

## CATEDRA DE TECNICA FISICA Y FISICOQUIMICA APLICADA

Prof. Dr. J. THOMAS GOMEZ

VALORACION AMPEROMETRICA DE AMINAS  
SIMPATICOMIMETICAS MEDIANTE TETRAFENILBORATO.  
I. PROPIEDADES FISICAS Y FISICOQUIMICAS DE LAS SALES

por

G. CROVETTO MONTOYA, J. THOMAS GOMEZ y L. CROVETTO MONTOYA

## RESUMEN

Se han obtenido 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 han efectuado las valoraciones amperométricas, con electrodo de grafito en equipo polarográfico, de cada una de las sustancias.

## SUMMARY

It is attained the tetraphenylboranes of four derivative hydroxyphenylethylamines, wich melting point, UV and IR spectres can be used for the characteritaton of the original amines. Also it is made amperometric titration of every amine with graphitic electrode in polarographyc connection.

## RÉSUMÉ

On a obtenu les tetraphenylborates de quatre dérivés de hydroxypheniletillamines. Leurs spectres UV et IR, et leurs points de fusion peuvent être utilise pour caracteriser aux amines origineles. De même, on a effectué les tritages amperometriques de chaque amine avec l'electrode de graphite dans un équipement polarographique.

## INTRODUCCION

En el presente trabajo se realiza el estudio de cuatro aminas simpaticomiméticas de síntesis desde el punto de vista de su caracterización como tetrafenilboratos, con especial atención a su compor-

tamiento polarográfico en ánodo de grafito y su identificación por espectroscopía IR y UV, junto con otros datos físicos y fisicoquímicos.

H. Flaschka y A. J. Barnard (1) y A. J. Barnard y H. Buechl (2) han recopilado numerosas publicaciones sobre las aplicaciones en análisis químico del tetrafenilborato de sodio. Existen dos técnicas generales para la titulación amperométrica mediante tetrafenilborato de sodio: la primera se basa en la despolarización anódica en un electrodo de gotas de mercurio, aplicando un potencial constante de +0,08 voltios frente al electrodo de calomelanos. La segunda técnica está basada en la oxidación del ión tetrafenilborato en un electrodo de grafito, tomando un potencial constante de +0,55 voltios. Se escoge este potencial por ser el punto medio de las dos ondas que produce el tetrafenilborato de sodio (+0,3 y +0,9 voltios) frente al electrodo de calomelanos de cloruro sódico saturado. D. H. Geske (3) establece que no es posible la oxidación del tetrafenilborato en un electrodo de platino rotatorio en disolución acuosa, ya que el oxígeno interfiere el proceso. En dimetilformamida, la oxidación ocurre a un potencial de semionda de +1,20 voltios frente al electrodo de calomelanos saturado, pero la corriente residual es muy alta. En acetonitrilo, el ión tetrafenilborato da una onda de oxidación bien definida con un electrodo de platino rotatorio al mismo potencial de semionda.

La capacidad del ión tetrafenilborato para formar sales insolubles en medio acuoso con aminas simpaticomiméticas ha sido puesta de manifiesto por gran número de autores (4, 5, 6). Basándose en este hecho y en la actividad electroquímica del tetrafenilborato, se han desarrollado diversas técnicas de valoración amperométrica que permiten la identificación y titulación de este tipo de aminas en productos farmacéuticos sin la necesidad de realizar una separación previa de las sustancias acompañantes. E. Smith, L. F. Worrell y J. E. Sinsheimer (7) investigan la aplicación del tetrafenilborato de sodio al análisis de aminas simpaticomiméticas y siguen en las valoraciones amperométricas de estas aminas una técnica análoga a la desarrollada por W. Kemula y J. Kornacki (8). A. F. Findeis y T. DeVries (9) y A. Heyrovsky (10, 11) han descrito valoraciones amperométricas de potasio con electrodo de mercurio, usando como titulantes tetrafenilborato de sodio. Debemos hacer constar que la primera valoración realizada de sales potásicas, conforme a esta metodología, fue efectuada por W. R. Amos y R. F. Sympson (12). La sustitución, hecha por D. L. Smith (13), del electrodo de gotas de

mercurio por uno de grafito supuso una mejora en este tipo de determinaciones. W. Keller y F. Weiss (14) sintetizan tetrafenilboratos de bases orgánicas determinando posteriormente el punto de fusión de cada una de las sales. O. Aklin (15), W. Wendlandt y R. Donham (16) ponen de manifiesto la dificultad que entraña el que ciertos tetrafenilboratos comiencen a descomponerse a temperaturas inferiores al punto de fusión. En los tetrafenilboratos de aminas de bajo peso molecular, el punto de fusión presenta una marcada dependencia con el modo de calentamiento, efecto que se reduce en las aminas de alto peso molecular. Es por tanto conveniente que se especifique la metodología seguida en este tipo de determinaciones. La posibilidad de usar esta técnica para la identificación de aminas simpaticomiméticas ha sido puesta de manifiesto por J. E. Sinsheimer y E. Smith (17), los cuales han realizado también el estudio espectrofotométrico de los tetrafenilboratos de un cierto número de aminas del tipo citado siguiendo un método análogo al establecido por L. G. Chatten, M. Pernarowski y L. Levi (18). Estos autores caracterizan algunos anestésicos locales mediante la síntesis de sus sales de tetrafenilborato y posterior identificación por los espectros IR y UV. Cabe también destacar los trabajos de J. A. Gautier, J. Renault y J. Rabiant (19) en espectroscopía UV de los tetrafenilboratos de algunos alcaloides y agentes quimioterapéuticos de importancia. El espectro ultravioleta de los tetrafenilboratos de aminas muestra la suma de la absorbancia del ión tetrafenilborato y la amina original, pudiendo identificarse dicha amina por la absorbancia en la región de los máximos del ión tetrafenilborato (266 y 274 nm). S. S. Cooper (20) 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 (21) lo estudió en la zona de 290 a 266 nm. La absorción máxima ocurre por debajo de los 280 nm.

#### METODOLOGIA

*Reactivos.* Los derivados del hidroxifenilamino-etanol estudiados han sido los siguientes: clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilaminoetanol; clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol; tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-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 ciento de agua;

ácido acético del 99,7 por ciento de pureza en peso y acetato sódico, todo Probus; y bromuro potásico Merck de calidad analítica.

*Determinaciones amperométricas.* Se han llevado a término con un polarógrafo Radiometer PO4. La vasija, termostatada, lleva inserta en su tapa: el electrodo de grafito, el puente salino del electrodo de calomelanos y el tubo procedente de la autobureta que contiene la disolución titulante. Como accesorios se han empleado los siguientes: termostato Selecta con una tolerancia de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ ; agitador magnético Selecta; cronómetro Junghans; autobureta Radiometer ABU 12; potenciómetro Radiometer pHM 26 con electrodo de vidrio G212 y electrodo de calomelanos K401.

*Determinación de los puntos de fusión.* Se han efectuado mediante un medidor Electrothermal Mark 1 que abarca una escala de temperaturas desde 0 a  $360^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 1,0$ ). El diámetro de los capilares utilizados fue un milímetro, aproximadamente, en todos los casos, siguiéndose la curva de calentamiento n.º 4 especificada en el aparato.

*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 1 cm de espesor.

*Espectros IR.* Se han registrado con un espectrofotómetro infrarojo Beckman modelo IR-20, en comprimidos de bromuro potásico.

## PARTE EXPERIMENTAL

*Preparación de los tetrafenilboratos.* Los tetrafenilboratos de los derivados del hidroxifenilamino-etanol, mencionados anteriormente, han sido obtenidos por tratamiento de los mismos 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 ha estudiado, en primer lugar, la influencia que puede ejercer el disolvente sobre el espectro UV de los tetrafenilboratos; para ello hemos registrado el espectro de tetrafenilborato de sodio en metanol y en disolución de ácido acético-acetato sódico 0,8 M.

Se han preparado disoluciones en metanol de cuatro derivados del hidroxifenilamino-etanol y sus correspondientes tetrafenilboratos en concentraciones  $4 \cdot 10^{-4}$  M, excepto las de tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol y sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol que fueron preparadas en concentración  $2 \cdot 10^{-4}$  M a partir de sustancias desecadas previamente hasta peso constante. A continuación se registraron los espectros UV de las disoluciones citadas, 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 de onda comprendidas entre 300 y 250 nm. Se han determinado también los coeficientes de extinción molar de los tetrafenilboratos de los cuatro derivados del hidroxifenilaminoetanol, así como el correspondiente al tetrafenilborato de sodio, efectuando las medidas de absorbancia de disoluciones metanólicas de estas sales para concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-4}$  M, a longitudes de onda de 274 y 266 nm.

*Espectros IR.* Se tomó un miligramo, aproximadamente, de cada sustancia mezclándose en cada caso, con 300 mg de BrK y siendo pulverizadas las muestras en mortero de ágata. Se sometieron a vacío durante 25 minutos, ejerciendo a continuación sobre las muestras una fuerza de 10 toneladas durante 30 minutos, persistiendo en esta operación las condiciones de vacío. Resultaron en todos los casos comprimidos transparentes de 13 mm de diámetro, los cuales fueron usados para obtener el espectro IR. Como blanco se utilizó un comprimido de BrK obtenido en condiciones análogas a las descritas anteriormente.

#### *Valoración amperométrica.*

a) Preparación del electrodo de grafito. Los electrodos de grafito que no han sido tratados previamente producen corrientes irregulares que se pueden corregir mediante la impregnación con cera, mejorándose también la precisión de las medidas de los potenciales de semionda. La cera Ceresina es la empleada comúnmente, aunque también el aceite de castor produce una disminución aceptable de las corrientes residuales (22).

La impregnación se ha realizado por inmersión del electrodo en cera fundida a  $125^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos y haciendo el vacío simultáneamente con objeto de eliminar el aire atrapado en los poros de

la barra. Posteriormente la superficie se ha secado y recubierto con una resina epoxídica a fin de que sólo el final de la barra esté en contacto con la disolución. Un extremo del electrodo se ha roto y pulido cuidadosamente con papel fino de óxido de aluminio. Tras cada determinación se ha renovado la superficie mediante nuevo pulido.

b) Electrodo de referencia. Se ha empleado electrodo de calomelanos con puente salino de  $\text{ClNa}$  saturado al objeto de que el ión tetrafenilborato no interfiera, ya que si se utilizase un puente salino de  $\text{ClK}$ , se formaría tetrafenilborato de potasio, sal insoluble que precipitaría provocando el consecuente deterioro del electrodo y la imposibilidad de obtener medidas precisas y reproducibles por agotamiento de la disolución de valoración.

La comprobación del electrodo se ha efectuado realizando un polarograma del tetrafenilborato de sodio en disolución de ácido acético-acetato sódico con electrodo de gotas de mercurio y calculando su potencial de semionda. Este resultó ser  $+0,08$  voltios, tal como consta en trabajos realizados por otros autores (7).

c) Disolución tampón. Se ha empleado, como electrolito de fondo y disolvente en todas las medidas polarográficas, el amortiguador constituido por ácido acético  $0,8 \text{ M}$  y acetato sódico  $0,8 \text{ M}$  (1:1,v/v). Esta disolución tiene un pH de 4,6 y es la más adecuada para conseguir la protonación de las aminas sin el riesgo que supone un medio excesivamente ácido que descompondría al ión tetrafenilborato.

d) Valoración. El hecho de que los derivados de hidroxifenil-amino-etanol estudiados no presenten una precipitación inmediata en medio ácido acético-acetato sódico, impide la valoración directa de estas sustancias mediante adiciones sucesivas de tetrafenilborato de sodio y las subsiguientes medidas de las intensidades de corriente. Se ha optado, en consecuencia, por el método de valoración residual mediante  $\text{ClK}$ . La técnica empleada ha sido la siguió una disolución de tetrafenilborato de sodio pesando  $3,4226 \text{ g}$  y diluyendo en  $100 \text{ ml}$  de agua destilada. Así se obtiene una disolución turbia que fue filtrada tres veces en papel Whatman del núm. 44, consiguiendo finalmente una disolución transparente que presentó un pH de 9 y cuya concentración fue aproximadamente  $0,1 \text{ M}$ .

Se prepararon asimismo disoluciones  $0,1 \text{ M}$  de las sustancias que a continuación se exponen: tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metil-aminoetanol; clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilaminoetanol;

clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol y sulfato de 2-n-butil-amino-1-(p-hidroxifenil)-etanol, en ácido acético-acetato sódico.

La disolución de tetrafenilborato de sodio se tituló previamente con ClK. Para ello se tomó 1 ml de la disolución de tetrafenilborato de sodio y se diluyó mediante el amortiguador de ácido acético-acetato sódico hasta 25 ml, siendo colocadas en la vasija polarográfica termostatada a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05$ . La valoración se hizo seguidamente con ClK 0,1 M.

Las adiciones de titulante se han efectuado mediante la autobueta ABU 12 en cantidades de 0,1 ml, leyendo las intensidades de corriente en la escala del polarógrafo transcurridos tres minutos después de cada adición. En las proximidades del punto de equivalencia las adiciones han sido de 0,05 ml, conservando el mismo intervalo de tiempo entre la adición y la lectura de las intensidades. Durante las valoraciones se observa una disminución de las intensidades conforme se agota el exceso de tetrafenilborato en la disolución. El punto de equivalencia se encuentra al extrapolar las dos rectas hasta alcanzar el punto de concurrencia.

Para realizar la valoración de los derivados de hidroxifenilaminoetanol aaminas, agregando un exceso de tetrafenilborato de sodio y diluyendo a continuación mediante ácido acético-acetato sódico 0,8 M hasta 25 ml. El exceso de tetrafenilborato existente en la disolución se valoró mediante disolución de ClK 0,1 M en la forma descrita con anterioridad.

## RESULTADOS Y DISCUSION

*Puntos de fusión.* La determinación de los puntos de fusión de los derivados de hidroxifenilamino-etanol y sus tetrafenilboratos han consignado en la tabla I.

En el caso de los tetrafenilboratos se ha observado una inmediata descomposición tras las fusión del producto, de conformidad con las observaciones acerca de los tetrafenilboratos reseñados por H. Flaschka y A. J. Barnard (1). No se aprecia una correlación entre los puntos de fusión de las aaminas y el de sus correspondientes tetrafenilboratos. Este hecho no es sorprendente si se tiene en cuenta que se trata de clorhidrato, tartrato y sulfato de las aaminas y no de las bases originales. De todas formas se aprecia que los cuatro te-

TABLA I

## PUNTOS DE FUSION DE DERIVADOS DE HIDROXIFENILAMINO-ETANOL

Sustancia	P. f. (C°)
Clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol	124-126
Tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol	189-191
Clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol	139-141
Sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol	189-191
1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol	146-148
2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol	126-128
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol	170-172
Tetrafenilborato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol	134-136
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol	141-143
Tetrafenilborato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol	149-151

trafenilboratos de las aminas simpaticomiméticas estudiadas tienen puntos de fusión determinados y diferentes entre sí, por lo que pueden estimarse como datos analíticos de investigación.

*Espectroscopia UV.* El espectro de absorción, en la región comprendida entre 250 y 300 nm, del tetrafenilborato de sodio resulta ligeramente diferente según el disolvente utilizado, metanol o disolución acuosa de ácido acético-acetato sódico, tal como había sido puesto en evidencia por J. E. Sinsheimer y E. Smith (17) y como se puede apreciar de la observación de la figura 1.

Los máximos característicos aparecen bien diferenciados en metanol, a longitudes de ondas de 266 y 274 nm, presentándose los mínimos a 264 y 272 nm. En disolución acuosa de ácido acético-acetato sódico estos mínimos desaparecen.

En la figura 2 se han dibujado las absorciones en metanol del tetrafenilborato de sodio, derivado de hidroxifenilaminoetanol y el tetrafenilborato de la amina, cada uno por separado. De la observación de las mismas se comprueba que los máximos de absorción característicos, a las longitudes de ondas de 274 y 266 nm, del tetrafenilborato de sodio resultan incrementados para el caso del tetrafenilborato de la amina como resultado de la suma de las absorancias debidas al ión tetrafenilborato y a la amina. Además, el espectro manifiesta dos picos perfectamente diferenciables en cuanto a la región en que aparecen (274 y 266 nm) pero que aproximadamente

resultan de la misma magnitud. Queda demostrado así que el espectro del tetrafenilborato de la amina, para los cuatro compuestos investigados, es más característico que el de la propia amina simpaticomimética.

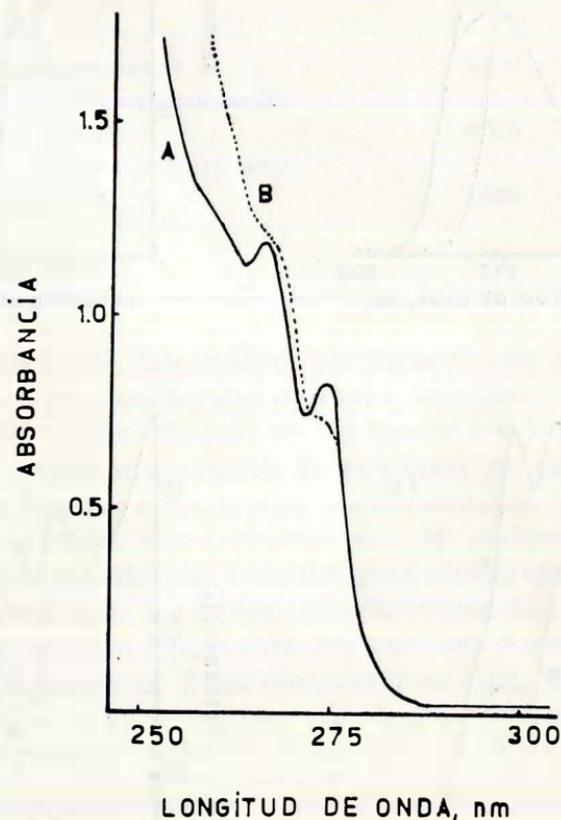


Fig. 1.—Espectros UV de tetrafenilborato sódico ( $c = 4.10^{-4}$  mol/l); A) en metanol); B) en tampón a. acético-acetato sódico (pH, 4,6)

A partir de datos de concentración y absorbancias de disoluciones metanólicas de los tetrafenilboratos de aminas, a longitudes de onda de 266 y 274 nm, se han calculado los coeficientes de extinción molar respectivos, que se hacen constar en la tabla II.

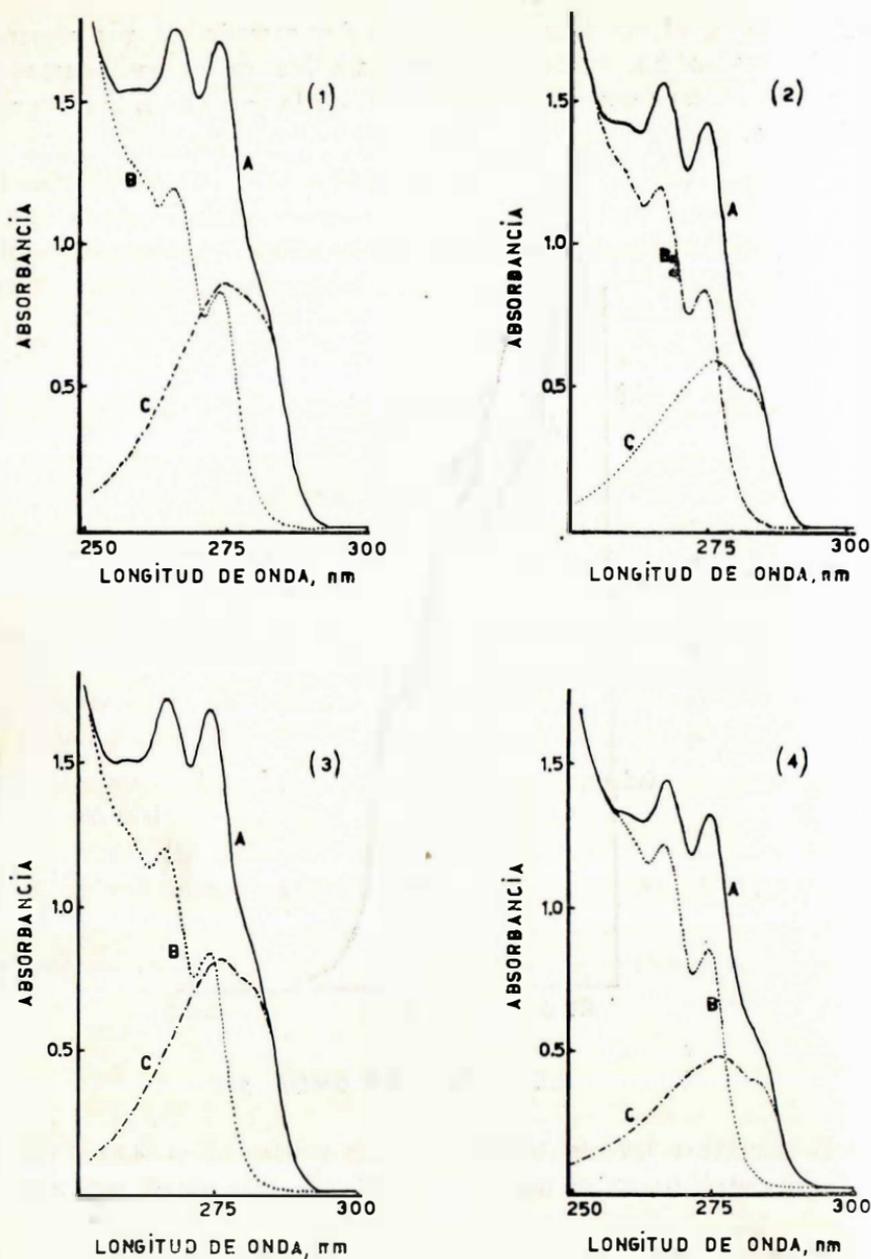


Fig. 2.—Esp  
 $10^{-4}$ M), B) tetrafenilborato sódico ( $4 \cdot 10^{-4}$ M) y C) amina simpaticomimética.  
 (1) clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol ( $4 \cdot 10^{-4}$ M); (2) tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilaminoetanol ( $2 \cdot 10^{-4}$ M); (3) clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilaminoetanol ( $4 \cdot 10^{-4}$ M); (4) sulfato de 2-N-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol ( $2 \cdot 10^{-4}$ M).

TABLA II

COEFICIENTES DE EXTINCION MOLAR DE TETRAFENILBORATOS DE AMINAS  
SIMPATICOMIMETICAS

Sustancia	$\epsilon$ (266 nm)	$\epsilon$ (274 nm)
Tetrafenilborato de sodio	3.060	2.220
Tetrafenilborato de 2-n-butilamino -1-(p-hidroxifenil)-etanol	3.660	3.420
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)- 2-metilamino-etanol	4.520	4.300
Tetrafenilborato de 1-(4-hidroxifenil)- 2-metilamino-etanol	3.820	3.620
Tetrafenilborato de 1-(3-hidroxifenil)- 2-etilamino-etanol	4.230	4.030

*Espectroscopía IR.* Los gráficos correspondientes a los espectros IR de los cuatro tetrafenilboratos de amina, así como el del tetrafenilborato de sodio, se han dibujado en las figuras 3 y 4. De la observación de estos espectros se aprecia la existencia de las absorbancias características debidas a los fenilos monosustituídos y a los grupos arilo-boro, observación que concuerda con la realizada por L. G. Chatten, M. Pernarowski y L. Levi (18) para otro grupo de sustancias análogas. De otro lado, las bandas características de las cuatro aminas estudiadas resultan igualmente diferenciadas y concordantes con sus respectivos espectros. Estas observaciones están de acuerdo con las realizadas por J. E. Sinsheimer y E. Smith (17) para el grupo de aminas investigadas por ellos.

*Valoraciones amperométricas.* Las valoraciones amperométricas, llevadas a cabo según se describe en la parte experimental, ponen de manifiesto que la precipitación de los tetrafenilboratos de aminas está condicionada a la presencia de aminas protonadas. Resulta imprescindible operar a pH superiores a 4, porque en disoluciones fuertemente ácidas el ión terafenilborato se descompone con rapidez. En estas condiciones la valoración amperométrica es factible por adiciones sucesivas de disolución de cloruro potásico sobre la disolución que contiene el derivado de hidroxifenilamino-etanol y el exceso de tetrafenilborato de sodio. Así, mediante un número de adiciones generalmente comprendidos entre diez y seis y diez y ocho, se ha lo-

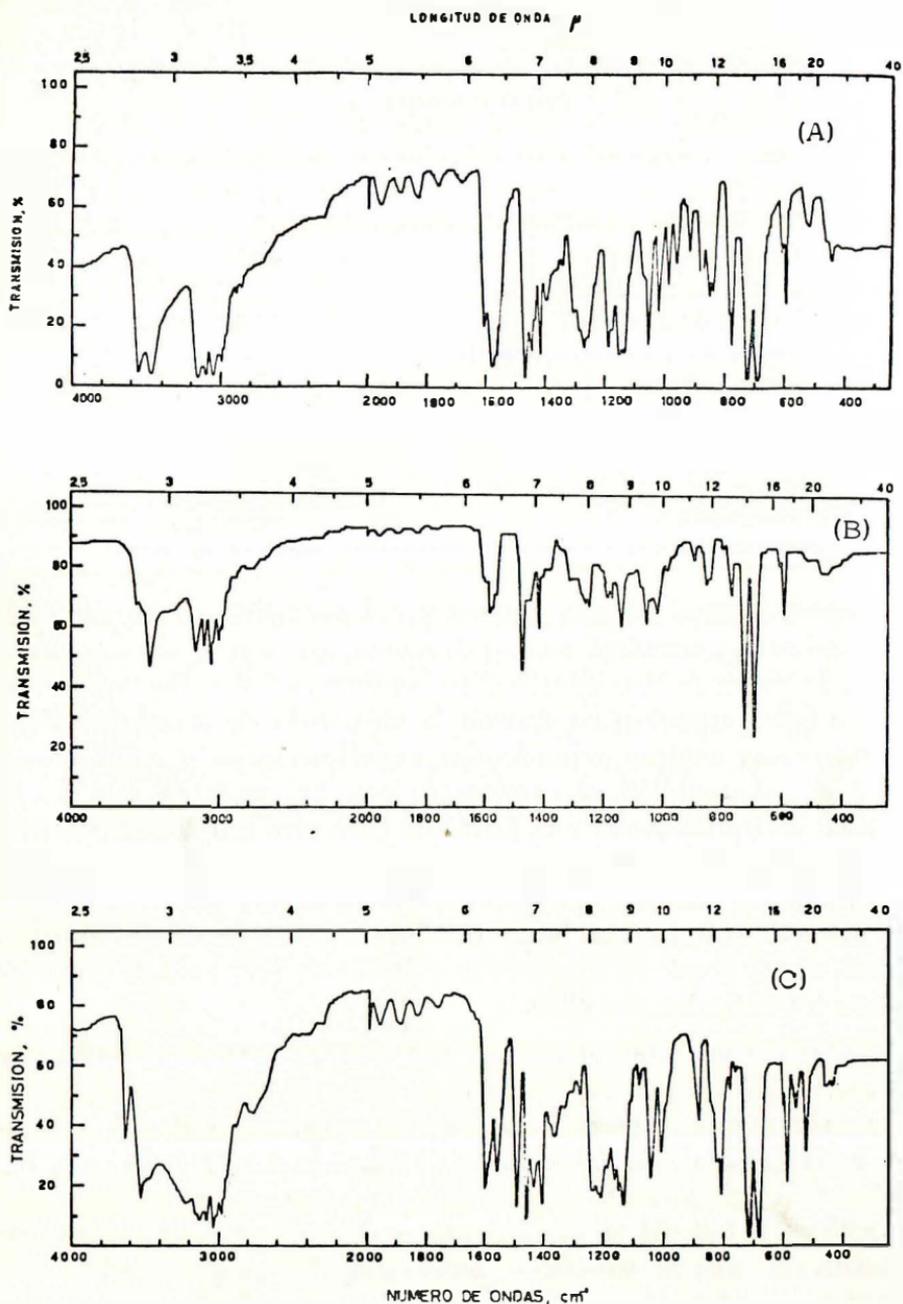


Fig. 3.—Espectros IR de tetrafenilboratos de: (A) 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol; (B) 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol; (C) 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol

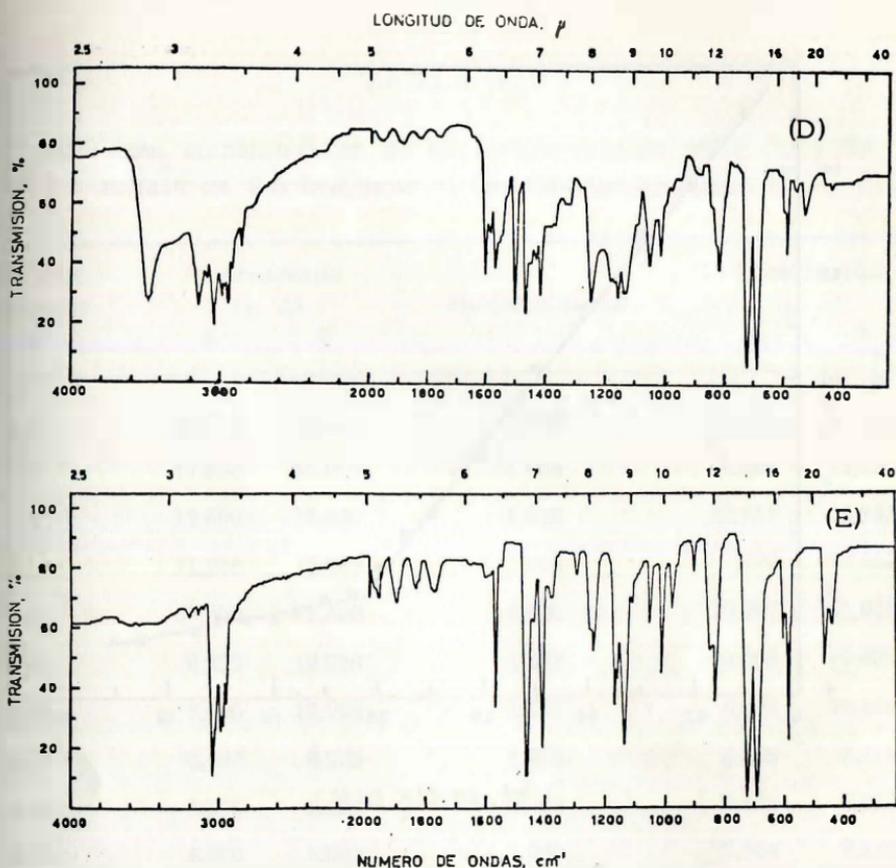


Fig. 4.—Espectros IR de tetrafenilboratos de: (D) 2-N-butilmanio-1-(p-hidroxifenil)-etanol; (E) sódico

grado una buena linealidad en la gráfica intensidad corriente-volumen de disolución de ClK. Cada dos adiciones corresponden a intervalos

tetrafenilborato de potasio en estas condiciones experimentales. Se indica, como ejemplo, la gráfica resultante de la valoración del tetrafenilborato de sodio (figura 5), a partir de los datos experimentales que se muestran en la tabla III. Asimismo, en dicha tabla, se han recogido los datos de la valoración del sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol. Para los demás derivados de hidroxifenil-aminoetanol solamente se especifican las gráficas de valoración (fig. 6).

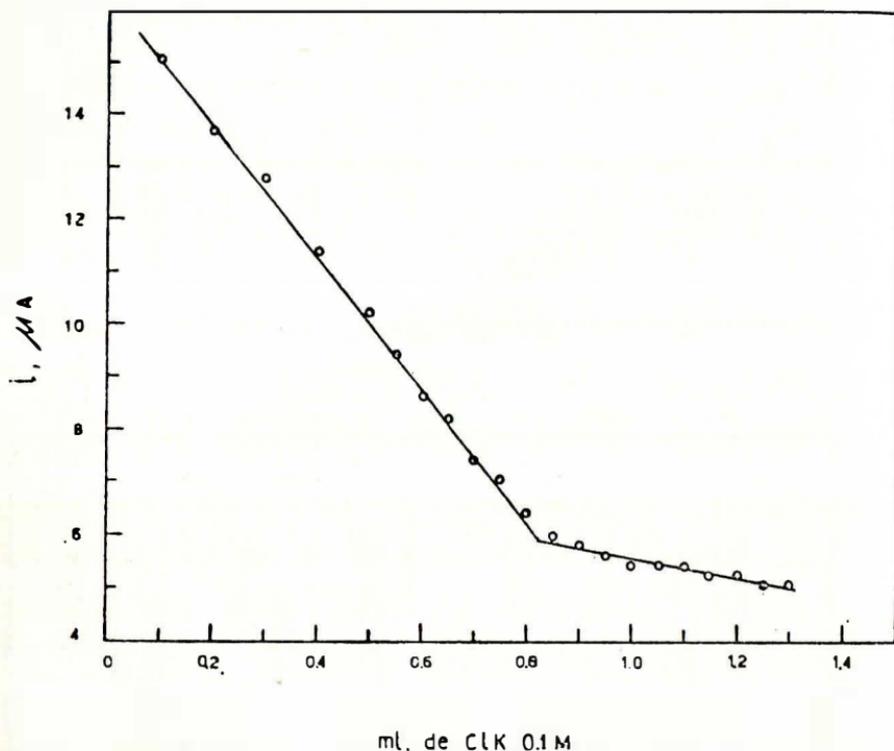


Fig. 5.—Amperograma resultante de la valoración del tetrafenilborato de sodio, usando ClK como titulante

En las valoraciones amperométricas descritas aquí no se ha observado la meseta previa al punto de equivalencia reseñada por algunos autores, lo que manifiesta que la valoración es correcta para las aminas utilizadas. Sin embargo, nosotros no hemos realizado estudios de solubilidad que nos permitan correlacionar los cambios establecidos por las distintas estructuras de las aminas con el punto de estequiometría en la valoración amperométrica. Por ello no resultan totalmente justificados los datos de la tabla IV, en la que se exponen los volúmenes de disolución de ClK 0,1 M necesarios para la valoración de los derivados hidroxifenilamino-etanólicos.

TABLA III

Valoración amperométrica de tetrafenilborato de sodio (a) y de sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol (b)

ml. CLK titulante $\Delta v$	i. observada ( $\mu A$ )		Factor dilución	i. corregida ( $\mu A$ )	
	a	b		a	b
0,1	15,000	16,400	1,004	15,060	16,466
0,1	13,600	15,000	1,008	13,709	15,120
0,1	12,600	13,600	1,012	12,751	13,763
0,1	11,200	12,600	1,016	11,379	12,802
0,1	10,000	11,400	1,020	10,200	11,628
0,05	9,200	10,600	1,022	9,402	10,833
0,05	8,400	10,000	1,024	8,602	10,240
0,05	8,000	9,200	1,026	8,208	9,439
0,05	7,200	8,400	1,028	7,402	8,635
0,05	6,800	8,000	1,030	7,004	8,240
0,05	6,200	7,400	1,032	6,398	7,637
0,05	5,800	6,600	1,034	5,997	6,824
0,05	5,600	6,200	1,036	5,802	6,423
0,05	5,400	6,000	1,038	5,605	6,228
0,05	5,200	5,600	1,040	5,408	5,824
0,05	5,200	5,600	1,042	5,418	5,835
0,05	5,200	5,400	1,044	5,429	5,638
0,05	5,000	5,200	1,046	5,230	5,439
0,05	5,000	5,200	1,048	5,240	5,450
0,05	4,800	5,400	1,050	5,040	5,460
0,05	4,800	5,000	1,052	5,050	5,260

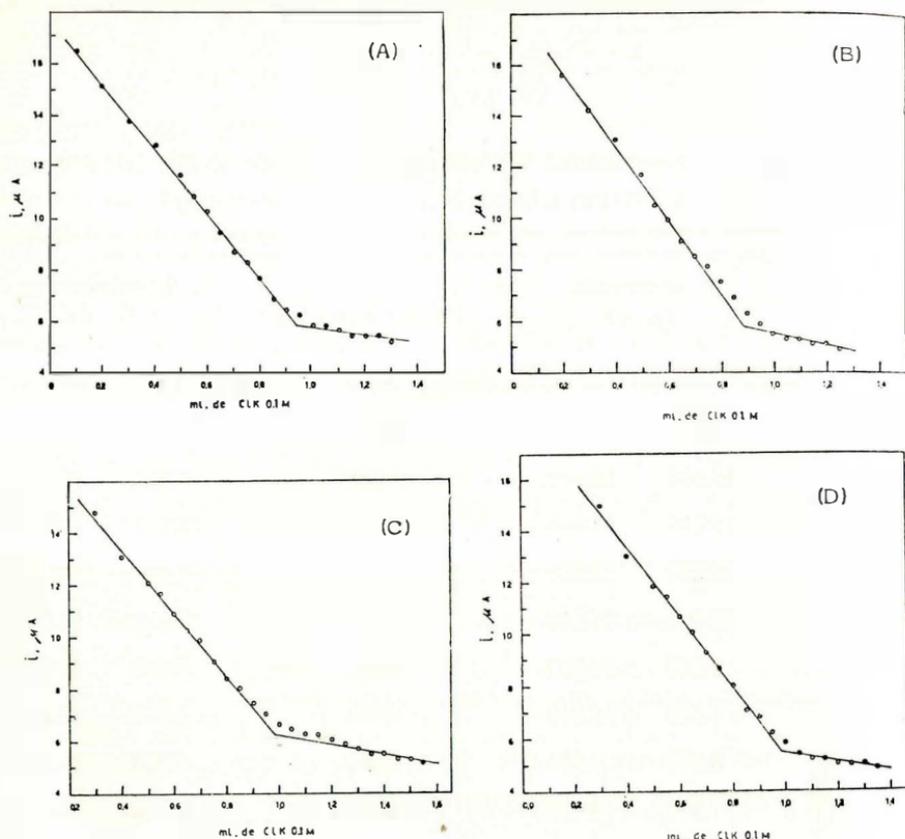


Fig. 6.—Amperogramas resultantes de la valoración de: (A) sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol; (B) clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol; (C) tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol; (D) clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metil-amino-etanol; usando solución de ClK 0,1 M como titulante

TABLA IV

miligramos de sustancia	ml de tetrafenil borato de sodio	ml de ClK 0,1 M
Clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol: 20,37 ...	2	0,982
Tartrato de 1-(4-hidroxifenil)-2-metilamino-etanol: 96,90 ... ..	5	0,986
Clorhidrato de 1-(3-hidroxifenil)-2-etilamino-etanol: 21,77 ... ..	2	0,884
Sulfato de 2-n-butilamino-1-(p-hidroxifenil)-etanol: 103,34 ...	5	0,940

Se puede apreciar que los volúmenes de disolución de ClK no han resultado totalmente concordantes entre sí para las diferentes aminas y que en todos los casos están situados por debajo de la unidad. Este pequeño inconveniente resulta atribuible a la solubilidad que, en cierto grado, presentan los tetrafenilboratos de los derivados de hidroxifenilamino-etanol y que, a su vez, es debida a la presencia del hidroxilo fenólico.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) FLASCHKA, H., BARNARD, A. J., Jr.: "Tetraphenylboron as An Analytical Reagent" en "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", pp. 1-117, Vol. I, C. N. Reilley, ed., Interscience, New York, 1960.
- (2) BARNARDE, A. J., Jr., BÜECHL, H.: *Chemist-Analyst*, 48, 44 (1959).
- (3) GESKE, D. H.: *J. Phys. Chem.*, 63, 1062-1070 (1959).
- (4) CRANE, F. E.: *Anal. Chem.*, 28, 1794 (1956).
- (5) HOWICK, L. C., PFLAUMAN, R. T.: *Anal. Chim. Acta*, 19, 342 (1958).
- (6) WORRELL, L., EBERT, W. R.: *Drug Std.* 24, 153 (1956).
- (7) SMITH, E., WORRELL, L. F., SINSHEIMER, J. E.: *Anal. Chem.*, 35, 58 (1963).
- (8) KEMULA, W., KORNACHI, J.: *Roczniki Chem.*, 28 (4): 635 (1954); *C. A.* 49, 8733 (1955).
- (9) FINDEIS, A. F., DEVRIES, T.: *Anal. Chem.*, 28, 1899 (1956).
- (10) HEYROVSKY, A.: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 24, 170 (1959).
- (11) HEYROVSKY, A.: *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 26, 1305 (1961).
- (12) AMOS, W. R., SYMPSON, R. F.: *Anal. Chem.*, 31, 133 (1959).
- (13) SMITH, D. L., JAMIESON, D. R., ELVING, P. J.: *Anal. Chem.*, 31, 286 (1959).
- (14) KELLER, W., WEISS, F.: *J. Pharm. Sci.*, 12, 19 (1957).
- (15) AKLIN, O., DÜRST, J.: *Pharm. Acta Helv.*, 31, 457-476 (1956). *Chem. Abstracts*, 51, 5359 (1957).
- (16) WENDLANDT, W. W., RUNHAM, R.: *Anal. Chim. Acta*, 19, 505-507 (1958); *Chem. Abstracts*, 53, 21.000 (1959).
- (17) SINSHEIMER, J. E., SMITH, E.: *J. Pharm. Sci.*, 52, 1080 (1963).
- (18) CHATTEN, L. G., PERNOROWSKI, M., LEVI, L.: *J. Pharm. Sci.*, 48, 276 (1959).
- (19) GAUTIER, J. A., RENAULT, J., RABIAN, J.: *Ann. Pharm. Franc.*, 17, 401 (1959).
- (20) COOPER, S. S.: *Anal. Chem.*, 29, 446-448 (1957); *Chem. Abstracts*, 52, 3589 (1958).
- (21) HOWICK, L. C.: Analytical aspects of some tetraphenylboron salts, tesis, Univ. de Iowa 1957; Univ. Microfilms Publ. N.º 23751; *Chem. Abstracts*, 52, 4389 (1958).
- (22) MEITES, L.: "Polarographic Techniques", p. 439, J. Wiley, ed., Interscience, 1960.

NOTA: Los autores agradecen a C. H. Boehringer Sohn Ingelheim, S.A.E. el suministro de sustancias, bibliografía y la colaboración prestada.