

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 359

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 565-88.M
(22) Přihlášeno 29 01 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 08 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 37/00

(75)
Autor vynálezu

JANČÍK FEDIR RNDr.CSc.,
ZOULA VÁCLAV,
KAKÁČ BOHUMIL RNDr.CSc.,
POSPÍŠILOVÁ JANA,
KÖLLNEROVÁ ZDISLAVA RNDr.,
TROJÁNEK JAN dr.DrSc.,
MÍČKOVÁ RŮŽENA ing.CSc., PRAHA
SVOBODOVÁ LJUBA RNDr., OLOMOUC

ŠTURC ANTONÍN ing.,
KŘEPELKA JIRÍ ing., CSc., PRAHA
FERENC MILANO RNDr.,
HRUBÝ MILAN ing.,
STROJIL LADISLAV, OLOMOUC

(54)

Způsob analytického stanovení terc. butylkarbo-
nátu sodného

(57) Řešení se týká analytického stanovení terc.butylkarbonátu sodného založeného na jeho rozkladu roztokem anorganické kyseliny v organickém rozpouštědle a stanovení uvolněného ekvivalentního množství terc. butylalkoholu plynovou chromatografií. Metoda je vhodná i pro stanovení terc. butylkarbonátu sodného v reakčních směsích vedle rozkladných produktů a rozpouštědel při výrobě důležitého meziprojektu di-terc. butyldikarbonanu používaného v chemii aminokyselin a peptidů.

Vynález se týká způsobu analytického stanovení terc. butylkarbonátu sodného, který je důležitou surovinou např. pro přípravu di-terc. butyldikarbonanu (BOC-anhydridu) používaného v chemii aminokyselin a peptidů k chránění primárních aminoskupin.

Terc.butylkarbonát sodný se připravuje např. podle čs. autorského osvědčení č. 253 840 ve formě toluenové suspenze o koncentraci 10 až 15 % reakcí terc. butoxidu sodného s oxidem uhličitým. Znalost přesného obsahu terc. butylkarbonátu sodného, který bývá kontaminován hydrogenkarbonátem sodným, má zásadní důležitost všude tam, kde slouží jako výchozí látka pro další konverse, např. pro syntesu BOC anhydridu podle čs. autorského osvědčení 247 845 č. 247 846, kde se terc. butylkarbonát sodný uvádí do reakce s halogenidy organických i anorganických kyselin v přítomnosti dimethylformamidu. Při zevrubné literární rešerši nebyla nalezena žádná zmínka o analytickém stanovení shora uvedeného terc. butylkarbonátu sodného. Přitom nejjednodušší možný postup acidimetrického stanovení látek typu terc. butylkarbonátu sodného je založen právě na jejich hydrolyze na hydrogenuhlíčitan sodný, který ovšem nelze ve stanovení odlišit od hydrogenuhlíčitanu sodného přítomného již v analyzovaném vzorku.

Tuto nepříznivou okolnost odstraňuje způsob stanovení terc. butylkarbonátu sodného podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se po acidimetrickém stanovení množství uhlíčitanů stanoví plynovou chromatografií terc. butylalkohol v supernatantu, uvolněný z terc. butylkarbonátu sodného působením roztoku anorganické kyseliny v alkanolu s 1 až 3 atomy uhlíku. Případný volný terc. butylalkohol se stanoví samostatně před výše zmíněnou hydrolyzou reakční směsí, načež se z rozdílu získaných hodnot vypočítá množství terc. butylalkoholu, původně vázaného v terc. butylkarbonátu sodném podle vzorce

$$u = (z - x) \cdot 1,89$$

ve kterém u = obsah terc. butylkarbonátu sodného v % hmotnostních,

z = celkový obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních,

x = obsah volného terc. butylalkoholu v % hmotnostních.

Hydrolyza reakční směsí před stanovením se výhodně provádí např. roztokem chlorovodíku v bezvodém methanolu o koncentraci 0,1 až 0,3 g/ml.

Způsob podle vynálezu spočívá v kombinaci stanovení obsahu volného, tj. buď nezreagovaného, anebo při synthese uvolněného terc. butylalkoholu v supernatantu anebo pevném vzorku a stanovení obsahu veškerého terc. butylalkoholu po hydrolyze analyzovaného vzorku metodou plynové chromatografie. Z rozdílu těchto dvou hodnot se pak vypočte ekvivalentní obsah terc. butylkarbonátu sodného. Zároveň je nutno v suspenzi stanovit obsah pevné složky sedimentu - tj. sodných solí kyselin uhličitých, což se s postačující přesností provádí běžnou acidimetrickou titrací s přepočtem na terc. butylkarbonát sodný.

Výhoda tohoto způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že dovoluje rozlišit terc. butylkarbonát sodný od hydrogenuhlíčitanu sodného, a dále, že za podmínek hydrolyzy podle vynálezu nedochází k rozdělování uvolněného terc. butylalkoholu do organické a vodné fáze jako při hydrolyze vodnými anorganickými kyselinami ani k dehydrataci terc. butylalkoholu na 2-methylpropen jako při hydrolyze silnými anorganickými a organickými kyselinami.

Následující příklady provedení způsobu podle vynálezu pouze dokládají, ale neomezuji obecnost postupu podle vynálezu.

Příklad 1

a) Stanovení obsahu terc. butylkarbonátu sodného v suspenzi

2 g (m) dobře promíchané suspenze se naváží do 50 ml odměrné baňky, přidá se 5 ml vody a cca 40 ml methanolu a roztok se dobře promíchá a doplní methanolem po značku. Po promíchání se odpipetuje 10,00 ml roztoku do titrační nádoby, přidá se 20 ml

methanolu a titruje se potenciograficky odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové (HCl) ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) na skleněnou a nasycenou kalomelovou elektrodu:

spotřeba a

1 ml odměrného roztoku HCl ($c = 0,1 \text{ mol/l}$) odpovídá 14,012 mg terc. butylkarbonátu sodného.

Výpočet obsahu terc. butylkarbonátu sodného v % (y) se provede podle vztahu:

$$y = \frac{a \cdot 7,006}{m}$$

ve kterém y = obsah sodných solí uhličitých kyselin v přepočtu na terc. butylkarbonát sodný v % hmotnostních,

a = spotřeba odměrného roztoku HCl ($c = 0,1 \text{ mol/ml}$) v ml,

m = navážka vzorku analyzované směsi v g.

b) Stanovení volného terc. butylalkoholu

Asi 1 g důkladně promíchané suspenze vzorku se odstředí v 10 ml zkumavce při 3 000 otáčkách/min po dobu 10 minut. V supernatantu se stanoví obsah terc. butylalkoholu, např. plynovou chromatografií za těchto podmínek:

Přístroj:	Chrom 66
Kolona:	nerezová (2 m x 2 mm); náplň Porapak Q (100 až 120 mesh)
Detektor:	plamenově ionizační
Nosný plyn:	N_2 (15 ml/min)
Vzorek:	0,2 μ l
Teploty:	Kolona 200 °C dávkovač 120 °C detektor 200 °C
Zapisovač:	Hewlett-Packard 3390A
Eluční časy:	terc. butylalkohol 4,4 min toluen 13,7 min

Kvantitativní hodnocení: vnitřní normalizaci

Výpočet obsahu volného terc. butylalkoholu v % hmotnostních (x) v původním vzorku se provede podle vztahu

$$x = a \left(1 - \frac{y}{100}\right),$$

ve kterém x = obsah volného terc. butylalkoholu v % hmotnostních,

a = obsah terc. butylalkoholu v % nalezený v supernatantu,

y = obsah terc. butylkarbonátu sodného v %

v původním vzorku nalezený acidimetricky.

c) Stanovení celkového obsahu terc. butylalkoholu

Do 10 ml zkumavky se naváží 900 až 1 000 mg (m) důkladně promíchané suspenze vzorku s přesností na 1 mg přesně (např. na předvážkách Mettler PE 360) tak, aby se nepotřísnily stěny zkumavky (nejlépe obrácenou 2 ml pipetou), přidá se 0,2 ml methanolického roztoku chlorovodíku o koncentraci 160 až 200 mg HCl/ml a obsah zkumavky se mírně protřepává, pokud unikají bublinky CO_2 , zkumavka se zváží (m_2) a pipetou se přidají 4 ml toluenu a zkumavka se znovu zváží (m_3). Reakční směs se odstředí a obsah terc. butylalkoholu (b) se určí plynovou chromatografií jako v případě b. Výpočet celkového obsahu terc. butylalkoholu v % hmotnostních (z) se provede podle vztahu:

$$z = b \left(1 + \frac{100 (m_3 - m_2)}{m_1 (100 - y)}\right),$$

ve kterém z = celkový obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních,
 b = nalezený obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních plynovou chromatografií,
 m_3 = váha vzorku analyzované směsi po hydrolýze a přidání toluenu,
 m_2 = váhu vzorku analyzované směsi po hydrolýze
 m_1 = původní navážku vzorku analyzované směsi,
 y = obsah sodných solí uhličitých kyselin v přepočtu na terc. butylkarbonát sodný v % hmotnostních.

Skutečný obsah terc. butylkarbonátu sodného se pak vypočítá z rozdílu hodnot získaných stanovením b) a c) podle vztahu

$$u = (z - x) \cdot 1,89,$$

ve kterém u = obsah terc. butylkarbonátu sodného v % hmotnostních,
 z = celkový obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních,
 x = obsah volného terc. butylalkoholu v % hmotnostních.

Příklad 2

Stanovení terc. butylkarbonátu sodného v pevné substanci.

a) Acidimetricky:

70 mg (m) látky se v titrační baňce rozpustí ve 30 ml vody a titruje potenciometricky odměrným roztokem HCl ($c = 0,1$ mol/l) na skleněnou a nasycenou kalomelovou elektrodu: spotřeba a v ml. Obsah sodných solí uhličitých kyselin v přepočtu na terc. butylkarbonát sodný v % hmotnostních (y) se vypočte podle vztahu:

$$y = \frac{a \cdot 1401,2}{m}$$

ve kterém y = obsah sodných solí uhličitých kyselin v přepočtu na terc. butylkarbonát sodný v % hmotnostních,

a = spotřeba odměrného roztoku HCl ($c = 0,1$ mol/ml) v ml,

m = navážka vzorku analyzované směsi.

b) Plynovou chromatografií:

100 mg (m_1) látky se v 10 ml zkumavce smísí se 4 ml toluenu a 0,2 ml methanolickeho roztoku chlorovodíku o koncentraci 160 až 200 mg/ml, obsah zkumavky se mírně protřepává, pokud unikají bublinky CO_2 a nakonec se zkumavka zváží (m_2). Reakční směs se odstředí za podmínek jako v příkladu 1 a v supernatantu se určí obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních (b) plynovou chromatografií a přepočte na obsah terc. butylkarbonátu sodného v % hmotnostních (z) podle vztahu:

$$z = \frac{b \cdot m_2 \cdot 1,89}{m_1}$$

ve kterém z = obsah terc. butylkarbonátu sodného odpovídající veškerému terc. butylalkoholu,

b = nalezený obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních plynovou chromatografií

m_1 = váhu vzorku před hydrolýzou, m_2 = váhu vzorku po hydrolýze

Skutečný obsah terc. butylkarbonátu sodného se stanoví přímo analýzou podle b) jedině tehdy, pokud pevný vzorek neobsahuje volný terc. butylalkohol. Analýza podle a) v tomto případě slouží jako referenční stanovení stupně rozkladu terc. butylalkoholátu sodného.

Pokud pevný vzorek obsahuje volný terc. butylalkohol, je nutno při stanovení postupovat podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob analytického stanovení terc. butylkarbonátu sodného, vyznačující se tím, že se po acidimetrickém stanovení obsahu soli uhličitých kyselin v přepočtu na terc. butylkarbonát sodný stanoví samostatně plynovou chromatografií terc. butylalkohol v analyzované směsi, uvolněný z terc. butylkarbonátu sodného působením roztoku anorganické kyseliny v bezvodém alkanolu s 1 až 3 atomy uhlíku, přičemž se případný volný terc. butylalkohol stanoví samostatně před vlastní hydrolýsou analyzovaného vzorku roztokem anorganické kyseliny v bezvodém alkanolu s 1 až 3 atomy uhlíku a z rozdílu získaných hodnot se vypočítá skutečný obsah terc. butylkarbonátu sodného podle vzorce.

$$u = (z - x) \cdot 1,89.$$

ve kterém u = obsah terc. butylkarbonátu sodného v % hmotnostních,

z = celkový obsah terc. butylalkoholu v % hmotnostních,

x = obsah volného terc. butylalkoholu v % hmotnostních.

2. Způsob stanovení podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hydrolýza analyzovaného vzorku provádí roztokem chlorovodíku v bezvodém methanolu o koncentraci 0,1 až 0,3 g/ml.