

ANALYSE VON FARBSTOFFEN
UND VON BEI DER FARBSTOFFERZEUGUNG
ANFALLENDEN ZWISCHENPRODUKTEN XIV.*
SICHTBARMACHUNG AROMATISCHER DIAMINE
IN DER PAPIERCHROMATOGRAPHIE MIT HILFE VON BROMDÄMPFEN

M. MATRKA und J. KROUPA

*Organisch-technologisches Laboratorium I,
Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví*

Eingegangen am 10. Juni 1970

Zu den wichtigen, in der Farbstoffherstellung anfallenden Zwischenprodukten gehören die aromatischen Diamine. Neben ihrer quantitativen Bestimmung bedient man sich in der Chemie der Farbstoffherstellung häufig auch bei der Beurteilung ihrer Reinheit der Papierchromatographie¹⁻⁵. Bei Verwendung dieser Methode spielt unter anderem das für die Sichtbarmachung geeignete Verfahren eine wichtige Rolle⁶.

Die einzelnen Methoden sind nicht vollkommen allgemeinverwendbar — es reagieren beispielsweise lediglich Diamine oder umgekehrt nur tertiäre Amine u.ä. — und einige sind hinsichtlich ihrer Durchführung zeitlich zu anspruchsvoll, wie z.B. die Diazotierungsmethode, verbunden mit nachfolgender Kupplung. Aus diesem Grund wurde von uns im Rahmen der der Untersuchung des chemischen Verhaltens aromatischer Diamine gewidmeten Arbeiten⁷⁻¹³ eine neue Methode zur Sichtbarmachung ausgearbeitet, die auf dem Prinzip der Oxydation aromatischer Diamine mit Hilfe von Brom beruht. Die eigentliche Sichtbarmachung der Chromatogramme wurde in Bromdämpfen, und zwar augenblicklich ohne vorhergehende Trocknung, durchgeführt. Bei dieser Gelegenheit schenken wir unsere Aufmerksamkeit der Empfindlichkeit der Methode für die einzelnen untersuchten Diamine und dem Einfluß des verwendeten Mediums (Waschsystem, stationäre Phase) auf den Charakter der erreichten Färbung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Arbeitsgang

Die verwendeten aromatischen Modell-Diamine waren einerseits analysen-, andererseits chemisch reine Präparate, desweiteren wurde bei den technischen Präparaten ihre Reinigung durch Kristallisation, bzw. durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und Silicagel bis zur Erreichung ihrer chromatographischen Reinheit durchgeführt⁴. Bei den verwendeten Chemikalien handelte es sich um entsprechend gereinigte Erzeugnisse der Firmen Bayer, Merck, Lachema, Ciba, Synthésia-Semín, ggf. der Fa. Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí nad L. Die N-alkylierten Benzidinderivate wurden bereits früher hergestellt und beschrieben¹⁸. Die übrigen Reagentien waren analysen- und chemisch reine Substanzen der Firma Lachema. Die Standardmodell-Aminlösungen wurden mit Konzentrationen von 0,1, 0,01 und 0,001% bereitet. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen absolutes Äthanol.

Das Auftragen der entsprechenden Diaminlösungen wurde mit Hilfe von 5 µl-Mikropipetten auf Whatman-Papier Nr. 1 oder Nr. 4 durchgeführt, wobei auch Versuche mit Whatman-Papier Nr. 3 von Erfolg begleitet waren. Die Sichtbarmachung der Chromatogramme in Bromdämpfen wurde so durchgeführt, daß diese in ein mit Schlifftrand versehenes 500 ml-Becherglas eingelegt wurden, worauf nach Zugießen von 5 ml Brom mit 25 ml Wasser überschichtet wurde. Das

* XIII. Mitteilung; diese Zeitschrift 36, 1379 (1971).

Becherglas wurde mit einem Uhrglas bedeckt. Die zum Entwickeln der Reagensfärbung erforderliche Zeitdauer betrug je nach dem Charakter der einzelnen Diamine, fallweise des verwendeten Mediums, 5—20 Sekunden. Bei der Sichtbarmachung im sauren Medium wurde das womöglich noch feuchte Chromatogramm zunächst den Dämpfen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und dann erst den Bromdämpfen ausgesetzt. Im alkalischen Medium analog mit einer konzentrierten Ammoniaklösung gearbeitet.

Neben diesen Verfahren wurden auch solche herangezogen, zu denen der Prozeß des Entstehens der Färbung in den Bromdämpfen zusätzlich noch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff-ggf. von Ammoniakdämpfen ergänzt wurde. Gleichzeitig wurde auch der Einfluß der verwendeten stationären Phasen auf die Färbung der einzelnen Flecke überprüft. Zu diesem Zweck wurden solche Papiere herangezogen, die vorher auf übliche Weise mit 1-Bromnaphthalin, Formamid, Dimethylformamid, Petroleum und Laurylalkohol imprägniert waren.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aromatische Diamine reagieren mit Brom auf zweierlei Weise. Es erfolgt entweder deren Bromierung (elektrophile S_E2 -Substitution) oder deren Oxydation. Die Ursache dieses Verhaltens beruht vor allem auf der Struktur des sichtbar zu machenden Diamins. Sind beide Aminogruppen gegenseitig durch ein konjugiertes System verbunden, erfolgt in der Regel Oxydation, im umge-

TABELLE I

Sichtbarmachung der aromatischen Diamine auf den Papierchromatogrammen durch Bromdämpfe im neutralen Medium

Abhängigkeit von der Konzentration der sichtbar gemachten Substanzen.

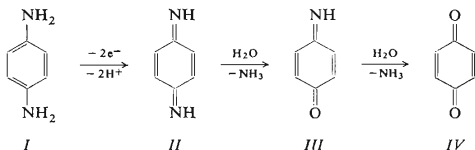
Verbindung	Konzentration der verwendeten Lösung		
	0,1%	0,01% Färbung	0,001%
<i>o</i> -Phenylendiamin	orange	gelb	gelb
<i>p</i> -Phenylendiamin	gelb	gelb	gelb
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin	gelb	gelb	gelb
N,N-Diäthyl- <i>p</i> -phenylendiamin	gelb	gelbbraun	orange
Benzidin	dunkelbraun	gelb	gelb
N-Methylbenzidin	braun	gelbgrün	gelbbraun
N,N-Dimethylbenzidin	braungrün	gelbbraun	gelbbraun
N,N-Diäthylbenzidin	schwarzbraun	gelbbraun	gelbbraun
N,N'-Ditosylbenzidin	orange	gelbbraun	gelbbraun
N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylbenzidin	rotbraun	gelbbraun	gelbbraun
N,N'-Dimethyl-N,N'-dibenzylbenzidin	rotbraun	gelbbraun	gelbbraun
N,N'-Tetramethylbenzidin	rotbraun	gelbbraun	gelbbraun
<i>o</i> -Tolidin	dunkelbraun	orange	orange
<i>o</i> -Dianisidin	rotbraun	orange	orange
N,N'-Tetramethylnaphthidin	rotbraun	gelbbraun	gelbbraun
N,N'-Tetramethyldiamino- <i>p</i> -terphenyl	orange	orange	orange

kehrten Fall Bromierung. In dieser Arbeit lenkten wir unsere Aufmerksamkeit auf den ersten Fall, also konkret auf die Sichtbarmachung aromatischer *para*- und *ortho*-Diamine.

Das verwendete Brom verhält sich wie ein verhältnismäßig sehr energisches Oxydationsmittel (siehe den Zusammenhang zwischen elektrophilen und oxydativen Eigenschaften der Reagentien auf Grund der Ingoldschen Konzeption¹⁴) und zwecks Erreichung definitiver Versuchsbedingungen wurden seine Redoxpotentiale, die fast in allen Fällen den Wert +1,0 V übersteigen¹⁵, verhältnismäßig sehr exakt gemessen.

In einigen Fällen ist der Verlauf der Sichtbarmachung durch die verwendete stationäre Phase, ggf. durch das nichtbeseitigte Waschsystm, insofern dieses sauer oder alkalisch reagiert, teilweise sehr kompliziert. Dies gilt namentlich für ein alkalisches Medium, bei dem sich Brom nicht als solches, sondern in Form von Alkaliypobromit an der Oxydation beteiligt, wodurch die Größe des Oxydationspotentials stark beeinflusst wird¹⁵.

Der Mechanismus der Oxydationsreaktionen der sichtbar zu machenden aromatischen Diamine ist nicht einfach und es können Erwägungen bloß bezüglich der im allgemeinen möglichen, wahrscheinlich in der primären Phase verlaufenden Reaktionen angestellt werden. Aus diesem Grund kann bei den *para*-Diaminen allgemein nachstehende Reaktionsfolge vorausgesetzt werden:



Die erste Stufe dieser Oxydationsreaktion, d. i. die Bildung des Chinondiimins *II*, verläuft über das entsprechende Semichinon, eine Erscheinung, die sich in der Regel durch eine übergangsweise dunklere Verfärbung in der ersten Phase der oxydativen Bromeinwirkung äußert. Das entstandene Chinondiimin *II* hydrolysiert sich über das Chinonimin *III* bis zum gelbgefärbten Chinon *IV*, das im alkalischen Medium braune Zersetzungsprodukte geben kann. Reaktionen, die zum Entstehen von sog. Bandrowski-Basen führen, wurden unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet^{16,17}. Wird das in Betracht kommende Reaktionsschema beispielsweise für Benzidin angewendet, bei dem zum Unterschied von *p*-Phenylenediamin das konjugierte System der Doppelbindungen zwischen den beiden Aminogruppen verlängert ist, ist sonst der Oxydationsmechanismus wahrscheinlich der gleiche. Der Unterschied besteht lediglich in der bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der Spektralabsorption der Oxydationsprodukte. Als Beispiel kann die Färbung des vom *p*-Phenylenediamin abgeleiteten rotgefärbten Semichinons angeführt werden, während das vom Benzidin abgeleitete blau ist. Das analog hydrolysierte, vom *p*-Phenylenediamin abgeleitete Chinondiimin ist gelb, das von Benzidin abgeleitete gelborange gefärbt. Bei den aromatischen Diaminen, bei denen die Aminogruppe darüberhinaus noch alkyliert war, erfolgt durch Einfluß des Induktionseffektes dieser Alkyle eine ausgeprägte Verringerung des Oxydationspotentials und darüberhinaus sind die sonst unbeständigen, aber markant gefärbten semichinoiden Zwischenprodukte besser stabilisiert und nach der Oxydation zu Chinondiiminverbindungen erfolgen weitere Folgereaktionen nur im geringfügigen Maß¹⁸. Ein ähnliches Verhalten wie die *para*-Diamine zeigt auch der einzige Repräsentant der *ortho*-Diamine, das *o*-Phenylenediamin. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in Tabelle I angeführt, wo gleichzeitig der Einfluß der Konzentration auf das Chromatogramm des aufgetragenen Diamins sichtbar ist. Bei Verwendung konzentrierterer Lösungen wird

eine dunklere Färbung erreicht, eine Erscheinung, die nicht nur dem Anwachsen der Konzentration, sondern auch der Strukturänderung der Oxydationsprodukte zuzuschreiben ist.

In Tabelle II ist die Sichtbarmachung durch Bromdämpfe im alkalischen und sauren Medium angeführt. Als Grenzwerte in den Lösungen wurden 0,1%ige und 0,001%ige Konzentrationen genommen. Wie aus den angeführten Ergebnissen ersichtlich ist, zeigen sich namentlich bei höheren Konzentrationen des sichtbar gemachten Diamins zwischen dem sauren und alkalischen Medium gewisse Farbunterschiede, die in einigen Fällen für die qualitative Beurteilung des untersuchten Diamins herangezogen werden können.

In Tabelle III sind die Ergebnisse eines solchen Verfahrens zur Sichtbarmachung angeführt, wo nach Entwicklung der Flecken nachträglich alkalisiert, ggf. angesäuert wurde. Auch hier zeigen sich markante Unterschiede in der Farbtonung, so daß auch diese Kombination in einigen Fällen zur qualitativen Bestimmung des sichtbar gemachten aromatischen Diamins führen kann.

Wie aus dem hinsichtlich des wahrscheinlichen Oxydationsmechanismus bereits Angeführten ersichtlich ist, spielt bei der Sichtbarmachung auch die Zeitdauer, während welcher das Brom auf das sichtbar zu machende Diamin einwirkt, eine gewichtige Rolle. Zu Demonstrationszwecken dieses Falls wurden drei aromatische Diamine, und zwar Benzidin, N,N-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und N,N-Diäthyl-*p*-phenylendiamin ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in Tabelle IV angeführt. In allen Fällen handelt es sich anscheinend um übergangsweises Entstehen von farbigen, semichinoiden Verbindungen mit zeitlich verschieden begrenzter Beständigkeit.

TABELLE II

Sichtbarmachung der aromatischen Diamine an Papierchromatogrammen durch Bromdämpfe in Abhängigkeit vom alkalischen und sauren Medium für Konzentrationen von 0,1% und 0,001%

Verbindung	alkalisches		saures	
	0,1%	0,001%	0,1%	0,001%
Färbung				
<i>o</i> -Phenylendiamin	orange	gelb	rotbraun	gelb
<i>p</i> -Phenylendiamin	gelbbraun	gelb	gelb	gelb
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin	grau	orange	gelb	braun
N,N-Diäthyl- <i>p</i> -phenylendiamin	gelb	gelb	gelbbraun	orange
Benzidin	orange	gelb	gelbrün	gelb
N-Methylbenzidin	orange	orange	gelbbraun	orange
N,N-Dimethylbenzidin	blaugrau	gelb	orange	gelb
N,N-Diäthylbenzidin	gelb	gelb	rosa	gelbbraun
N,N'-Ditosylbenzidin	orange	gelb	gelb	gelb
N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylbenzidin	gelbgrün	orange	gelbbraun	orange
N,N'-Dimethyl-N,N'-dibenzylbenzidin	orange	orange	violett	gelb
N,N'-Tetramethylbenzidin	gelb	gelb	gelbbraun	orange
<i>o</i> -Tolidin	orange	gelb	graugelb	gelb
<i>o</i> -Dianisidin	violett	orange	rotbraun	orange
N,N'-Tetramethylnaphthidin	gelb	gelb	violett	orange
N,N'-Tetramethyldiamino- <i>p</i> -terphenyl	orange	orange	gelbbraun	orange

TABELLE III

Farbänderungen der Flecke nach nachträglichem Ansäuern oder Alkalisieren an den Papierchromatogrammen

Verbindung	Färbung		
	ursprüngliche	alkalisiert	angesäuert
<i>o</i> -Phenylendiamin	orange	gelbbraun	braun
<i>p</i> -Phenylendiamin	gelb	braun	grau
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin	gelb	grau	gelbbraun
N,N-Diäthyl- <i>p</i> -phenylendiamin	gelb	gelbbraun	hellgelb
Benzidin	dunkelbraun	orange	blaugrün
N-Methylbenzidin	braun	dunkelblau	orange
N,N-Dimethylbenzidin	braungrün	blau	gelbbraun
N,N-Diäthylbenzidin	schwarzbraun	blau	gelbbraun
N,N'-Ditosylbenzidin	orange	violett	rosa
N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylbenzidin	rotbraun	blau	rotbraun
N,N'-Dimethyl-N,N'-dibenzylbenzidin	rotbraun	blaugrau	rosa
N,N'-Tetramethylbenzidin	rotbraun	blaugrün	rotviolett
<i>o</i> -Tolidin	dunkelbraun	orange	gelbrün
<i>o</i> -Dianisidin	rotbraun	rot	rotviolett
N,N'-Tetramethyldiamino- <i>p</i> -terphenyl	orange	0	gelbbraun
N,N'-Tetramethylnaphthidin	rotbraun	rosa	rotbraun

TABELLE IV

Die bei der Fleckfärbung des aromatischen Diamins beobachtete Abhängigkeit von der Zeitdauer des Einwirkens der Bromdämpfe am Papierchromatogramm

Verbindung	Zeit, s			
	5	10	15	20
N,N-Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin	rot	violett	grüngelb	gelb
N,N-Diäthyl- <i>p</i> -phenylendiamin	rot	violett	braun	gelb
Benzidin	blaugrün	blau	grau	dunkelbraun

Zum Schluß der Arbeit wurde die Aufmerksamkeit solchen Fällen zugewendet, in denen einige der laufend verwendeten stationären Phasen wie beispielsweise 1-Bromnaphthalin, Formamid, Petroleum und Laurylalkohol herangezogen wurden. Nach sorgfältiger Bewertung dieser Ergebnisse kann konstatiert werden, daß durch die angeführten Verbindungen der Verlauf und die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode zur Sichtbarmachung auf keine Weise beeinflußt werden.

Abschließend sprechen wir Frau E. Špačková aus unserem Laboratorium für die technische Mitarbeit unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Hais I. M., Macek K.: *Papírová chromatografie*, S. 406. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1959.
2. Gasparič J., Petránek J., Večeřa M.: *Mikrochim. Acta* 1955, 1026.
3. Gemzová I., Gasparič J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 310.
4. Gasparič J., Matrka M.: diese Zeitschrift 24, 643 (1959).
5. Zijp J. W. H.: *Rec. Trav. Chim.* 76, 313, 317 (1957).
6. Mikeš O.: *Příručka laboratorních chromatografických metod*, S. 120. Herausgegeben von SNTL, Prag 1961.
7. James W. O.: *Nature* 161, 851 (1948).
8. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).
9. Matrka M., Kroupa J., Ságner Z., Zvěřina V.: *Chem. průmysl* 20, 375 (1970).
10. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).
11. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift, im Druck.
12. Kroupa J., Matrka M., Chmátal V.: diese Zeitschrift 21, 111 (1971).
13. Kroupa J., Matrka M.: *Chem. průmysl* 20, 479 (1970).
14. Ingold C. K.: *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*. Übersetzung aus dem Englischen, S. 273. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
15. Čihalík J.: *Potenciometrie*, S. 480. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
16. Bandrowski E.: *Ber.* 27, 480 (1894).
17. Sunde C. J., Lauer W. M.: *J. Org. Chem.* 17, 609 (1952).
18. Hanousek V., Matrka M.: diese Zeitschrift 22, 1722 (1962).

Übersetzt von F. Grundfestová.

**CHELATE FORMATION BETWEEN ALUMINIUM (III)
AND 2,5-DIHYDROXYBENZOIC ACID
SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES
OF THE COMPOSITION AND STABILITY**

R.N.SONI* and K.L.GUPTA

*Department of Chemistry, Birla Institute of Technology and Science,
Pilani, Rajasthan, India*

Received May 8th, 1970

2,5-Dihydroxybenzoic acid (H_3L) has been extensively used as a complexing agent for many metal ions¹⁻⁴. Tanabe and Hata⁵ studied colour reactions of this acid with cobalt and copper in presence of ammonia. It has been found that H_3L also forms a colourless complex with aluminium which is used as analgesic and antipyretic⁶. In the present paper the authors have re-

* The work done during the author's stay at the Department of Analytical Chemistry, Purkyně University, Brno.