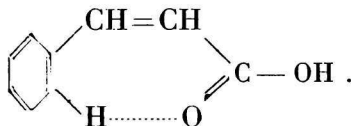


# Chelácia kyseliny aloškoricevej.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Pri osmometrických pokusoch s kyselinou benzoovou a jej hydroxyderivátmi zistil V. Kellö<sup>1)</sup>, že vplyvom karboxylu nadobúdajú vodíky na benzenovom jadre kladnú polaritu, ktorá sa prejavuje adíciou alkoholov pri vzniku molekulových slúčenín indikovaných trstinovou blanou. Keď vodíky na benzenovom jadre tvoria intermolekulové mostíky ku kyslíkom alkoholov, dá sa očakávať, že môžu vytvoriť aj mostíky intramolekulové, a to v takých slúčeninách, v ktorých vzdialenosti atomov a ich valenčné uhly dovoľia, aby sa vytvoril chelátový kruh. U kyseliny benzoovej niet takých podmienok. Kruh musí teda obsahovať viacej atomov ako 5. Pretože k priaznivým podmienkam chelátového kruhu patria i konjugované väzby, možno očakávať sedemčlenný kruh u kyseliny aloškoricevej:



Kyselina škoricová (forma *trans*) má pre butanol to isté trstinové číslo ako kyselina benzoová, totiž  $x = 8$ . Ku karboxylovému vodíku sa koordinujú 3 butanoly a k 5 vodíkom na benzenovom jadre po 1:

$$8 = 1 \cdot 3 + 5 \cdot 1 .$$

Vodíky na benzenovom jadre sú kladne polárne. Tým sa potvrdzuje splnenie prvej podmienky, ktorá bola pôvodne predpokladaná z vlastností kyseliny benzoovej, pre vznik chelátového kruhu u kyseliny aloškoricevej.

Kyselina aloškoricevá má pre butanol to isté číslo ako kyselina salicylová, totiž  $x = 15$ . Ku karboxylovému vodíku sa adujú 3 butanoly a ku 4 vodíkom na benzenovom jadre po 1, zatiaľ čo k piatemu nič, nakoľko je zatvorený do chelátového kruhu:

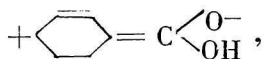
$$15 = 1 \cdot 3 + 4 \cdot 3 + 1 \cdot 0 .$$

Chelátový kruh v kyseline aloškoricevej je tým dokázaný.

## Diskusia.

Anomálne veľká kyslosť kyseliny salicylovej pri porovnaní s jej izomermi a s kyselinou benzoovou vykladala sa dvojakým spôsobom: E. G. K. Branch a D. L. Yabroff<sup>2)</sup> usudzovali na chelátový kruh, ktorý zvyšuje stabilitu aniónu a podporuje tak

disociáciu kyseliny. Naproti tomu G. B a d d e l e y<sup>3)</sup> vyslovil názor, že rezonancia kyseliny benzoovej s jej chinoidnou štruktúrou



ktorá zvyšuje stabilitu medisociovaných molekúl, je brzdená substituentom v polohe orto. Osmometrické meranie V. K e l l ö h o<sup>1)</sup> rozhodlo v prospech výkladu prvého.

Podobne bola teraz rozhodnutá štruktúra kyseliny aloškoricovej. R. D. K l e e n e, F. H. W e s t h e i m e r a G. W. W h e l l a n d<sup>4)</sup> konduktometrickým meraním disociačných konštant v 40% acetóne zistili, že u kyselín škoricových a ešte nápadnejšie u kyselín  $\alpha$ -metylškoricových je forma cis podstatne kyslejšia ako forma trans, avšak u kyselín 2, 4, 6-trimetylškoricových tomu tak nie je. Tu je forma cis menej kyslá ako forma trans. Autori síce ukazujú, že teória o brzdení rezonancie sa tu neosvedčuje, avšak o chelačnej teórii neuvažujú, hoci je tu zrejme, že chelátový kruh, ktorý sa osmometricky dokázal u kyseliny aloškoricovej, spôsobuje i u kyseliny cis- $\alpha$ -metylškoricovej vyššiu kyslosť, zatiaľ čo kyselina cis-2, 4, 6-trimetylškoricová nie je silnejšia ako jej forma trans, pretože obidva vodíky v polohe orto sú substituované metylom a chelátový kruh sa tu nemôže teda vytvoriť.

Karbonylový kyslík kyseliny aloškoricovej je zatvorený do chelátového kruhu intramolekulovým mostíkom, zatiaľ čo v kryštáloch kyseliny škoricovej sa zúčastňuje na tvorbe vodíkových mostíkov intermolekulových, ktoré sa pri topení alebo rozpúšťaní roztrhávajú za spotreby energie. Touto predstavou sa dá vyložiť veľký rozdiel bodov topenia<sup>5)</sup> obidvoch kyselín (cis 68°C a trans 135°C) a ich rozpustností<sup>6)</sup> (pri 18°C cis 0,69 g a trans 0,04 g vo 100 g vody).

### P o k u s n á č a s ť.

Kyselina škoricová bola vyrobená v laboratóriu G. Grüblera v Lipsku. Pretože jej malá rozpustnosť dovolila pripraviť roztok v koncentrácii iba  $m/400$ , pri ktorej rýchlosť osmózy je veľmi malá, pozmenil sa spôsob merania takto: Výška menisku v kapiláre  $h_1$  mm sa nepozorovala ako zvyčajne v polminútových intervaloch, ale iba v čase  $t = 3\frac{1}{2}, 4, 8\frac{1}{2}$  a 9 minút po ponorení blany do vody. Rýchlosť menisku v priemernej dobe  $t = 6\frac{1}{4}$  min. je potom

$$v_{6,25} = \frac{(h_{8,5} - h_{3,5}) + (h_9 - h_4)}{10}.$$

Pretože pri naplnení blany vodou klesal meniskus vo výške  $h = 100$  mm (je to výška menisku nad hladinou vody vo valci zväčšená o kapilárnu eleváciu) rýchlosťou 1,25 mm/min., je rýchlosť

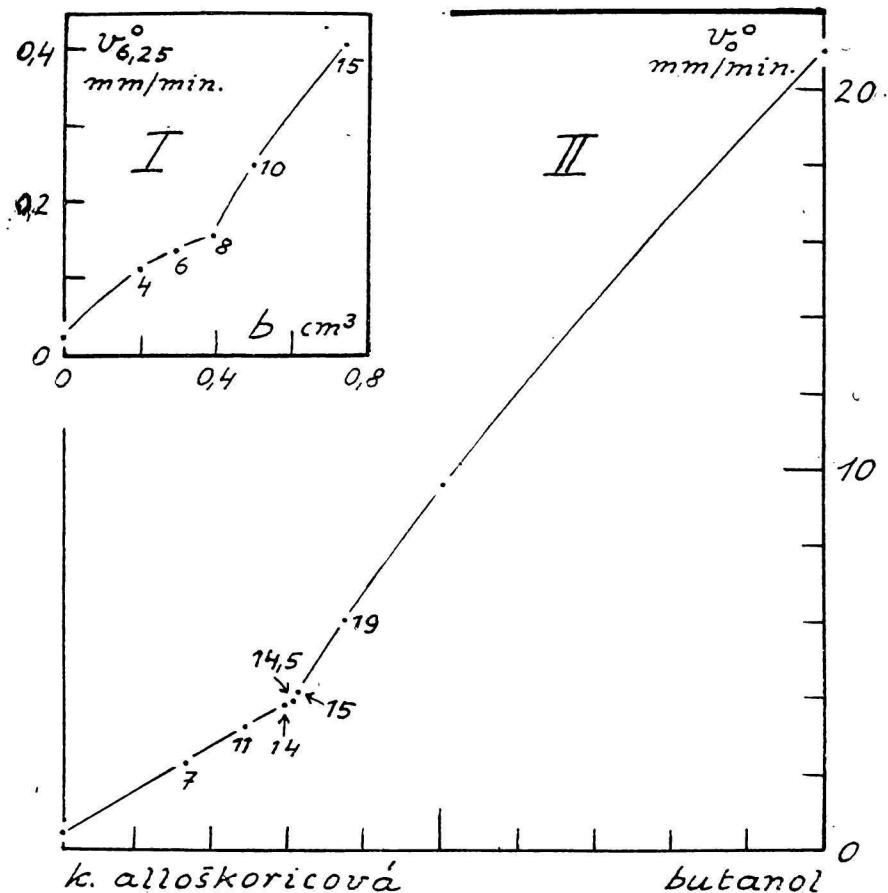
menisku spôsobená hydrostatickým tlakom stĺpca kvapaliny v kapiláre daná vzťahom

$$v_h^* = -0,0125 h.$$

Rýchlosť menisku spôsobená osmózou je potom<sup>7)</sup>

$$v_{6,25}^0 = v_{6,25} - v_h^*.$$

Smesi butanolu s kyselinou škoricovou v molekulárnych pomeroch 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 a 15:1 sa pripravily tak, že k  $13\frac{1}{3} \text{ cm}^3$  /400 kyseliny škoricovej sa z mikrobyrety pridaly objemy  $b = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5$  a  $0,75 \text{ cm}^3$  2m/3 butanolu. Meranie je zaznamenané v tabuľke. Z grafického znázornenia závislosti  $v_{6,25}^0$  na  $b$  (diagram I) je zrejмый zlom krivky pri  $b = 0,4 \text{ cm}^3$ , z čoho trstinové číslo kyseliny škoricovej pre butanol je  $x = 8$ .



x	10×					100×		
	b	h <sub>3,5</sub>	h <sub>4</sub>	h <sub>8,5</sub>	h <sub>9</sub>	v <sub>6,25</sub>	-v <sub>h</sub> <sup>*</sup>	v <sub>6,25</sub> <sup>o</sup>
	cm <sup>3</sup>	mm				mm/min.		
0	0	250	249	236	235	-28	30	2
4	2	282	281	270	270	-23	34	11
6	3	109	109	109	109	0	14	14
8	4	259	258	251	250	-16	32	16
10	5	235	235	233	233	-4	29	25
15	7,5	188	190	197	198	17	24	41

Kyselina aloškorícová sa pripravila ožiarovaním koncentrovaného roztoku kyseliny škoricovej v benzéne ortuťovou lampou po dobu 25 hodín. Roztok bol pri ožiarovaní umiestnený v kremennom kelímku. Potom sa odparil.

Složenie odparku môžeme aspoň približne posúdiť podľa jeho bodu topenia, ktorý bol 37°C. Dá sa predpokladať, že kyselina aloškorícová netvorí so škoricovou ani slúčeninu ani smesné kryštaly a že sa teda bod topenia každej z nich primiešavaním druhej snižuje k eutektickému bodu. Z Raoultovho zákona a rovnice Clausius-Clapeyronovej sa odvodzuje vzťah pre kryoskopickú konštantu látky

$$K = \frac{RT^2}{1000 I}$$

kde  $R$  je plynová konštantá,  $T$  absolútna teplota bodu topenia a  $I$  špecifické teplo topenia. Sníženie bodu topenia látky sa riadi vzťahom

$$I = K \frac{1000 m}{m_0 M},$$

kde  $m$  je hmotnosť rozpustnej látky,  $M$  jej molekulová hmotnosť a  $m_0$  hmotnosť rozpúšťadla. Hmotnosť látky  $m$  rozpustnej v  $m_0 = 100$  g rozpúšťadla vypočítame teda podľa vzťahu

$$m = \frac{100 M I}{RT^2}$$

Keď pripravený odparok pokladáme za roztok kyseliny škoricovej v aloškorícovej, potom po dosadení  $M = 148$ ,

$\Delta = 68^{\circ} - 37^{\circ} = 31^{\circ}$ ,  $I = 114,5$  joule,<sup>8)</sup>  $R = 8,313$  joule/stupeň  
 a  $T = 68^{\circ} + 273^{\circ} = 341^{\circ}$  nájdeme hodnotu  $m = 53$  g. Z úmery

$$100 : (100 + 53) = x : 100$$

vychádza, že vo smesi je 65% kyseliny aloškoricovej.

Keď pripravený odparok pokladáme za roztok kyseliny alloškoricovej v škoricovej, potom po dosadení obmenených hodnôt  $\Delta = 135^{\circ} - 37^{\circ} = 98^{\circ}$ ,  $I = 152,8$  joule<sup>8)</sup> a  $T = 135^{\circ} + 273^{\circ} = 408^{\circ}$  nájdeme hodnotu  $m = 160$  g. Z úmery

$$160 : (160 + 100) = x : 100$$

vychádza, že vo smesi je 62% kyseliny aloškoricovej.

Obidve riešenia vedú k hodnotám sebe blízkym zrejme preto, že složenie odparok je blízke složeniu eutektika. Počítajme ďalej s nižším nájdeným obsahom kyseliny aloškoricovej, ktorá pri 18°C má rozpustnosť 0,69 g. Táto kyselina vytvorí nasýtený roztok, keď odparok, ktorý vážil 0,62 g, rozpustíme v 56 cm<sup>3</sup> vody, čo vychádza z úmery

$$0,62^2 : x = 0,69 : 100.$$

Výpočet složenia odparok je iba približný, pretože sme Raoultov zákon, ktorý platí presne iba pre zriedené roztoky, použili pre roztok koncentrovný. Pre istotu, aby vznikol roztok nasýtený kyselinou aloškoricovou, bol odparok rozpustený iba v 50 cm<sup>3</sup> horúcej vody. Po ochladení tohto roztoku na 18°C sa odfiltrovaly vylúčené kryštaly. Filtrát sa potom zriedil na molaritu  $m/50$ , ktorá sa zistila titráciou hydroxydom sodným za použitia fenoltaleínu ako indikátoru. Keď sa pri 18°C rozpúšťa<sup>6)</sup> v 100 g vody 0,69 g formy cis a 0,04 g formy trans, je rozpustená kyselina smesou 94,5% formy cis a 5,5% formy trans.

Osmometrické meranie so smesami  $m/50$  kyseliny a  $2m/3$  butanolu sa vykonalo zvyčajným spôsobom. Extrapolovaná počiatočná rýchlosť menisku  $v_0$  sa prepočítala na počiatočnú rýchlosť spôsobenú osmózou  $v''$  podľa vzťahu

$$v'' = v_0 - v_h^*$$

Z grafického znázornenia závislosti  $v$  na objemovom složení smesi (diagram II) je zrejmy zlom krivky pri hodnote  $x = 14,5$ . Keď pre kyselinu aloškoricovú predpokladáme  $x = 15$ , mal by zlom ležať pri hodnote

$$x = \frac{94,5 \cdot 15 + 5,5 \cdot 8}{100} = 14,6.$$

Súhlas s pozorováním potvrdzuje správnosť vysloveného predpokladu, že trstinové číslo kyseliny aloškoricovej pre butanol je  $x = 15$ .

## S ú h r n.

Trstinovou blanou indikovaná molekulová slúčenina kyseliny aloškoricevej s 15 butanolmi svedčí, že vodík na benzénovom jadre v polohe orto tvorí mostík ku karbonylovému kyslíku.

*Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
V Bratislave.*

## S u m m a r y.

Chelation of allocinnamic acid. The molecular compound of allocinnamic acid with 15 butanols indicated by the rush membrane is a sign that the hydrogen atom on the benzene ring in the position ortho forms a bridge to the carbonyl oxygen.

*Institut of Physical Chemistry,  
Technical University, Bratislava.*

## L i t e r a t ú r a.

1. V. Kellö, Chem. zvesti 2, 173 (1948).
2. E. G. K. Branch, D. L. Yabroff, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2568 (1934).
3. G. Baddeley, Nature 144, 444 (1939).
4. R. D. Kleene, F. H. Westheimer, G. W. Wheland, J. Amer. Chem. Soc. 63, 791 (1941).
5. J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943. Str. 845.
6. Ibid., str. 612.
7. B. Stehlík, Chem. zvesti 1, 97 (1947).
8. International Critical Tables. Nový York a Londýn 1929. Sv. V., str. 134.

## Grafické stanovenie strednej chyby.

MAX GÄRTNER

Uvádzam tu najdôležitejšiu stať z výpočtu chýb v grafickom znázornení, pokiaľ to má pre chemika význam. Tabuľka slúži predovšetkým stanoveniu úchyľiek poľnohospodárskych a iných biologických alebo biochemických pokusných výsledkov ako počítacia pomôcka pri vyhodnocovaní seriových pokusov.

Podrobne som výpočty chýb, pravdepodobnosti a vyrovnania chýb graficky vypracoval pre poľnohospodárske potreby. Táto práca, ako aj iné pre poľnohospodárske účely potrebné počítacie pomôcky boli v roku 1943 dohotovené ako rukopis a v roku 1945 pripravené do tlače, ale hotová sadzba sa v posledných vojnových dňoch stratila. Medzitým som prácu podstatne rozšíril a dielo hodlám vydať začiatkom budúceho roku pod názvom „Početné tabuľky pre poľnohospodárske pokusníctvo“.