

REAKTION VON PHENOL MIT AMINOPHENAZON<sup>R\*</sup>D.SVOBODOVÁ<sup>a</sup>, J.GASPARIČ<sup>a</sup>, M.FRAENKL<sup>a</sup> und L.NOVÁKOVÁ<sup>b</sup><sup>a</sup> Pharmazeutische Fakultät, Karlsuniversität, 500 27 Hradec Králové und<sup>b</sup> Pharmazeutische Fakultät, Komenský-Universität, 880 34 Bratislava

Eingegangen am 12. Mai, 1975

Es wurden die optimalen Reaktionsbedingungen für die Phenolbestimmung mit Aminophenazon<sup>R</sup> und einem Oxydationsmittel festgestellt. Wiewohl die Reaktionsdurchführung einfach und die Methode empfindlich und für die Phenolanalyse geeignet ist, bietet sie beim Vergleich mit der Phenolbestimmung mit Aminoantipyrin als Reagens keine Vorteile. Es kann also im Fall der Unzugänglichkeit des 4-Aminoantipyrins an dessen Stelle Aminophenazon zur Anwendung gelangen. Die Bestimmung ist auch in Abwesenheit von Ammoniumionen möglich. Die Bestimmungsgrenze für nicht substituiertes Phenol liegt bei 5 p.p.b.

Die Reaktion des 4-Amino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons (4-Aminoantipyrin) mit Phenol in Gegenwart eines Oxydationsmittels wurde von Emerson<sup>1</sup> patentiert, der damit ein verlässliches, eine sehr empfindliche Farbreaktion bietendes Reagens in die photometrische Phenolanalyse einführte. Diese Reaktion wurde von uns am Arbeitsplatz untersucht, wobei ein reproduzierte Ergebnisse bietendes Verfahren ausgearbeitet wurde<sup>2-4</sup>. Bereits in einer seiner ersten Arbeiten<sup>5</sup> wurde von Emerson darauf hingewiesen, daß das Dimethylderivat dieses Reagens, nämlich das 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon (Dimethylaminoantipyrin), das als Heilmittel unter den Bezeichnungen Pyramidon<sup>R</sup> (Höchst, BRD), Amidopyridin<sup>R</sup> (CIBA, Schweiz), Aminofenazon<sup>R</sup> (Lachema, ČSSR) u.ä. nicht reagiert, so daß diese Reaktion zur 4-Aminoantipyrinbestimmung in diesem Heilmittel herangezogen werden könnte. Wie sich jedoch später zeigte, reagiert Aminophenazon<sup>6</sup> und gibt ein identisches Farbprodukt wie das 4-Aminoantipyrin<sup>6-8</sup>. In einer Reihe von Arbeiten<sup>9-13</sup> diente anstelle von 4-Aminoantipyrin wegen seiner leichten Zugänglichkeit Aminophenazon als Reagens.

Hinsichtlich der Phenolbestimmung mit Aminophenazon und einem Oxydationsmittel zeigen sich in der Literatur keine wesentlichen Widersprüche, lediglich die Angaben über die Bestimmbarkeitsgrenze unterscheiden sich bis um zwei Größenordnungen<sup>9,10,13</sup>. Die Bedingungen der Phenolbestimmung mit Aminophenazon unterscheiden sich meist nicht von den als für die Reaktion mit 4-Aminoantipyrin angeführten Optimalbedingungen: Die Reaktion wird im wäßrigen Medium im pH-Bereich von 8,0—9,3 durchgeführt, als Oxydationsmittel dient Hexacyanoferrat(III)<sup>9-11</sup> oder Peroxodisulfat<sup>12,13</sup>. In allen Arbeiten gelangte ein ammoniakalischer Puffer zur Anwendung, und da von keinem der Autoren dessen Verwendung begründet wird, kann angenommen werden, daß seine Verwendung auf der zufälligen, weiter bereits traditionellen Übernahme des von Kaplin und Mitarbeiter<sup>10</sup> beschriebenen Verfahrens beruht. Wie später in anderem Zusammenhang angeführt wurde, verläuft die Reaktion des Phenols mit Aminophenazon ausschließlich in Gegenwart von Ammoniumionen<sup>7,8</sup>.

\* IV. Mitteilung in der Reihe Farbreaktion von Phenolen mit 4-Aminoantipyrin; III. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 1567 (1970).

In der vorliegenden Arbeit beschäftigten wir uns mit der Untersuchung der Reaktionsbedingungen, unter denen die maximale Färbung bei der Reaktion des nicht-substituierten Phenols mit Aminophenazon und einem der Oxydationsmittel erreicht werden kann. Es wurden hierbei die Arbeitsmethodiken wie in den vorhergehenden Arbeiten<sup>2-4</sup> herangezogen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Chemikalien und Apparate

Aminophenazon<sup>R</sup>-ČsL3 (Lachema, Brno), Kaliumhexacyanoferrat(III) p.a. Reanal (Ungarn), Phenol, Ammoniumchlorid und Natriumperchlorat waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno). Bei den übrigen Chemikalien handelte es sich um laufend verwendete analysenreine Substanzen.

Die pH-Werte der Lösungen wurden mittels des pH-Meters OP-201/2 (Radelkis, Budapest) mit Hochohm-Meßglaselektrode und gesättigter Kalomelvergleichselektrode gemessen. Der Apparat wurde vor dem Messen mit Hilfe von Standardpuffern geeicht. Der Britton-Robinson-, der Clark-Lubs<sup>14</sup>- und der ammoniakalische Puffer<sup>15</sup> wurden auf Grund von Literaturangaben hergestellt. Die Absorbanz bei 510 nm wurde mittels des Apparates „Spektromom“ (Budapest) gegen Vergleichslösungen gemessen. Wenn nicht anders angeführt, wurden 1 cm-Küvetten verwendet. Bei der absteigenden Papierchromatographie wurde chromatographisches Papier Whatman 3 mit 20%iger äthanolischer Formamidlösung imprägniert. Nach Trocknen an der Luft (ungefähr 10 min) wurden die Chloroformextrakte der Reaktionsgemische aufgetragen. Als mobile Phase wurde Benzol verwendet. Zur Dünnschichtchromatographie wurde Silufol<sup>R</sup> (Kavalier, Votice) 150 × 150 mm, als Entwicklungssystem Benzol-Aceton herangezogen. Es kam auch Lucefol<sup>R</sup> (Kavalier, Votice) 150 × 150 mm zur Anwendung, das mit 20%iger äthanolischer Formamidlösung als stationäre Phase imprägniert wurde. Die mobile Phase bestand aus einem Gemisch von Benzol-Aceton (9 : 1), bzw. aus Benzol.

### Eichkurven

*In Abwesenheit von  $\text{NH}_4^+$ .* In einen 50 ml-Meßkolben werden 1–15 ml  $10^{-4}\text{M}$  Phenollösung, 15 ml 0,1M Aminophenazonlösung im Puffer mit 7–8 pH-Werten, 2 ml 0,1 Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung eingebracht, worauf mit dem Puffer bis zur Marke aufgefüllt wird. Die Messung wird 60 oder 120 min nach Lösungsherstellung gegen eine Vergleichslösung bei 510 nm in 2 cm-Küvetten durchgeführt.

*In Gegenwart von  $\text{NH}_4^+$ .* 20 ml Puffer mit pH-Werten von 7,0–8,5 im 50 ml-Meßkolben werden mit 1–15 ml  $10^{-4}\text{M}$  Phenollösung, 5 ml 0,1M Ammoniumchloridlösung, 5 ml 0,1M Aminophenazonlösung und 5 ml 1M Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung versetzt, worauf mit dem Puffer bis zur Marke aufgefüllt wird. Die Messung wird 60–180 min nach Lösungsherstellung gegen eine Vergleichslösung bei 510 nm in 2 cm-Küvetten durchgeführt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Phenolbestimmung mit Aminophenazon in Abwesenheit von Ammoniumionen*

In Übereinstimmung mit den Angaben von Emerson wurde von uns bestätigt, daß unter den für die Phenolbestimmung mittels der Emersonschen Reaktion geltenden Bedingungen fast keine Farbreaktion erfolgt, wenn 4-Aminoantipyrin durch Aminophenazon ersetzt wird. Durch Erhöhung der Aminophenazonkonzentration wird die Absorbanz des Reaktionsgemisches erhöht und bei zweitausendfachem Aminophenazonüberschuß mit Bezug auf Phenol erreicht sie 90% der Absorbanz der  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung des isolierten Farbstoffes, der durch Reaktion des Phenols mit 4-Aminoantipyrin entsteht (Tab. I). Bei der Reaktion des Phenols mit Aminophenazon im nichtgepufferten Medium wurde von uns ein wesentlich geringeres Absinken des pH-Wertes als bei der Emersonschen Reaktion verzeichnet (Tab. II); ein größeres

TABELLE I

Absorbanz der Farblösung nach Reaktion des Phenols (P) mit Aminophenazon (A) und dem Oxydationsmittel (O)

Gemessen 180 min nach Lösungsherstellung bei 510 nm, Phenolkonzentration in der Endlösung  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Molverhältnis P : A : O	$A_{\text{gem.}}$	$(A_{\text{gem.}}/A_{\text{theor.}}) \cdot 100$
1 : 40 : 160	0,016	6
1 : 200 : 160	0,114	42
1 : 1 000 : 160	0,216	80
1 : 2 000 : 160	0,247	90

TABELLE II

Absinken des pH-Wertes im nichtgepufferten Medium

Phenolkonzentration  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Molverhältnis Phenol : 4-Aminoantipyrin (Aminophenazon) : Oxydationsmittel = 1 : 40 : 160.

Reagens	pH-Wert der Lösung <sup>a</sup>	pH nach min <sup>b</sup>				
		1	2	5	10	30
4-Aminoantipyrin	9,30	5,70	5,55	5,25	5,10	4,80
Aminophenazon	9,35	8,20	7,75	7,40	7,30	7,20

<sup>a</sup> Nach der Alkalisierung, <sup>b</sup> nach Herstellung des Reaktionsgemisches.

Absinken des pH-Wertes erfolgte erst durch Erhöhung der Oxydationsmittelkonzentration, u.zw. auch im gepufferten Medium.

Die Abhängigkeit der Endfärbungsintensität von der Aminophenazonkonzentration (Abb. 1) zeigte deutlich den Verbrauch an hoher Aminophenazonkonzentration, die aber mit Rücksicht auf seine Löslichkeit in seiner Endlösung nicht höher als 0,2M betragen kann. Um die Ergebnisse mit denen der Emersonschen Reaktion vergleichen zu können, wurden von uns für die Erhöhung der Aminophenazonkonzentration andere Lösungsmittel nicht verwendet.

Zur Feststellung des Einflusses der Ionenstärke auf den Reaktionsverlauf und auf das Gesamtergebnis wurde von uns die Ionenstärke durch Zugabe von Natriumperchlorat erhöht. Die Änderung der Ionenstärke erwies sich als einflußlos.

Aus Abb. 2 ist der Einfluß des Überschusses an Oxydationsmittel mit Bezug auf Phenol ersichtlich. Der erforderliche Überschuß an Oxydationsmittel ist beim Vergleich mit dem optimalen Aminophenazonüberschuß weit niedriger. Die zur Erreichung der maximalen Verfärbung erforderliche Oxydationsmittelkonzentration (ungefähr der hundertfache Molüberschuß) ist jedoch in Wirklichkeit größenordnungsmäßig vergleichbar, bzw. nur etwas höher als für die Reaktion des Phenols mit 4-Aminoantipyrin, wobei das erforderliche Verhältnis 40 Mol Oxydationsmittel auf 1 Mol Phenol beträgt. Bei der Untersuchung der Emersonschen Reaktion wurde von uns stets mit der äquivalenten Oxydationsmittelmenge gearbeitet (siehe Schema (A)). Mit Rücksicht darauf, daß eine ähnliche Umrechnung bei der Reaktion mit

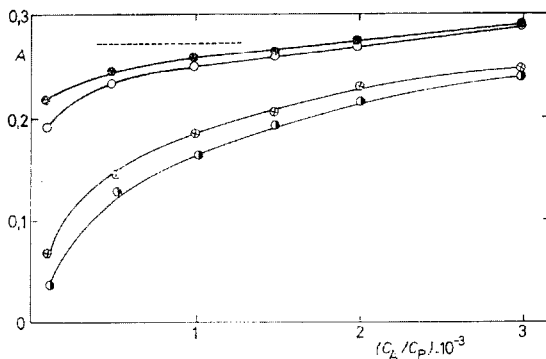


ABB. 1

Einfluß des Aminophenazonüberschusses

Molverhältnis Oxydationsmittel: Phenol 400,  $c_P = 2 \cdot 10^{-5} M$ . Absorbanz bei 510 nm gemessen ● 60 min und ⊗ 200 min nach Lösungsherstellung. Puffer-pH-Wert 8,5 (Britton-Robinson), 1 cm-Küvetten. Molverhältnis Oxydationsmittel: Phenol 1000,  $NH_4^+$ : Phenol 10000,  $c_P = 10^{-5} M$ . Absorbanz bei 510 nm gemessen ○ 60 min und ● 180 min nach Lösungsherstellung. Puffer-pH-Wert (Britton-Robinson) 8,0, bzw. 8,5 (Ergebnisse stimmen überein), 2 cm-Küvetten. Die Absorbanz beim quantitativen Reaktionsverlauf ist durch Schraffierung gekennzeichnet.

Aminophenazon gegenstandslos ist, werden von uns sämtliche Angaben für das Oxydationsmittel in der Molarität der Endlösung angeführt.

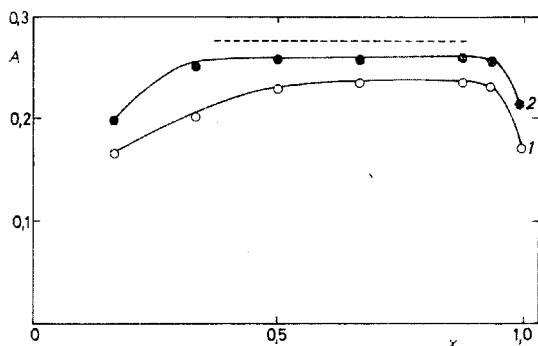
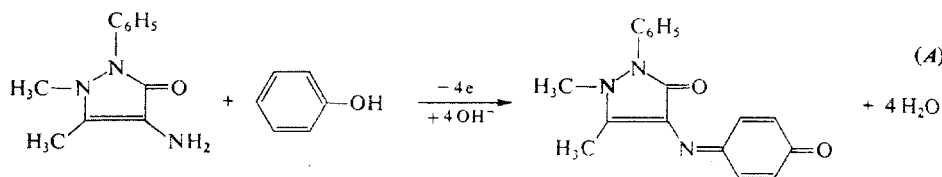


ABB. 2

Einfluß des gegenseitigen Reagensverhältnisses

$x = c_A / (c_A + c_0)$ ,  $c_A / c_P \leq 3000$ ,  $c_0 / c_P \leq 3000$ ,  $c_P = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Absorbanz gemessen 1 60 min und 2 180 min nach Lösungsherstellung. pH-Wert 8,0 (Britton-Robinson). Die Absorbanz bei quantitativem Reaktionsverlauf ist durch Schraffierung gekennzeichnet.

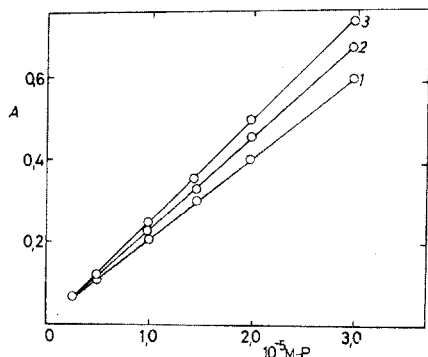


ABB. 3

Einfluß der Phenolkonzentrationsänderung

1, 2  $c_A = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , 3  $c_A = c_0 = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{NH}_4^+} = 10^{-1} \text{ M}$ . Absorbanz gemessen 1 nach 60 min, 2 nach 120 min, 3 60–180 min nach Lösungsherstellung. pH 7,0–8,5 (Britton-Robinson), 2 cm-Küvetten.

Beim Arbeitsgang empfehlen wir für die Phenolkonzentration von  $0,2 - 3,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$  (Abb. 3) einen ungefähr dreitausendfachen Aminophenazonüberschuß und einen etwa vierhundertfachen Oxydationsmittelüberschuß. Durch Extraktion in ein organisches Lösungsmittel kann die Bestimmbarkeitsgrenze mindestens um das Zehnfache erhöht werden.

#### *Phenolbestimmung mit Aminophenazon in Gegenwart von Ammoniumionen*

Wie durch die Untersuchung des Einflusses der Ammoniumionenkonzentration auf den Verlauf der Farbreaktion des Phenols mit konstantem Überschuß an Aminophenazon und Oxydationsmittel festgestellt wurde, wird die Intensität der Färbung der Endfarblösung in Gegenwart von Ammoniumionen bis zu ihrem zehntausendfachen Überschuß mit Bezug auf Phenol positiv beeinflusst. Bei höherem Verhältnis erfolgt bereits keine weitere Absorbanzerhöhung der Farblösung (Abb. 4). Alle weiteren Versuche wurden von uns im Medium des Britton-Robinsonschen-Universalpuffers mit konstantem Ammoniumionenüberschuß, bezogen auf Phenol (10000 : 1) durchgeführt. Bei höherer Ammoniumionenkonzentration erfolgte unter den gegebenen Arbeitsbedingungen wegen ungenügender Pufferkapazität ein unerwünschtes pH-Absinken, daher erachteten wir die Erhöhung der Ammoniumionenkonzentration als unzweckmäßig. Der Einfluß des Medium-pH-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität der Endfärbung äußerte sich ähnlich wie in Abwesenheit von Ammoniumionen (Abb. 5). Zwischen dem pH-Wert des Puffers

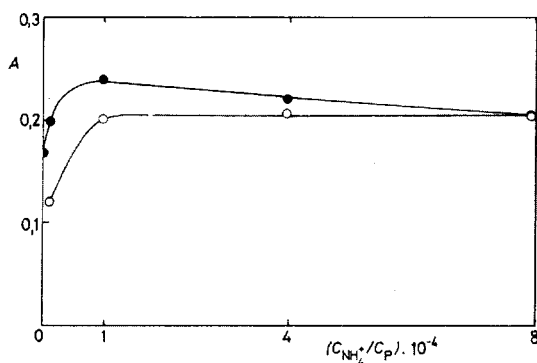


ABB. 4

Einfluß des Ammoniumionenüberschusses

Molverhältnis Aminophenazon: Phenol 1000, Oxydationsmittel: Phenol 1000,  $c_P = 10^{-5} \text{M}$ . Absorbanz, gemessen 60 min nach dem Mischen der Lösungen. pH ○ 8,55, ● 9,50 (Britton-Robinson), 2 cm-Küvetten.

und dem tatsächlichen pH-Wert der gemessenen Lösung besteht ein gewisser Unterschied (Tab. III). Für die Reaktion des Phenols mit Aminophenazon ist der optimale pH-Bereich sehr eng (Abb 5).

TABELLE III

Änderung des pH-Wertes im gepufferten Medium

Molverhältnis Phenol : Aminophenazon : Oxydationsmittel :  $\text{NH}_4^+$  = 1 : 1000 : 1000 : 10000,  
pH-Wert gemessen 90 min nach Lösungsherstellung.

Puffer	pH-Wert	
	des Vergleichsversuches	des Reaktionsgemisches
6,00	5,85	5,85
6,50	6,25	6,25
7,00	6,75	6,75
7,50	7,00	7,00
8,00	7,25	7,25
8,50	7,55	7,50
9,00	8,05	8,00
9,50	8,40	8,30
10,00	8,60	8,50
10,50	9,30	9,25
11,00	10,10	9,85

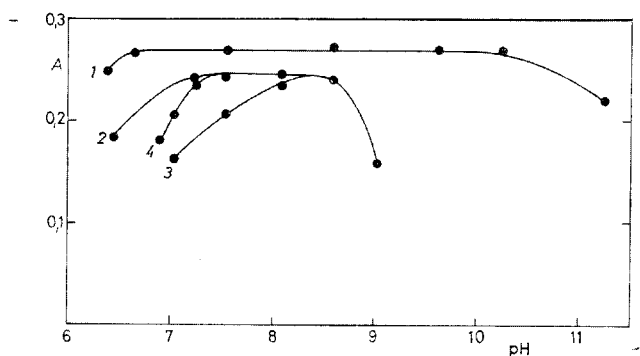


ABB. 5

Einfluß des pH-Wertes

1 Molverhältnis Phenol : 4-Aminoantipyrin : Oxydationsmittel 1 : 50 : 200. Molverhältnis Phenol : Aminophenazon : Oxydationsmittel 2 1 : 2200 : 1000, 3, 4, 1 : 3000 : 400,  $c_P = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , Absorbanz gemessen 1 5 min bis 24 Std., 2 6 Std., 3 30 min, 4 2 Std. nach Mischen der Lösungen (Britton-Robinson-Puffer).

Wie bei der Untersuchung des Einflusses der Aminophenazonkonzentration (Abb. 1) festgestellt wurde, ist bei seinem mehr als zweitausendfachen Molüberschuß mit Bezug auf Phenol die Absorbanz der Endlösung größer als die theoretisch mögliche. Dies wird offensichtlich dadurch verursacht, daß sich die Absorbanz des Blindversuches bei Reaktionsbeginn schnell ändert. Chromatographisch erwies sich das Farbprodukt der untersuchten Reaktion identisch mit den vorhergehenden und bei der hohen Aminophenazonkonzentration wurden auch keine Farbnebenprodukte nachgewiesen.

Aus den kontinuierlichen Variationen des Aminophenazons und des Oxydationsmittels ist das Optimalverhältnis der Reagentien offensichtlich, bei dem eine fast quantitative Reaktion verläuft (Abb. 6). Wie durch den Einfluß der Änderung der Oxydationsmittelkonzentration bei verschiedenem Aminophenazonüberschuß mit Bezug auf Phenol aufgezeigt wurde, ist in Gegenwart von Ammoniumionen eine höhere Oxydationsmittelkonzentration erforderlich (Abb. 7). Die Kurven 1 und 2 in Abb. 7 sind nicht zu Ende geführt, da bei höheren Konzentrationsmittelüberschüssen eine durch Sinken des pH-Wertes verursachte Senkung der Absorbanz erfolgte. Bei Verwendung eines konzentrierteren Puffers blieben die Absorbanzwerte der Farbendösungen selbst bei Verwendung höherer Oxydationsmittelkonzentration konstant.

Da für die Phenolbestimmung ein quantitativer Reaktionsverlauf nicht erforderlich ist, empfehlen wir, die Phenolbestimmung mit Aminophenazon und Oxydationsmittel in Gegenwart von Ammoniumionen bei einem solchen Reagensüberschuß durchzuführen, bei dem die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Stabilität der Färbung

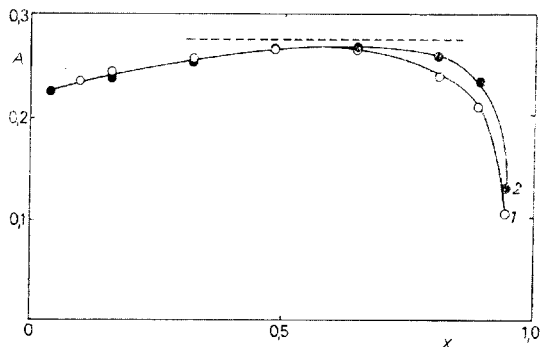


ABB. 6

Einfluß des gegenseitigen Reagensverhältnisses

$x = c_A / (c_A + c_O)$ ,  $c_A / c_P \leq 3000$ ,  $c_O / c_P \leq 3000$ ,  $c_{NH_4^+} / c_P = 10000$ ,  $c_P = 2 \cdot 10^{-5} M$ . Absorbanz gemessen 1 60 min und 2 180 min nach Lösungsherstellung. pH 8,0 (Britton-Robinson). Absorbanz beim quantitativen Reaktionsverlauf durch Schraffierung angedeutet.



gewährleistet sind (Abb. 3). Die Präzision der Methode ist für die Spurenanalyse von Phenolmengen sehr geeignet, die relative Standardabweichung für  $n = 22$  und  $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  beträgt 2,11%.

Zu Vergleichszwecken werden in Tabelle IV die annähernden, aus den Literaturangaben berechneten Molverhältnisse der zur Phenolbestimmung dienenden Reagentien, die Absorbanzwerte der resultierenden Farblösungen und der prozentuell ausgedrückte, auf die Farbigekeit des isolierten Farbproduktes als 100%ig  $[(A_{\text{gem.}}/A_{\text{theor.}}) \cdot 100]$  bezogene Quantitätsgrad des untersuchten Reaktionsverlaufs angeführt. Die Tabelle IV zeigt gleichzeitig die Empfindlichkeit der Methode auf.

TABELLE IV

Quantitätsgrad des Reaktionsverlaufs des Phenols mit Aminophenazon unter verschiedenen Bedingungen

Molverhältnis P : A : O	Verwendeter Puffer	$A_{\text{gem.}}$	$(A_{\text{gem.}}/A_{\text{theor.}}) \cdot 100$	Zitate
1 : 30 : 1 000	$\text{NH}_3\text{—NH}_4^+$	0,180	65	10—13
1 : 400 : 600	$\text{NH}_3\text{—NH}_4^+$	0,220	80	9
1 : 3 000 : 400	B—R <sup>a</sup> ohne $\text{NH}_4^+$	0,250	91	<sup>b</sup>
1 : 1 000 : 1 000	B—R <sup>a</sup> mit $\text{NH}_4^+$	0,265	96	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Britton-Robinson-Universalpuffer, <sup>b</sup> unsere Ergebnisse.

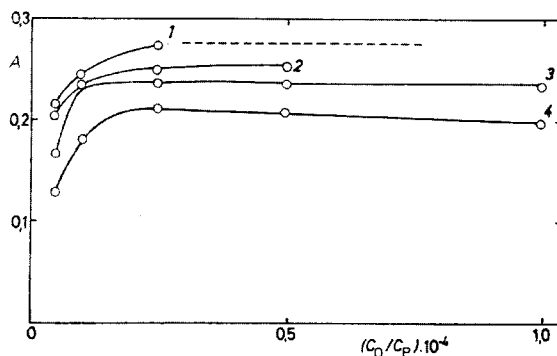


ABB. 7

Einfluß des Oxydationsmittelüberschusses

Molverhältnis Aminophenazon : Phenol 1 2000, 2 1000, 3 500, 4 100;  $\text{NH}_4^+$ : Phenol 10000,  $c_p = 10^{-5} \text{ M}$ . Absorbanz gemessen 60 min nach Lösungsherstellung. pH 8,5 (Britton-Robinson), 2 cm-Küvetten.

Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse konnten die Optimalbedingungen für die spektrophotometrische Phenolbestimmung durch Reaktion mit Aminophenazon und Oxydationsmittel in Gegenwart von Ammoniumionen ermittelt werden. Zum Unterschied von den Literaturangaben zeigte es sich, daß die Reaktion des Phenols mit Aminophenazon auch in Abwesenheit von Ammoniumionen verläuft, wobei auch für dieses Bestimmungsverfahren die Optimalbedingungen ermittelt wurden.

Wie aus unseren Untersuchungsergebnissen der Reaktion des Phenols mit Aminophenazon und Oxydationsmittel hervorgeht, machen sich die einzelnen Einflüsse in Gegenwart von Ammoniumionen wie in deren Abwesenheit ähnlich geltend. Chromatographisch wurde von uns die Identität der Farbprodukte der entstehenden Reaktionen des 4-Aminoantipyrins und Aminophenazons mit Phenol und Oxydationsmittel überprüft. Bei der Reaktionsdurchführung wurde in Gegenwart von Ammoniumionen weder chromatographisch noch spektral das Entstehen von Nebenprodukten nachgewiesen. Die anwesenden Ammoniumionen verhindern mit größter Wahrscheinlichkeit eine tiefgehendere oxydative Aminophenazonzersetzung, daher kann in ihrer Gegenwart ein quantitativer Reaktionsverlauf bei niedrigerer Aminophenazonkonzentration erreicht werden, als dies im Medium ohne Ammoniumionen der Fall ist. In Gegenwart von Ammoniumionen wird der Reaktionsverlauf wesentlich beeinflusst (Abb. 8), es kommt jedoch auf die Konzentration der Reagentien und

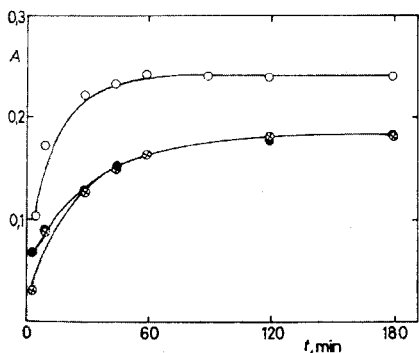


ABB. 8

Einfluß der Pufferart von der Geschwindigkeit des Verlaufs der Reaktion von Phenol mit Aminophenazon

Molverhältnis Phenol : Aminophenazon : Oxidationsmittel 1 : 1000 : 1000,  $c_p = 10^{-5}$  M. Puffer-pH-Wert 8,0; ○ ammoniakalischer Puffer ● Britton-Robinson, ⊗ Clark-Lubs, 2 cm-Küvetten.

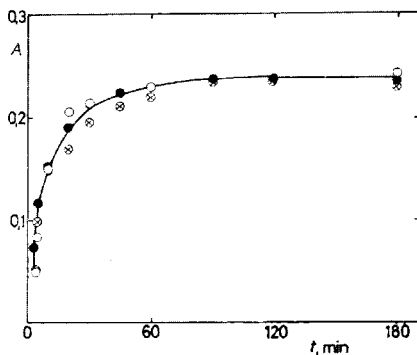


ABB. 9

Einfluß der Pufferart auf die Geschwindigkeit des Verlaufs der Reaktion von Phenol mit Aminophenazon

Molverhältnis Phenol : Aminophenazon : Oxidationsmittel 1 : 3000 : 400,  $c_p = 10^{-5}$  M. Puffer-pH-Wert 8,0; ○ ammoniakalischer Puffer, ● Britton-Robinson, ⊗ Clark-Lubs, 2 cm-Küvetten.

deren gegenseitiges Verhältnis an. Unter bestimmten Bedingungen ist die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs sowie die Endabsorbanz der resultierenden Lösung ohne Rücksicht auf die chemische Pufferzusammensetzung übereinstimmend (Abb. 9). Für den Phenolkonzentrationsbereich von  $0,2-3,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$  ist eine verhältnismäßig hohe Aminophenazonkonzentration (1000 bis 3000fach) und der 500 bis 1000fache Oxydationsmittelüberschuß (molar) mit Bezug auf Phenol erforderlich. Die Pufferkapazität muß zur Verhinderung des pH-Absinkens gleichermaßen wie bei der Emersonschen Reaktion hinreichend sein. Der optimale pH-Wert zur Durchführung der Reaktion beträgt 7,5–8,0 und ist demnach enger als bei der Emersonschen Reaktion. Die Ionenstärke beeinflusst den Reaktionsverlauf nicht. Da nur ein Teil des Aminophenazons reagiert, ist ein wesentlich höherer Überschuß (ca. 200–600mal höher als der des 4-Aminoantipyrens) erforderlich. Auch wenn die erzielten Ergebnisse der Phenolbestimmung mit Aminophenazon entsprechen, kann der in der Literatur aufgestellten Behauptung nicht beigepflichtet werden, daß es sich beim Aminophenazon um ein vorteilhafteres Reagens als beim 4-Aminoantipyrin handelt. Die Verwendung von 4-Aminoantipyrin ist wegen der Einfachheit der Bestimmung, der Reaktionsgeschwindigkeit und des weit breiteren, für die Reaktion anwendbaren Bereichs des optimalen pH-Wertes sowie des Konzentrationsbereichs der Reagentien vorteilhafter. Auch die ökonomische Seite kann nicht vernachlässigt werden. Die Bestimmbarkeitsgrenze stimmt mit der Emersonschen Reaktion (5 p p b.) überein.

## LITERATUR

1. Emerson E.: U.S.P. 2 194 201 (1940).
2. Svobodová D., Gasparič J.: diese Zeitschrift 33, 42 (1968).
3. Svobodová D., Gasparič J., Nováková L.: diese Zeitschrift 35, 31 (1970).
4. Svobodová D., Gasparič J.: diese Zeitschrift 35, 1567 (1970).
5. Emerson E.: J. Org. Chem. 8, 417 (1943).
6. Gasparič J.: Česk. Farm. 9, 514 (1960).
7. Ono S., Onishi R., Tange M., Kawamura K., Imai T.: Yakugaku Zasshi 85, 245 (1965); Chem. Abstr. 63, 436 (1965).
8. Kawamura K.: Chem. Pharm. Bull. 16, 626 (1968).
9. Pesez M., Bartos J.: Ann. Pharm. Fr. 25, 577 (1967).
10. Kaplin V. T., Fesenko N. G.: Zavod. Lab. 28, 187 (1962).
11. Babkin M. P., Voloskovets A. L.: Ukr. Khim. Zh. 30, 1347 (1964).
12. Babeshkina Z. M., Kaplin V. T., Fesenko N. G.: Gidrokhim. Mater. 35, 207 (1963); Chem. Abstr. 59, 11100 (1963).
13. Alekseeva L. M.: Tr. Gos. Okeanogr. Ins. 113, 60 (1972); Chem. Abstr. 79, 9669 (1973).
14. Sýkora V., Zátka V.: *Příručni tabulky pro chemiky*, S. 59, 65. Herausgegeben von SNTL, Prag 1956.
15. Kaltofen R., Opitz R., Schumann K., Ziemann J.: *Tabellenbuch Chemie*, S. 320. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968.

Übersetzt von K. Grundfest.