

O reakciji benzilnog benzoata s koncentriranom sumpornom kiselinom

Vukčević-Kovačević, Vera; Movrin, Marija

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1948, 4, 161 - 164**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:815945>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



NAUKA I PRAKSA

V. Vukčević-Kovačević i M. Movrin:

O reakciji benzilnog benzoata s koncentriranom sumpornom kiselinom

Prilikom istraživanja reakcija identiteta benzilnog benzoata pokazalo se, da dodatkom konc. sumporne kiseline benzilni benzoat očvrсне u masu bijele do putenaste boje (sa suviškom konc. sumporne kiseline dobiva se masa žuto-crvene boje). Prokuha li se masa s malo vode i ostavi da se u vodi neotopljeni dio slegne, iz tekućine se iznad taloga ohlađivanjem izlučuju kristali benzojeve kiseline.¹⁾ U vodi pak neotopljeni dio — izložen ultraljubičastim zrakama kremene svjetiljke — fluorescira modro.²⁾

Budući da se uz ove uvjete iz spoja oslobađa benzojeva kiselina, bilo je očigledno, da produkt koji pokazuje svojstvo fluorescencije, nastaje djelovanjem konc. sumporne kiseline na alkoholnu komponentu benzilnog benzoata.

Stoga smo pokušali ispitati djelovanje konc. sumporne kiseline na benzilni alkohol.

Već Cannizzaro²⁾ navodi, da mućkanjem benzilnog alkohola sa sumpornom kiselinom nastaje smolast produkt. Wegscheider³⁾ pak dobiva neznatnu količinu bijelog, smolastog produkta pri pokušaju pripreme estera iz benzilnog alkohola i nitrotreftalne kiseline uz dodatak sumporne kiseline kao sredstva za oduzimanje vode. On smatra da je ovaj produkt identičan onom, koji prema Cannizzaru nastaje mućkanjem benzilnog alkohola sa sumpornom kiselinom.

Pri našim ispitivanjima ustanovili smo ovo: Kad se na kap benzilnog alkohola na stakalcu od sata kapne kap konc. sumporne kiseline, izlučuje se na površini tekućine tanak krut sloj, koji je u sredini crvenkaste boje, a prema krajevima je bjelkastoplavičast i providan. Promiješa li se smjesa zatim staklenim štapićem, dolazi do oslobađanja topline i razvijanja bijelih para, a produkt očvrсне u sivkastu tvrdnu masu, koja se može rastrti u prah.

Ako se pak na približno 1 cm benzilnog alkohola u epruveti doda nekoliko kapi konc. sumporne kiseline i nakon dodatka svake kapi smjesa oprezno promiješa, izlučuje se masa, koja je crvenkaste boje. Ako se smjesa zatim promiješa staklenim štapićem ili ako se zagrije,

¹⁾ V. Vukčević-Kovačević: Prilog identifikaciji nekih organskih farmaceutsko-kemijskih preparata, Farm. gl. 4 125 (1948, br. 8).

²⁾ Benzilni benzoat, benzilni alkohol i benzojeva kiselina ne pokazuju tog svojstva.

³⁾ S. Cannizzaro: Über den der Benzoesäure entsprechenden Alkohol, A. Chem. Pharm. 92, 113 (1854).

ubrzo nastupa dosta burna reakcija uz jako razvijanje topline i konačno se dobije smolast produkt sivkaste boje, koji ohlađivanjem očvrstne. Ako se konc. sumporna kiselina dodaje kap po kap bez miješanja, dolazi do ove reakcije već nakon dodatka druge ili treće kapi konc. sumporne kiseline.

Dobiven produkt omekša grijanjem, a kad se ohladi, opet očvrstne. Izložen ultraljubičastim zrakama kremene svjetiljke fluorescira modro. Netopljiv je u vodi i u etanolu. Otapa se u kloroformu, benzenu, benzilnom alkoholu, benzilnom benzoatu. Dobivene otopine fluoresciraju ljuubičastomodro.

Kad se iz otopine produkta u kloroformu ili u benzenu otapalo ispari, zaostaje produkt kao sjajan, bijel lak, koji je u tankom sloju plavičaste boje i proziran.

Pokazalo se da produkt nakon taljenja s elementarnim natrijem ne daje reakcije na sulfide, iz čega izlazi, da ne sadržava sumpora. Pri određivanju molekularne težine u benzenu krioskopskom metodom Beckmanna, dobiva se tek neznatna depresija. Prema tome bio bi to produkt veće molekularne težine, dotično polimer.

Ova ispitivanja izvodili smo s pročišćenim produktom, a čistili smo ga ispiranjem najprije s razrijeđenom natrijevom lužinom, zatim nekoliko puta s vodom i napokon s etanolom.

U svrhu potpunijeg ispiranja produkt smo, svaki put s dotičnom tekućinom, zagrijavali da omekša, zatim smo smjesu ohladili i tekućinu odlili.

Tako pročišćen produkt sušen je 1 sat pri 100° — 105° i smrvljen u prah.

Pri reakciji benzilnog alkohola s konc. sumpornom kiselinom vjerojatno dolazi do otežljavanja vode, jer je već Meisenheimer³⁾ ustanovio, da i vrlo male količine sumporne kiseline djeluju na benzilni alkohol kao sredstvo za oduzimanje vode, ako se smjesa zagrije na 200° . On je grijanjem 20 g benzilnog alkohola s 3 kapi 30% sumporne kiseline dobio dibenzilni eter i nešto žilavog ulja visoka vrelišta.

Cannizzaro pak dobiva i djelovanjem različitih drugih sredstava za oduzimanje vode (borfluorid, bortriksid, fosforpentoksid) na benzilni alkohol produkte jednakih svojstava kao što ih ima i onaj, koji je dobio djelovanjem sumporne kiseline. Smatra da su ovi produkti identični, a analizirao je produkt, koji je pripremio djelovanjem borfluorida na benzilni alkohol. Postotak ugljika i vodika odgovarao je bruto formuli $C_{14}H_{12}$, no obzirom na fizikalna svojstva produkta Cannizzaro zaključuje da mu je ispravna bruto formula multiplum jednostavne i smatra da mu je vjerojatna formula $C_{28}H_{24}$. Očišćen produkt opisuje kao amorfnu, žutu, providnu supstanciju, koja grijanjem omekša, netopljiva je u vodi, etanolu, eteru, a vrlo je lako topljiva u sumporougljiku, kloroformu, terpentinskom ulju.

Navedena svojstva ovog produkta uglavnom odgovaraju svojstvima produkta, koji smo mi pripremili djelovanjem konc. sumporne kiseline na benzilni alkohol, pa držimo da su ti produkti identični. Tek svojstvo

³⁾ R. Wegscheider: Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischen zwei- und mehrbasischer Säuren, I., M. 21, 634 (1900).

⁴⁾ J. Meisenheimer: Zur Darstellung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd mit Kali, B. 41, 1420 (1908).

fluorescencije koje smo pri našim ispitivanjima ustanovili, čini se da Cannizzaro nije zapazio, jer ga ne navodi.

Zanimljivo je da Cannizzaro napominje da je dibenzilni eter slabe indigomodne boje, promatra li se pod izvjesnim smjerom svijetla, dok Löwe⁵⁾ ustanovljuje da dibenzilni eter ne pokazuje fluorescencije. Međutim je Cannizzaro ustanovio, a Löwe kasnije potvrdio, da se dibenzilni eter (vrelšte 300°—315°) iznad 315° raspada i da pri tom uz ostale, nastaje i nešto smolastog produkta. Stoga je vjerojatno, da je dibenzilni eter, koji je Cannizzaro ispitivao, sadržavao izvjesnu količinu smolastog produkta i da je zbog toga pokazavao »indigomodru« fluorescenciju.

Kako se djelovanjem konc. sumporne kiseline na benzilni benzoat uz opisani produkt dobiva i benzojeva kiselina, obuhvaćene su ovom reakcijom i alkoholna i kiselinska komponenta ovog estera.

Stoga može reakcija s konc. sumpornom kiselinom poslužiti kao reakcija identiteta na benzilni benzoat.

Reakcija se najjednostavnije izvodi ovako: Na kap benzilnog benzoata na stakaleu od sata kapne se kap konc. sumporne kiseline i smjesa promiješa staklenim štapićem. (Izložena ultraljubičastim zrakama kremenene svjetiljke smjesa fluorescira modro.) Nakon toga se smjesi doda 5—6 kapi vode, zagrije na vodenj kupelji i tekućina dok je vruća oprezno odlije. Ohladivanjem se iz odlivene tekućine izlučuju kristali, koji daju reakcije na benzojevu kiselinu. Zaostala pak masa na stakaleu od sata otopi se u 5—10 kapi kloroforma i mutnoj otopini (zbog primjese vode) doda 1—2 kapi etanola da se razbistri. Otopina fluorescira ljubičastomodro.

Zaključak

Ispitano je djelovanje konc. sumporne kiseline na benzilni benzoat i na benzilni alkohol. Djelovanjem konc. sumporne kiseline na ove spojeve dobiva se čvrst produkt, koji izložen ultraljubičastim zrakama kremenene svjetiljke fluorescira modro. Produkt ne sadržava sumpora i vjerojatno je polimer; netopljiv je u vodi i u etanolu. Otapa se u kloroformu, benzenu, benzilnom alkoholu, benzilnom benzoatu, a dobivene otopine fluoresciraju ljubičastomodro.

Kako se pri djelovanju konc. sumporne kiseline na benzilni benzoat ujedno oslobada i benzojeva kiselina, može reakcija s konc. sumpornom kiselinom poslužiti za ispitivanje identiteta benzilnog benzoata.

Reakcija se najjednostavnije izvodi ovako: Na kap benzilnog benzoata na stakaleu od sata kapne se kap konc. sumporne kiseline i smjesa promiješa staklenim štapićem. (Izložena ultraljubičastim zrakama kremenene svjetiljke smjesa fluorescira modro.) Zatim se smjesi doda 5—6 kapi vode, zagrije na vodenj kupelji i tekućina, dok je vruća, oprezno odlije. Iz odlivene tekućine izlučuju se ohladivanjem kristali, koji daju reakcije na benzojevu kiselinu. Ako se zaostala masa otopi u 5—10 kapi kloroforma i 1—2 kapi etanola, dobivena otopina fluorescira ljubičastomodro.

(Iz Zavoda za farmaceutsku kemiju Farmaceutskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.)

⁵⁾ C. W. Löwe: Dibenzyläther, A. 241, 375 (1887).

On the reaction of benzyl benzoate with concentrated sulfuric acid

Summary

The action of conc. sulfuric acid upon benzyl benzoate and benzylic alcohol has been investigated. It is found that these compounds yield with conc. sulfuric acid a solid product, which exposed to the ultraviolet rays shows a blue fluorescence. The product is insoluble in water and in ethanol. It is soluble in chloroform, benzene, benzylbenzoate, benzylic alcohol. The obtained solutions fluoresce violet-blue. The product contains no sulfur and is probably a polymer.

As by the action of conc. sulfuric acid upon benzyl benzoate at the same time benzoic acid liberates, this reaction is proposed to be applied for the purpose of identification of benzyl benzoate.

A simple procedure of this reaction is given as follows: On a drop of benzyl benzoate, placed on a watch-glass, drop a drop of conc. sulfuric acid and mix the mixture by means of a glass-rod. (Exposed to the ultraviolet rays of a quartz lamp the mixture shows a blue fluorescence.) To the mixture add then 5–6 drops of water, warm on the water-bath and then pour the warm liquid off. By cooling, crystals which give reactions upon benzoic acid separate from the liquid. The remaining mass on the watch-glass dissolve in 5–10 drops of chloroform, and 1–2 drops of ethanol. The solution fluoresces violet-blue.

(Institute for pharmaceutical chemistry at the faculty of Pharmacy, University in Zagreb.)

dr. Fran Kušan (Zavod za farmaceutsku botaniku):

Grindelia robusta Nutt.

(Uspjela kultura jedne vanevropske ljekovite biljke)

Uz domaće ljekovite biljke u novom se Botaničkom vrtu Farmaceutskog fakulteta u Zagrebu s uspjehom uzgajaju i neki strani, vanevropski biljni oblici. Tako je uspješla i kultura zapadnoameričke vrste *Grindelia robusta*, koju nam je u sjemenu, dobivenom iz SSSR-a, ustupio u jesen god. 1946. Odsjek za ljekovito bilje Instituta za proizvodnju i oplemenjivanje bilja u Zagrebu. Sjeme je posijano 16. VI. 1947. u sandučiće, odakle su u jesen iste godine mlade biljčice presađene na otvorenu gredicu u vrtu. Na otvorenom su biljke vrlo dobro prezimile i u ovoj se godini bujno razvile: stabljika im je s ograncima bila duga i preko 80 cm. Cvjetovi su bili najljepše razvijeni u srpnju, a plodovi su potpuno dozreli već koncem kolovoza. Kasnije su nadzemni dijelovi počeli ugibati te se činilo, kao da je biljka potpuno zamrla. Nakon prenosa, ove jeseni, na novo mjesto u vrtu počinju nadzemni dijelovi ponovno tjerati, pa se čini, da će *Grindelia* i kod nas biti višegodišnja biljka.

Iz dobivenog sjemena uzgojit ćemo iduće godine veći broj primjeraka, tako da ćemo dobiti dovoljno materijala za daljnje ispitivanje grindelije u farmakognoskom i farmakološkom pogledu.

Inače *Grindelia robusta* Nutt. (nazvana u Kaliforniji gumplant, koje ime vrijedi i za druge srodne ljepljive vrste roda *Grindelia* pripada porodici glavočika (*Compositae*) i to skupini *Tubiflorae*, tribusa *Astereae-Solidagininae*.

Rod se *Grindelia* W. odlikuje osrednjim ili velikim cvjetnim glavicama, koje nastaju pojedinačno na završecima ogranaka, a nose na obodu ženske jezičaste, i u sredini dvospolne cjevaste cvjetove žute boje. Polukuglasti se ovoj na cvjetnim glavicama sastoji od više redova zelenih listića, koji se sužuju u odmaknuti i zavnuti vršak. Papus na roškama čini nekoliko ljuščica, koje lako otpadaju.