

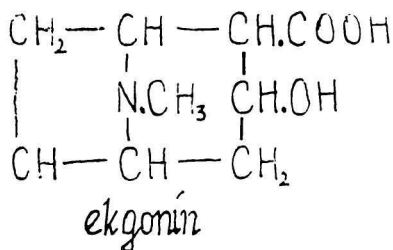
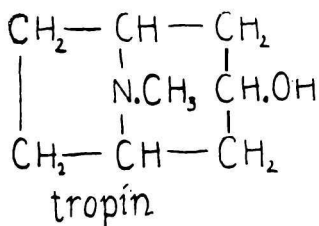
# Polarografické stanovenie substituovaných fenylmetylketónov

IVAN JEŽO, NORA ŠARPY

## II. časť.

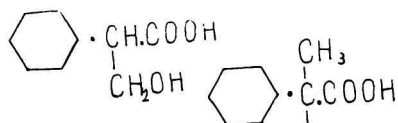
V práci, ktorú sme nedávno publikovali (1), poukázali sme na možnosť polarografického stanovenia látok, obsahujúcich fenyl-skupinu či už voľnú alebo substituovanú. Tieto látky možno veľmi jednoduchým spôsobom previesť na substituované fenylmetylketóny, ktoré — ako sa to ukázalo — možno polarograficky stanoviť v acetátovom nárazníkovom roztoku pri pH = 4,2. Polvlnový potenciál všetkých týchto derivátov je —1,7 V. Reprodukovateľnosť pri polarografickom stanovení je dobrá.

V tejto práci sme chceli preskúšať, či uvedená metóda vyhovuje aj pri látkach, ktoré okrem benzénového jadra obsahujú iné. Svoju pozornosť sme venovali substituovanému heptametylénovému jadru, a to derivátom tropínu a ekgonínu.

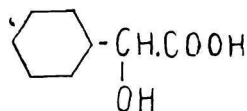


Tieto deriváty sú totiž väčšinou na alcoholickej skupine substituované kyselinami, obsahujúcimi benzénové jadro, napr.:

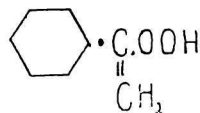
kyselinou tropovou



kyselinou atrolaktínovou

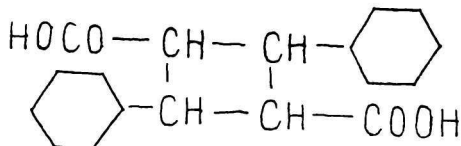


kyselinou mandľovou



kyselinou atropovou

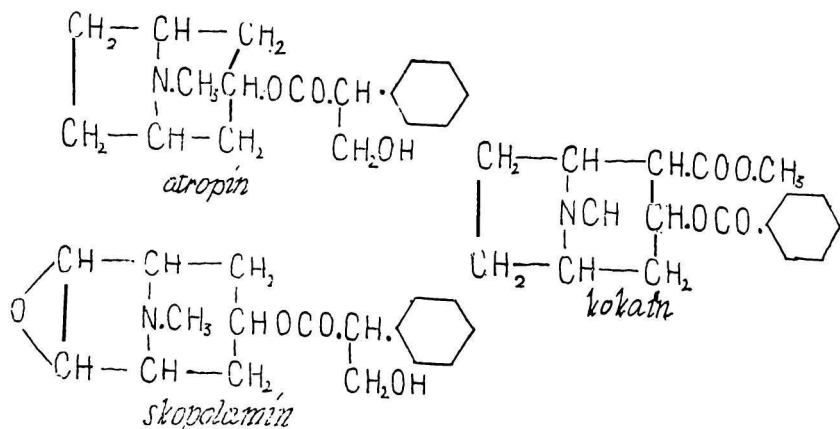
kyselinou truxillovou atď.



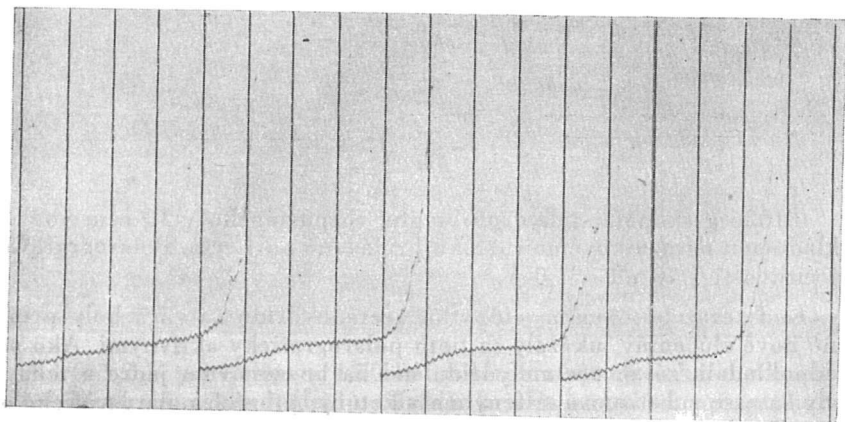
Na základe už uvedených poznatkov sme predpokladali, že pôsobením acetanhydridu na tieto deriváty dôjde k substitúcii na benzénovom jadre a že nové deriváty, ktoré takto vznikly, budú sa pri polarografovaní analogicky chovať ako látky, preskúmané v predchádzajúcej práci. Bolo treba teda dokázať, že niektoré deriváty, odvodené od tropínu a ekgonínu, budú po pôsobení acetanhydridu polarograficky aktívne a že túto aktivitu bude možno pripísať len na vrub prítomného benzénového jadra.

Tento dôkaz sme uskutočnili takto:

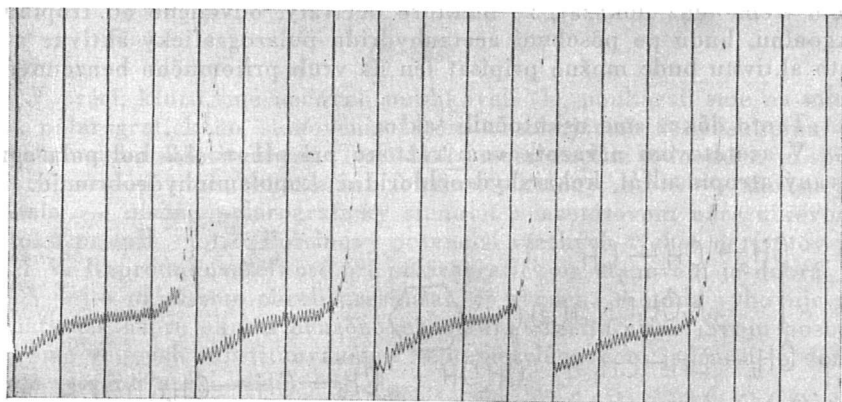
V acetátovom nárazníkovom roztoku pri pH = 4,2 bol polarografovaný atropínsulfát, kokainhydrochlorid a skopolamínhydrobromid.



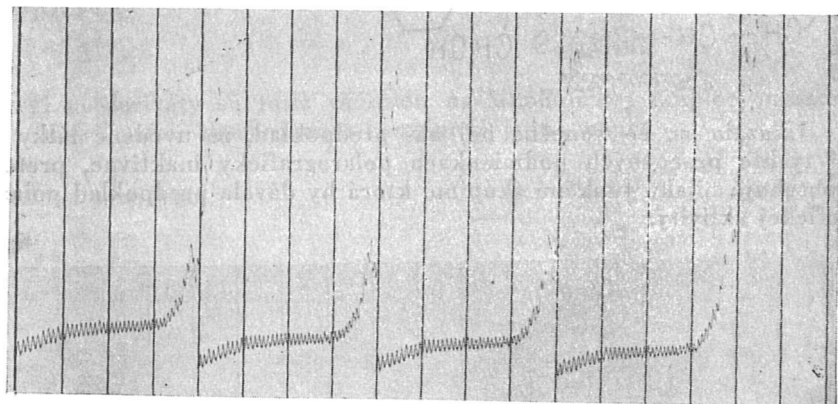
Ukázalo sa, čo konečne bol náš predpoklad, že uvedené látky sú pri týchto pracovných podmienkach polarograficky inaktívne, pretože neobsahujú nijakú funkčnú skupinu, ktorá by dávala predpoklad polarografickej aktivity.



0,1066 g atropínsulfátu, rozpusteného v 10 ccm vody. Z toho do 10 ccm acetátového nárazníkového roztoku pridávané po 0,1 ccm. Polarografované pri citlivosti 1/40 od  $-1,0$  V.



0,1014 g kokainhydrochloridu, rozpusteného v 10 ccm vody. Z roztoku pridávané k základnému acetátovému roztoku po 0,2 ccm. Polarografované pri citlivosti 1/70 od  $-1,0$  V.



0,1026 g skopolamínhydrobromidu, rozpusteného v 10 ccm vody. K základnému nárazníkovému roztoku pridávané po 1 ccm. Polarografované pri citlivosti 1/70 od  $-1,0$  V.

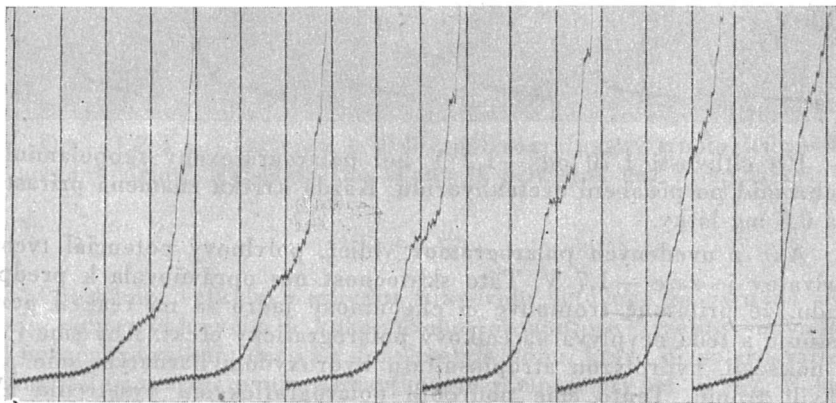
Keď teraz pôsobením nadbytku acetanhydridu za varu boly pripravené nové slúčeniny, ukázaly sa tieto polarograficky aktívnymi. Ako sme predpokladali, zásah acetanhydridu bol na benzénovom jadre a teda získali sa zase substituované fenylmetylketóny, ktorých polarografická aktivita je už známa.

### Príprava látok:

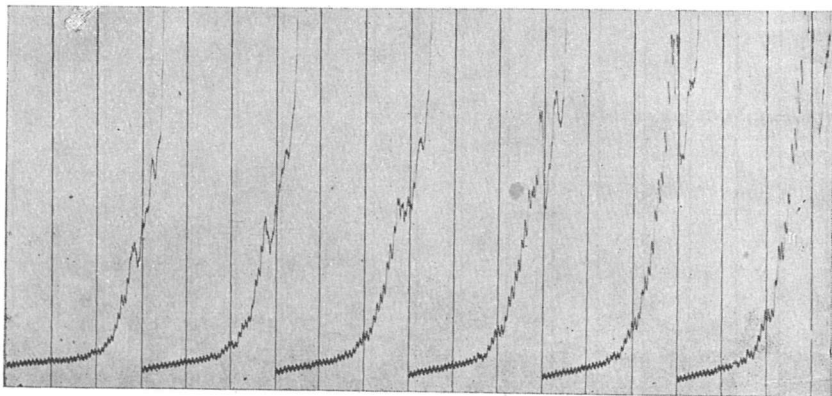
1 — 2 g atropínsulfátu sa preleje s 20 — 40 g acetanhydridu a potom sa reakčná smes varí pod spätným chladičom 1,5 — 2 hod. Po skončení reakcie sa prebytok nezreagovaného acetanhydridu a reakciou vzniknutej kyseliny octovej oddestiluje a destilačný zvyšok sa ponechá kryštalizácii.

Postup spracovania kokainhydrochloridu a skopolamínhydrobromidu je analogický.

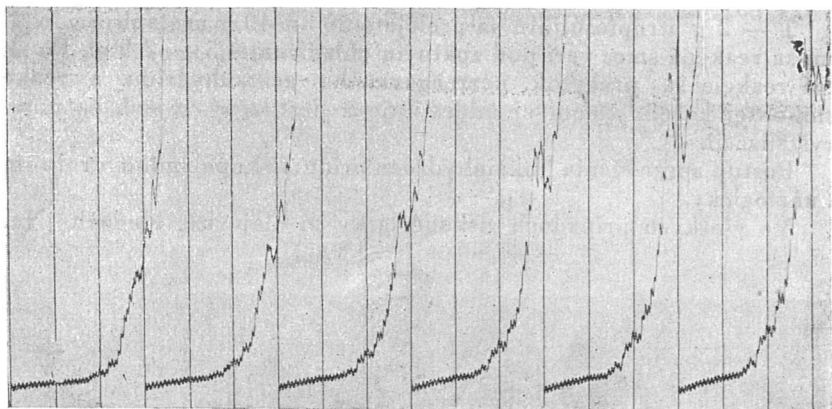
Vo všetkých prípadoch získané látky sú olejovité, bledožltej farby.



Pri citlivosti 1/70 od  $-1,0$  V bol polarografovaný atropínsulfát po pôsobení acetanhydridu. Každá krivka znamená prírastok cca 1 mg látky.

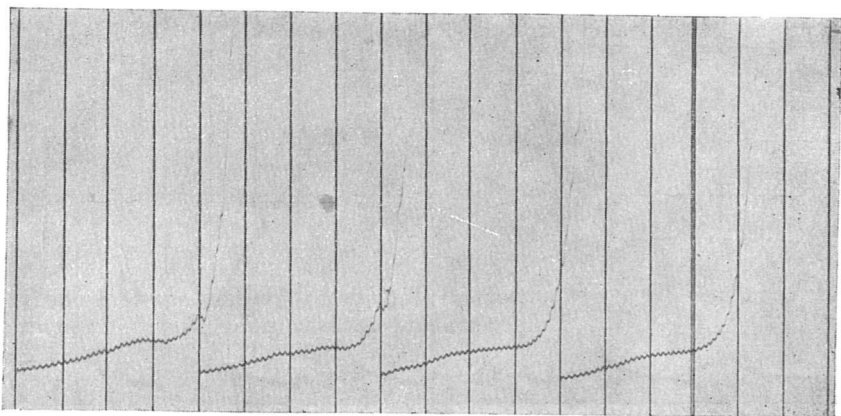


Od  $-1,2$  V pri citlivosti 1/70 bol polarografovaný kokainhydrochlorid po pôsobení acetanhydridu. Každá krivka znamená prírastok cca 1,5 mg látky.

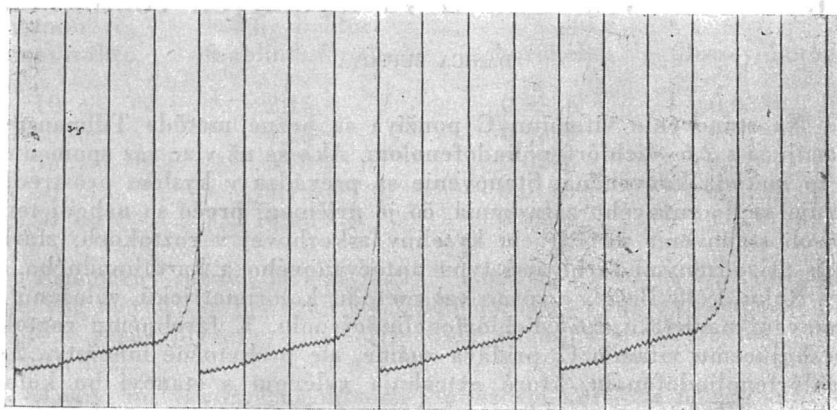


Pri citlivosti 1/70 od  $-1,2$  V bol polarografovaný skopolamínhydrobromid po pôsobení acetanhydridu. Každá krivka znamená prírastok cca  $0,5$  mg látky.

Ako z uvedených polarogramov vidieť, polvlnový potenciál týchto derivátov je zase  $-1,7$  V. Táto skutočnosť nás oprávňovala k predpokladu, že prítomné tropínové či ekgonínové jadro sa na reakcii nezúčastňuje a teda nevlýva na celkový polarografický efekt. Aby sme i toto dokázali, hydrolýzou atropínsulfátu hydroxydom barnatým sme pripravili tropín. Tento sme podrobili polarografickému vyšetreniu ako v čistom stave, tak i po pôsobení acetanhydridu. Krivky, získané v oboch prípadoch, jasne ukazujú polarografickú inaktivitu či už čistého tropínu alebo jeho acetylderivátu, ktorý vzniká pôsobením anhydridu octového na tropín.



$0,1032$  g tropínu, rozpusteného v  $10$  ccm vody. Z roztoku pridávané k  $10$  ccm základného acetátového roztoku po  $0,1$  ccm. Polarografované pri citlivosti 1/70 od  $-1,2$  V.



Od  $-1,2$  V pri citlivosti  $1/70$  bol polarografovaný tropín po pôsobení acetanhydridu. Každá krivka znamená prírastok cca  $1$  mg látky.

#### S ú h r n .

Pôsobením veľkého nadbytku anhydridu octového za varu na alkaloidy radu tropínového a kokainového, obsahujúce kyseliny, odvodené od benzénu, vznikajú deriváty fenylmetylketónu, ktoré sú polarograficky stanoviteľné v acetátovom nárazníkovom roztoku pri  $\text{pH} = 4,2$ . Polarografická aktivita týchto derivátov je zapríčinená substitúciou na benzénovom jadre, pričom tropínové či ekgonínové jadro sa na reakcii nezúčastňuje. Množstvo látky, polarograficky stanoviteľné, pohybuje sa okolo  $0,5$  mg.

#### L i t e r a t ú r a

1 Chemické zvesti 3—1, 133—144 (1951).

Z Výskumného ústavu farmaceutického  
Bratislava, dňa 21. mája 1951.