

Bazı Simpatomimetik Aminlerin 2,4-Dinitrobenzensülfenil Türevleri II: Türevlerin İnce Tabaka Kromatografisiyle Ayrılması

2,4-Dinitrobenzenesulphenyl Derivatives of some Sympathomimetic Amines II: Thin-layer Chromatography

Rasim TULUS ve Lâle ZEYTİNOĞLU *

GİRİŞ

Aminlerin ince tabaka kromatografisiyle ayrılmasında serbest bazlardan başka bunların tetrafenil bor(1), 2,4-dinitrofenil(2), p-toluen-sülfonamid(3), 1-dimetilaminonaftalin-5-sülfonamid(4), 4-(fenilazo)-benzensülfonamid(5) ve 3,5-dinitrobenzamid(6) türevlerinden de faydalanılmaktadır. (1) ve (5) no.lu literatürde bazı simpatomimetik aminlerden de bahsedilmektedir. Biz aynı maksat için bunların N-2,4-dinitrobenzensülfenil türevlerini(7) kullandık.

İNCELEMELER ve SONUÇLARI

Simpatomimetik aminlerden 6 tanesinin, yani amfetamin, metamfetamin, efedrin, metoksifenamin, mefentermin ve siklopentamin'in N-2,4-dinitrobenzensülfenil türevlerinin (S_1 - S_6) (7) ince tabaka kromatografisiyle ayrılması konusundaki incelemelerde adsorban olarak esas itibariyle silika jel G alındı. Ayrıca alüminyum oksid tabakalarında da bazı denemeler yapıldı. Sellüloz ve poliamid tabakalarında yapılan ön denemelerde iyi sonuçlar alınmadığından bu alanda daha etraflı tetkikler yapılmasına lüzum görülmedi. Bütün tabakalarda yükselen usule göre çalışıldı. Maddeler renkli olduğundan püskürtme miyarı kullanılmasına lüzum kalmadı.

Kullanılan çözücü sistemlerinde oranları değiştirmek suretiyle muhtelif tetkikler yapıldı.

* Genel ve Analitik Kimya Kürsüsü, Eczacılık Fakültesi, Üniversite, İstanbul.

Silika jel G tabakasında tecrübe edilen çözücü karışımlarını şu gruplarda toplayabiliriz: a) Benzenliler, b) metilen klorürlüler, c) muhtelif karışımlar.

Alüminyum oksid tabakasında tecrübe edilen çözücü karışımların grupları şunlardır: a) Benzen-petrol eteri ve metilen klorür-petrol eteri karışımları, b) kloroformlu karışımlar, c) muhtelif karışımlar.

Silika jel G tabakasında ters fazlı (reversed phase) kromatografi tekniğinde tabakaları emprenye etmek için şu maddeler kullanılmıştır: a) Parafin likit, b) formamid veya dimetilformamid, c) asetonitril.

1 — Silika jel G tabakasında :

a) *Benzenliler* : Silika jel G tabakasında saf benzen ile çalışıldığında karışımda ($S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$) dört leke elde edildi, bu taktirde S_2, S_4, S_5 tek leke vermektedir. Benzen-petrol eteri (50 : 50), (20 : 80), (80 : 20) karışımlarıyla da bu maddeleri ayırmak mümkün olmadı ve karışımda en çok dört leke görüldü. Yukarıdaki çözücü karışımlarıyla multiple kromatografi tekniğine göre çalışıldığında leke adedinin beşe yükselmesine rağmen S_2 , alifatik zincirdeki karbona bağlı bir metil grubu daha fazla ihtiva eden S_5 den ayrılmadı. Benzene, değişen oranlarda glasiyal asetik asit (99.9 : 0.1), (99 : 1), (95 : 5), (75 : 25) ilâvesiyle hazırlanan çözücülerle yapılan tetkiklerde sonuncu sistemde karışımda 3 leke, diğerleriyle ise dört leke elde edildi. Benzen-dietilamin (99 : 1), (85 : 15) karışımlarından birincisi yukarıdakiler gibi sonuç vermekte (4 leke), ikincisi ise bundan da daha elverişsizdir. Türevlerin karışımının benzen-etil asetat (50 : 50) sistemiyle kromatografisinde yalnız iki leke oluyor, etil asetat yüzdesi düşürülüp ayrıca sisteme dietilamin ilâve edildiğinde de yani, benzen-etil asetat-dietilamin (80 : 15 : 5), (99 : 1 : 15) karışımlarıyla da maddelerin hepsini birbirinden ayırmak mümkün olmamaktadır.

b) *Metilen klorürlüler* : Silika jel G tabakasında yalnızca metilen klorür ile çalışıldığında lekelerin ekserisi çözücü sınırına yakın olmakta ve karışımda S_2, S_4, S_5, S_6 birbirine karıştığından üç leke elde edilmektedir. Mobiliteyi azaltmak için maddeleri çözmeyen bir çözücü olarak sisteme petrol eteri ilâvesi denendi : metilen klorür-petrol eteri (2 : 1, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 2.5, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5) karışımları ile yapılan çalışmalarda petrol eteri oranı arttıkça mobilitenin azaldığı görüldü. Bu sistemlerden en iyi sonuç vereni (1 : 1) olanıdır. Bununla

S_1 , S_3 , S_6 ya ait birer ve bir de geri kalanların karışımına ait olmak üzere dört leke elde edilmektedir. Bu sistemin 100 ml sine değişen miktarlarda glasiyal asetik asit (1, 2, 5, 10 ml) veya dietilamin (0.8, 1.5, 2.5, 3, 4, 5, 7 ml) konularak hazırlanan asit veya baz tesirli sistemlerde de maddelerin hepsini ve bilhassa S_2 ile S_5 i birbirinden ayırmak mümkün olmadı.

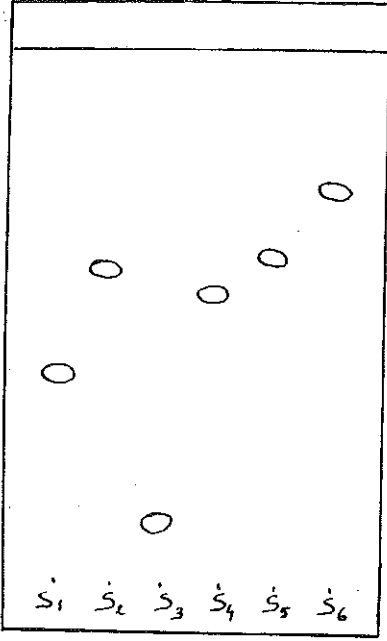
c) *Muhtelif karışımlar*: Silika jel G tabakasında bazı kükürt bileşiklerinin kromatografik ayrılmalarında kullanılan toluen-etil asetat (50 : 50) karışımı ile benzen-aseton (100 : 2.5) karışımı (8) tetkik ettiğimiz maddelerin ayrılmasında iyi bir sonuç vermedi. 6 türevin karışımının bu iki sistemde kromatografisinde iki leke görülmektedir. Ayrıca yalnız toluen, toluen-etil asetat (85 : 15) ve toluen-petrol eteri-asetik asit (50 : 50 : 1) ile tecrübeler yapıldı ise de altı maddenin hepsini ve bilhassa S_2 ile S_5 i birbirinden ayırmak mümkün olmadı. Etil asetat ile kromatografide mobilite çok fazla olmakta ve maddelerin hepsi birbiriyle karışmaktadır. Bu sebeple etil asetata değişen miktarlarda benzen ilavesiyle karışımlar hazırlanıp denendi, bunlarla ilgili sonuçlar benzenliler bölümünde bildirilmiştir. Etil asetata petrol eteri konularak (90 : 10), (80 : 20), (70 : 30), (60 : 40), (50 : 50) hazırlanan sistemler kullanıldığında türevlerin karışımının kromatogramında biri S_3 e, ötekisi diğer türevlere ait olmak üzere iki leke görülmektedir.

d) *Multiple kromatografi*: Yukarıda bahsedilen çözücü karışımlarından en çok dört leke elde edileniyle multiple kromatografi tekniği de tecrübe edildi. Bu maksatla aynı çözücü karışımıyla dört defa kromatografi yapıldığında S_2 - S_5 çiftini birbirinden ayırmak kabil olmadı.

e) *Sonuç*: Silika jel G tabakalarında yukarıda bildirilen 45 çözücü karışımından yalnızca bir tanesiyle altı maddeden 5 ini birbirinden ayırmak mümkün oldu. Bu husus ise ancak dört defa multiple kromatografi yapmak suretiyle sağlandı.

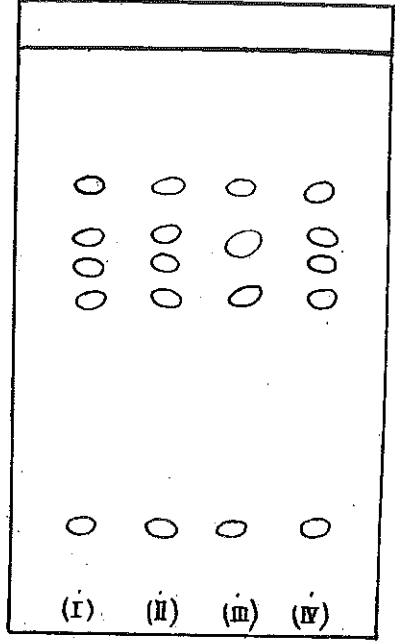
Ayrıca 5 çözücü sistemi maddeler karışımında 4 leke husule ettirmiştir. Çözücü sistemlerinin hiç biriyle S_2 ile S_5 i ayırmak mümkün olmamıştır. Nisbeten iyi ayırma yapan çözücü sistemleri ve bunlarla alınan sonuçlar Cetvel I de gösterilmiştir.

S_1 - S_6 işaretli türevlerin ayrı ayrı veya ayrıca bunların muhtelif karışımlarının bu çözücü sistemlerinden en iyisi olan benzen-petrol eteri (k.n. 110 - 118°) (50 : 50) ile multiple kromatografisinde (birbiri ardından 4 kere) elde edilen sonuçlar Kromatogram 1 ve 2 de görülmektedir.



Kromatogram 1

Çözücü sistemi : Benzen-petrol eteri
(k.n. : 110-118°) (50 : 50)
Süre : Her seferinde yarım saat.
4 defa kromatografiye edildi.
t = 22°C



Kromatogram 2

Çözücü sistemi : 1 dekinin aynı
Karışımlar : No. I : $S_1 S_2 S_3 S_4 S_6$
No. II : $S_1 S_3 S_4 S_5 S_6$
No. III : $S_1 S_2 S_3 S_5 S_6$
No. IV : $S_1 - S_6$ hepsi
beraber.

Süre : Her seferinde yarım saat.
4 defa kromatografiye edildi.
t = 22°C

2 — Alüminyum oksid G tabakasında :

a) Benzen-petrol eteri ve metilen klorür-petrol eteri karışımları ile : Silika jel G tabakasında diğerlerine nazaran daha iyi ayırma yapan çözücü sistemi, yani benzen-petrol eteri (50 : 50) ile alüminyum oksid G tabakasında çalışıldığında 4 leke elde edildi ve aynı çözücü sistemiyle silika jel G tabakasında birbirine karışan $S_2 - S_4$ ve $S_4 - S_5$ çifti burada da ayrılmıyor. Sistemde çözücülerin oranları değiştirilerek hazırlanan karışımlarla (30 : 70, 20 : 80, 10 : 90) daha iyi sonuçlar alınmadı.

Cetvel I. Silika jel G tabakasında nispeten iyi bir ayırma sağlayan çözücü sistemleri

Çözücü sistemi	Rf değerleri						Leke adedi(*)
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	
Benzen	0.53	0.65	0.07	0.68	0.71	0.79	4
Benzen-petrol eteri (50 : 50)	0.40	0.57	0.03	0.53	0.59	0.75	5(**)
Metilen klorür-petrol eteri (50 : 50)	0.27	0.35	0.06	0.32	0.36	0.47	4
Benzen-gl. asetik asit (99 : 1)	0.62	0.70	0.07	0.67	0.74	0.80	4
Benzen-gl. asetik asit (99.9 : 0.1)	0.68	0.75	0.10	0.70	0.74	0.80	4
Benzen-dietilamin (99 : 1)	0.57	0.72	0.08	0.69	0.74	0.81	4

(*) 6 türev karışımının kromatografisinde elde edilen.

(**) Mültiple kromatografi, 4 defa.

Benzen-petrol eteri (10 : 90) sisteminin 100 ml sine 0.1 ml dietilamin ilâvesiyle karışımında 4 leke elde edildi. S₂ ile S₅ in Rf farkları arttığı halde bunların karışımını ayırmak mümkün olmadı. S₁ - S₆ nın Rf değerleri sırasıyla : 0.05, 0.25, 0.00, 0.17, 0.19 ve 0.29 (mültiple kromatografi 3 defa). Silika jel G tabakasında kullanılan metilen klorür-petrol eteri (1 : 1) çözücü sistemini buraya tatbik ettiğimizde yine 4 leke elde edildi ve S₂ ile S₅ farkı aynı kaldı, dolayısıyla karışımında bu maddeleri ayırmak mümkün olmadı.

b) *Kloroformlu karışımlar* : Alüminyum oksid G tabakasında saf kloroform ile çalışıldığında karışımında, lekelerin hepsi çözücü sınırına yakın olup S₃ ve diğerleri olmak üzere iki leke bulunmaktadır. Aminlerin 3,5-dinitrobenzamidlerinin ince tabaka kromatografisiyle ayrılmasında kullanılan(6) kloroform-% 96 lk etanol (99 : 1) ve bundan ayrı olarak kloroform-eter (75 : 25) karışımı da iyi sonuç vermedi. Her iki çözücü sistemi ile de türevler karışımı ancak iki leke vermektedir, bunlardan biri S₃ e diğeri ise geri kalanların karışımına tekabül eder. Kloroforma dietilamin ilâvesinin tesiriyle Rf kıymetleri umumiyetle küçüldü ise de saf kloroformda olduğu gibi karışım yine iki leke verdi.

c) *Muhtelif karışımlar ile* : Alüminyum oksid G tabakasındaki kromatografik ayırmalarda kullanılan etil asetat-suyla doyurulmuş petrol eteri (k.n. : 62 - 82°) (3 : 20) sistemi(8) ile kromatografide S₂ ile

S_5 ayrılmadığından altı maddenin karışımında biri S_1 , diğeri S_3 ve üçüncüsü diğerlerinin karışımı olmak üzere üç leke elde edildi. Sistemde çözücü oranlarının değiştirilmesi ve etil asetat yerine kloroform alınması da neticeye tesir etmedi. Etil asetat-petrol eteri (3:20) karışımın 100 ml sine değişen miktarlarda dietilamin (0.05, 0.1, 0.2 ml) ilâvesiyle hazırlanan yeni sistemlerle kromatografide karışımında leke adedi dörde yükseldi, fakat yine S_2 , S_4 ve S_5 i birbirinden ayırmak mümkün olmadı. Aynı çözücü sistemleriyle multiple kromatografi tekniğine göre 4 kere kromatografi edildiğinde de sonuç değişmedi. Etil asetat-petrol eteri (3:20) karışımın 100 ml sine 0.1 ml dietilamin ilâvesiyle hazırlanan çözücü sistemiyle kromatografide S_1 - S_6 nin Rf değerleri sırasıyla : 0.39, 0.51, 0.22, 0.58, 0.61 ve 0.71 (multiple kromatografi 4 defa).

d) *Sonuç* : Alüminyum oksid G tabakasında, yukarıda bildirilen çözücü karışımlarından hiç biriyle bu altı maddeyi birbirinden ayırmak mümkün olmadı. Karışımın kromatografisinde en fazla 4 leke elde ediliyor. Etil asetat-petrol eteri (3:20) karışımının 100 ml sine 0.1 ml dietilamin ilâvesiyle hazırlanan sistemde elde edilen Rf değerleri S_2 nin S_5 den ayrılacağı intibahını veriyorsa da 6 türevin karışımının kromatografiye edilmesi halinde 4 leke elde edilmekte olup S_2 , S_4 ve S_5 in lekeleri birbirine karışmaktadır.

3 — Silika jel G tabakasında ters fazlı kromatografi :

a) *Parafinle emprenye edilmiş tabakada* : Parafin likidin alkoldeki % 5 lik çözeltisiyle emprenye edilmiş silika jel G tabakasında çözücü sistemi olarak alkol-su-parafin likit (9:1:5) in üst fazı kullanıldığında, bir taraftan S_2 , S_4 ile S_5 in, diğer taraftan S_1 ile S_3 ün Rf değerleri arasındaki farklar az olduğundan bunların hepsini birbirinden ayırmak mümkün olmadı, böylece karışımında birincisi S_1 ile S_3 e, ikincisi S_2 , S_4 ve S_5 e, üçüncüsü ise S_6 ya ait olmak üzere üç leke elde edildi. Bu sistemde alkol-su karışımının mecmu miktarı 10 olacak şekilde tutulup alkol miktarı 2, 3, 4 ve 9.9 olmak üzere hazırlanan karışımlar da daha iyi sonuç vermedi.

Aynı şekilde emprenye edilmiş tabakada aseton-su-parafin likit (4.8:1.2:5) çözücü sisteminin üst fazı kullanıldığında ve maddeler tek tek tatbik edildiğinde S_1 - S_6 nin Rf değerleri sırasıyla : 0.90, 0.73, 0.92, 0.73, 0.64, 0.38 olmaktadır. Buna göre S_2 ile S_5 in ayrılması lâzım gelirse de karışımın kromatografisinde üç leke elde edilmektedir. S_2 , S_6 , S_4 birbirleriyle, ayrıca S_1 de S_3 ile karışmaktadır. Türevlerin hepsinin

karışımı tatbik edildiğinde S_2 nin S_3 den ayrılmaması bu iki maddenin birarada olduğu taktirde Rf değerlerinin değişmiş olmasından ileri gelmektedir. Değişik oranlarda aseton-su karışımlarıyla yapılan diğer tecrübelerde de daha iyi neticeler alınamadı. Ayrıca aynı tarzda emprenye edilmiş tabakada glasiyal asetik asit-su-parafin likit (60 : 40 : 3) kullanıldığında ve maddeler tek tek tatbik edildiğinde $S_1 - S_6$ da Rf değeri sırasıyla 0,45, 0,23, 0,78, 0,15, 0,12 ve 0 olmaktadır. Buna göre türevlerin hepsinin karışımında S_2 ile S_3 in ayrılabilceği sanılırsa da S_2 uzun bir leke verdiğiinden ayrılma olmamaktadır.

b) *Formamidle veya dimetilformamidle emprenye edilmiş tabakada* : Formamidin asetondaki % 70 lik çözeltisiyle emprenye edilmiş silika jel G tabakasında çözücü sistemi olarak formamidle doyurulmuş toluen, toluen-heksan-formamid (50 : 50 : 5), metiletiketone-petrol eteri- formamid (1 : 1 : 0,1) kullanıldığında lekeler çözücü sınırına yakın ve çizgi şeklinde oldu. Buna mukabil çözücü sistemi olarak ksilen- metiletiketone-metanol-formamid (10 : 10 : 4 : 0,4) kullanıldığında büyüklük ve şekilleri farklı ve birbirinden ayrılması mümkün olmayan lekeler elde edildi. Ayrıca tetrahidrofuran-petrol eteri-formamid (50 : 50 : 6,5) çözücü sistemi kullanıldığında lekeler çözücü sınırında ve hemen hemen aynı sırada idi. Bu sistemde çözücü oranları değiştirilip (10 : 4 : 2) bileşimindeki karışım kullanıldığında mobilitenin azalmasına mukabil yine ayrılma sağlanamadı.

Dimetilformamidin asetondaki % 70 lik çözeltisiyle emprenye edilmiş tabakada çözücü sistemi olarak dimetilformamidle doyurulmuş sikloheksan (9), sikloheksan-heksan-dimetilforamid (80 : 20 : 5) kullanıldığında lekeler gayrimuntazam ve S_2, S_4, S_5 in Rf değerleri aynı olduğundan bunları birbirinden ayırmak mümkün olmamaktadır (karışımındaki leke adedi üç).

c) *Asetonitrille emprenye edilmiş tabakada* : Asetonitrilin asetondaki % 70 lik çözeltisiyle emprenye edilmiş silika jel G tabakasında çözücü sistemi olarak metiletiketone-petrol eteri-asetonitril (1 : 1 : 0,1) kullanıldığında çözücü sınırına yakın bir tek çizgi görüldü. Buna mukabil sistemde çözücü oranları (1 : 9 : 1) şeklinde değiştirilip birbirini takiben iki kere kromatografi yapıldığında dört leke elde edildi. Bu usulde S_2, S_4, S_5 birbirinden ayrılmıyor. $S_1 - S_6$ nın Rf değerleri sırasıyla 0,10, 0,41, 0,26, 0,38, 0,39, 0,52 olmaktadır.

d) *Sonuç* : Yukarıdaki izahattan anlaşıldığına göre muhtelif maddelerle emprenye edilmiş silika jel G tabakalarında denenen 17 çözücü sisteminden hiç biriyle türevlerden S_2, S_4 ve S_5 i birbirinden ayırmak mümkün olmamıştır.

4 — Nihai usul :

Türevler silika jel G tabakasında benzen-petrol eteri (k.n. : 110 - 118°) (50 : 50) karışımıyla her seferinde 12 cm ye kadar olmak üzere 4 defa kromatografi edilir. Birbirini takip eden iki kromatografik muamele arasında levha 15 dakika bekletilerek çözücünün uçması sağlanır. Bu usulde S₂ ile S₅ hariç diğer türevler birbirinden ve bu ikisinin karışımından ayrılmaktadır. S₁ - S₆ için Rf değerleri (t = 22°C) sırasıyla : 0,40, 0,57, 0,03, 0,53, 0,59 ve 0,75 dir.

DENEL KISIM

A — Malzeme :

A₁ — *Adsorbanlar* : Silika jel G (Merck), alüminyum oksid G (Merck).

A₂ — *Çözücüler* : Merck, Riedel de Haen ve Fluka malı ürünler olup doğrudan doğruya kullanıldı. Yalnızca petrol eteri örnekleri (62 - 82°C ve 110 - 118°C) benzinin fraksiyonlu distilasyonu ile hazırlandı. Çözücülerden hazırlanan sistemlerin bileşimleri daha önceki yayında bildirilmiştir (7).

A₃ — *Levhalar ve kromatografi kabı* : Levhalar : 10 × 20 cm ebadında cam levhalar.

Kromatografi kabı : Ağız kısmı bir cam levhayla kapatılmış, 28 cm yüksekliğinde ve ağız kısmının çapı 13,5 cm olan yuvarlak cam kavanozlar.

B — Çalışma tekniği :

B₁ — *İnce tabakaların hazırlanması* : (a) Silika jel G ve Al₂O₃ tabakaları : 35 g silika jel G veya alüminyum oksid G ile 70 ml distile sudan hazırlanan karışım DESEGA firmasının ince tabaka kromatografisi aletinin ilgili kısmına kondu ve bu alet yardımıyla 10 × 20 cm ebadında 10 cam levha üzerinde 0,25 mm kalınlığında ince tabakalar hazırlandı. İnce tabakalar suyunu çekinceye kadar havada, sonra etüvde 110°C de yarım saat tutuldu. (b) Parafinle empenye edilmiş silika jel G tabakaları : Cam levha üzerinde silika jel G tabakası yukarıda bildirildiği tarzda teşekkül ettirilip etüvde 110°C de yarım saat müddetle aktive edildikten sonra levha kromatografi kabında bulunan parafin likidin petrol eterindeki (k.n. : 62 - 82°) % 5 lik çözeltisine daldırıldı ve çözücü sınırı levhanın üst kenarından 1 cm mesafeye gelinceye kadar bekletildi. Sonra levha kaptan çıkarıldı ve ufki va-

ziyette bekletilip çözücüsü uçuruldu. (c) Diğer maddelerle emprenye edilmiş tabakalar: Formamid ve asetonitrilli tabakalar ise yine yukarıdaki tekniğe göre hazırlandı; bu taktirde kromatografi kabına bu maddelerin asetondaki % 70 lik çözeltisi kondu.

B₂ — *Maddelerin tatbiki*: Türevlerin etil alkol-etilen klorür (1 : 1) deki % 0.3 lük çözeltisinden 3 µl, 1 er µl lik porsiyonlar halinde kullanıldı. Maddeler cam levhanın alt kenarından 1.5 cm uzaklıktaki bir çizginin üzerinde bulunan noktalara tatbik edildi, aralıklar 1.2 cm.

B₃ — *Kromatografi*: Kromatografi kabına çözücü sisteminden 125 ml koymak suretiyle kabın dibinde 1 cm kalınlığında bir çözücü tabakası teşkil edildi. Kapağı kapatılarak bir gece bekletilmek suretiyle kabın içindeki atmosfer çözücü buharlarıyla doyuruldu. Sonradan maddelerin tatbik edilmiş olduğu cam levha kaba yerleştirildi ve çözücü sınırı levhanın üst kenarından 1 cm mesafeye gelinceye kadar kromatografiye edildi. Emprënye edilmemiş tabakalarda müddet yarım saat, emprenye edilmiş olanlarda ise 1 - 1.5 saattir. Levha çıkarılıp çözücü sınırı işaretlendi ve ufki vaziyette bekletilerek çözücünün buharlaşması sağlandı. Lekeler sarı renkli olduğundan püskürtme miyarına ihtiyaç kalmadı. Lekelerin yerleri işaretlenip Rf değerleri ölçüldü.

B₄ — *Müktiple kromatografi*: Cam levha birinci defa kromatografiden sonra kaptan çıkarılıp çözücü sınırı işaretlendi ve kurutuldu. Sonra yine aynı çözücü sistemine daldırılarak çözücü sisteminin aynı seviyeye kadar yükselmesi beklendi. Bu ameliyeler gerektiği kadar (ekseriyetle 3 kere) tekrarlandı.

Ö Z E T

Simpatomimetik aminlerin ince tabaka kromatografisiyle ayrılmasında bunların sarı renkli maddeler olan N-2,4-dinitrobenzen-sülfenil türevlerinden(7) faydalanılması düşünüldü. Bu maksatla amfetamin (S₁), metamfetamin (S₂), efedrin (S₃), metoksifenamin (S₄), mefentermin (S₅) ve siklopentamin (S₆) in N-2,4-dinitrobenzen-sülfenil türevleri ayrı ayrı ve hepsinin karışımı halinde silika jel G ve alüminyum oksid G tabakalarında, ayrıca parafınle veya formamidle veyahut asetonitrille emprenye edilmiş silika jel G tabakasında cem'an 70 çözücü sistemiyle yükselen usule göre, bazılarında ise müktiple kromatografi tekniği ile incelendi.

Türevlerin hepsi birarada iken bunların hepsini ayıran bir çözücü sistemi bulunamadı. Karışımında en çok 5 leke elde edilmekte olup S₂

ile S_5 işaretli iki türevi birbirinden ayırmak mümkün olmamaktadır. En iyi ayırma silika jel G tabakasında benzen-petrol eteri (k.n. 110 - 118°) (50 : 50) ile birbiri ardından 4 defa (müktiple) kromatografi yapılarak elde edilmektedir. Alüminyum oksid tabakasında kromatografide karışım en çok 4 leke vermekte ve S_2 ile S_3 i bu tabakada da ayırmak mümkün olmamaktadır. Silika jel G tabakalarında ters fazlı kromatografide S_2 , S_4 ve S_5 birbirinden ayrılmıyor.

Nihaî usul olarak silika jel G tabakasında benzen-petrol eteri (k.n.: 110 - 118°) (50 : 50) karışımı ile birbiri ardından 4 kere (müktiple) kromatografiye etme tarzı tavsiye edilir.

S U M M A R Y

For the separation of sympathomimetic amines by thin-layer chromatography, we intended to use their N-2,4-dinitrobenzenesulphenyl derivatives(7). For this purpose, we studied the behaviour of six derivatives using silica gel G, with or without impregnation (liquid paraffin, formamide, acetonitrile) and aluminium oxide G as adsorbents. Ascending technique and in some cases multiple chromatography technique were employed. The derivatives of the following amines were studied: amphetamine (S_1), metamphetamine (S_2), ephedrine (S_3), methoxyphenamine (S_4), mephentermine (S_5) and cyclopentamine (S_6). The application of the derivatives to thin-layers was made as separate spots as well as their mixture in one spot.

It was not possible to separate all the derivatives by the use of one solvent system. Only five spots were identified after the development of the mixture of six derivatives, S_2 and S_5 were not separated. The best separation was made by multiple chromatography (four times) in benzene-petroleum ether (b.p.: 110 - 118°C) (50 : 50) on silica gel G thin-layers. When aluminium oxide G was used only four spots were obtained and S_2 , S_5 were not separated on these chromatograms. The derivatives S_2 , S_4 and S_5 did not give separate spots on formamide or liquid paraffin or acetonitrile impregnated silica gel G thin-layers.

For the separation of these derivatives we propose to develop the silica gel G layers four times successively with benzene-petroleum ether (b.p.: 110 - 118°C) (50 : 50) solvent system.

L İ T E R A T Ü R

1. Sinsheimer, J. E., Smith, E., *J. Pharm. Sci.*, **52**, 1080 (1963).
2. Schwartz, D. P., Brewington, R., Parks, O. W., *Microchem. J.*, **8**, 402 (1964) - Ref. C. A., **62**, 12132 h (1965).

3. Parihar, D. B., Sharma, S. P., Tewari, K. C., *J. Chromatog.*, **24**, 443 (1966).
4. Seiler, N., Weichmann, J., *Experientia*, **21**, 203 (1965).
5. Jart, A., Bigler, A. J., *J. Chromatog.*, **29**, 255 (1967).
6. Teichert, K., Mutscher, E., Rochelmeyer, H., *Dtsch. Apoth. Ztg.*, **100**, 283 (1960).
7. Tulus, R., Zeytinoğlu, L., *İstanbul Ecz. Fak. Mec.*, **5**, 147 (1969).
8. Jart, A., Bigler, A. J., *J. Chromatog.*, **23**, 261 (1966).
9. Miras, C., Simos, S., Kiburis, J., *Bull. Narcotics*, **16**, 13 (1964) - Ref. Anal. Abstr., **12**, 2444 (1965).

(Redaksiyona verildiği tarih : 25 Eylül 1969)