

IDENTIFIZIERUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN\*  
LII. MITTEILUNG. PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG  
UND IDENTIFIZIERUNG EINIGER ALKYLIERTEN  
AMINOBENZOLSULFONSÄUREN

JIŘÍ BORECKÝ

*Forschungsinstitut für organische Synthesen,  
Pardubice-Rybitví (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 22. Juni 1962)

Die alkylierten Aminobenzolsulfonsäuren sind wichtige Hilfsmittel in einigen Handelstypen der Farbstoffe. Für diesen Zweck benutzt man besonders die alkylierten Metanil- und Sulfanilsäuren mit Methyl-, Äthyl- oder Benzyl- als Alkyl. So ist z.B. Benzylsulfanilsaures Natrium als Solutionsalz B (I.G. Farbenindustrie), Solutionsalz G (Geigy), Liovatin S (Sandoz), Solution Salt BN (I.C.I.), Dibenzylsulfanilsaures Natrium als Solution Salt SV (I.C.I.), Dimethylmetanilsaures Natrium als Dinaton (I.G. Farbenindustrie) usw. bekannt<sup>1</sup>.

In dieser Mitteilung wollen wir eine Methode beschreiben, die wir in unserem Laboratorium zur Trennung und Identifizierung dieser Stoffe benützen. Wir chromatographieren sie unter Anwendung der Mischungen von *n*-Propylalkohol oder *n*-Butylalkohol mit Ammoniak. Für die Dibenzylsulfanilsäure kann man auch von den mit Laurylalkohol imprägnierten Papieren und dem Gemisch Ammoniak–Ameisensäure (85 %) 9:1 als mobile Phase Gebrauch machen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche führten wir mit dem Whatmanpapier No. 3 durch. Die chromatographierten Verbindungen wurden als wässrige Lösungen auf die Chromatogramme aufgetragen und in meisten Fällen wurde bei Raumtemperatur entwickelt. Als bewegliche Phase diente ein Gemisch von *n*-Propylalkohol–Ammoniak (2:1) oder *n*-Butylalkohol gesättigt mit Ammoniak. Bei der Umkehrphasenchromatographie wurde ein Papierstreifen durch eine 5 %ige benzolische Lösung von Laurylalkohol gezogen und zwecks Verdunsten des Benzols 10 Minuten an der Luft aufgehängt gelassen. Als bewegliche Phase wurde da ein Gemisch von Ammoniak–85 % Ameisensäure (9:1) benutzt. In diesem Falle ist es vorteilhaft bei höherer Temperatur (30–35°) zu arbeiten. Die Alkohole waren handelsübliche Produkte und ebenso Ammoniak, dass ungefähr 25 %ig war.

Nachdem das Lösungsmittel bis zu einer Entfernung von ungefähr 30 cm vom Startpunkt gewandert war, wurden die Chromatogramme der Kammer entnommen und durch aufhängen an der Luft getrocknet.

\* LI. Mitteilung: *Collection Czech. Chem. Commun.*, im Druck.

Die Sichtbarmachung der Flecken wurde durch besprühen mit folgenden Sprühreagenzien durchgeführt:

(A) mit einem frisch bereiteten Gemisch von 1 % Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 15 % Eisen(III)-chloridlösung (1:1)<sup>2</sup> unter Bildung intensiv blauer Flecken auf hellgelbem Hintergrund. So gewonnene Chromatogramme können durch Eintauchen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure und nachträgliches Auswaschen in fließendem Wasser stabilisiert werden, sodass sie als blaue Flecken auf weissem bis hellblauem Hintergrund erscheinen;

(B) mit 0.1 % iger wässriger 1-Diazo-2-chlor-4-nitrobenzol-1,5-Naphthalindisulfonat<sup>3</sup> (B 1) mit nachträglichem Besprühen mit 10 % iger Kalilauge (B 2), wobei einzelne Verbindungen charakteristische Färbungen zeigen;

(C) mit 0.05 % wässriger Pinakryptolgelblösung<sup>4</sup>, wobei verschiedene intensive, im U.V.-Licht erkennbare blaugraue Flecken erscheinen;

(D) mit einer *p*-Dimethylaminobenzaldehydlösung (1 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd wird in 95 ml Äthanol und 5 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure gelöst); in einigen Fällen entstehen gelbe Flecken.

Die  $R_F$ -Werte und die Färbung bei der Sichtbarmachung sind in der Tabelle I zusammengefasst.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Resultate unserer Versuche zeigten, dass das Verhalten der geprüften Stoffe den laufenden Gewohnheiten entspricht. Die  $R_F$ -Werte werden mit steigender C-Atomzahl um zum einwandigen Verteilung dieser Verbindungen ausreichende Werte höher. Einigermassen kleiner ist der Unterschied der  $R_F$ -Werte der Verbindungen mit gleicher C-Atomzahl, die nur strukturell verschieden sind. In diesen Fällen kann man der verschiedenen Färbungen bei der Sichtbarmachung (besonders B 1 und B 2) ausnützen, oder die Unterschiede der  $R_F$ -Werte durch die Entwicklung auf Durchlauf grösser zu machen. So z.B. für die Verteilung der Sulfanil- und Metanilsäure kann man vom System *n*-Butylalkohol gesättigt mit Ammoniak auf Durchlaufchromatogramm (Laufzeit 20–30 Stunden) Gebrauch machen.

Um einzelne Verbindungen eindeutiger zu identifizieren wählten wir mehrere Detektionsmethoden, von denen jede gewisse Vorteile hat. Das Besprühen mit Eisen(III)-ferricyanidlösung hat den Vorteil grosser Empfindlichkeit und Universalität, sodass man alle geprüften Verbindungen gleichzeitig sichtbarmachen kann. Die Sichtbarmachung mittels diazotiertem 2-Chlor-4-nitroanilin ist in einigen Fällen nicht so empfindlich (besonders bei höher alkylierten Derivaten, z.B. Dibenzylsulfanilsäure), aber der Vorteil dieser Methode ist, dass einzelne Verbindungen charakteristische Färbungen, die schon beim Besprühen mit wässriger Lösung der Diazoverbindung entstehen, zeigen. In einigen Fällen entstehen charakteristische Veränderungen durch nachträgliches Besprühen mit Alkalilauge. Beim Besprühen mit Pinakryptolgelb entsteht im U.V.-Licht erkennbare blaugraue Färbung, die desto intensiver ist, je höher die ursprüngliche Aminobenzolsulfonsäure alkyliert ist. Diese Färbung ist so charakteristisch, dass man gegebene Verbindungen schon durch diese Detektion von anderen Sulfonsäuren, die oft gleichzeitig anwesend sind (z.B. Tamol NNO, was ein Produkt der Kondensation der Naphthalin-2-sulfonsäure mit Formaldehyd ist) und mit Pinakryptolgelb auch unter Entstehung charakteristischer gelben bis braunen Färbungen reagieren<sup>5</sup>, unterscheiden kann. Die Sichtbarmachung

TABELLE I  
*R<sub>F</sub>*-WERTE UND FÄRBUNG BEI SICHTBARMACHUNG VON ALKYLAMINOBENZOLSULFONSÄUREN

Säure	<i>R<sub>F</sub></i> -Wert im Lösungsmittelsystem			Färbung bei Sichtbarmachung			
	<i>S</i> <sub>1</sub>	<i>S</i> <sub>2</sub>	<i>A</i>	<i>B</i> <sub>1</sub>	<i>B</i> <sub>2</sub>	<i>C</i>	<i>D</i>
Orthansäure	0.24	0.59	dunkelblau	braungelb	karmiroter bis rotviolett	blaugrau	gelb
Metansäure	0.17	0.51	dunkelblau	braungelb	karmiroter bis rotviolett	schwach blaugrau	gelb
N,N-Dimethylmetansäure	0.35	0.70	dunkelblau	blauviolett	violettblau	blaugrau	blaugrau
N,N-Diethylmetansäure	0.61	0.80	dunkelblau	purpurviolett	violett	blaugrau	blaugrau
Sulfansäure	0.14	0.47	dunkelblau	gelb	karmiroter bis rotviolett	schwach blaugrau	gelb
N-Monomethylsulfansäure	0.24	0.59	dunkelblau	gelb	intensiv gelb	schwach blaugrau	schwach gelb
N,N-Dimethylsulfansäure	0.31	0.65	dunkelblau	braunviolett	violettbraun	blaugrau	schwach gelb
N-Monobenzylsulfansäure	0.39	0.73	dunkelblau	braungelb	gelbbraun	intensiv blaugrau	schwach gelb
N,N-Dibenzylsulfansäure	0.76	0.84	dunkelblau	rosa	schwach rosa	blauschwarz	—

\* *S*<sub>1</sub> = *n*-Butylalkohol mit Ammoniak gesättigt; *S*<sub>2</sub> = *n*-Propylalkohol-Ammoniak (2:1); *A* = Eisen (III)-ferricyanidlösung; *B*<sub>1</sub> = 1-Diazo-2-chlor-4-nitrobenzol-1,5-Naphthalindisulfonatlösung; *B*<sub>2</sub> = 10% KOH nach vorherigem *B*<sub>1</sub>; *C* = Pinakrytolgelblösung; *D* = *p*-Dimethylaminobenzaldehydlösung.

mit *p*-Dimethylaminobenzaldehydlösung ist besonders für nicht alkylierte Sulfonsäuren, die intensiv gelbe Flecken bieten, geeignet. Die alkylierte Säuren reagieren in einigen Fällen auch positiv, aber nur schwach.

Die Flecken der einzelnen Verbindungen sind insgesamt fast rund, nur bei höher alkylierten Derivaten (z.B. Dibenzylsulfanilsäure) tritt bei Anwendung vom System *n*-Butylalkohol gesättigt mit Ammoniak gewisse Streifenbildung ein. Aus diesem Grunde wählten wir für die Identifizierung dieser Verbindung noch ein weiteres Lösungsmittelsystem und zwar unter Benutzung umgekehrter Phasen. In diesem Falle bildet diese Verbindung einen fast runden Fleck, der einen  $R_F$ -Wert von 0.36 hat, während Benzylsulfanilsäure einen  $R_F$ -Wert von 0.88 hat und die anderen geprüften Verbindungen mit der Lösungsmittelfront wandern. Für die Sichtbarmachung ist in diesem Falle das Besprühen mit Pinakryptolgelb am besten geeignet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass man die angegebenen Methoden vorteilhaft zur Identifizierung der Alkylaminobenzolsulfonsäuren benutzen kann, in vielen Fällen auch in komplizierten Industrieprodukten, ohne vorher die einzelne Komponente isolieren zu müssen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur Trennung und Identifizierung einiger alkylierten Aminobenzolsulfonsäuren mittels Papierchromatographie auf unvorbehandelten Papieren mit *n*-Propylalkohol oder *n*-Butylalkohol-Ammoniak Gemisch oder auf mit Laurylalkohol imprägniertem Papier mit Ammoniak-Ameisensäure Gemisch als durchlaufende Phase ausgearbeitet.

#### SUMMARY

A method is described for the separation and identification of some alkylaminobenzenesulphonic acids. Paper chromatography was applied, using either untreated paper with *n*-propanol-ammonia or *n*-butanol-ammonia as solvent systems, or paper impregnated with lauryl alcohol and ammonia-formic acid as solvent system.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> L. DISERENS, *Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, Verlag Birkhäuser, Basel, 1946.
- <sup>2</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 745.
- <sup>3</sup> J. GASPARIČ, J. PETRÁNEK UND J. BORECKÝ, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 408.
- <sup>4</sup> *BIOS, Doc.*, 2351/1672/30 (I.G. Höchst).
- <sup>5</sup> J. BORECKÝ, *Collection Czech. Chem. Commun.*, im Druck.