

## Chromatographische Untersuchungen an chlosubstituierten aromatischen Aminen. II

Von A. BASSL, H.-J. HECKEMANN und E. BAUMANN

### Inhaltsübersicht

Die Imprägnierung von Papier und Kieselgelschichten mit 1-Bromnaphthalin ermöglicht die Identifizierung von aromatischen Aminen mit zwei und mehr Chloratomen im Molekül, die sich auf normalen Kieselgelplatten mit Fließmitteln der allgemeinen Zusammensetzung Eisessig/organisches Lösungsmittel nicht trennen lassen. Als Fließmittel werden wäßrige Lösungen von Essig-, Dichloressig- und Isobuttersäure verwendet. Die  $R_f$ -Werte der Amine sind auf derart imprägnierten Trägern um so niedriger, je höher ihr Chlorgehalt ist.  $R_f$ -Werte und Fleckenfarben von 26 substituierten Anilinen, Phenylendiaminen und Benzidinen sind tabellarisch wiedergegeben.

### Einleitung

In der voranstehenden Mitteilung haben wir über die Dünnschichtchromatographie primärer aromatischer Amine berichtet. Mit den dort vorgeschlagenen Systemen ist es nicht möglich, Di- und Trichloraniline eindeutig vom 2-Chloranilin zu unterscheiden, da diese Verbindungen fast alle den gleichen hohen  $R_f$ -Wert haben. Hier war nun die Beobachtung von Nutzen, daß das von J. GASPARIČ u. a.<sup>1)</sup> verwendete System 1-Bromnaphthalin/Essigsäure speziell zur Unterscheidung der chlosubstituierten aromatischen Amine geeignet ist. Das Verfahren läßt sich sowohl auf die Papier- als auch auf die Dünnschichtchromatographie anwenden, worüber im folgenden berichtet werden soll.

### Papierchromatographie

Nach der Methode von J. GASPARIČ imprägniert man das Papier mit einer Lösung von 1-Bromnaphthalin in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und benutzt als Fließmittel wäßrige Essigsäure. Dieses System wurde ursprünglich zur Trennung der Benzidine empfohlen. Auf der Suche nach einem geeigneten Fließmittel zur Unterscheidung der Di- und Trichloraniline

<sup>1)</sup> J. GASPARIČ u. M. MATRKA, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **24**, 643 (1959).

finden wir jedoch, daß ein Amin in diesem System um so weiter hinter der Lösungsmittelfront zurückbleibt, je höher sein Halogengehalt ist. Die  $R_f$ -Werte der Verbindungen lassen sich sowohl durch Veränderung des Imprägnierungsgrades als auch durch die unterschiedliche Konzentration der Essigsäure variieren. Mit zunehmender Konzentration der Säure erhöhen sich auch die  $R_f$ -Werte, während ein steigender Imprägnierungsgrad diese naturgemäß vermindert, andererseits aber auch die Trennschärfe erhöht. Will man jedoch nicht zu lange Laufzeiten in Kauf nehmen, sollte man den Imprägnierungsgrad nicht über 0,2 wählen.

Da die Monochloraniline nahe der Lösungsmittelfront, die Di- und Trichloraniline dagegen in der Nähe der Startlinie liegen, läßt sich keine universell verwendbare Essigsäurekonzentration für alle Trennungen angeben. Kommt es speziell auf die Unterscheidung der letztgenannten Verbindungen an, so ist eine mindestens 30proz. Essigsäure zu verwenden, damit sie genügend weit auseinander gezogen werden. Für die Trennung von Aminen mit nur einem Chloratom hat sich dagegen eine 5proz. Essigsäure als vorteilhaft erwiesen. Zwar verbleiben in diesem System die Di- und Trichloraniline am Start, doch verteilen sich dafür die Monochloraniline, -toluidine und -anisidine über den ganzen nutzbaren Bereich des Chromatogramms.

Neben der Zahl der Chloratome ist jedoch auch ihre Stellung zur Aminogruppe noch von Einfluß auf den  $R_f$ -Wert, so daß sich isomere Amine ohne Schwierigkeiten voneinander trennen lassen. Als Beispiele dafür seien lediglich 2-Methyl-3-chlor- und 2-Methyl-5-chloranilin, sowie 2,4- und 2,5-Dichloranilin erwähnt. Andererseits besitzen 2-Methyl-5-chlor- und 2-Methoxy-5-chloranilin den gleichen  $R_f$ -Wert. Diese beiden Verbindungen unterscheiden sich jedoch geringfügig in ihren Fleckenfärbungen.

Nitrogruppen beeinflussen die  $R_f$ -Werte aromatischer Amine in ähnlicher Weise wie Chloratome. Wir haben deshalb die in Azopigmenten vorkommenden Nitraniline ebenfalls chromatographiert. Da es sich im vorliegenden Falle um ein chromatographisches System mit umgekehrten Phasen handelt, wäre entsprechend der früheren Beobachtung an normalen Systemen eine Zunahme der  $R_f$ -Werte in der Reihenfolge o-, m-, p-Stellung eines Substituenten zur Aminogruppe zu erwarten. Die Versuchsergebnisse bestätigen im allgemeinen diese Vermutung, lediglich das 3-Nitranilin fällt in dieser Hinsicht aus der Reihe.

Zur Sichtbarmachung der Amine besprühen wir die noch feuchten Chromatogramme mit einer salzsauren, alkoholischen p-Dimethylaminobenzaldehydlösung. Chloraniline geben damit gelbe, Nitraniline orange bis rot gefärbte und Benzidine orangerote bis rote Flecken. Die Intensität der Färbungen nimmt noch zu, wenn man das Papier nach dem Besprühen zehn Minuten auf 80–100° erhitzt. Alle nitrogruppenhaltigen Amine sind

auf Grund ihrer Eigenfarbe bereits vor dem Aufsprühen des Nachweisreagens als schwach gelbe Flecken sichtbar. Die Farben der einzelnen Flecken sowie deren Fluoreszenzfarben sind aus der Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1

## Papierchromatographie chlosubstituierter aromatischer Amine

Amin	R <sub>f</sub> -Werte Essigsäure			Eigenfarbe	Fleckenfarben mit Dimethylaminobenzaldehyd	
	5%	10%	30%		Farbe	Fluoreszenz
	Imprägnierungsgrad					
	0,17	0,20	0,18			
Anilin	0,90		0,90		gelb	grünlich gelb
2-Cl-	0,87				gelb	grünlich gelb
3-Cl-	0,65	0,72	0,81		gelb	grünlich gelb
4-Cl-	0,80	0,82	0,84		gelb	grünlich gelb
4-Br-	0,66	0,75	0,83		gelb	grünlich gelb
2,4-Di-Cl-	0,02	0,06	0,20		gelb	schwach gelb
2,5-Di-Cl-	0,02	0,03	0,10		gelb	schwach gelb
2,4,5-Tri-Cl-	0,00	0,00	0,03		orangegelb	schwach gelb
3-Cl-2-CH <sub>3</sub> -	0,45	0,55	0,77		hellgelb	grünlich gelb
3-Cl-6-CH <sub>3</sub> -	0,35	0,41	0,66		hellgelb	grünlich gelb
3-Cl-6-CH <sub>3</sub> O-	0,35	0,40	0,66		orangegelb	hellgelb
3-Cl-4-CH <sub>3</sub> O-	0,84	0,85	0,85		orangegelb	gelb
4-Cl-2-CH <sub>3</sub> -	0,55	0,65	0,79		hellgelb	grünlich gelb
2-NO <sub>2</sub> -	0,20	0,22	0,63	gelb	rotorange	braunviolett
2-NO <sub>2</sub> -4-Cl-	0,04	0,07	0,19	gelb	rotorange	braunviolett
2-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> -	0,06	0,08	0,24	gelb	rot	braunviolett
2-NO <sub>2</sub> -4-CH <sub>3</sub> O-	0,10	0,14	0,37	orangegelb	bordo	bordo
3-NO <sub>2</sub> -	0,51	0,60	0,70	blaß gelb	gelb	oliv
3-NO <sub>2</sub> -6-CH <sub>3</sub> -	0,19	0,26	0,50	blaß gelb	gelb	oliv
4-NO <sub>2</sub> -	0,42	0,50	0,64	gelb	orange	dunkel ocker
4-NO <sub>2</sub> -2-Cl-	0,09	0,10	0,31	blaß gelb	orangerot	orangebraun
4-NO <sub>2</sub> -2-CH <sub>3</sub> -	0,14	0,20	0,46	gelb	orange	ocker
4-NO <sub>2</sub> -2-CH <sub>3</sub> O-	0,10	0,15	0,38	gelb	orangerot	orangebraun
Benzidin	0,87	0,89	0,89	*)	rot	rotorange
3,3'-Di-Cl-	0,01	0,01	0,19		orangerot	rotorange
3,3'-Di-CH <sub>3</sub> O-	0,82	0,88	0,89	*)	bläulich rot	orangerot
5,5'-Di-Cl-						
3,3'-di-CH <sub>3</sub> O-	0,03	0,05	0,56		orange	orangegelb

\*) Intensiv blaue Fluoreszenz vor dem Besprühen.

## Dünnschichtchromatographie

Die guten Ergebnisse mit imprägniertem Papier veranlaßten uns, das Verfahren auch auf die Dünnschichtchromatographie zu übertragen. Dabei ergeben sich zwar prinzipiell keine neuen Gesichtspunkte, doch hat man die

allgemein bekannten Vorteile dieses Trennverfahrens, besonders kürzere Laufzeiten und schärfere Flecken zu verzeichnen.

Die Imprägnierung der Kieselgelschichten erfolgt durch vorsichtiges Einlegen der vorbereiteten Platten in eine Lösung von 1-Bromnaphthalin in Hexan, wobei die im experimentellen Teil gegebenen Hinweise beachtet werden sollten. Da man die Platten nicht abpressen kann, läßt sich der Imprägnierungsgrad nur über die Konzentration der Bromnaphthalinlösung beeinflussen und nachträglich kaum noch korrigieren. Wir ließen jedoch bei jedem Chromatogramm eine Reihe ausgewählter Amine als äußeren Standard mitlaufen, worauf sämtliche  $R_f$ -Werte bezogen wurden. Die von Fall zu Fall geringen Abweichungen im Imprägnierungsgrad und die damit verbundene Veränderung der  $R_f$ -Werte waren daher ohne Belang. Aus diesem Grunde konnten wir auf die Bestimmung und genaue Einhaltung des Imprägnierungsgrades verzichten.

Die  $R_f$ -Werte der Amine lassen sich leicht dadurch beeinflussen, daß man an Stelle von Essigsäure wäßrige Lösungen anderer organischer Säuren mit unterschiedlichen Dissoziationskonstanten benutzt. Im Normalfalle setzten wir das System S 1 ein, eine 10proz. wäßrige Essigsäure. Es eignet sich besonders zur Trennung von Aminen mit nur einem Chloratom im Molekül. Im Vergleich dazu liegen die  $R_f$ -Werte mit einer 2proz. Isobuttersäure als Fließmittel niedriger, so daß besonders die Amine mit hohen  $R_f$ -Werten besser getrennt werden. Zur Unterscheidung der hier in erster Linie interessierenden Di- und Trichloraniline erwies sich dagegen das System S 3, eine 5proz. Dichloressigsäure, als am besten geeignet.

Die Reihenfolge der  $R_f$ -Werte ist gegenüber den normalen Systemen umgekehrt und stimmt im wesentlichen mit der auf Papier mit Bromnaphthalinimprägnierung überein. Der Effekt ist am deutlichsten bei möglichst niedriger Wasserstoffionenkonzentration. Mit zunehmender Konzentration der Wasserstoffionen wird der Einfluß des Substitutionstyps, das heißt der Stellung der Substituenten zueinander, auf den  $R_f$ -Wert geringer, so daß dieser im Extremfalle, der allerdings mit dem System S 3 noch nicht erreicht ist, nur noch von der Art und Anzahl der Substituenten abhinge.

Zur Sichtbarmachung der Flecken benutzten wir auf den Dünnschichtplatten eine salzsaure alkoholische Lösung von p-Dimethylaminozimtaldehyd. Die beobachteten Nachweisfarben unterscheiden sich von denen auf nicht imprägnierten Platten, wobei die Unterschiede zwischen den einzelnen Aminen auch geringer sind. Die Einflüsse der Substituenten gehen zwar in der gleichen Richtung wie dort, sind jedoch weniger deutlich ausgeprägt. Wegen der relativ geringen Unterschiede der Farben haben wir auf eine genaue Beschreibung verzichtet, sondern geben lediglich die Abweichungen gegenüber den als Bezugssubstanzen benutzten Aminen an.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zum Vergleich haben wir die auf nicht imprägnierten Kieselgelschichten mit Benzol:Butylacetat:Eisessig 65:20:15 erhaltenen  $R_f$ -Werte gegenübergestellt. Die angegebenen Fleckenfarben gelten nicht für dieses letzte System.

Tabelle 2

Dünnschichtchromatographie chloresubstituierter aromatischer Amine

Nr.	Amin	$R_f$ -Werte $\times 100$				Fleckenfarbe
		S 1	S 2	S 3	S 4	
1	Anilin	58	44	58	28	bläulich rot
2	2,6-Di- $\text{CH}_3$ -	35	14	35	59	gelblich rot
3	2-Cl-	13	06	44	80	blaurot
4	3-Cl-	33	13	53	67	wie 3
5	4-Cl-	45	23	53	51	wie 3
6	4-Br-	36	15	50	59	blauer als 3
7	2,4-Di-Cl-	02	00	14	79	blauer als 3
8	2,5-Di-Cl-	02	00	07	83	blauer als 3
9	2,4,5-Tri-Cl-	00	00	02	82	blauer als 3
10	2- $\text{CH}_3$ -3-Cl-	20	05	41	67	wie 1
11	2- $\text{CH}_3$ -4-Cl-	25	09	42	59	zwischen 1 und 3
12	2- $\text{CH}_3$ -5-Cl-	12	05	39	70	wie 3
13	2- $\text{CH}_3$ O-5-Cl-	13	07	39	71	blauer als 3
14	2- $\text{CH}_3$ O-4-Cl-5- $\text{CH}_3$ -	18	03	21	58	rotviolett
15	4- $\text{CH}_3$ O-3-Cl-	54	29	50	30	Spur blauer als 3
16	2,4-Di- $\text{CH}_3$ O-5-Cl-	39	15	26	27	blauer als 3
17	2,5-Di- $\text{CH}_3$ O-4-Cl-	18	04	31	58	blauer als 3
18	2- $\text{NH}_2$ -4-Cl-	62	41		31	grauviolett
19	3- $\text{NH}_2$ -4-Cl-	58	42	59	17	rotviolett
20	4- $\text{NH}_2$ -2-Cl-	62	48		08	blau
21	Benzidin	54	31	57	05	blau
22	3,3'-Di-Cl-	03	00	22	73	blauviolett
23	3,3'-Di- $\text{CH}_3$ O-	44	21	38	09	blauviolett
24	2,2'-Di-Cl-5,5'-di- $\text{CH}_3$ O-	06	00	33	65	blauviolett

S 1 10proz. Essigsäure/Kieselgel mit 1-Bromnaphthalin imprägniert.

S 2 2proz. Isobuttersäure/Kieselgel mit 1-Bromnaphthalin imprägniert.

S 3 5proz. Dichloressigsäure/Kieselgel mit 1-Bromnaphthalin imprägniert.

S 4 Benzol:Butylacetat:Eisessig (65:20:15)/Kieselgel G.

## Experimenteller Teil

### Papierchromatographie

Nachdem man auf dem vorher gewogenen Papier Startpunkte und Frontlinie markiert hat, zieht man es durch eine 5–20proz. Lösung von 1-Bromnaphthalin in Hexan, läßt die Lösung abtropfen und preßt den Überschuß des Imprägnierungsmittels zwischen Filterpapier ab. Danach läßt man das Papier 10–15 Minuten an der Luft liegen, wobei das Lösungsmittel verdunstet und wägt dann erneut. Der Imprägnierungsgrad (1-Bromnaphthalin-

menge bezogen auf das ursprüngliche Papiergewicht) kann durch die Konzentration der Bromnaphthalinlösung und die Stärke des Abpressens variiert werden und sollte zwischen 0,15 und 0,2 liegen. Die Amine werden als 1proz. alkoholische Lösungen auf die 8 cm vom Rand entfernte Startlinie aufgetragen. Die Aminmengen betragen 20–50  $\gamma$ . Das Chromatogramm wird mit der entsprechenden Essigsäure nach dem absteigenden Verfahren entwickelt. Für eine Laufstrecke von 20 cm benötigten wir mit dem von uns benutzten Papier FN 14 des VEB Papierfabrik Niederschlag/Erzgeb. 1,5 bis 2,5 Stunden.

Die Amine wurden durch Besprühen mit einer Lösung von 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 95 ml Äthanol und 5 ml konzentrierter Salzsäure<sup>2)</sup> sichtbar gemacht. Die Flecken erscheinen sofort, doch werden die Färbungen durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 100° noch kräftiger.

### Dünnschichtchromatographie

Die gut gereinigten Platten werden in der üblichen Weise mit Kieselgel G (E. Merck, Darmstadt) in einer Stärke von 0,25 mm beschichtet. Nachdem die Schicht matt geworden ist, läßt man die Platten noch 30 Minuten an der Luft liegen. Anschließend werden sie 30 Minuten bei 85° aktiviert. Zeit und Temperatur sollten möglichst eingehalten werden, um eine gute Haftung der Schicht beim nachfolgenden Imprägnieren zu gewährleisten. Aus dem gleichen Grunde muß man für eine gleichmäßige Abkühlung der Platten sorgen. Um Spannungen in der Schicht zu vermeiden, dürfen die noch warmen Platten nicht auf eine gut wärmeleitende Unterlage, sondern nur auf Filterpapier oder Holz gelegt werden. Vor dem Imprägnieren unterteilt man die Schicht mit der Reißnadel in 1 cm breite Streifen. Die Imprägnierung erfolgt durch Einlegen in eine 20proz. Lösung von 1-Bromnaphthalin in Hexan. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden die Amine als 1proz. alkoholische oder benzolische Lösungen auf die Startpunkte aufgetragen. Die Platten werden in dem gewünschten Fließmittel entwickelt und sobald die Lösungsmittelfront 10 cm über die Startlinie hinaus fortgeschritten ist, sofort mit einer 0,1proz. Lösung von p-Dimethylaminozimtaldehyd in 95 ml Äthanol und 5 ml konz. Salzsäure<sup>2)</sup> besprüht. Die Flecken erscheinen in ihrer endgültigen Stärke nach 10 Minuten langem Erhitzen auf 85°.

In der Tab. 2 sind die Werte derjenigen Amine hervorgehoben, die in den jeweiligen Fließmittelsystemen als äußerer Standard benutzt werden. Ein Gemisch dieser Amine läßt man auf einigen Streifen des Chromatogramms mitlaufen und bezieht die beobachteten  $R_f$ -Werte auf diesen Standard, womit man von unvermeidlichen Schwankungen unabhängig wird.

Dem VEB Lack- und Druckfarbenfabrik Coswig danken wir für die großzügige Unterstützung bei der Ausführung der beiden vorliegenden Untersuchungen sowie für die freundliche Genehmigung zu deren Veröffentlichung.

Ein Teil der benötigten Amine wurde uns freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst A. G. zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle ebenfalls herzlich danken möchten.

<sup>2)</sup> I. M. HAYS u. K. MACEK, Handbuch der Papierchromatographie, Band I, S. 923; 2. Aufl., Jena 1963.

Dresden und Coswig, Institut für Farbenchemie der Technischen Universität und VEB Lack- und Druckfarbenfabrik Coswig.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1967.