
A-ketol o b. v. 118—119 °C/8 mm Hg a optickej otáčavosti  $[\alpha]_D^{20} = -182^\circ$  a B-ketol o b. v. 75—77 °C/0,3 mm Hg vyrobili na našom ústave Š. Bauer a spolupracovníci. Benzaldehyd sa pred použitím vždy čerstvo predestiloval. Použili sa tlmivé roztoky zložené z amoniaku a chloridu amónneho, ako aj z metylamínu a jeho hydrochloridu. Chemikálie boli analytickej čistoty. Zásobné roztoky všetkých troch skúmaných látok v koncentráciách  $5 \cdot 10^{-2}$  M sa pripravili rozpustením potrebného množstva látky v čistom etanole. Rovnovážne konštanty sa zisťovali v špeciálnej temperovanej nádobke [4] pri 25 °C. Na temperovanie sa použil termostat zn. Wobser U8.

### Výsledky

#### *Reakcie karbonylových zlúčenín s primárnymi amínmi*

Zlúčeniny obsahujúce karbonylovú skupinu, napr. aldehydy a ketóny, podliehajú vo vodných roztokoch už za laboratórnej teploty kondenzácii s primárnymi amínmi za vzniku Schiffových báz. Reakcia, ktorej rýchlosť závisí predovšetkým od druhu karbonylovej zlúčeniny, dobieha do rovnovážneho stavu. Rovnovážna konštantá závisí od karbo-

nylovej zlúčeniny, ako aj od použitého amínu [6.] Aj keď je vlastný mechanizmus reakcie zložitejší, môžeme reakciu napísať brutto schémou:



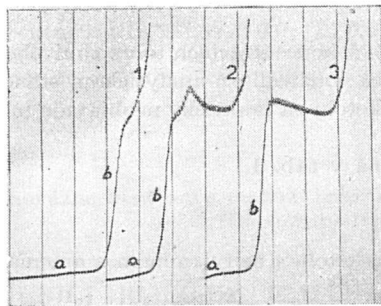
Dokázalo sa [5, 6, 7], že karbonylové zlúčeniny reagujú len s voľnou bázou amínu, ktorá obsahuje voľný elektrónový pár.

Na polarografických krivkách sa táto reakcia prejaví v roztokoch karbonylových zlúčenín vznikom novej vlny pri potenciáloch pozitívnejších, než je polvlnový potenciál redukčnej vlny aldehydu alebo ketónu. Táto nová vlna prislúcha redukcii väzby  $\text{C}=\text{N}$ — v Schiffovej báze vzniknutej kondenzáciou.

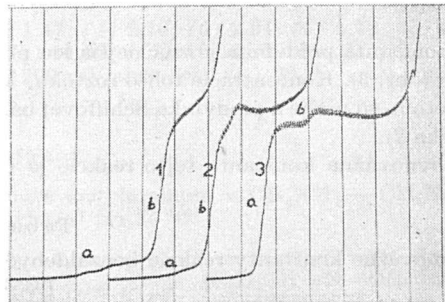
Z analytického hľadiska sa osvedčilo použiť na analýzu študovaných zmesí tlmivé roztoky zložené z amoniaku a chloridu amónneho, prípadne zmesi metylamínu a jeho hydrochloridu. Za týchto podmienok bolo možné pri látkach, ktoré mali byť stanovené, očakávať vznik Schiffových báz. Bolo preto potrebné najprv venovať pozornosť reaktivite jednotlivých uvedených skúmaných látok s amínmi prítomnými v tlmivých roztokoch.

#### Reakcia A-ketolu s amoniakom a metylamínom

Za skúšaných podmienok A-ketol s amoniakom v tlmivých roztokoch zložených z amoniaku a chloridu amónneho o pH 9,3 reaguje pomaly (obr. 1). S metylamínom reaguje však omnoho ochotnejšie a vzniknutá príslušná Schiffova báza sa polarograficky prejavuje vo forme dvojvlny, ktorá je pri potenciáloch pozitívnejších, než je polvlnový potenciál ne-



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. Vlny A-ketolu, B-ketolu a benzaldehydu v 0,5 M-NH<sub>3</sub> a 0,5 M-NH<sub>4</sub>Cl tlmivom roztoku o pH 9,3. Počiatočné koncentrácie uvedených látok 1 · 10<sup>-3</sup> M.

Látky: (1a) Schiffova báza A-ketolu; (1b) A-ketol; (2a) Schiffova báza B-ketolu; (2b) B-ketol; (3a) Schiffova báza benzaldehydu; (3b) benzaldehyd. Krivky od 5. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., h = 50 cm, citl. 1 : 30.

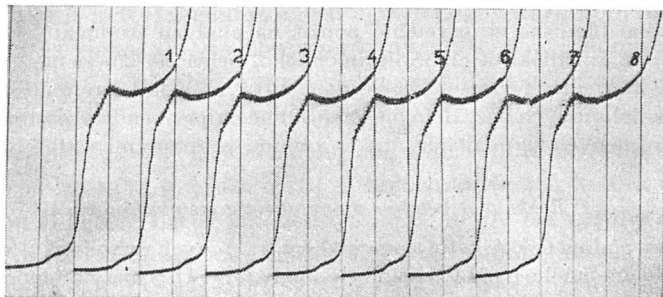
Obr. 2. Vlny A-ketolu, B-ketolu a benzaldehydu v 0,025 M-CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> a 0,11 M-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl tlmivom roztoku o pH 10. Počiatočná koncentrácia uvedených látok 1 · 10<sup>-3</sup> M.

Látky (1a) Schiffova báza A-ketolu; (1b) A-ketol; (2a) Schiffova báza B-ketolu; (2b) B-ketol; (3a) Schiffova báza benzaldehydu; (3b) benzaldehyd. Krivky od 4. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., h = 50 cm, citl. 1 : 30.

zreagovaného A-ketolu (obr. 2, krivka 1). Rovnováha reakcie A-ketolu s metylamínom sa za daných podmienok ustalaže takou rýchlosťou, že je možné priebeh reakcie sledovať.\*

#### Reakcie B-ketolu s amoniakom a metylamínom

V prípade reakcie B-ketolu s amoniakom v tlmivých roztokoch zložených z amoniaku a chloridu amónneho o pH 9,3 a rôznej koncentrácii nebola za skúšaných podmienok prakticky zistená nijaká predvlnka, ktorá by nasvedčovala vzniku príslušnej Schiffovej bázy, t. j. reakcii B-ketolu s amoniakom. Reakcia B-ketolu s metylamínom v tlmivých roztokoch zložených z metylamínu a jeho hydrochloridu sa prejavuje malou predvlnkou (obr. 2, krivka 2). Táto predvlnka sa s časom nemení, čo znamená, že rovnováha sa ustalaže veľmi rýchlo (obr. 3).



Obr. 3. Závislosť výšok vln B-ketolu a jeho Schiffovej bázy od času v 0,05 M- $\text{CH}_3\text{NH}_2$  a 0,11 M- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  tlmivom roztoku o pH 10,3. Pôvodná koncentrácia B-ketolu  $1 \cdot 10^{-3}$  M<sub>2</sub>. Časy: (1) 2; (2) 10; (3) 20; (4) 30; (5) 40; (6) 50; (7) 60; (8) 70 minút. Krivky od 5. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc.,  $h = 50$  cm, citl. 1 : 30.

Spomenutá predvlnka je značnejšia len pri vyšších koncentráciách tohto tlmivého roztoku (obr. 3). Koncentrácie tohto roztoku, ktoré sa používali pri analytickom stanovení B-ketolu, sú nižšie a predvlnka Schiffovej bázy B-ketolu sa prakticky neobjavuje (obr. 2, krivka 2).

Rovnovážna konštanta tejto reakcie je uvedená v tab. 1.

Tabuľka 1

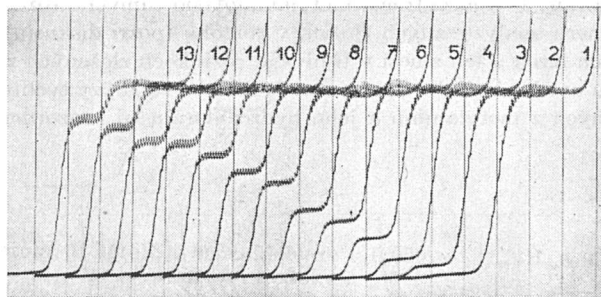
Rovnovážne konštanty reakcie benzaldehydu a B-ketolu s metylamínom a amoniakom pri 25 °C

Látka	$\text{CH}_3\text{NH}_2 - \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (pH = 10,7)	$\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 9,3)
benzaldehyd	$218 \pm 28$	$0,15 \pm 0,05$
B-ketol	$0,50 \pm 0,1$	—

\* Reakciám A-ketolu s amoniakom, ako aj s metylamínom budú venované kinetické štúdiá v ďalších prácach.

## Reakcie benzaldehydu s amoniakom a metylamínom

Benzaldehyd je zo všetkých troch skúmaných látok najreaktívnejší. Rovnováhy jeho reakcií s amoniakom a metylamínom v príslušných tlmivých roztokoch sa ustalujú veľmi rýchlo (obr. 1, krivka 3, obr. 2, krivka 3 a obr. 4). Rovnovážne konštanty reakcií benzaldehydu s metylamínom v tlmivých roztokoch zložených z metylamínu a jeho hydrochloridu o pH 10,7 a s amoniakom v tlmivých roztokoch zložených z amoniaku a jeho hydrochloridu o pH 9,3 pri 25 °C sú uvedené v tab. 1. Príklad výpočtu rovnovážnej konštanty reakcie benzaldehydu s metylamínom je uvedený v tab. 2. Pri výpočte sa vychádzalo zo zjednodušených predpokladov, pričom sa zanedbávala protonizácia vzniknutej Schiffovej bázy [7]. Takto definované hodnoty disociačných konštánt majú význam len pri uvedenom pH.



Obr. 4. Reakcia benzaldehydu s metylamínom v  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  —  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  tlmivom roztoku o pH 10,7 pri 25 °C. Pôvodná koncentrácia benzaldehydu  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Koncentrácia  $\text{NaCl}$   $2 \cdot 10^{-2}$  M.

Koncentrácia  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ : (1) 0,0; (2) 0,52; (3) 1,47; (4) 2,16; (5) 2,94; (6) 3,78; (7) 4,84; (8) 6,52; (9) 8,50; (10) 9,32; (11) 11,54; (12) 14,30; (13) 16,86  $\cdot 10^{-3}$  M. Krivky od 4. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., citl. 1 : 20,  $h = 50$  cm.

Tabuľka 2

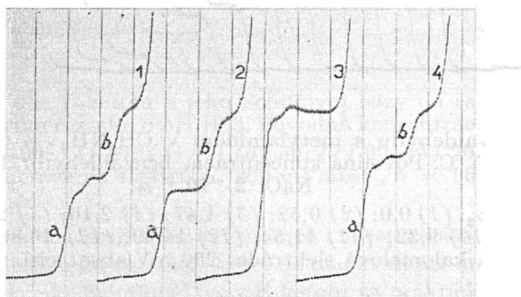
Rovnovážne konštanty reakcie benzaldehydu s metylamínom v  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  —  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  tlmivom roztoku o pH 10,7 pri 25 °C

$[\text{CH}_3\text{NH}_2]$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}]$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3]$	$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2] \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}]}$
4,84	0,500	0,500	206
6,52	0,446	0,554	190
8,50	0,359	0,640	209
9,32	0,309	0,698	242
11,54	0,288	0,714	214
16,86	0,220	0,800	217
priemer			218 ± 28

## Pracovný postup

Na základe uvedených poznatkov sa vypracovala táto analytická metóda: Vzorka odobraná z reakčného prostredia sa už opísanou metódou [2] upraví na „surový ketol“. Z tohto „surového ketolu“ sa pripraví 1 % etylalkoholický skúšobný roztok, z ktorého sa pipetuje 0,5 ml roztoku a pridá sa k 9,5 ml tlmivého roztoku zloženého z 0,5 M amoniaku a 0,5 M chloridu amónneho. Po odstránení vzdušného kyslíka prebublávaním plynným dusíkom zaregistruje sa polarografická krivka od 5. závitú vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu. Podobná analýza sa vykoná v tlmivom roztoku zloženom z 0,025 M metylamínu a 0,10 M metylamínhydrochloridu. Polarografická krivka sa zaregistruje od 6. závitú vzhľadom na nasýtenú kalomelovú elektródu. V oboch prípadoch sa polarografické krivky zaregistrujú hneď po odstránení vzdušného kyslíka, aby A-ketol s uvedenými amínmi zreagoval čo najmenej.

Treba pripomenúť, že koncentrácia metylamínového tlmivého roztoku závisí od koncentračného pomeru analyzovaných zložiek v roztoku (pozri diskusiu). Príklady analýz čistých skúšaných látok a ich zmesí v tlmivých roztokoch zložených z amoniaku a jeho hydrochloridu sú uvedené na obr. 1 a na obr. 5. Podobné analýzy týchto látok v tlmivých roztokoch zložených z metylamínu a jeho hydrochloridu sú znázornené na obr. 2 a na obr. 6.



Obr. 5. Vlny A-ketolu, B-ketolu a benzaldehydu v 0,5 M-NH<sub>3</sub> a 0,5 M-NH<sub>4</sub>Cl tlmivom roztoku o pH 9,3.

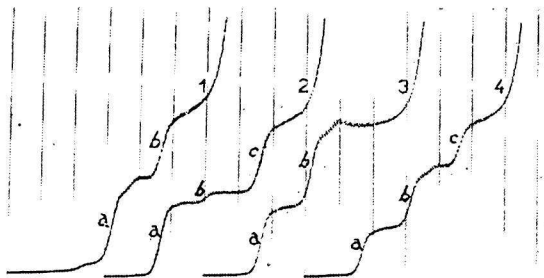
Látky a ich koncentrácie: (1a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol; (1b)  $5 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol; (2a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M benzaldehyd; (2b)  $5 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol; (3)  $5 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol +  $5 \cdot 10^{-4}$  M benzaldehyd; (4a)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol +  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M benzaldehyd; (4b)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol. Krivky od 5. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc.,  $h = 50$  cm, citl. 1 : 30.

Polarografická analýza vzoriek súčasne ukazuje kvalitatívne a kvantitatívne zloženie skúšobných roztokov. Koncentrácie jednotlivých zložiek sa určia porovnaním polarografických kriviek skúšaných látok s krivkami štandardných roztokov zaregistrovaných za rovnakých podmienok.

## Diskusia

Ako sa už v práci [1] dokázalo, tlmivé roztoky zložené z amoniaku a jeho hydrochloridu o pH 9,3 sú vhodným prostredím pre stanovenie A-ketolu, zmesi A-ketolu a B-ketolu alebo zmesi A-ketolu a benzaldehydu (obr. 5). V tomto tlmivom roztoku nie je však možné stanoviť B-ketol vedľa benalde-

hydu (obr. 5, krivka 3 a 4), pretože ich polvlnové potenciály sú tu prakticky totožné [1]. Tento problém sa podarilo vyriešiť použitím tlmivých roztokov zložených z metylamínu a jeho hydrochloridu. Z tab. 1 vidíme, že rovnovážna konštanta benzaldehydu s metylamínom je 400 krát väčšia než s B-ketolom, takže je bezpečne možné stanoviť B-ketol vedľa benzaldehydu v tlmivých roztokoch zložených z metylamínu a jeho hydrochloridu (obr. 6, krivka 3 a 4). Na obr. 6 (krivka 4) je ukážka súčasného stanovenia A-ketolu, B-ketolu a benzal-



Obr. 6. Vlny A-ketolu, B-ketolu a benzaldehydu v 0,025 M- $\text{CH}_3\text{NH}_2$  a 0,11 M- $\text{CH}_3\text{NH}_4\text{Cl}$  tlmivom roztoku o pH 10.

Látky a ich koncentrácie: (1a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol; (1b)  $5 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol; (2a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M Schiffova báza benzaldehydu, (2b) zvyšok voľného benzaldehydu + Schiffova báza zreagovaného A-ketolu, (2c)  $5 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol; (3a)  $5 \cdot 10^{-4}$  M Schiffova báza benzaldehydu; (3b)  $5 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol; (4a)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M Schiffova báza benzaldehydu; (4b)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M B-ketol; (4c)  $3,33 \cdot 10^{-4}$  M A-ketol. Krivky od 4. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc.,  $h = 50$  cm, citl. 1 : 30.

dehydu v tlmivom roztoku zloženom z metylamínu a jeho hydrochloridu o pH 10. Je zrejmé, že v tomto tlmivom roztoku vlny A-ketolu a B-ketolu prislúchajú redukcii ich ketoskupín a vlna prislúchajúca benzaldehydu je spôsobená redukciou  $-\text{N}=\text{C}$  skupiny príslušnej Schiffovej bázy (obr. 6, krivka 4a).

Treba pripomenúť, že stanovenie A-ketolu vedľa benzaldehydu alebo súčasné stanovenie všetkých troch látok za použitia tlmivého roztoku zloženého z metylamínu a jeho hydrochloridu je zatažené určitou chybou, pretože nie je možné zvoliť koncentrácie zložiek uvedeného tlmivého roztoku tak, aby benzaldehyd zreagoval kvantitatívne a pritom nezreagoval nijaký A-ketol, najmä ak ide o prípad, že koncentrácie benzaldehydu a A-ketolu sú porovnateľne veľké. Prípadne nezreagovaný benzaldehyd zvyšuje totiž výšku vlny B-ketolu, alebo v prípade, že B-ketol nie je v roztoku prítomný, objavuje sa na jeho mieste malá vlnka (obr. 6, krivka 2b). Na druhej strane reakciou A-ketolu s metylamínom vzniknutá Schiffova báza, ktorá ako sme už spomenuli, prejavuje sa dvojvlnou (obr. 2, krivka 1), zvyšuje svojou pozitívnejšou vlnkou vlnu Schiffovej bázy benzaldehydu a negatívnejšou vlnkou výšku vlny B-ketolu.

Z výsledkov je jasné, že pre uvedené čisté látky alebo hociktorú dvojkombináciu je možné zvoliť vhodný tlmivý roztok. Avšak v prípade, že v roztoku sú prítomné všetky tri látky spolu, na ich súčasné stanovenie treba použiť tlmivé roztoky zložené z metylamínu a jeho hydrochloridu. Do akej miery je súčasné stanovenie všetkých troch látok v tomto tlmivom roztoku presné, vidieť z tab. 3, kde sú uvedené i chyby stanovenia umele pripravených zmesí v percentách.

Tabuľka 3

Analýzy umele pripravených zmesí A-ketolu, B-ketolu a benzaldehydu v 0,025 M- $\text{CH}_3\text{NH}_2$  a 0,11 M- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  tlmivom roztoku pri pH 10

A-ketol	(teor. konc.) $\cdot 10^4$	2,50	2,50	2,50	5,00	5,00	5,00	7,50	7,50	7,50
	(prakt. konc.) $\cdot 10^4$	2,55	2,46	2,46	4,55	4,55	4,55	6,90	6,85	6,85
	chyba v %	+2,0	-1,6	-1,6	-9,0	-9,0	-9,0	-8,0	-8,7	-8,7
B-ketol	(teor. konc.) $\cdot 10^4$	—	2,50	2,50	2,50	5,00	5,00	5,50	7,50	7,50
	(prakt. konc.) $\cdot 10^4$	—	2,66	2,75	2,75	5,30	5,58	5,58	7,95	7,95
	chyba v %	—	+6,4	+10,0	+10,0	+6,0	+11,3	+11,3	+6,0	+6,0
Benzaldehyd	(teor. konc.) $\cdot 10^4$	—	—	2,50	2,50	2,50	5,00	5,00	5,00	7,50
	(prakt. konc.) $\cdot 10^4$	—	—	2,46	2,46	2,50	4,70	5,00	5,00	7,03
	chyba v %	—	—	-1,6	-1,6	0,0	-6,0	0,0	0,0	-6,3

Z tab. 3 vyplýva, že zistené koncentrácie A-ketolu sú vždy nižšie a B-ketolu nevyhnutne vyššie, než sú ich skutočné koncentrácie. Zistené koncentrácie benzaldehydu v tomto prípade môžu mať kladnú alebo zápornú chybu, ba dokonca v dôsledku kompenzácie uvedených chýb môžu súhlasiť so skutočnými koncentraciami benzaldehydu v roztokoch.

Uvedená presnosť stanovení spravidla postačuje pre zhodnotenie technologického postupu. Tam, kde by sme požadovali väčšiu presnosť, môžeme ju dosiahnuť početnými operáciami. Z výšky vlny Schiffovej bázy benzaldehydu pri danej koncentrácii metylamínu a jeho hydrochloridu môžeme totiž určiť výšku

влы волného бензалдеhyду. Takto určenú výšku potom môžeme odpočítat od výšky влы B-кетолу. Výšku влы волného бензалдеhyду vypočítame pomocou rovnovážnej константы, prípadne si ju ešte overíme pokusne pri влне samého бензалдеhyду за данých podmienok. Pomer výšky влы Schiffovej бáзы а волného бензалдеhyду при надбытку метиламíну практиккы незáвиси od концен-трации приданého бензалдеhyду.

Podobne môžeme výšku прvej а друhej влы кориговаť подла výšky влы прí-томného A-кетолу.

Navrhnutými методámi možно stanovitъ стopy B-кетолу alebo бензалдеhyду vedла надбытку A-кетолу alebo B-кетолу, прíпадне стopy бензалдеhyду в змеси вшeткýх трох лáток. Ale ак надбыток лáтки, которá в змеси преважуе, je прíлиш велký, треба уробитъ корекцию, ако сме прáве увeдлi.

*Za dôkladné prezretie rukopisu а vecné pripomienky ďakujem dr. P. Zumanovi а за technickú pomoc R. Justhovej. Za prípravu skúmaných лáток ďakujem dr. Š. Bauerovi а jeho spolupracovníkom.*

### Сúhrn

Opísало sa analytické stanovenie A-кетолу, B-кетолу а бензалдеhyду vedла себа. V 0,5 м-NH<sub>3</sub> а 0,5 м-NH<sub>4</sub>Cl umožнili рózne полвнóvé потенциáлы карбон-ловých foriem stanovitъ B-кетол alebo бензалдеhyd vedла A-кетолу. V 0,025 м-CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> а 0,11 м-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl о рН 10 je možнé stanovitъ бензалдеhyd, пре-веденý на Schiffovu бáзу, vedла B-кетолу, которý за týchто podmienok с метил-амíном практиккы некондензуе. Tak isto uvedený roztok možно použiť на аналýзу некторých змесí вшeткýх трох лáток.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *l*-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА И МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА (II) ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ *l*-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА, МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА ВОЗЛЕ СЕБЯ

МИХАЛ ФЕДОРОНЬКО

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

### Выводы

Описан метод аналитического определения А-кетола, В-кетола и бензальдегида возле себя. В 0,5 м-NH<sub>3</sub> и 0,5 м-NH<sub>4</sub>Cl разные потенциалы полуволин приведенных карбонильных соединений сделали возможным определение В-кетола или бензальдегида возле А-кетола. В 0,025 м-CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и 0,11 м-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl при рН 10 возможно определить бензальдегид, переведенный на основание Шиффа, возле В-кетола, который при этих условиях с метиламином практически не конденсирует. Приведенный раствор может быть применен тоже для анализа некоторых смесей всех трех анализируемых веществ.

Поступило в редакцию 31. 5. 1958 г.



PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DES *l*-PHENYLACETYL-  
CARBINOLS (II)  
POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG  
VON *l*-PHENYLACETYL-CARBINOL,  
METHYLBENZOYL-CARBINOL UND BENZALDEHYD  
NEBENEINANDER

MICHAL FEDOROŇKO

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

Zusammenfassung

Der Autor beschreibt die analytische Bestimmung von A-Ketol, B-Ketol und Benzaldehyd nebeneinander. In 0,5 M-NH<sub>3</sub> und 0,5 M-NH<sub>4</sub>Cl ermöglichen die verschiedenen Halbstufenpotentiale der Carbonylformen die Bestimmung von B-Ketol oder Benzaldehyd neben A-Ketol. In 0,025 M-CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> und 0,11 M-CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl mit einem pH 10 besteht die Möglichkeit der Bestimmung von Benzaldehyd, welches in eine Schiffsche Base überführt wurde, neben B-Ketol, welches sich unter diesen Bedingungen mit Methylamin praktisch nicht kondensiert. Ebenso kann die angeführte Lösung zur Analyse einiger Mischungen aller dieser drei Stoffe benützt werden.

In die Redaktion eingelangt den 31. 5. 1958

LITERATÚRA

1. Fedoroňko M., Chem. zvesti 12, 17 (1958). — 2. Molnár L., Bauer Š., Chem. zvesti 7, 289 (1953). — 3. Fedoroňko M., Chem. zvesti (v tlači). — 4. Fedoroňko M., Kandidátska dizertačná práca. — 5. Zuman P., Chem. listy 45, 65 (1951). — 6. Zuman P., Chem. listy 46, 516—525, 599—603, 688—708 (1952). — 7. Březina M., Zuman P., Chem. listy 47, 975 (1953).

Došlo do redakcie 31. 5. 1958