

Instytut Chemii Podstawowych AM w Lublinie  
Zakład Chemii Nieorganicznej  
Kierownik: prof. dr Edward Soczewiński

Maria PRZYBOROWSKA

### Die Vergleichung der Extraktionskoeffizienten einiger Anilinderivate

Porównanie współczynników ekstrakcji niektórych pochodnych aniliny

Сравнение коэффициентов экстракции некоторых производных анилина

In früheren Arbeiten [1, 2] wurden die Beziehungen  $R_M$  vs.  $pK_A$  für Reihe Alkyl- u. Alkoxyanilinverbindungen in Formamid-Systemen untersucht. Die linearen Beziehungen  $R_M$  vs.  $pK_A$  für schwache Stickstoffbasen ermöglichen die Interpretation des Einflusses der Art und Lage der Alkylsubstituenten auf die  $R_M$ -Werte. In Erweiterung der Untersuchung auf andere chromatographische Systeme und weitere Anilinderivate wurden die in Pufferlösungen — Cyclohexan chromatographisch ermittelten  $R_M$ -Werte mit denen von Golumbic und Mitarbeiter angeführten Verteilungskoeffizienten verglichen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Pufferlösungen wurden nach McIlveine im Bereich der  $pH$ -Werte von  $2,0-4,0 \pm 0,03$  vorbereitet (geprüft mit  $pH$ -Meter "Ridan" Typ PCR-68 B). Papierstreifen Whatman Nr. 4 wurden mit entsprechender Pufferlösung imprägniert. Flüssigkeitsüberschuss wurde durch Absaugen zwischen zwei Filterpapiere entfernt, dann wurden die Streifen bei einer Temp. von  $20^\circ C$  bis zum Feuchtigkeitskoeffizienten 1,5 (0,5 g Lösung für 1 g Filterpapier) getrocknet. 0,5% Benzollösungen von Anilinderivaten wurden auf Papierstreifen aufgetragen und nach absteigender Methode auf 16 cm Laufstrecke mit Cyclohexan, in weiteren Versuchen

auch mit anderen organischen Lösungsmitteln, entwickelt. Anilinderivate wurden mit dem Dragendorff- oder Wachtmeister-Reagens nachgewiesen.

#### ERGEBNISSE und DISKUSSION

In erster Experimentenreihe wurden die  $R_M$ -Werte für Anilin, Anilinderivate, Chinolin und Chinolinderivate ermittelt. Als stationäre Phase wurden Pufferlösungen  $pH$  2,0—4,0 und als mobile Phase Cyclohexan benutzt. Die bestimmten  $R_M$ -Werte wurden graphisch als Beziehung  $R_M$  vs.  $pH$  dargestellt (Abb. 1—5).

Neben eigenen Daten sind auf den Diagrammen, die der Literatur entnommenen [3, 4] Beziehungen  $\lg D$  vs.  $pH$  aufgetragen. ( $D$  = Extraktionskoeffizient, d.h. Verhältnis der totalen Konzentrationen in organischer und wässriger Phase, das von Golubic mit dem Symbol  $k'$  bezeichnet wurde).

Als die Beziehung zwischen Koeffizienten  $D$  und  $R_F$ -Werten die Gleichung

$$R_M = \lg \frac{R_F}{1 - R_F} = \lg D + \lg r$$

ausdrückt, ist es möglich die Extraktionskoeffizienten (von Golubic) mit chromatographischen  $R_M$ -Koeffizienten zu vergleichen. Der Extraktionskoeffizient ergibt den Gehalt an Substanz in gleichen Phasenvolumen ( $r = 1$ ); chromatographische Daten wurden dagegen mit der Anwendung der Technik feuchtes gepuffertes Papier erhalten ( $r = 2$ ). Bei Berücksichtigung des Unterschiedes vom Phasenvolumenverhältnis war die parallele Änderung von  $R_M$  und  $\lg D$ , beim idealen Verteilungsmechanismus zu erwarten [6].

Abb. 1 stellt die Abhängigkeit  $R_M$  von  $pH$  für Anilin und Toluidin-isomeren dar. Hieraus ergibt sich, dass die einzelnen Substanzen höhere  $R_M$ -Werte als die von Golubic angegebenen Extraktionskoeffizienten aufweisen. Die Verschiebung der Geraden beträgt ca 0,7  $R_M$ -Einheiten, die Neigung der Geraden  $\lg D$  vs.  $pH$  ist kleiner als 1,0. Es wurde die Reihenfolge der untersuchten Substanzen behalten, die Unterschiede in den  $R_M$ -Werten für Anilin und Toluidinisomeren sind den entsprechenden Unterschieden in  $\lg D$  gleich. Ähnliche Ergebnisse wurden für NN-Dimethylsubstituenten von Toluidinisomeren (Abb. 2), sowie für Chinolin, Isochinolin und Chinolinmethyllderivate (Abb. 3) erhalten. Für Chinolinderivate war die Verschiebung der Geraden kleiner als für Anilin und Toluidin. Erhöhte Differenzen zwischen den  $R_M$  und  $\lg D$ -Wer-

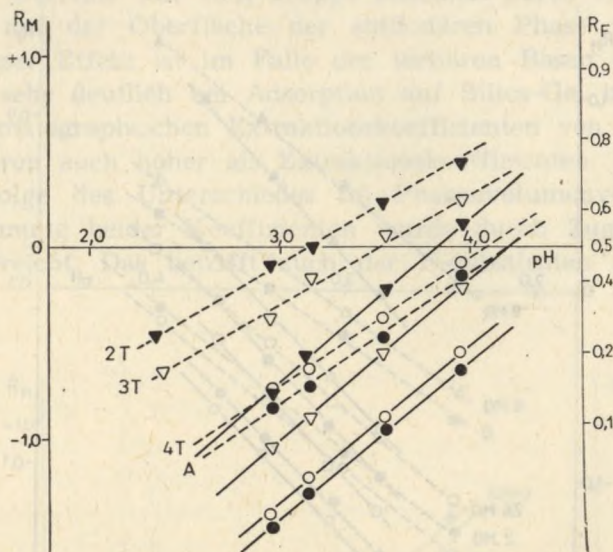


Abb. 1. Abhängigkeit  $R_M$  vs.  $pH$ ; (gestrichelte Linie — chromatographische Daten) und  $\lg D$  vs.  $pH$  (kontinuierliche Linie — Literatur-Daten); A-Anilin, 2T — o-Toluidin, 3T — m-Toluidin, 4T — p-Toluidin

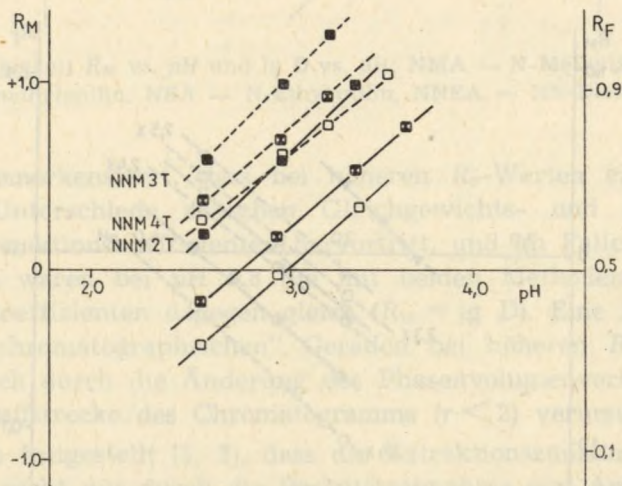


Abb. 2. Abhängigkeit  $R_M$  vs.  $pH$  und  $\lg D$  vs.  $pH$ ; NNM2T — NN-Dimethyl-o-Toluidin, NNM3T — NN-Dimethyl-m-Toluidin, NNM4T — NN-Dimethyl-p-Toluidin

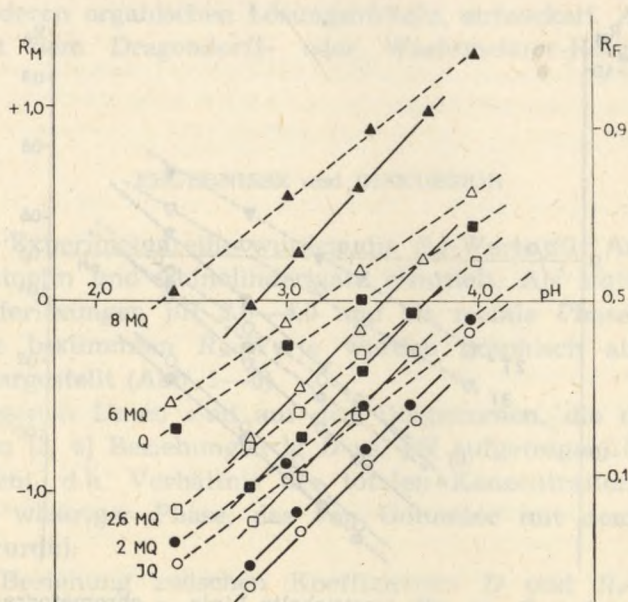


Abb. 3. Abhängigkeit  $R_M$  vs.  $pH$  und  $\lg D$  vs.  $pH$ ; Q — Chinolin, IQ — Isochinolin, 2,6MQ — 2,6-Dimethylchinolin, 8MQ — 8-Methylchinolin

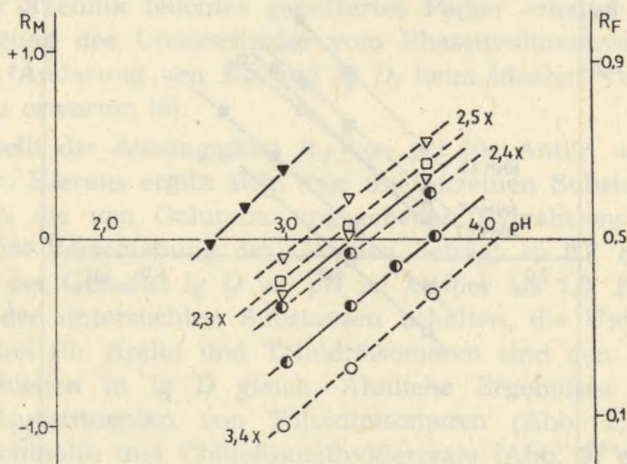


Abb. 4. Abhängigkeit  $R_M$  vs.  $pH$  und  $\lg D$  vs.  $pH$ ; 2,3X — 2,3-Xylidin, 2,4X — 2,4-Xylidin, 2,5X — 2,5-Xylidin, 3,4X — 3,4-Xylidin

ten für die Derivate mit  $\text{NH}_2$ -Gruppe scheinen durch Adsorption der Substanzen auf der Oberfläche der stationären Phase verursacht zu werden. Dieser Effekt ist im Falle der tertiären Basen schwächer, es wurde z.B. sehr deutlich bei Adsorption auf Silica-Gel beobachtet [7].

Die chromatographischen Extraktionskoeffizienten von 2,4- und 2,5-Xylidin waren auch höher als Extraktionskoeffizienten. Die Differenz entstand infolge des Unterschiedes im Phasenvolumenverhältnis. Die Übereinstimmung beider Koeffizienten wurde durch Zugabe von  $\lg r$  an  $\lg D$  erreicht. Das betrifft auch der N-substituten Anilinderivate (Abb. 5).

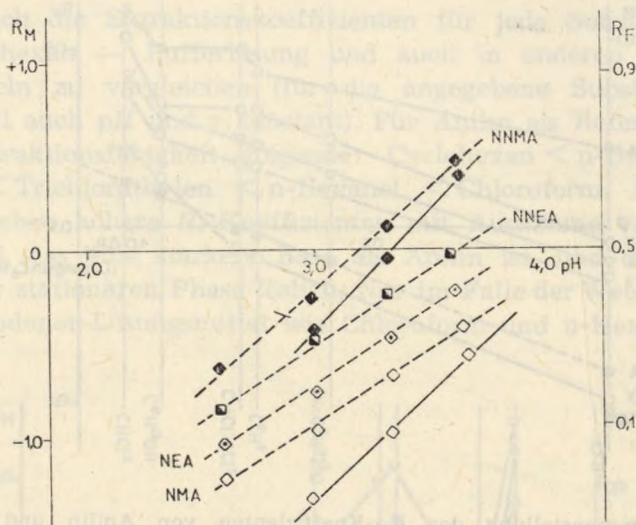


Abb. 5. Abhängigkeit  $R_M$  vs.  $pH$  und  $\lg D$  vs.  $pH$ ; NMA — N-Methylanilin NMEA — NN-Dimethylanilin, NEA — N-Ethylanilin, NNEA — NN-Diethylanilin

Es ist bemerkenswert, dass bei höheren  $R_F$ -Werten eine Erniedrigung der Unterschiede zwischen Gleichgewichts- und chromatographischen Extraktionskoeffizienten hervortritt, und im Falle von NN-Dimethylanilin waren bei  $pH$  3,8 die mit beiden Methoden bestimmten Extraktionskoeffizienten dagegen gleich ( $R_M = \lg D$ ). Eine kleinere Neigung der "chromatographischen" Geraden bei höheren  $R_F$ -Werten ist wahrscheinlich durch die Änderung des Phasenvolumenverhältnisses am Ende der Laufstrecke des Chromatogramms ( $r < 2$ ) verursacht.

Es wurde festgestellt [1, 2], dass die Extraktionszunahme in organischer Phase nicht nur durch die Basizitätsabnahme von Anilinderivaten, aber auch durch Grösse und Lage der Alkylsubstituenten verursacht ist.

In saueren Formamidsystemen beobachtet man eine deutliche Verteilung der Anilinderivate in zwei Gruppen: I. Ortho-Derivate II. Meta- u. Para-Derivate, was auf eine grosse Bedeutung des Orthoeffekts hinweist. (Herabsetzung der Solvation in der polaren Phase durch Basizitätserniedrigung der Aminogruppe und sterischen Effekt).

In wässrigen Systemen spielt der sterische Effekt dagegen eine gewisse Rolle für die Toluidin- und Xylidinisomeren, während für NN-Dimethyltoluidinisomere die Basizität des Stickstoffatoms wichtig ist; so ist die Extraktion der NN-Dimethyl-o-Toluidin (die stärkste Base von drei Isomeren) in die wässrige Phase am grössten.

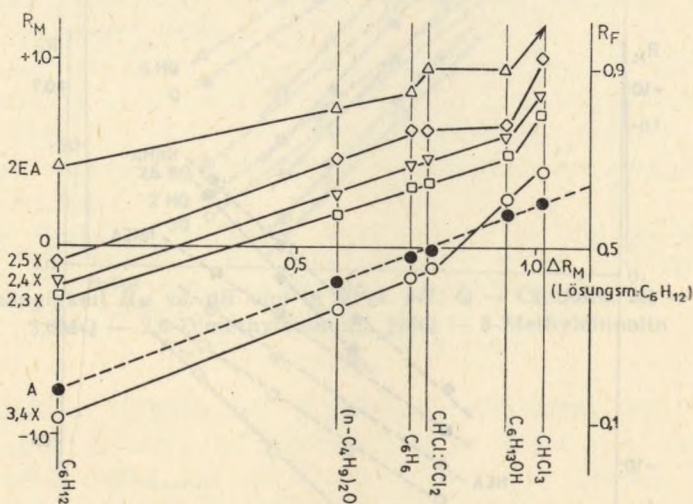


Abb. 6. Zusammenstellung der  $R_M$ -Koeffizienten von Anilin und Xylidin für verschiedene Lösungsmittel: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> — Cyclohexan, (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>O — n-Buthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — Benzol, CHCl:CHCl<sub>2</sub> — Trichloräthylen, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH — n-Hexanol, CHCl<sub>3</sub> — Chloroform

Diese Ergebnisse betreffen das System: Cyclohexan — Pufferlösung. Dann wurden chromatographische Extraktionskoeffizienten für eine Reihe organischer Lösungsmittel verschiedener Polarität ermittelt: Cyclohexan, Benzol, Trichloräthylen, Chloroform, n-Buthyläther, n-Hexanol, — Fließmittel der Klassen N, A, B und AB nach Pimentel u. McClellan [8]. Als stationäre Phase diente die Pufferlösung im Bereich  $pH$  2,0—4,0. Es wurde die Abhängigkeit  $R_F$  vs.  $pH$  in allen genannten Lösungsmitteln für 19 Alkyl- u. Alkoxy-Anilinderivate bestimmt. Die  $R_F$ -Werte wurden auf die  $R_M$ -Werte umgerechnet. In allen Fällen erhält man die lineare Abhängigkeit des Extraktionskoeffizienten von  $pH$  der wässrigen Phase. Die Art des Lösungsmittels (d.h. seine Polarität

und Protonendonor- u. Protonenakzeptor-Eigenschaften) hatten einen beträchtlichen Einfluss auf die Extraktionskoeffizienten der untersuchten Substanzen.

Zwecks Vergleichung der Extraktionsfähigkeit der Lösungsmittel wurde auf Abb. 6—8 die Veränderung des  $R_M$  der untersuchten Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln mit Pufferlösung  $pH$  3,0 als stationäre Phase (9—12) dargestellt.

Die Lösungsmittel wurden auf die Abszisse so aufgetragen, dass lineare Abhängigkeit für Anilin erhalten wurde (gestrichelte Linie).

Wenn 
$$R_M = \lg k + \lg r - pK_A + pH$$

ist es möglich die Extraktionskoeffizienten für jede Substanz im System: Cyclohexan — Pufferlösung und auch in anderen organischen Lösungsmitteln zu vergleichen (für die angegebene Substanz  $pK_A = \text{const.}$  sind auch  $pH$  und  $r$  konstant). Für Anilin als Referenzsubstanz ist die Extraktionsfähigkeit folgende: Cyclohexan < n-Buthyläther < < Benzol < Trichloräthylen < n-Hexanol < Chloroform. Alle Anilinderivate ergeben höhere  $R_F$ -Koeffizienten mit Ausnahme von 3,4-Xyldin (Abb. 6), das eine stärkere Base als Anilin ist, und darum ist es besser in der stationären Phase löslich. Nur im Falle der Wechselwirkung der Protonendonor-Lösungsmittel wie Chloroform und n-Hexanol nimmt

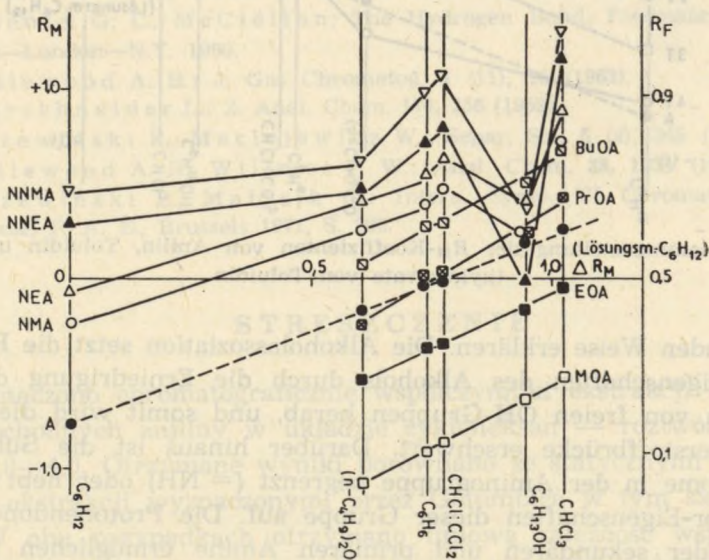


Abb. 7. Zusammenstellung der  $R_M$ -Koeffizienten von Anilin und N-Methyl-derivaten von Anilin; MOA — Methoxyanilin, EOA — Ethoxyanilin, PrOA — Propoxyanilin, BuOA — Butoxyanilin

die Extraktion zu. Kleinere Extraktionskoeffizienten als die für Anilin ergeben auch p-Methoxy- u. p-Ethoxy-Anilin (Abb. 7), die auch stärkere Basen sind; andererseits ruft Sauerstoff der Alkoxygruppe als Protonenakzeptor eine stärkere Wirkung auf die stationäre Phase hervor. Die Verlängerung der Alkylkette der Alkoxyderivate um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ergibt die Zunahme der  $R_F$ -Werte für den ganzen Bereich der  $\text{pH}$ -Werte der stationären Phase:  $\Delta R_M(\text{CH}_2) = +0,3$  Einheit für höhere Homologen, dagegen beträgt  $\Delta R_M$  zwischen Anilin und Methoxyanilin 0,5 Einheit. Die gegebene Reihe der organischen Lösungsmittel betrifft fast alle Derivate mit der  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Nur für N-substituten Aniline und N-substituten Toluidine findet eine deutliche relative Erniedrigung der Extraktion für n-Hexanol statt (Abb. 7—8). Die Abweichung kann man in

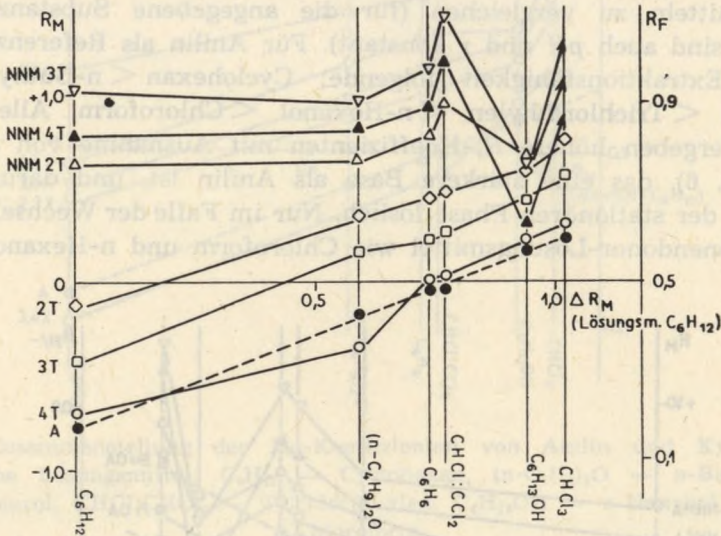


Abb. 8. Zusammenstellung der  $R_M$ -Koeffizienten von Anilin, Toluidin und N-Methyl-derivate von Toluidin

der folgenden Weise erklären. Die Alkoholassoziation setzt die Protonendonator-Eigenschaften des Alkohols durch die Erniedrigung der Konzentration von freien OH-Gruppen herab, und somit wird die Bildung der Wasserstoffbrücke erschwert. Darüber hinaus ist die Substitution der H-Atome in der Aminogruppe begrenzt (= NH) oder hebt die Protonendonator-Eigenschaften dieser Gruppe auf. Die Protonendonator-Eigenschaften der sekundären und primären Amine ermöglichen das Einsetzen derselben in Assoziationskette der Alkohole, ähnlich wie Phenole und andere Verbindungen mit OH-Gruppen [13], während die tertiären Amine eine H-Brücke nur mit freien OH-Gruppen am Ende der Assozia-



tionskette bilden. Die Extraktionsfähigkeit von n-Hexanol ist für N-Methyl-derivate und besonders deutlich für NN-Dimethyl-derivate erniedrigt. Die Protonendonor-Wirkung von Chloroform mit Anilin und seinen Derivaten vergrößert die Extraktionsfähigkeit des Chloroforms.

Weil für das System Cyclohexan — Pufferlösung die Funktion  $R_M$  vs.  $pH$  parallel verläuft,  $\Delta R_M$  für die einzelnen Substanzenpaare waren  $\Delta \lg D$  sehr ähnlich (Abb. 1—5), kann man die genannten Schlüsse mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Gleichgewichtsextraktionskoeffizienten übertragen. Das ist auch damit begründet, dass der Adsorptionseffekt auf der Oberfläche des Wassers bei polaren Lösungsmitteln kleiner als beim Cyclohexan ist.

#### LITERATUR

1. Przyborowska M., Soczewiński E.: J. Chromatog. **42**, 516 (1969).
2. Przyborowska M.: Chem. Analit. **16**, 1217 (1971).
3. Golumbic G., Orichin M.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 4145 (1950).
4. Golumbic G., Goldbach G.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 3966 (1951).
5. Soczewiński E.: Advances in Chromatography (Giddings J. C. u. Keller R. A.), Band V, Dekker M., New York 1968.
6. Soczewiński E.: Advances in Chromatography. Band VIII, *ibid.*, N. Y. 1969.
7. Soczewiński E., Gołkiewicz W.: Chem. Analit. **14**, 465 (1969).
8. Pimentel G. C., McClellan: The Hydrogen Bond. Freeman, San Francisco—London—N.Y. 1960.
9. Littlewood A. B.: J. Gas Chromatog. **1** (11), 16 (1963).
10. Rohrschneider L.: Z. Anal. Chem. **170**, 256 (1959).
11. Soczewiński E., Maciejewicz W.: Separ. Sci. **5** (4), 349 (1970).
12. Littlewood A. B., Willmot F. W.: Anal. Chem. **38**, 1031 (1966).
13. Soczewiński E., Matysik G.: Intern. Symp. VI Chromatog. Elektrophorese, P. A. E., Brussels 1971, S. 203.

#### STRESZCZENIE

Wyznaczono chromatograficznie współczynniki ekstrakcji dla szeregu alkilopochodnych aniliny w układzie cykloheksan — roztwór buforowy o  $pH$  2,0—4,0. Otrzymane wyniki porównano ze statycznymi współczynnikami ekstrakcji wyznaczonymi przez Golumbica w tym samym układzie. W obu przypadkach otrzymano liniową zależność współczynnika ekstrakcji od  $pH$  fazy wodnej. Następnie wyznaczono chromatograficznie współczynniki ekstrakcji dla 19 alkilo- i alkoksypochodnych aniliny w układzie roztwór buforowy — rozpuszczalnik organiczny klasy N, A,

B i AB oraz porównano zdolność ekstrakcyjną tych rozpuszczalników. Otrzymane wyniki wskazują, że współczynniki ekstrakcji zależą od rodzaju rozpuszczalnika oraz od struktury i stałych dysocjacji badanych substancji.

### РЕЗЮМЕ

Определено хроматографические коэффициенты экстракции ряда алкилпроизводных анилина в системе циклогексан — буферный раствор с  $pH$  2,0—4,0. Получены результаты сравнено со статичными коэффициентами экстракции определёнными Голумбицом в такой же самой системе. В обоих случаях получено линейную зависимость коэффициента экстракции от  $pH$  водной фазы. Затем хроматографически определено коэффициенты экстракции для 19 алкил- и алкокси-производных анилина в системе буферный раствор — органический растворитель класса N, A, B, AB (согласно Пиментелу и Макклеллану) и сравнено экстракционную способность этих растворителей. Получены результаты показывают, что коэффициенты экстракции зависят от рода растворителя а также от структуры и постоянных диссоциации исследованных веществ.