

# Vplyv solí organických zásad na rozpustnosť kofeínu.

EUDOVÍT KRASNEC.

Už vo svojej predchádzajúcej práci<sup>1</sup> nadhodil autor otázku, či schopnosť vodných roztokov solí rozpúšťať kofeín je viazaná na ich kationóvú alebo na ich aniónóvú formu. Ukázal, že vplyv anorganických kationov súvisí s mierou ich hydratačnej schopnosti. No nerozriešená zostala otázka, ako súvisí rozpúšťacia schopnosť organických kationov s ich konštitúciou. Zistil, že ich účinok bude tým väčší, čím väčšia bude schopnosť vytvárať vo vodnom roztoku agregáty medzi kationom a kofeínom, zapríčinené tvorbou vodíkových mostíkov. Priaznivý vplyv bude mať aj hydratačná schopnosť kationu.

Správnosť tohto všeobecného pravidla si autor experimentálne overil na chlórhydrátoch anilínu, orto- a p-toluidínu, p-aminoacetofenonu a esterov kyseliny p-aminobenzoovej. Použití rozsiahlejší experimentálny materiál znemožnila veľmi malá rozpustnosť ostatných prístupných chlórhydrátov. Vplyv kyseliny soľnej o koncentrácii 0,05 až 0,5 mol. na rozpustnosť kofeínu je pomerne malý čím sa experimentálne dokázalo, že ani kyselina soľná vznikajúca hydrolyzou, nemôže byť príčinou rozpúšťacej schopnosti.

## Experimentálna časť:

Metódu na stanovenie rozpustnosti kofeínu vo vodných roztokoch orto- a p-toluidínu a p-aminoacetofenonu už bol autor podrobne opísal<sup>2</sup>. V roztokoch chlórhydrátov anezizínu a novokainu sa kofeín stanovil vytrepávaním chloroformom z 50% kyseliny sívej. Odlišný spôsob sa zvolil preto, lebo tieto slúčeniny reagujú s jódom. Rozpustnosť sa potom prepočítala na 100 cm<sup>3</sup> pôvodného roztoku.

Používané roztoky boli 0,5 molárne, rozpustnosť kofeínu sa stanovila pri 20°C. Len pri chlórhydráte anezizínu sa pri 20°C použil nasýtený roztok.

Číselné údaje sú shrnuté v tabuľkách č. 1. a č. 2., pričom R = rozpustnosť kofeínu v 100 cm<sup>3</sup>,  $c_1$  = pomer váhových koncentrácií, t. j. množstvo  $c_1$  g kofeínu na 1 g solí,  $c_2$  = pomer molárnych koncentrácií, t. j. počet  $c_2$  g mol. kofeínu na 1 g mol. solí.

Tabuľka čí 1.

### Rozpustnosť kofeínu vo vodných roztokoch chlórhydrátov.

chlórhydrát	R	$c_1$	$c_2$
anilínu	3,608	0,554	0,372
o-toluidínu	4,683	0,6415	0,4823
p-toluidínu	4,803	0,6679	0,4953
p-aminoacetofenonu	8,049	0,9044	0,829
anezizínu (0,4351 mol.)	8,115	0,9251	0,9300
novokainu	12,27	0,8889	1,233

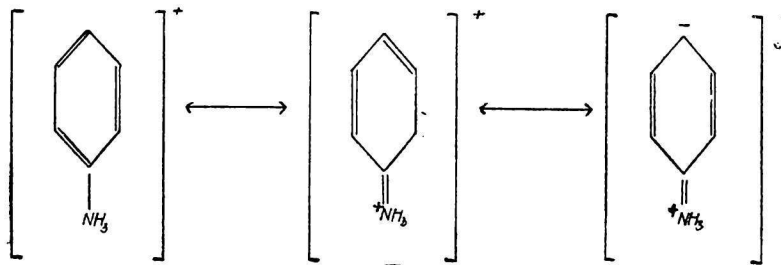
Rozpustnosť kofeínu v kyseline soľnej.

Koncentrácia HCl v mol.	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Rozpustnosť kofeínu	1,99	2,066	2,246	2,394	2,549	2,695

Je pravdepodobné, že kyselina soľná vzniklá hydrolyzou chlórhydrátov nebude mať na rozpustnosť kofeínu väčší vplyv, ako to zodpovedá údajom v tabuľke č. 2. Preto treba zvýšenú rozpúšťaciu schopnosť pripísať príslušnému katiónu.

Vodné roztoky chlórhydrátov anilínu, orto- a p-toluidínu majú iba pomerne malú schopnosť rozpúšťať kofeín. Táto schopnosť sa však pozorovateľne zväčší, ak katión obsahuje polárnu skupinu, schopnú tvoriť stabilné vodíkové mostíky. Zreteľne to vynikne pri porovnávaní rozpúšťacej schopnosti chlórhydrátov p-toluidínu a p-acetofenonu. Hoci sa tieto dve slúčeniny líšia iba karbonylovou skupinou, rozpustnosť kofeínu stúpne na hodnotu takmer dvojnásobnú. Pri novokaine a anestezíne: podobne ako je tomu pri soľach karbonových kyselín, je rozpúšťacia schopnosť ovplyvnená predovšetkým prítomnosťou skupiny —COOR v molekule.

Mechanizmus rozpúšťania kofeínu najlepšie vysvetľuje štúdium mezomérmeho stavu. V chlórhydráte anilínu treba totiž v mezomérmom stave predpokladať tieto elektromérne katióny:



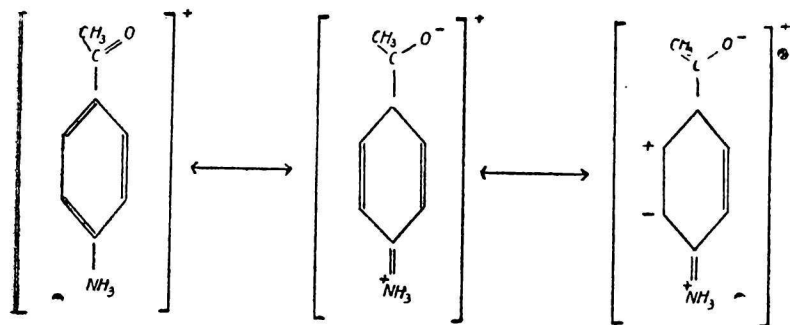
Pri orto- a p-toluidíne má rozhodujúci vplyv skupina —NH<sub>2</sub>, ktorá má väčšiu elektronegativitu ako —CH<sub>3</sub>, takže mezomérmny stav môžeme formulovať podobne ako pri chlórhydráte anilínu. Z konštitučných vzorcov však vidieť, že tu môžu vzniknúť iba vodíkové mostíky, a aj to iba v malej miere. Malý vplyv tu má azda skupina NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, ktorá sa podľa M. E. Djatkiny taktiež nachádza v mezomérmom stave.

Malý rozdiel v rozpúšťacej schopnosti orto- a p-toluidínu v porovnaní s chlórhydrátom anilínu sa dá iba pomerne ťažko vysvetliť. Zdá sa však, že tieto rozdielne vlastnosti zapríčiňuje skupina —CH<sub>3</sub>, ktorá má dvojaký vplyv:

1. Substitúciou vodíka na benzénovom jadre znemožní sa vytvorenie niektorých elektromérov.

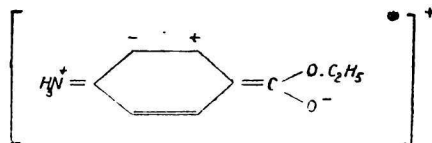
2. Vplyvom svojej elektronegativity indikuje v molekule náboj s opačným znamienkom. S tým však prirodzene súvisí aj rozdielna hydrácia.

Pri chlórhydráte p-aminoacetofenonu je mezoméria ovplyvnená súčinnosťou dvoch skupín s rozdielnou elektronegativitou, z čoho vyplývajú tieto elektromérne formy:

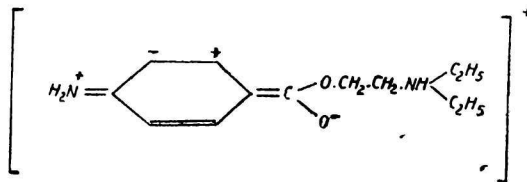


Stabilný vodíkový mostík môže vzniknúť na skupine  $\text{CH}_3\text{—C—O}^-$ . Treba však brať do úvahy aj malú schopnosť benzénového jadra tvoriť vodíkové mostíky s vodou, príp. s kofeinom, čo má na rozpúšťaciu schopnosť ďalší priaznivý vplyv.

Zvýšenú rozpúšťaciu schopnosť vodných roztokov chlórhydrátov esterov kyseliny p-aminobenzoovej môžeme odôvodniť analogicky ako pri chlórhydráte p-aminoacetofenonu. Príslušné medzné elektromérne kationy majú takúto štruktúru: pre chlórhydrát anestezinu:



pre chlórhydrát novokainu:



Zreteľne vyššiu rozpúšťaciu schopnosť novokainu môžeme pripísať zvýšenej hydratácii na dusíku diethylaminoetanolovej složky. Na rozpúšťaciu schopnosť novokainu poukázal už Zipf<sup>3</sup>. Dá sa očakávať, že organické kationy s polárnymi skupinami, schopnými tvoriť stabilné vodíkové mostíky, budú sa chovať obdobne.

Práve tak môžeme predpokladať, že i poloha substituentov bude mať podobný vplyv ako u aniónov.

Podrobné štúdium s rozsiahlym experimentálnym materiálom sa však nedá vykonať z viacerých príčin. Predovšetkým je to oveľa menšia rozpustnosť solí organických zásad, na rozdiel od sodných solí organických kyselín. Ako príklad môžeme uviesť chlórhydráty  $\alpha$  a  $\beta$ -naftylamínu. Ďalej je to ľahká hydrolyzovateľnosť chlórhydrátov, príp. iných solí s vysoko elektronegatívnymi aniónovými skupinami (nitranilíny), vplyvom ktorej by nevznikol správny obraz o rozpúšťacej schopnosti. Napokon treba uviesť nestálosť mnohých solí organických báz.

Úkolom tejto práce je najmä ukázať, že kofeín, príp. aj iné slúčeniny, sú schopné rozpúšťať sa vo vodných roztokoch takých solí organických kyselín i zásad, ktoré majú polárne skupiny schopné vytvárať vodíkové mostíky. Táto rozpúšťacia schopnosť bude tým väčšia, čím viac bude týchto skupín a čím stálejšie vodíkové mostíky vzniknú. Uplatňuje sa tu predovšetkým skupina karboxylová, karboxylová, nitroskupina a menej často aj skupina aldehydická a hydroxylová. Priaznivý vplyv má aj hydratácia príslušného katiónu a aniónu, ktorá je opäť závislá na schopnosti tvoriť vodíkové mostíky s molekulami vody.

Aby sme si o probléme mohli utvoriť ucelený obraz, treba ešte zistiť, či sa rozpúšťacia schopnosť pre kofeín vzťahuje aj na vodné roztoky voľných organických kyselín a zásad, ako aj neutrálnych látok. O výsledku týchto experimentálnych prác, ktoré sú už v konečnom štádiu, podáme zpravu.

### S ú h r n .

Experimentálne sa dokázalo, že schopnosť vodných roztokov solí organických zásad rozpúšťať kofeín je viazaná prevážne na príslušný katión.

*Ústav organickej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.*

### S u m a r y .

*E. Krasnec: The influence of organic bases upon the solubility of caffeine. It was experimentally proved that the ability of aqueous solutions of salts of organic bases to dissolve caffeine is bound mostly to the belonging kation.*

*Institut of Organic Chemistry  
Technical University, Bratislava.*

### L i t e r a t ú r a :

1. **Krasnec:** Chemické zvesti, **2**, 142—173 (1948).
2. **Krasnec:** Chemické zvesti, **2**, 105—113 (1948).
3. **Zipf:** Z. Physiol. Chem., **187**, 214 (1936).