

**SUBSTITUIERTE N-AROYLPHENYLHYDROXYLAMINE  
ALS ANALYTISCHE REAGENTIEN. BESTIMMUNG  
DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN  
DER REAGENTIEN**

L. KÁBRT

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

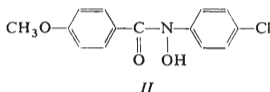
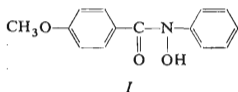
Eingegangen am 2. November 1970

Bei fünf neuen N-Aroylphenylhydroxylaminderivaten wurde der Einfluß der Substituenten auf die Azidität der Reagentien untersucht. Ihre für wäßrig-alkoholische Lösungen (4 Vol.%) bei der Ionenstärke  $I = 0,15$  und der Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  geltenden Konzentrations-Dissoziationskonstanten wurden spektrophotometrisch bestimmt.

Von Shome<sup>1</sup> wurde erstmalig auf die Möglichkeit der analytischen Verwertung des N-Benzoylphenylhydroxylamins<sup>2,3</sup> hingewiesen. Eine eingehende Übersicht über die vorläufig hergestellten und untersuchten Phenylhydroxylaminderivate wird in den Arbeiten von MacDonald<sup>4</sup> und Shendrikar<sup>5</sup> angeführt.

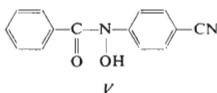
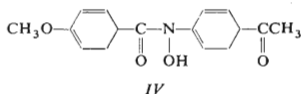
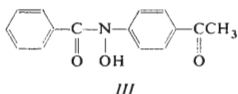
Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses verschiedener Substituenten bei folgenden erstmalig hergestellten N-Aroylphenylhydroxylaminderivaten: N-Anisoylphenylhydroxylamin (*I*), N-Anisoyl-*p*-chlorphenylhydroxylamin (*II*), N-Benzoyl-*p*-acetylphenylhydroxylamin (*III*), N-Anisoyl-*p*-acetylphenylhydroxylamin (*IV*) und N-Benzoyl-*p*-cyanophenylhydroxylamin (*V*). Die angeführten Reagentien wurden von Zátka<sup>6</sup> hergestellt und beschrieben.

Wir richteten unser Augenmerk vor allem auf die Untersuchung solcher Derivate, die verschiedene Substituenten am Benzolkern des Phenylhydroxylamins aufweisen, und auf die Überprüfung des Einflusses dieser Substituenten auf die Azidität der einzelnen Reagentien. Aus diesem Grund wurden die untersuchten Derivate mit Hilfe der Konzentrations-Dissoziationskonstanten charakterisiert, die spektrophoto-



metrisch bestimmt wurden und für ein wäßrig-alkoholisches Medium (4 Vol.% Äthanol) bei der Ionenstärke von  $I = 0,15$  und bei der Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  gelten.

Außer diesen neuen Derivaten wurden zu Vergleichszwecken auf dieselbe Weise die Dissoziationskonstanten des früher hergestellten N-Furoylphenylhydroxylamins<sup>7</sup> (VI) und des N-Benzoyl-*p*-chlorphenylhydroxylamins<sup>8,9</sup> (VII) bestimmt.



## EXPERIMENTELLER TEIL

### Chemikalien und Apparate

Die Reagensstammlösungen wurden durch Lösen der dreimal umkristallisierten festen Substanzen in Äthanol hergestellt. Diese alkoholischen Reagenslösungen wurden knapp vor dem Messen mit redestilliertem Wasser (Destillation unter  $\text{KMnO}_4$ -Zusatz) in der Weise verdünnt, daß das resultierende Äthanolvolumen 4 Vol.% betrug. Zur pH-Einstellung dienten Britton-Robinsonsche Pufferlösungen, deren Ionenstärke mit Natriumperchlorat auf den Wert  $I = 0,15$  eingestellt wurde<sup>10</sup>. Die pH-Werte wurden mit Hilfe einer Glas- und gesättigten Kalomelektrode unter Verwendung des Potentiographen E 436 (Metrohm, Herisau, Schweiz) gemessen. Die gesättigte Kaliumchloridlösung in der Kalomelektrode wurde durch eine gesättigte Natriumchloridlösung ersetzt. Die Glaselektrode wurde durch Berechnung ihres  $E_0$ -Wertes aus der potentiometrischen Titration von 0,1M Perchlorsäure mit Natriumhydroxidlösung bei der konstanten Ionenstärke  $I = 0,15$  geeicht<sup>11</sup>. Die spektrophotometrischen Messungen wurden unter Zuhilfenahme des Spektrophotometers VSU 2 (Zeiss, Jena) in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die Messungen wurden durchwegs bei der Temperatur von  $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  vorgenommen.

Die Reproduzierbarkeit der berechneten Werte der Reagensdissoziationskonstanten ist durch die Vertrauensgrenze bei 95%iger Wahrscheinlichkeit charakterisiert<sup>12</sup>.

### Absorptionsspektren der Reagentien

Die zur Messung der Absorptionsspektren der Reagentien herangezogenen Lösungen wurden auf die Weise hergestellt, daß aus der äthanolischen Reagensvorratslösung von bekannter Konzentration ( $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) 1 ml Lösung in einen 25 ml-Meßkolben eingemessen und mit 0,1M Perchlorsäure und 0,1M-NaOH, ggf. mit redestilliertem Wasser, bis zur Marke aufgefüllt wurde. Als Blindversuch wurde das gleiche Gemisch der Lösungen mit Äthanol, jedoch ohne das Reagens, herangezogen.

Die im Wasser-Äthanolgemisch gemessenen Absorptionsspektren der einzelnen Reagentien sind in Abb. 1 und 2 veranschaulicht. In Tabelle I sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima zusammen mit den dazugehörigen Werten der Molextinktionskoeffizienten angeführt, durch welche die Reagentien in den 0,1M Perchlorsäure- und 0,1M-NaOH-Lösungen charakterisiert werden.

#### Abhängigkeit der Extinktion der Reagenslösungen vom pH-Wert

Die 1 ml Reagensvorratslösung in Äthanol von bekannter Konzentration ( $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}M$ ) wurde in einen 25 ml-Meßkolben eingemessen und mit der gewählten Pufferlösung, ggf. mit 0,1M Perchlorsäure- oder 0,1M-NaOH-Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Die Endkonzentration der zu messenden Lösungen betrug größenordnungsmäßig  $10^{-4}M$  und die Lösung enthielt 4 Vol.% Äthanol. Als Blindversuch diente eine Lösung, die durch Auffüllen von 1 ml Äthanol mit einer Pufferlösung, ggf. mit 0,1M Perchlorsäurelösung oder 0,1M-NaOH, auf ein Volumen von 25 ml hergestellt wurde.

Die Extinktionsabhängigkeit vom pH-Wert für die einzelnen Reagentien wurden bei den in Tabelle II angegebenen Wellenlängen gemessen, in denen auch die Bereiche der pH-Werte angeführt sind, bei denen die Abhängigkeiten, desweiteren die Extinktionskoeffizienten beider Reagensformen, deren Werte zur Berechnung der  $pK$ -Werte dienten, und schließlich die berechneten Werte der Dissoziationskonstanten untersucht wurden.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wurde der Einfluß der Substituenten auf die Azidität von fünf neuen Reagentien, Derivaten der N-Aroylphenylhydroxylamine, untersucht. In den früheren Arbeiten wurden die analytischen Eigenschaften der Aroylphenylhydroxylamine überprüft, die durch Kondensation verschiedener Aroylchloride, ggf. des verschieden substituierten Benzoylchlorids mit Phenyl- oder Naphthylhydroxylamin allein hergestellt wurden. In dieser Arbeit befaßten wir uns mit den Aroylphenylhydroxylaminen, bei denen die Substitution am unmittelbar an die =NOH-Gruppe gebundenen Benzolkern durchgeführt wurde. Es wurden solche Substituenten gewählt ( $-Cl$ ,  $-COCH_3$ ,  $-CN$ ), bei denen vorausgesetzt werden konnte, daß sie die Azidität des Wasserstoffs der =NOH-Gruppe erhöhen könnten. Durch erhöhte Reagensazidität kann Vergrößerung der Reagensselektivität angenommen werden, auch wenn diese bis zu einem gewissen Grad auf Kosten der Stabilität der entstehenden Komplexe erfolgt.

Die Reagenslösungen in organischen Lösungsmitteln, ggf. in Gemischen des organischen Lösungsmittels mit Wasser, sind mit Ausnahme des N-Benzoyl-*p*-cyanophenylhydroxylamins stabil. Bei den N-Benzoyl-*p*-cyanophenylhydroxylaminlösungen in organischen Lösungsmitteln erfolgt nach längerem Stehenlassen im Licht (24 bis 30 Std. je nach Lösungskonzentration) intensives Gelbwerden der Lösung und im Verlauf noch längerer Zeit (1–2 Wochen) entfärbt sie sich dann wieder. Bei Lösungen desselben Reagens im Gemisch eines organischen Lösungsmittels mit Wasser kann diese Tatsache, vor allem die nachfolgende Entfärbung der Lösungen, in wesentlich kürzerer Zeit (2–30 Minuten) beobachtet werden. Die Geschwindigkeit, mit der die

TABELLE I

Absorptionsmaxima und Molextinktionskoeffizienten der Reagentien bei der Temperatur von 25°C

Reagens	0,1M-HClO <sub>4</sub>			0,1M-NaOH		
	$c_{HA}$ mol · l <sup>-1</sup>	$\lambda$ nm	$\epsilon_{\lambda}$ mol <sup>-1</sup> · cm <sup>2</sup>	$c_A$ mol · l <sup>-1</sup>	$\lambda$ nm	$\epsilon_{\lambda}$ mol <sup>-1</sup> · cm <sup>2</sup>
<i>I</i>	$8,16 \cdot 10^{-5}$	268	11 500	$1,3 \cdot 10^{-4}$	286	6 600
<i>II</i>	$7,40 \cdot 10^{-5}$	276	12 900	$1,08 \cdot 10^{-4}$	296	7 100
<i>III</i>	$7,52 \cdot 10^{-5}$	298	14 100	$9,10 \cdot 10^{-5}$	345	6 500
<i>IV</i>	$6,98 \cdot 10^{-5}$	305	15 800	$8,00 \cdot 10^{-5}$	350	6 900
<i>V</i>	$9,60 \cdot 10^{-5}$	284	16 200	$1,05 \cdot 10^{-4}$	320	6 000
<i>VI</i>	$1,02 \cdot 10^{-4}$	272	14 000	$1,49 \cdot 10^{-4}$	310	7 900
<i>VII</i>	$7,75 \cdot 10^{-5}$	260	9 800	$9,60 \cdot 10^{-5}$	298	5 400

TABELLE II

Die Werte der Konzentrations-Dissoziationskonstanten der N-Aroylphenylhydroxylamine bei 25°C ( $I = 0,15$ ) und die zu ihrer Bestimmung verwendeten Bedingungen

Reagens	$\lambda$ nm	$\epsilon_{\lambda}$ , mol <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup>		pH-Bereich	pK
		HA	A <sup>-</sup>		
<i>I</i>	268	11 500	8 100	7,5—9,7	8,39 ± 0,04
	320	800	3 800		
<i>II</i>	276	12 900	6 700	7,3—9,1	8,20 ± 0,02
	320	1 400	5 200		
<i>III</i>	298	14 100	4 200	6,7—8,5	8,06 ± 0,04
	345	1 200	6 500		
<i>IV</i>	305	16 000	4 900	7,3—9,1	8,22 ± 0,04
	350	1 800	6 900		
<i>V</i>	284	17 000	7 100	7,3—8,4	8,1
	320	3 200	7 000		
<i>VI</i>	272	14 100	5 900	6,2—9,1	7,78 ± 0,02
	320	2 200	7 500		
<i>VII</i>	260	9 800	4 500	6,7—9,3	8,11 ± 0,03
	310	1 500	5 100		

erwähnten Farbänderungen in Gemischen eines organischen Lösungsmittels mit Wasser erfolgen, ist vor allem vom pH-Wert der Lösung abhängig. Die beobachteten Farbänderungen verlaufen am schnellsten in stärker sauren oder stärker basischen Lösungen, während in Lösungen im pH-Bereich von 6–8 der Verlauf dieser Änderungen wesentlich langsamer vor sich geht.

Bei allen untersuchten Reagentien wurden die Absorptionsspektren gemessen, um auf Grund ihres Verlaufs die Optimalbedingungen für die spektrophotometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten wählen zu können. Die Messung der Absorptionsspektren wurde im wäßrig-alkoholischen Medium (4 Vol.% Äthanol)

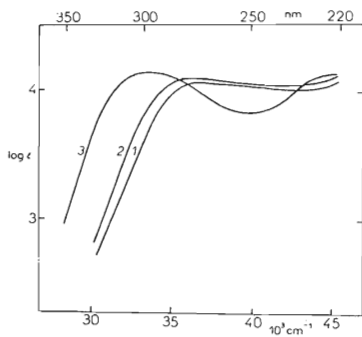


ABB. 1

Absorptionsspektren der Reagentien in der HA-Form

1 N-Anisoylphenylhydroxylamin, 2 N-Anisoyl-*p*-chlorphenylhydroxylamin, 3 N-Benzoyl-*p*-acetylphenylhydroxylamin.

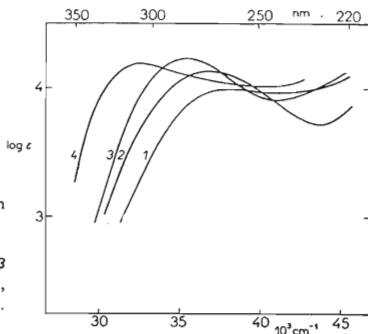


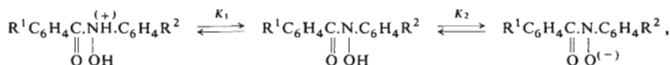
ABB. 2

Absorptionsspektren der Reagentien in der HA-Form

1 N-Benzoyl-*p*-chlorphenylhydroxylamin, 2 N-Furoylphenylhydroxylamin, 3 N-Benzoyl-*p*-cyanophenylhydroxylamin, 4 N-Anisoyl-*p*-acetylphenylhydroxylamin.

durchgeführt. Aus dem unterschiedlichen Spektralverlauf in sauren und basischen Lösungen wurden die entsprechenden Wellenlängen gewählt, die zur eigentlichen Bestimmung der Dissoziationskonstanten dienen.

Die Reagentien können durch zwei protolytische Gleichgewichte und die ihnen entsprechenden Gleichgewichtskonstanten charakterisiert werden:



wo  $\text{R}^1 = \text{H}, -\text{CH}_3\text{O}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}, -\text{Cl}, -\text{COCH}_3, -\text{CN}$ .

Wie durch Messen der Absorptionsspektren in Perchlorsäure von verschiedener Konzentration festgestellt wurde, verläuft die durch die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  charakterisierte Reagensprotonisierung erst in konzentrierten Säurelösungen und hat vom analytischen Gesichtspunkt aus keine größere Bedeutung. Daher wurden die Reagentien lediglich als monobasische HA-Säuren angesehen, die durch die Gleichgewichtskonstante  $K_2$  nach der allgemeinen, für das Dissoziationsgleichgewicht  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  geltenden Beziehung

$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]/[\text{HA}] \quad (1)$$

charakterisiert werden können.

Die Werte der Dissoziationskonstanten wurden durch Messen der Abhängigkeit der Extinktion der Reagenslösungen vom pH-Wert bestimmt. Mittels der gemessenen Daten wurden die Werte der Dissoziationskonstanten aus der bekannten Beziehung<sup>13</sup> berechnet.

$$\text{p}K_2 = \text{pH} - \log [(A_{\text{HA}} - A)/(A - A_{\text{A}})], \quad (2)$$

wo  $A$  die Absorbanz der zu messenden Lösung,  $A_{\text{HA}}$  die Absorbanz der nicht dissoziierten Form des Reagens in der Lösung und  $A_{\text{A}}$  die Absorbanz der dissoziierten Form des Reagens in der Lösung bezeichnen.

Die  $A_{\text{HA}}$ - und  $A_{\text{A}}$ -Werte wurden durch Messen der wäßrig-alkoholischen Reagenslösungen (4 Vol.%) in 0,1M Perchlorsäure und in 0,1M- und 0,2M-NaOH ermittelt.

Mit Rücksicht darauf, daß die Eichung der Glaselektrode so durchgeführt wurde, daß die gemessenen pH-Werte tatsächlich  $-\log [\text{H}^+]$  ausdrücken und daß auch die übrigen Angaben durch die Molkonzentrationen ausgedrückt werden, stellen die ermittelten Werte der Dissoziationskonstanten die Konzentrations-Dissoziationskonstanten vor, die für die 4 Vol.%igen wäßrig-alkoholischen Lösungen bei der konstanten Ionenstärke  $I = 0,15$  und der Temperatur von 25°C gelten.

Die Übersicht der bestimmten Werte der Dissoziationskonstanten zusammen mit der berechneten Vertrauensgrenze für  $\alpha = 0,95$  und  $n = 17-25$  ist in Tabelle II angeführt. Der Wert der Dissoziationskonstanten des N-Benzol-*p*-cyanophenylhydroxylamins,  $pK$  8,1, kann lediglich als annähernd angesehen werden. Wie bereits angeführt wurde, erfolgt in wäßrigen Reagenslösungen seine verhältnismäßig schnelle Zersetzung. Diese Tatsache gestattete, den Wert der Dissoziationskonstanten des N-Benzoyl-*p*-cyanophenylhydroxylamins im verhältnismäßig engen pH-Bereich (7–8,5), in dem die Reagenszersetzung am langsamsten verläuft, zu messen. Die Reagenszersetzung äußert sich offenbar auch in der größeren Streuung der gemessenen Werte. Aus diesem Grund wurde bei dem Wert der Dissoziationskonstanten dieses Reagens die Vertrauensgrenze nicht ausgedrückt. Wie aus der Übersicht der bestimmten Werte der Dissoziationskonstanten ersichtlich ist, unterscheiden sich die ermittelten Werte nicht wesentlich von der früher bestimmten Dissoziationskonstanten des N-Benzoylphenylhydroxylamins<sup>14</sup>,  $pK$  8,15 + 0,01. Daraus kann geschlossen werden, daß durch Einführen der angegebenen Substituenten in den Benzolkern in die 4-Stellung zur Hydroxylamingruppe im Vergleich zum N-Benzoylphenylhydroxylamin keine wesentliche Änderung der Dissoziationskonstanten der Reagentien erfolgt. Durch diese Tatsache werden im gewissen Grad auch die Erwägungen von Shendrikar<sup>5</sup> unterstützt, der beim Vergleich der analytischen Eigenschaften einer Reihe analoger Derivate zum Schluß gelangt, daß es, abgesehen von geringen Ausnahmen, vom analytischen Standpunkt aus am vorteilhaftesten ist, sich des ursprünglich vorgeschlagenen N-Benzoylphenylhydroxylamins zu bedienen.

## LITERATUR

1. Shome S. G.: *Current Sci. (India)* 13, 257 (1944).
2. Baudisch O.: *Chemiker Ztg.* 33, 1298 (1909).
3. Welcher F. J.: *Organic Analytical Reagents*, III. Teil, S. 355. Van Nostrand, New York 1947.
4. MacDonald A. M. G.: *Ind. Chemist* 36, 512 (1960); 37, 30 (1961).
5. Shendrikar A. D.: *Talanta* 16, 51 (1969).
6. Zátka V.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
7. Armour C. A., Ryan D. E.: *Can. J. Chem.* 36, 1454 (1957).
8. Masumdar A. K., Das G.: *Anal. Chim. Acta* 36, 454 (1966).
9. Masumdar A. K., Das G.: *J. Indian Chem. Soc.* 42, 189 (1965).
10. Sýkora V., Zátka V.: *Příruční tabulky pro chemiky*, III. Ausg. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1967.
11. Biederman G., Sillén L. G.: *Arkiv Kemi* 5, 425 (1953).
12. Eckschlager K.: *Chyby chemických rozborů*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1961.
13. Eistert B., Reiss W.: *Chem. Ber.* 87, 116 (1954).
14. Dyrssen D.: *Acta Chem. Scand.* 10, 353 (1956).

Übersetzt von F. Grundfestová.