

SOLUBILIDADES DE TETRAFENILBORATOS DE AMINAS SIMPATOMIMETICAS

G. CROVETTO, L. CROVETTO y J. THOMAS

RESUMEN

Se han determinado las solubilidades en medio acuoso de los tetrafenilboratos de cuatro derivados de hidroxifeniletilaminas por método espectrofotométrico.

SUMMARY

It is determined the solubilities in aqueous medium of tetraphenylborates of hydroxyphenylamine derivatives by means of spectrophotometric method.

RESUME

On a determine les solubilités de les tetraphenilborates de quatre dérivés de hydroxypheniletilamines pour méthode spectrophotométrique.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) publicado en la presente revista expusimos una extensa bibliografía sobre las aplicaciones del tetrafenilborato de sodio en análisis químico, su comportamiento polarográfico frente a los electrodos de gotas de mercurio y grafito, y su posible utilización para identificar aminas simpatomiméticas en mezclas aprovechando la capacidad del ión tetrafenilborato para formar sales insolubles, en medio acuoso, con dichas aminas. En la parte experimental se obtenían los tetrafenilboratos de cuatro derivados de hidroxifeniletilaminas, cuyos puntos de fusión y espectros UV e IR pueden utilizarse para la caracterización de las aminas originales. Asimismo se efectuaron

las valoraciones amperométricas, con electrodo de grafito en equipo polarográfico, de cada una de las sustancias. E. SMITH, L. F. WORRELL y J. E. SINSHEIMER (2) ponen de manifiesto que este tipo de valoraciones está sujeto a una mayor o menor exactitud en dependencia a la solubilidad que presenten las correspondientes sales de tetrafenilborato-aminas, estableciendo así un orden según el cual los tetrafenilboratos de aminas alifáticas presentan una solubilidad similar a los de feniletilaminas, siendo la de ambas mayor que los compuestos con hidroxilo bencílico, los cuales superan la de los derivados fenólicos, resultando las catecolaminas los compuestos más insolubles en medio acuoso. Este hecho es la justificación del presente trabajo en el que abordamos el estudio de la solubilidad en este medio de cuatro tetrafenilboratos de aminas simpatomiméticas por método espectrofotométrico.

S. S. COOPER (3) observó el espectro de absorción del ión tetrafenilborato en disolución acuosa para la región comprendida entre los 230 a 300 nm y L. C. HOWICK (4) lo estudió en la zona de 290 a 266 nm. La absorción máxima ocurre por debajo de los 280 nm.

J. E. SINSHEIMER y E. SMITH (5) ponen de manifiesto la diferencia en el espectro de absorción del tetrafenilborato de sodio según el disolvente utilizado, metanol o disolución acuosa de ácido acético-acetato sódico, hecho que fue constatado por nosotros, observando que los máximos característicos aparecen bien diferenciados en metanol, a longitudes de onda de 266 y 274 nm, presentándose los mínimos a 264 y 272 nm. En disolución acuosa de ácido acético-acetato sódico estos mínimos desaparecen. El espectro UV de los tetrafenilboratos de aminas muestra la suma de la absorbancia del ión tetrafenilborato y la amina original pudiendo caracterizarse dicha amina por la absorbancia en la región de los máximos del ión tetrafenilborato.

METOLOGIA

REACTIVOS

Los derivados del hidroxifenilamino-etanol estudiados han sido los siguientes: clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol; clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol; Tar-

trato de 1-(4hidroxifenil)-2-metilamino-etanol; Sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol; todos ellos de C. H. Boehringer Sohn Ingelheim S. A. E.; tetrafenilborato de sodio especial para análisis Merck; metanol conteniendo solamente 0,2 por 100 de agua; ácido acético del 99,7 por 100 de pureza en peso y acetato sódico, todo Probus.

ESPECTROS UV

Los registros gráficos se han obtenido con un espectrofotómetro Beckman DB-GT. Las absorbancias en los puntos característicos se han determinado con espectrofotómetro Beckman DU modelo G2400. En todos los casos se han empleado cubetas de cuarzo de un centímetro de espesor.

Como accesorio se ha utilizado un termostato Selecta con una tolerancia de $\pm 0,05^{\circ}$ C.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION DE LOS TETRAFENILBORATOS

Los tetrafenilboratos del hidroxifenilaminoetanol, mencionados anteriormente, han sido obtenidos por tratamiento de las aminas con tetrafenilborato de sodio en medio ácido acético-acetato sódico 0,8 M, agitando durante 30 minutos hasta conseguir el precipitado correspondiente a la sal insoluble que, una vez separado, se somete a lavados sucesivos al objeto de eliminar cualquier posible exceso de tetrafenilborato de sodio.

ESPECTROS UV

Se han preparado disoluciones en mezcla de metanol-agua al 25 por 100 de los tetrafenilboratos de las cuatro aminas simpato-miméticas reseñadas con anterioridad, en concentraciones comprendidas entre 4 y $20 \cdot 10^{-5}$ M a partir de las sales desecadas previamente hasta peso constante. A continuación se registró el espectro UV de la disolución más concentrada de cada una de las sustancias estudiadas manteniéndose en todos los casos las siguientes condiciones experimentales: scan 1; velocidad del papel 1,0 In/min.; espesor de las cubetas = 1 cm. La zona investigada abarca longitudes ondas comprendidas entre 300 y 250 nm.

Se han determinado también los coeficientes de extinción molar de los tetrafenilboratos de los cuatro derivados del hidroxifenilaminoetanol en la mezcla hidroalcohólica, a longitudes de onda de 272 y 264 nm.

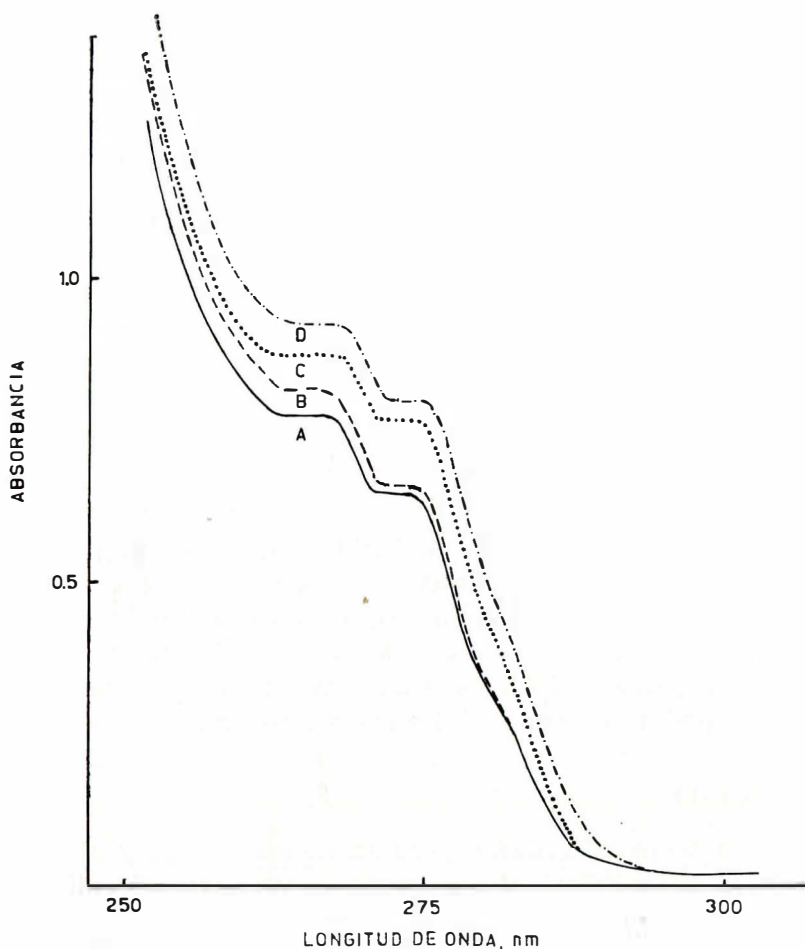


Fig. 1.—Espectro UV, en mezcla metanol-agua al 25%, de los tetrafenilboratos de: A) 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)etanol; B) 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol; C) 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol; D) 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol. Todos ellos en concentración $2.10^{-4}M$.

SOLUBILIDAD

Se agregó un gramo de cada uno de los tetrafenilboratos de las hidroxifeniletilaminas sobre 50 ml de agua destilada manteniendo las muestras durante 48 horas a $25^{\circ} \pm 0,05^{\circ} \text{C}$ con agitación periódica. Se mezclaron 5 ml de la disolución resultante del filtrado con 25 ml de agua y 10 ml de metanol, así obtuvimos mezclas metanol-agua al 25 por 100. Se midieron, por último, las absorbancias respectivas y, conocidos los coeficientes de extinción molar de cada tetrafenilborato en estas condiciones experimentales, se pudo deducir la concentración que presentaba en cada una de las mezclas hidroalcohólicas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los espectros UV de las disoluciones de tetrafenilboratos de estas aminas en mezcla metanol-agua al 25 por 100 no presentan un máximo definido a longitudes de onda de 266 y 274 nm, tal como ocurre cuando el disolvente es exclusivamente metanol, si no que estos máximos desaparecen produciéndose mesetas cuyo punto medio podemos situar a 264 y 272 nm. Este hecho queda puesto de manifiesto en la figura 1, en la que se recogen los espectros correspondientes a los tetrafenilboratos de aminas estudiados a concentración $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

A partir de datos de concentración y absorbancia de disoluciones metanol-agua al 25 por 100 de estas sales, a longitudes de onda de 264 y 272 nm (Fig. 2), se han calculado los coeficientes de extinción molar respectivos, que se hacen constar en la tabla I.

TABLA I

COEFICIENTE DE EXTINCION MOLAR DE TETRAFENILBORATOS DE AMINAS SIMPATOMIMETICAS EN MEZCLA METANOL-AGUA AL 25 %

Sustancia	(264 nm)	(272 nm)
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	4266	3885
Tetrafenilborato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	3788	3103
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	4033	3715
Tetrafenilborato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol	3585	3003

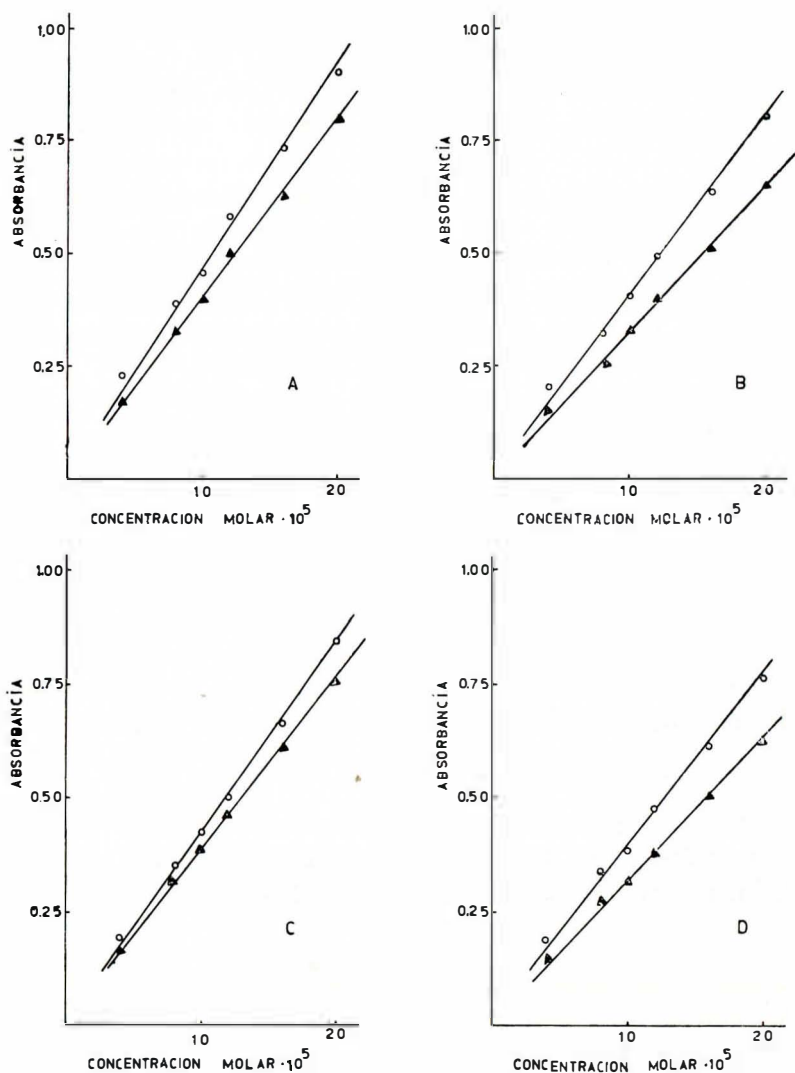


Fig. 2.—Absorbancia en función de la concentración de los tetrafenilboratos de: A) 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol; B) 1-(4-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol; C) 1-(3-hidroxifenil)-2-etilaminoetanol; 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol. A longitudes de onda de 264 (○) y 272 (△) nm.

TABLA II

CONCENTRACION DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS SATURADAS DE TETRAFENIBORATOS DE AMINAS SIMPATOMIMETRICAS A 25° C

Sustancia	Absorbancia		Concentración molar en la mezcla hidroalcohólica 10 ⁴		Solubilidad (mol/l) 10 ⁴	
	264 nm	272 nm	a	b	a	b
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	0,610	0,560	1,430	1,441	11,44	11,53
Tetrafenilborato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	0,540	0,440	1,425	1,418	11,40	11,34
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol	0,700	0,640	1,736	1,723	13,88	13,78
Tetrafenilborato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol	0,410	0,340	1,144	1,132	9,15	9,06

NOTA: Los datos de las columnas *a* y *b* se refieren a resultados obtenidos a partir de medidas espectrofotométricas a longitudes de onda de 264 y 272 nm respectivamente.

En la tabla II se recogen los datos de absorbancia que presenta la mezcla constituida por los 5 ml de disolución saturada, 25 ml de agua y 10 ml de metanol en cada una de las muestras a longitudes onda de 264 y 272 nm; la concentración de las sales en ellas, deducida mediante la aplicación de la ley de Lambert-Beer; y los datos de solubilidad en agua a 25° C de las sustancias estudiadas.

El hecho de que la concentración de las disoluciones saturadas de los tetrafenilboratos de las cuatro aminas simpatomiméticas esté comprendida entre 9 y $14 \cdot 10^{-4}$ mol/litro nos permite utilizar el método de valoración amperométrica para este tipo de aminas, mediante el uso del tetrafenilborato de sodio, en un amplio margen de concentraciones sin que exista un error apreciable.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CROVETTO, G.; THOMAS, J.; CROVETTO, L.: *Ars Pharmaceutica*, XVII, Núm. 2-3 (1976).
- (2) SMITH, E.; WORRELL, L. F.; SINSHEIMER, J. E.: *Anal Chem.*, 35, 58 (1963).
- (3) COOPER, S. S.: *Anal. Chem.*, 29, 446-448 (1957).
- (4) HOWICK, L. C.: *Analytical Aspects of some tetrafenilboron salts*. Tesis, Universidad de Jowa 1957; Univ. Microfilms publi. núm. 23.751; *Chem. Abstracts*, 52, 4389 (1958).
- (5) SINSHEIMER, J. E.; SMITH, E.: *J. Pharm. Sci.*, 52, 1080 (1963).