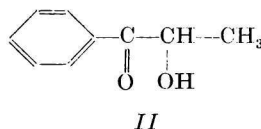
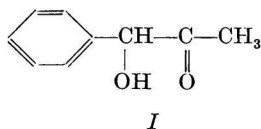


**FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ ŠTÚDIUM *l*-FENYLACETYLKARBINOLU
A METYLBENZOYLKARBINOLU (I)
ŠTÚDIUM POLAROGRAFICKÉHO CHOVANIA
l-FENYLACETYLKARBINOLU A METYLBENZOYLKARBINOLU**

MICHAL FEDOROŇKO

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

Analytická metóda stanovenia *l*-fenylacetylkarbinolu (*I*) v zmesi látok pri výrobe *l*-efedrínu [1] poskytuje vždy oniečo vyššie výsledky. Za účelom nájdenia špecifickejšej metódy študoval sa *l*-fenylacetylkarbinol polarograficky. Súčasne sa preštudovalo aj polarografické chovanie jeho polohového izoméru metylbenzoylkarbinolu (*II*):



Experimentálna časť

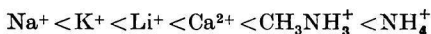
Pracovalo sa na Heyrovského polarografe typu V 301 v obvyklom zapojení s Kalouskovou nádobkou a oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. pH hodnoty použitých roztokov sa premerali na pH-metri firmy *Metrohm*. Použitá kapilára mala pri výške rezervoára $h = 50$ cm dobu kvapky $t = 2,64$ sek. a prietokovú rýchlosť $m = 3,31$ mg/s.

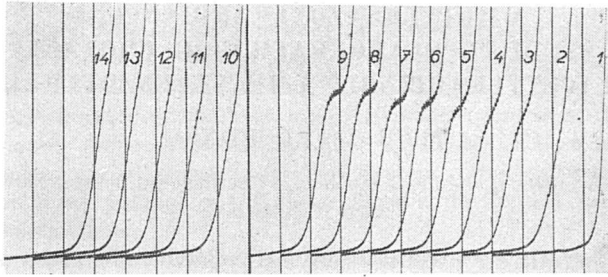
l-Fenylacetylkarbinol o bode varu $118\text{--}119$ °C/8 mm Hg a optickej otáčavosti $[\alpha]_D^{20} = -182^\circ$ a metylbenzoylkarbinol o bode varu $115\text{--}117$ °C/8 mm Hg vyrobil na našom ústave Š. Bauer a spolupracovníci. Použili sa $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ tlmivé roztoky, veronálové, fosfátové, borátové, uhličitanové, ako aj tlmivé roztoky podľa Britton—Robinsona. Chemikálie na prípravu uvedených tlmivých roztokov boli čistoty p. a. Tak isto použité soli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, CaCl_2 , LiCl , KCl a NaCl boli analytickej čistoty. Zásobné roztoky oboidvoch skúmaných látok v koncentráciách 10^{-2} až $5 \cdot 10^{-2}$ M, pripravené rozpustením potrebného množstva látky v čistom etanole, pridávali sa do tlmivých roztokov, pričom výsledná koncentrácia etanolu v polarografovanom roztoku neprekročila 10 %.

Výsledky

l-Fenylacetylkarbinol (*I*)

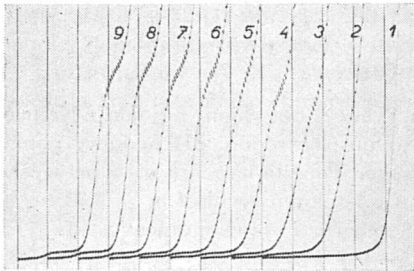
Na ortuťovej kvapkovvej elektróde redukcia *l*-fenylacetylkarbinolu (*I*) sa prejavuje len v tlmivých roztokoch o $\text{pH} > 7$. V obvyklých tlmivých roztokoch obsahujúcich ióny sodné alebo draselné je vlna zle vyvinutá. Polvlnový potenciál sa však s rastúcou koncentráciou niektorých kationov (obr. 1—3) posunuje k pozitívnejším hodnotám [2]. Vplyv katiónu na posun k pozitívnejším hodnotám rastie v poradí





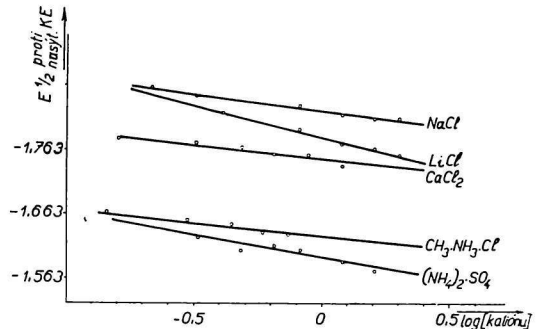
Obr. 1. Vplyv iónov Ca^{2+} a K^{+} na polvlnový potenciál vln *l*-fenylacetylkarbinolu vo veronálovom tlmivom roztoku o pH 8.

$1 \cdot 10^{-3}$ M *l*-fenylacetylkarbinol. (1) veronálový tlmivý roztok o pH 8. Koncentrácia chloridu vápenatého: (2) 0,0; (3) 0,08; (4) 0,16; (5) 0,32; (6) 0,48; (7) 0,64; (8) 0,80; (9) 1,20 M; koncentrácia chloridu draselného: (10) 0,2; (11) 0,4; (12) 0,6; (13) 0,8; (14) 1,0 M. Krivky od 6. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, citl. 1 : 20.



Obr. 2. Vplyv iónov NH_4^+ na polvlnový potenciál vln *l*-fenylacetylkarbinolu v borátovom tlmivom roztoku o pH 9,3.

$2,5 \cdot 10^{-3}$ M *l*-fenylacetylkarbinol. (1) borátový tlmivý roztok o pH 9,3. Koncentrácia chloridu amónneho v zmesi chloridu amónneho a amónniaku o konštantnom pH 9,3; (2) 0,0; (3) 0,005; (4) 0,01; (5) 0,02; (6) 0,05; (7) 0,01; (8) 0,15; (9) 0,22 M. Krivky od 6. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, citl. 1 : 70.



Obr. 3. Vplyv rozličných katiónov na polvlnový potenciál *l*-fenylacetylkarbinolu vo veronálovom tlmivom roztoku o pH 8.

$1 \cdot 10^{-3}$ M *l*-fenylacetylkarbinol. Pridávaná soľ je vyznačená na obrázku.

V Britton—Robinsonových tlmivých roztokoch za prítomnosti lítnych alebo amónnych iónov polvlnový potenciál prakticky nezávisí od pH, ak je, pravda, koncentrácia katiónov konštantná. Porovnanie s polvlnovými potenciálmi podobných látok sa vykonalo v 0,5 M- NH_3 , 0,5 M- NH_4Cl (tab. 1), kde je tak isto vlna *l*-fenylacetylkarbinolu dobre vyvinutá (obr. 4).

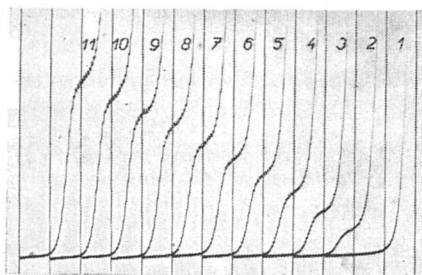
Tabuľka 1

Polvlnové potenciály niektorých ketolátok v 0,5 M-NH₃, 0,5 M-NH₄Cl tlmivom roztoku o pH 9,4

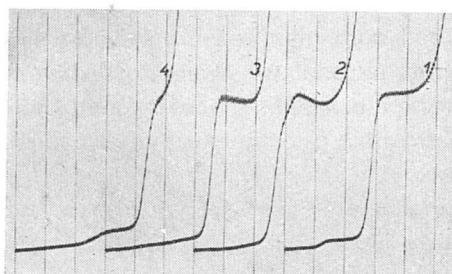
Látka	$E_{1/2}^*$
benzoín	-1,35 V**
benzaldehyd	-1,38 V
metylbenzoylkarbinol	-1,40 V
propiofenón	-1,53 V
<i>l</i> -fenylacetylkarbinol	-1,70 V

* $E_{1/2}$ merané proti nasýtenej kalomelovej elektróde.

** Vlna karbonylovej skupiny. Pri pozitívnejších potenciáloch je viditeľná malá vlna Schiffovej bázy.



Obr. 4. Závislosť výšok vln od koncentrácie *l*-fenylacetylkarbinolu v 0,5 M-NH₃, 0,5 M-NH₄Cl tlmivom roztoku o pH 9,4. (1) 0,5 M-NH₃, 0,5 M-NH₄Cl tlmivý roztok. Koncentrácia *l*-fenylacetylkarbinolu: (2) 1; (3) 2; (4) 3; (5) 4; (6) 5; (7) 6; (8) 7; (9) 8; (10) 9; (11) 10 · 10⁻⁴ M. Krivky od 6. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, citl. 1 : 20.



Obr. 5. Porovnanie výšky vlny *l*-fenylacetylkarbinolu s výškami vln propiofenónu, benzoínu a benzaldehydu v 0,5 M-NH₃, 0,5 M-NH₄Cl tlmivom roztoku o pH 9,3. Koncentrácie všetkých látok boli 5 · 10⁻⁴ M. (1) benzaldehyd; (2) benzoín; (3) propiofenón; (4) *l*-fenylacetylkarbinol. Krivky od 4. závitú, nasýtená kalomelová elektróda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, citl. 1 : 10.

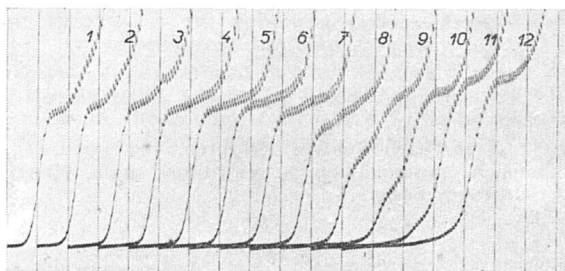
V roztokoch alkalických hydroxydov vzniká po pridaní *l*-fenylacetylkarbinolu redukčná vlna metylbenzoylkarbinolu (II). V roztokoch obsahujúcich amoniak (obr. 2 a 5) a metylamín znikajú pri potenciáloch, pozitívnejších, než je potenciál redukcie, predvlny prislúchajúce roztoku vzniknutej Schiffovej bázy [3]. Obidvom týmto reakciám fenylacetylkarbinolu sa podrobnejšie budeme venovať v ďalších prácach.

Porovnaním s vlnami propiofenónu, benzoínu a benzaldehydu (obr. 5) sa zistilo, že vlna *l*-fenylacetylkarbinolu prislúcha dvojelektrónovej redukcii. Lineárna závislosť výšky vlny od koncentrácie (obr. 4) a odmocniny z výšky rezervoára svedčí o tom, že ide o di-

fúzny dej. Aj teplotný koeficient je taký, aký býva pri difúzych prúdoch ($1,86\%$ stupeň $^{-1}$). Závislosť $\log i/(i_d - i)$ od potenciálu E je lineárna. Spotreba elektrónov (n) na redukciiu jednej molekuly vypočítaná zo smernice tejto priamky by bola pre l -fenylacetylkarbinol 1,1 a pre benzoin 1,0.

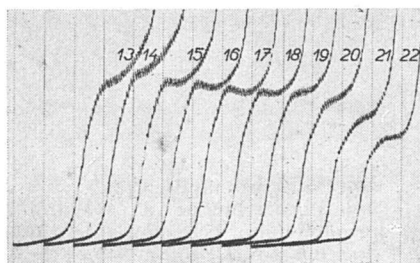
Metylbenzoylkarbinol (II)

Metylbenzoylkarbinol na rozdiel od l -fenylacetylkarbinolu poskytuje v celom rozsahu pH v Britton—Robinsonových tlmivých roztokoch katodické polarografické vlny. V kyslom prostredí do pH < 4,5 je viditeľná len jedna vlna (i_1), výška ktorej pri pH > 4,5 začína klesať a na jej úkor sa pri negatívnejších potenciáloch (obr. 6) začína objavovať



Obr. 6 a.

Obr. 6a, b. Závislosť polvlnových potenciálov vln metylbenzoylkarbinolu od pH.

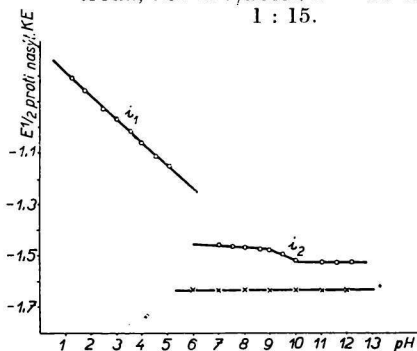


Obr. 6 b.

(1) roztok kyseliny sírovej; (2) až (22) Britton—Robinsonov tlmivý roztok. $1 \cdot 10^{-3}$ M-metylbenzoylkarbinol. pH (1) 1,24; (2) 1,81; (3) 2,44; (4) 3,03; (5) 3,54; (6) 3,99; (7) 4,56; (8) 5,05; (9) 5,56; (10) 6,03; (11) 6,57; (12) 7,00; (13) 7,55; (14) 8,00; (15) 8,57; (16) 9,00; (17) 9,48; (18) 9,98; (19) 10,44; (20) 10,97; (21) 11,65; (22) 12,15. Krivky (1) až (12) od 3. závitú, krivky (13) až (22) od 5. závitú, nasýtená kalomelová elektroda, 200 mV/absc., $h = 50$ cm, citl. 1 : 15.

Obr. 7. Závislosť polvlnových potenciálov vln metylbenzoylkarbinolu a l -fenylacetylkarbinolu od pH pri koncentrácii $1 \cdot 10^{-3}$ M.

- i_1 — metylbenzoylkarbinol v Britton—Robinsonovom tlmivom roztoku
- i_2 — metylbenzoylkarbinol v Britton—Robinsonovom tlmivom roztoku
- x—x— l -fenylacetylkarbinol v Britton—Robinsonovom tlmivom roztoku za prítomnosti $0,8$ M- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



Obr. 7.

druhá vlna (i_2). Pri $\text{pH} > 7$ je viditeľná už len druhá vlna, ktorá pri $\text{pH} > 10$ začína s pH klesať. V alkalickej prostredí dochádza tak isto k poklesu vlny s časom. Zistilo sa, že polvlnový potenciál sa s rastúcou koncentráciou katiónov posúva k pozitívnejším hodnotám a že veľkosť posunu, podobne ako pri *l*-fenylacetylkarbinole, závisí od koncentrácie a najmä od kvality katiónu. Zatiaľ čo polvlnový potenciál vlny i_2 v alkalickej prostredí posúva sa k negatívnejším hodnotám len nepatrne, pri vlně i_1 v kyslom prostredí posúva sa o 90 mV na jednotku pH k negatívnejším hodnotám (obr. 7). Celkový limitný prúd je riadený difúziou a odpovedá dvojelektrónovej redukcii.

Diskusia

Polarografické chovanie metylbenzoylkarbinolu (II) podobá sa chovaniu ketónov (napr. benzoínu alebo acetofenónu), ktoré majú v α -polohe ku ketoskupine fenylové jadro. Tieto látky sú si blízke nielen tým, že ich polvlnové potenciály sa príliš od seba nelíšia (tab. 1), ale aj poklesom limitného prúdu vlny i_1 v tvare disociačnej krivky (obr. 6). Tento pokles prislúcha pravdepodobne protonizácii predradenej elektródovému deju [4, 5].

Naproti tomu je redukovateľnosť *l*-fenylacetylkarbinolu (I) zásadne novým prínosom organickej polarografie. Jeho redukcia prebieha pri podstatne pozitívnejších potenciáloch než redukcia iných ketónov s nekonjugovanou ketoskupinou [6, 7]. Uľahčenie redukcie fenylovou skupinou v β -polohe ku ketoskupine dosiaľ nebolo opísané, podobne ako nebol uvedený dôkaz o vplyve hydroxylovej skupiny. Pri opisovaných redukciiach hydroxyacetónu a dihydroxyacetónu [8, 9, 10] je možnosť tautomérnych premien, takže ich nie je možné s *l*-fenylacetylkarbinolom porovnávať. Pretože deriváty acetónu boli polarografované v netlmiacich roztokoch, nemožno rozhodnúť, či tu nejde o vlnu vodíka. *l*-Fenylacetylkarbinol sa od všetkých dosiaľ podrobnejšie študovaných ketónov líši najmä v tom, že polvlnový potenciál jeho redukcie nezávisí od pH . To svedčí o tom, že v obore pH , kde je vlna *l*-fenylacetylkarbinolu viditeľná, neuplatní sa protonizácia predradená elektródovému deju. *Ide teda o celkom nový typ polarografickej redukcie ketónu*. O tom, že redukcii podlieha ketoskupina, svedčí aj kondenzácia s amínmi [3].

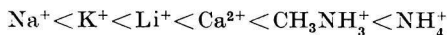
Vplyv katiónov pozorovaný pri obidvoch zlúčeninách, podobne ako pri iných aldehydoch a ketónoch [11, 12], avšak aj pri iných zlúčeninách [2], je najpravdepodobnejšie spôsobený zmenami v elektrickej dvojvrstve.

Za dôkladné prezretie rukopisu a vecné pripomienky ďakujem dr. P. Zumanovi a za technickú pomoc R. Justhovej. Za prípravu obidvoch skúmaných látok ďakujem dr. Š. Bauerovi a jeho spolupracovníkom.

Súhrn

Opísali sme polarografické chovanie *l*-fenylacetylkarbinolu a metylbenzoylkarbinolu. Sledovali sme vplyv rozličných katiónov na polvlnové potenciály obidvoch skúmaných látok.

Zistilo sa, že posun $E_{1/2}$ obidvoch látok k pozitívnejším hodnotám závisí od druhu katiónu a od jeho koncentrácie. Veľkosť posunu $E_{1/2}$ k pozitívnejším hodnotám v závislosti od druhu katiónu stúpa v poradí



Obidve skúmané látky na kvapkovej elektróde podliehajú dvojelektrónovej ireverzibilnej redukcii.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *l*-ФЕНИЛАЦЕТИЛ-
КАРБИНОЛА И МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА (I)
ИЗУЧЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
l-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА И МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА

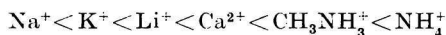
МИХАЛ ФЕДОРОНЬКО

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

Выводы

Описано полярографическое поведение *l*-фенилацетилкарбинола и метилбензоилкарбинола. Также изучено влияние различных катионов на $E_{1/2}$ обоих исследованных веществ.

Смещение $E_{1/2}$ в положительную сторону зависит от природы катиона и его концентрации. Смещение $E_{1/2}$ в положительную сторону в зависимости от природы катиона возрастает в ряде:



Изученные вещества на ртутном капельном электроде поддаются двухэлектронному необратимому восстановлению.

Поступило в редакцию 3. 6. 1957 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM DES *l*-PHENYLACETYL-
CARBINOLS UND METHYLBENZOYL CARBINOLS (I)
STUDIUM DES POLAROGRAPHISCHEN VERHALTENS VON
l-PHENYLACETYL CARBINOL UND METHYLBENZOYL CARBINOL

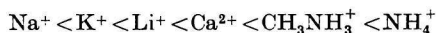
MICHAL FEDOROŇKO

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

Zusammenfassung

Es wurde das polarographische Verhalten von *l*-Phenylacetylcarbinol und Methylbenzoylcarbinol beschrieben. Desgleichen wurde der Einfluss verschiedener Kationen auf die Halbstufenpotentiale beider untersuchter Stoffe verfolgt.

Die Verschiebung $E_{1/2}$ beider Stoffe zu den positiven Werten hängt von der Art des Kations und seiner Konzentration ab. Die Grösse der Verschiebung $E_{1/2}$ zu positiveren Werten in Abhängigkeit von der Art des Kations steigt in folgender Reihe an:



Beide untersuchten Stoffe unterliegen an der Tropfelektrode einer irreversiblen Zweielektronen-Reduktion.

In die Redaktion eingelangt den 3. 6. 1957

LITERATÚRA

1. Molnár L., Bauer Š., Chem. zvesti 7, 289 (1953). — 2. Kùta J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 119 (1956). — 3. Březina M., Zuman P., Chem. listy 47, 975 (1953). — 4. Brdička R., Chem. listy 40, 232 (1946). — 5. Brdička R., Chem. zvesti 8, 670 (1954). — 6. Zuman P., Collection 15, 1107 (1950). — 7. Zuman P., Chem. listy 48, 94 (1954). — 8. Winkel A., Proske G., Ber. 69, 1917 (1936). — 9. Winkel A., Proske G., Ber. 69, 693 (1936). — 10. Bobrova M. L., Tichomirova N. S., Ž. obšč. chim. 22, 2098 (1952). — 11. Aschworth M., Collection 13, 229 (1948). — 12. Bieber R., Trümpler G., Helv. Chim. Acta 30, 2000 (1947).

Došlo do redakcie 3. 6. 1957