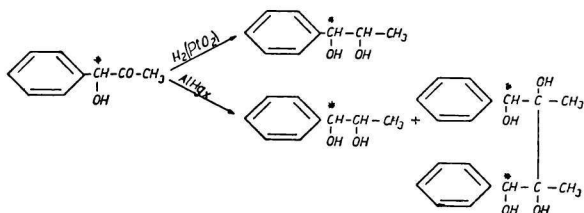


PRÍSPEVOK K ŠTÚDIU L-FENYLACETYLKARBINOLU (III)

Š. BAUER, J. CHYLÍK, L. MASLER, Š. ORSZÁGH
Chemický ústav Slovenskej akadémie vied v Bratislave
Slovakofarma, n. p., Hlohovec

Pri štúdiu vlastností L-fenylacetylkarbinolu sme sa v tejto práci zaoberali jeho chovaním pri redukciami. Z veľkého počtu redukčných metód sme si vybrali redukciiu katalytickú na platine a redukciiu hliníkovým amalgámom.

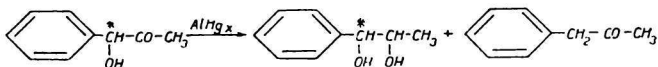
Pri beztlakovej katalytickej redukcii L-fenylacetylkarbinolu sme predpokladali vznik opticky aktívneho 1-fenyl-1,2-propandiolu, pri redukcii hliníkovým amalgámom okrem 1-fenyl-1,2-propandiolu i vznik opticky aktívneho pinakonu:



a) Katalytickou redukciiu L-fenylacetylkarbinolu sme dospeli k žiadanému opticky aktívnemu 1-fenyl-1,2-propandiolu, ktorý opísal E. Fourneau [1].

b) Redukciiu L-fenylacetylkarbinolu hliníkovým amalgámom sme získali dve látky, z ktorých jednu sme identifikovali ako opticky aktívny 1-fenyl-1,2-propandiol a druhú ako fenylacetón.

Na základe uvedeného sme zistili, že katalytickou redukciiu L-fenylacetylkarbinolu vzniká opticky aktívny 1-fenyl-1,2-propandiol a redukciiu hliníkovým amalgámom nedochádza popri vzniku 1-fenyl-1,2-propandiolu k zdvojeniu molekuly na opticky aktívny pinakon, ale k deštruktívnej redukcii za tvorby fenylacetónu:



Podobné redukčné štiepenie väzby medzi uhlíkom a kyslíkom účinkom sodíkového amalgámu a sodíka zistili Klages [2] a Bamberger [3].

Experimentálna časť

L-fenylacetylkarbinol sme pripravili metódou podľa C. Neubergera [4]. Jeho hodnotu sme stanovili oximačnou metódou [5].

Všetky body varu a body topenia sú nekorigované.

Katalytická redukciiu L-fenylacetylkarbinolu

1-Fenyl-1,2-propandiol

15 g L-fenylacetylkarbinolu o čistote 97,6 %, $[\alpha]_D^{20} = -157 \pm 3^\circ$ (4 % alkohol) sa priebehom 24 hodín hydrogenuje v 250 ml etanolu za prítomnosti 0,1 g PtO_2 podľa

Adamsa. Spotrebuje sa 2500 ml H₂. Katalyzátor sa odfiltruje, alkohol sa oddestiluje a zvyšok sa rozpustí v 150 ml destilovanej vody. Nerozpustná časť sa odfiltruje malým množstvom živočíšneho uhlia a voda vo vákuu sa oddestiluje. Sirupovitý zvyšok sa dvakrát predestiluje vo vákuu. Výťažok je 7,3 g 1-fenyl-1,2-propandiolu (48 % teórie), b. v. 93—95 °C/0,2 mm Hg; dobre sa rozpúšťa vo vode, alkohole a v éteri.

$$[\alpha]_D^{20} = -21,25 \pm 3^\circ \text{ (4 \% alkohol)}, n_D^{50} = 1,5292.$$

Pre C ₉ H ₁₂ O ₂ teoreticky	C = 71,1 %	H = 7,89 %	—OH = 22,3 %,
nájdené	C = 70,96 %	H = 7,72 %	—OH = 22,1 %.

Di-*p*-nitrobenzoát 1-fenyl-1,2-propandiolu

Do roztoku 10 g 1-fenyl-1,2-propandiolu v 150 ml bezvodého pyridínu sa pridá 30 g *p*-nitrobenzoylchloridu. Reakčná zmes sa prudko zahreje a nechá sa dva dni stáť za laboratórnej teploty. Vzniknutý diester sa odfiltruje, dôkladne premyje destilovanou vodou, vysuší a prekrýštaluje sa z vriaceho benzénu. Výťažok je 17,2 g di-*p*-nitrobenzoátu 1-fenyl-1,2-propandiolu (58 % teórie), b. t. 192—193 °C.

Pre C ₂₃ H ₁₈ O ₈ N ₂ teoreticky	C = 61,3 %	H = 4,1 %	N = 6,22 %,
nájdené	C = 61,5 %	H = 4,8 %	N = 6,23 %.

1-Fenyl-1,2-propandiol z di-*p*-nitrobenzoátu

15 g diesteru sa zmydelní alkoholickým KOH (6 g KOH v 150 ml etanolu) varom pod spätným chladičom na vriacom vodnom kúpeli 1 hodinu. Reakčná zmes sa po skončení zmydelnenia vleje do 700 ml vody a okyslí sa zriedenou H₂SO₄, pričom sa vyzráža kyselina *p*-nitrobenzoová, ktorá sa odfiltruje a pH filtrátu sa prídavkom NaHCO₃ upraví na pH 7. Vodný roztok sa vákuovo odparí do sucha a zvyšok sa extrahuje éterom, ktorý sa po vysušení bezvodým Na₂SO₄ oddestiluje. Potom sa zvyšok vákuovo destiluje. Výťažok je 2,63 g 1-fenyl-1,2-propandiolu (52,6 % teórie), b. v. 95—97 °C/0,5 mm Hg.

$$[\alpha]_D^{20} = -17,5 \pm 3^\circ \text{ (4 \% alkohol)}, n_D^{50} = 1,5295.$$

Pre C ₉ H ₁₂ O ₂ teoreticky	C = 71,1 %	H = 7,89 %	—OH = 22,3 %,
nájdené	C = 71,0 %	H = 7,82 %	—OH = 22,23 %.

Redukcia L-fenylacetylkarbinolu hliníkovým amalgámom

30 g L-fenylacetylkarbinolu o čistote 97 %, $[\alpha]_D^{20} = -155,5 \pm 3^\circ$ (4 % alkohol) v 1000 ml éteri sa priebehom 4 hodín redukuje 80 g hlinikového amalgámu [6]. Redukcia prebieha v trojhrdlej banke, opatrnej spätným chladičom a prikvapkávačom na vodu. Počas redukcie sa teplota udržiava tak, aby bol mierny reflux éteru, pričom sa prikvapkáca 30 ml vody. Po skončení redukcie sa éterový roztok odfiltruje a vylúčený Al(OH)₃ sa dôkladne premyje dvoma litrami éteru. Odfiltrovaný éterový roztok sa vysuší bezvodým Na₂SO₄ a odparí sa. Zvyšok sa destiluje vo vákuu. Vydestilujú tieto frakcie:

14 g frakcie I, b. v. 93—115 °C/10 mm Hg,

12 g frakcie II, b. v. 112—117 °C/1 mm Hg.

Frakcia I sa znova predestiluje a chytá sa frakcia 83—85 °C/10 mm Hg. Výťažok je 10,47 g látky nerozpustnej vo vode, dobre rozpustnej v alkohole, éteri a v benzéne.

$$[\alpha]_D^{20} = 0 \text{ (4 \% alkohol)}, n_D^{25} = 1,5152, \text{ stanovenie } \text{—OH} = 0.$$

Pre C ₉ H ₁₀ O teoreticky	C = 80,5 %	H = 7,4 %,
nájdené	C = 80,37 %	H = 7,31 %.

Semikarbazón sa pripraví z 0,5 g fenylacetónu pridaním 1 g semikarbazidhydrochloridu a 1 g octanu sodného do horúceho vodného roztoku. Po ochladení vykryštaluje semikarbazón fenylacetónu, ktorý sa prekryštaluje z horúceho alkoholu. Výťažok je 0,58 g semikarbazónu fenylacetónu (83 % teórie), b. t. 188—189 °C.

Pre $C_{10}H_{13}ON_3$	teoreticky	C = 62,8 %	H = 6,81 %	N = 21,9 %.
	nájdene	C = 62,5 %	H = 6,7 %	N = 21,65 %.

Opätovnou destiláciou frakcie II sa získa 8,62 g frakcie o b. v. 92—93 °C/0,2 mm Hg.

$[\alpha]_D^{20} = -18 \pm 3^\circ$ (4 % alkohol), $n_D^{20} = 1,5294$.

Pre $C_9H_{12}O_2$	teoreticky	C = 71,1 %	H = 7,89 %	—OH = 22,3 %.
	nájdene	C = 70,85 %	H = 7,78 %	—OH = 22,19 %.

Identifikované ako 1-fenyl-1,2-propandiol.

Štvorhodinová redukcia dáva optimálne výťažky na fenylacetón, ako aj na 1-fenyl-1,2-propandiol, keďže pri dlhšie trvajúcich redukciách (až 24 hodín) sa nejavia prakticky nijaké rozdiely vo výťažkoch.

1-Fenyl-1,2-propandiol, získaný či už katalytickou redukciou alebo redukciou hliníkovým amalgámom, nepodarilo sa destilovať podľa [1] pri tlaku 30 mm Hg, keďže nastával rozklad.

Na príprave L-fenylacetylkarbinolu sa zúčastnil Z. Matrka, začo mu na tomto mieste vyslovujeme vďaka.

Zároveň ďakujeme inž. J. Beichtovi za vykonanie analytických prác.

Súhrn

Katalytickou redukciou L-fenylacetylkarbinolu sme pripravili opticky aktívny 1-fenyl-1,2-propandiol. Redukciou L-fenylacetylkarbinolu hliníkovým amalgámom vznikajú dve látky, a to opticky aktívny 1-fenyl-1,2-propandiol a fenylacetón v pomere asi 1 : 1.

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ Л-ФЕНИЛАЦЕТИЛКАРБИНОЛА (III)

Ш. БАУЕР, Я. ХИЛИК, Л. МАСЛЕР, Ш. ОРСАГ

Химический институт Словацкой Академии Наук в Братиславе,
и Словакофарма, н. э., Глоговец

Выводы

Катодным восстановлением л-фенилацетилкарбинола был приготовлен оптически активный л-фенил-1,2-пропандиол, восстановлением л-фенилацетилкарбинола Al амальгамой получают два вещества, а то оптически активный л-фенил-1,2-пропандиол и фенилацетон в отношении приблизительно 1 : 1.

Поступило в редакцию 16. VI. 1955

Š. BAUER, J. CHYLÍK, L. MASLER, Š. ORSZÁGH

Chemisches Institut an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava und
Slovakofarma, Nationalunternehmen in Hlohovec

Zusammenfassung

Durch katalytische Reduktion von L-Phenylacetylcarbinol wurde das optisch aktive 1-Phenyl-1,2-propandiol hergestellt, während durch Reduktion von L-Phenylacetylcarbinol mittels Al-Amalgam zwei Stoffe entstehen, und zwar das optisch aktive 1-Phenyl-1,2-propandiol und Phenylacetone im Verhältnis von ungefähr 1:1.

In die Redaktion eingelangt den 16. VI. 1955

LITERATÚRA

1. Fourneau E., Bull. Soc. chim. France 12, 985 (1945). 2. Klages A., Ber. 36, 1630 (1903). 3. Bamberger E., Ber. 35, 4293 (1902). 4. Neuberg C., Biochem. 115, 282 (1921). 5. Molnár L., Bauer Š., Chem. Zvesti 7, 289 (1953). 6. Wislicenus H., J. prakt. Chem. 54, 54 (1896).

Došlo do redakcie 16. VI. 1955

**POUŽITIE SATURAČNEJ KRIEDY V-K (VAŠÁTKO-KRIŽAN)
POČAS SKLADOVANIA A VEGETÁCIE CUKROVKY**

D. IVANČENKO, A. RJABOČINSKIJ

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Straty cukru priebehom výroby môžu nastať buď v úseku repárskom, t. j. pri zbere, doprave, uskladnení a ochrane cukrovky, alebo pri vlastnom chemicko-technologickom postupe, t. j. pri výrobe v továrni. Výrobné straty možno obmedziť a znížiť vhodným racionálnym pracovným postupom a spoľahlivou a včasnou chemickou kontrolou. Tomuto úseku práce v továrňach sa venuje zvýšená starostlivosť. Naopak v úseku repárskom, pokiaľ ide o straty počas zberu, uskladňovania a chránenia, venuje sa veľmi málo starostlivosti. Vzhľadom na výhľadové možnosti predĺženia cukrovárnickej kampane môžu byť straty cukru v závislosti od podmienok buď väčšieho, alebo menšieho rázu. Súvisí to s akostným zberom, s biologickým, fyziologickým a fytopatologickým stavom cukrovky a najmä so starostlivosťou, ktorá sa venuje cukrovke počas zberu, uskladnenia a chránenia.