

CHROM. 5518

Dünnschichtchromatographie von Aminen als 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoylamide

Amine wurden im allgemeinen in Form ihrer Salze¹ oder nach Überführung in 3,5-Dinitrobenzoylamide^{2,3} bzw. 2,4-Dinitrophenylderivate^{2,4-6} oder Dansyl-derivate^{7,8} chromatographiert. 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoylchloride wurden erstmals von JENSEN *et al.*⁹ zur Charakterisierung von Alkoholen verwendet. VAN DUIN¹⁰ gelang die Trennung von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoaten durch Verteilungschromatographie auf einer mit Nitromethan imprägnierten Kieselgelsäule, während von FREYTAG UND BAUSTIAN¹¹ die Auftrennung der Ester auf einer Polyäthylensäule beschrieben wurde.

Wir wollten nunmehr zur Trennung und Charakterisierung von flüchtigen Aminen die intensiv gelb bis rot gefärbten Amide der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoesäure einsetzen. Diese Verbindungen zeichnen sich gegenüber den ebenfalls gelbgefärbten 2,4-Dinitrophenylderivaten durch ihre grössere Lichtbeständigkeit aus.

Experimenteller Teil

Darstellung von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoylchlorid (DADB-Chlorid). Ausgehend von 4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure, die man durch Nitrierung von 4-Chlorbenzoesäure erhält, wurde das DADB-Chlorid synthetisiert¹².

Darstellung der 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoylamide (DADB-Amin). 0.01 Mol Amin oder entsprechendes Aminhydrochlorid wurde in Pyridin mit 0.011 Mol DADB-Chlorid versetzt und während 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit 1 ml Wasser und nach weiterem 1-stdg. Erhitzen mit 50 ml Wasser versetzt und mit Benzol mehrmals ausgeschüttelt. Die gesammelte benzolische Lösung wurde mindestens zweimal mit 2 N HCl, dann mit 5%iger NaOH und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand aus Benzol-Hexan-Gemisch umkristallisiert. Es wurden Verbindungen erhalten, deren Schmelzpunkte (Tabelle I) mit dem Schmelzpunktapparat nach Tottoli bestimmt und nicht korrigiert worden sind.

Dünnschichtchromatographie. Wir fanden, dass sich die DADB-Amine mit dem Laufmittelgemisch Hexan-Äthylacetat (7:3) auf Kieselgur G-Carbowax 400-Platten gut trennen lassen.

Herstellung von Kieselgur-G-Carbowax 400-Platten. 10 g Carbowax 400 (Fluka) wurden in 80 ml Wasser gelöst und die Lösung mit 40 g Kieselgur G (Merck) versetzt, innig verrührt und die Aufschlämmung mit einem Streichgerät der Fa. Desaga auf 20 × 30 cm Glasplatten mit einer Schichtdicke von 0.35 mm verstrichen. Die Platten wurden 0.5 Std. in der Luft stehen gelassen, dann 1 Std. bei 110° im Trockenschrank getrocknet und jeweils vor dem Gebrauch bei 110° 0.5 Std. aktiviert.

Ergebnisse

Tabelle II zeigt die aus jeweils fünf Bestimmungen gemittelten R_X -Werte (bezogen auf DADB-*n*-Amylamin = 1.00) für eine Reihe von DADB-Aminen verschiedener Struktur.

TABELLE I

SCHMELZPUNKTE DER DADB-AMINE

Nr.	DADB-Amine dargestellt aus	Schmelzpunkt (C°)
1	Methylamin · HCl	186.0–186.5
2	Äthylamin · HCl	154.0–155.0
3	<i>n</i> -Propylamin	134.0
4	<i>n</i> -Butylamin	91.0–92.0
5	<i>n</i> -Amylamin	106.0
6	<i>n</i> -Hexylamin	121.0–122.0
7	Isopropylamin	165.0
8	Isobutylamin	147.0
9	Isoamylamin	99.0
10	Dimethylamin	80.0–71.0
11	Diäthylamin	102.0–103.0
12	Dipropylamin	63.0–64.0
13	Dibutylamin	flüssig
14	2-Aminobutan	151.0–152.0
15	<i>tert.</i> -Butylamin	195.0–196.0
16	2-Methylbutylamin	151.0
17	β -Phenyläthylamin	159.0–160.0
18	Tryptamin	—
19	Tyramin	—

TABELLE II

 R_F -WERTE VON DADB-AMINEN^a

Laufmittelgemisch: Hexan-Äthylacetat (7:3).

Nr. ^b	DADB-Amine	R_F -Wert
1	Methylamin	0.29
2	Äthylamin	0.47
3	<i>n</i> -Propylamin	0.66
4	<i>n</i> -Butylamin	0.83
5	<i>n</i> -Amylamin	1.00
7	Isopropylamin	0.78
8	Isobutylamin	0.99
9	Isoamylamin	1.01
10	Dimethylamin	0.88
11	Diäthylamin	1.17
12	Dipropylamin	1.29
13	Dibutylamin	1.36
17	β -Phenyläthylamin	0.52
18	Tryptamin	0.05
19	Tyramin	0.16

^a Die R_F -Werte sind bezogen auf DADB-*n*-Amylamin = 1.00; der R_F -Wert von DADB-*n*-Amylamin = 0.50.

^b Vgl. laufende Nr. in Tabelle I.

Diskussion

Die DADB-Derivate von *n*-Alkylaminen werden untereinander gut getrennt; DADB-Amylamin liess sich jedoch von entsprechenden Iso-Verbindungen nicht abtrennen (vgl. Nr. 5 und 9). Auch die Trennung eines Gemisches aus DADB-*n*-

Amylamin, DADB-Isoamylamin und DADB-Isobutylamin (Nr. 5, 9 und 8) war nicht überzeugend.

Vorteile der DADB-Derivate sind, dass diese intensiv gefärbt sind und überdies gegen Licht beständiger sind als die DNP-Amine.

Wir haben während dieser Arbeit festgestellt, dass selbst bei Verwendung von Carbowax-400 des gleichen Herstellers auch R_F -Werte erhalten werden, die von den hier berichteten abweichen. Dies kann daran liegen, dass die Molekulargewichtsverteilung im Carbowax-400 je nach HerstellungschARGE unterschiedlich ist.

Für die gewissenhafte Durchführung der Versuche danken wir Frl. A. VON DEWITZ sehr.

Unilever Forschungsgesellschaft mbH,
Behringstrasse 154,
Hamburg 50 (B.R.D.)

I. P. G. WIROTAMA
K. H. NEY

- 1 M. VEČEŘA UND J. GASPAŘIČ, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 465.
- 2 K. H. NEY UND I. P. G. WIROTAMA, *Z. Lebensmitteluntersuch. Forsch.*, im Druck.
- 3 M. VEČEŘA, B. VOLÁKOVÁ, M. KOZÁKOVÁ UND M. JUREČEK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1281.
- 4 L. M. LIBBEY UND E. A. DAY, *J. Dairy Sci.*, 46 (1963) 598.
- 5 I. M. LOCKHART, *Nature*, 177 (1956) 393.
- 6 A. ZEMAN UND I. P. G. WIROTAMA, *Z. Anal. Chem.*, 247 (1969) 155.
- 7 N. SEILER UND M. WEICHMANN, *Experientia*, 21 (1965) 203.
- 8 C. R. CREVELING, K. KONDO UND J. W. DALY, *Clin. Chem.*, 14 (1968) 302.
- 9 K. A. JENSEN, F. LUNDBORG UND W. M. SOLSTAD, *Acta Chim. Scand.*, 4 (1950) 392.
- 10 H. VAN DUIN, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 73 (1954) 68.
- 11 W. FREYTAG UND M. BAUSTIAN, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 558.
- 12 G. E. EVANS UND W. G. REITH, *Biochem. J.*, 56 (1954) 111.

Eingegangen am 17. Mai 1971

J. Chromatogr., 61 (1971) 166-168