

4-(*p*-NITROBENZYL)-PYRIDIN ALS REAGENS ZUR DÜNNSCHICHT- CHROMATOGRAPHISCHEN BESTIMMUNG VERSCHIEDENER AZA- HETEROZYKLEN

J. A. GUTH UND L. P. MANNER

Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien (Österreich)

(Eingegangen den 20. April 1967)

EINLEITUNG

4-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin (NBP) ist von GETZ UND WATTS¹ zur schnellen kolorimetrischen Bestimmung von insektiziden Organophosphaten verwendet worden. WATTS² modifizierte diese Reaktion, um sie auch in der Papier- und Dünnschichtchromatographie als Nachweisreaktion anwenden zu können. Im Rahmen von dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen, betreffend die Trennung von Phosphorsäureestern³, zeigte Diazinon ein anderes Verhalten als die übrigen reagierenden Substanzen. Während letztere nämlich zu einem blauen Farbstoff reagierten, ergab Diazinon, wie bereits beschrieben², eine Rotfärbung, die schon beim Erhitzen auf 110° auftrat und deren Intensität durch das alkalische Reagens Tetraäthylpentamin nur noch verstärkt wurde. Wir vermuteten deshalb, dass es sich um eine andere Reaktion handle, an der der 1,3-Diazinring des Diazinons beteiligt ist, und postulierten die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion auf Verbindungen mit einer zyklischen 1,3-Di-aza-Gruppierung und somit auch auf *s*-Triazine. Dies wäre umso mehr von Interesse, als in der Dünnschichtchromatographie der Triazin-Herbizide eine Reihe von Farbreaktionen angewandt werden, keine jedoch in jeder Hinsicht als befriedigend angesehen werden kann.

GEGENWÄRTIGER STAND

Ursprünglich wurden Triazin-Herbizide in geringen Mengen mit Hilfe der U.V.-Spektroskopie bestimmt⁴, und diese Methode später auch auf Pflanzen angewandt^{5,6}. Nach Beobachtungen von SZEKELY UND LOMBAY⁷ ist diese Methode aber keineswegs allgemein anwendbar. JÖRG UND KRAMAR⁸ sowie JAKUTIN, MAKAROVA UND DUBOV⁹ berichten über die Bestimmung von *s*-Triazinen mit Hilfe der I.R.-Spektroskopie, doch erscheint die Anwendbarkeit ihrer Methodik auf praktische Probleme noch nicht genügend geklärt zu sein. Über die Anwendung der Massenspektroskopie auf die Analytik dieser Verbindungen berichten JÖRG, HOURIET UND SPITELLER¹⁰. Verschiedene Autoren¹¹⁻¹⁴ empfehlen zur Bestimmung von trisubstituierten 1,3,5-Triazinen kolorimetrische Methoden. Allen genannten optischen Methoden haftet der Nachteil an, dass eine relativ reine Lösung der zu bestimmenden Substanz vorliegen muss und überdies eine Unterscheidung der verschiedenen Herbizide oft nicht möglich ist.

Chromatographische Methoden lassen eine Unterscheidung der verschiedenen Verbindungen im allgemeinen zu und beinhalten gleichzeitig eine mehr oder weniger weitgehende Reinigung der Untersuchungslösung. So beschreiben BENFIELD UND CHILWELL¹⁵, CHILWELL UND HUGHES¹⁶, MATTSON, KAHRS UND SCHNELLER¹⁷ und BURKE UND HOLSWADE¹⁸ gaschromatographische und ABBOTT, BUNTING UND THOMSON¹⁹, HENKEL UND EBING²⁰, HENKEL²¹, HOSOGAI UND KAWASHIRO²², SALO UND SALMINEN²³, STAMMBACH *et al.*²⁴, YURKOVA UND KLISENKO²⁵, NEUBERT UND MEITRODT²⁶ sowie MANNER²⁷ dünnschichtchromatographische Methoden.

Die meisten der genannten Publikationen über die Dünnschichtchromatographie der trisubstituierten *s*-Triazine vergleichen auch die verschiedenen Detektionsmethoden, bei deren Gegenüberstellung offensichtlich wird, dass viele Nachweisreagentien für die heutigen Ansprüche zu unempfindlich sind und die Empfindlichkeit in nahezu jedem Fall vom Substituenten in 2-Stellung abhängt. Im folgenden sei eine kurze Übersicht und Diskussion der am häufigsten gebrauchten Nachweismethoden gegeben.

Das häufig empfohlene Reagens nach Dragendorff, modifiziert nach Munier und Macheboeuf, ist verhältnismässig unempfindlich, wobei die unteren Erfassungsgrenzen bei 1–10 μg ^{19,20,22,28} liegen.

Kaliumplatinjodid liefert untere Erfassungsgrenzen von 1–10 μg , wie HENKEL UND EBING²⁰ in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen berichten.

Sprühen mit wässrigem Silbernitrat und anschliessendes Bestrahlen mit U.V.-Licht (254 nm)^{19,24} erfordert auch bei der Dünnschichtchromatographie Untersuchungslösungen von relativ hoher Reinheit. Darüber hinaus scheint das Gelingen der Reaktion stark vom Volumen der aufgesprühten Silbernitratlösung abzuhängen²⁸.

Salpetersaure Silbernitratlösungen haben bei genügender Empfindlichkeit den Nachteil einer 10–15 stündigen Nachbehandlung und werden ausserdem nur für 2-Cl-substituierte *s*-Triazine empfohlen²⁰.

Silbernitrat in ammoniakalischem Aceton und anschliessendes Bestrahlen mit U.V.-Licht wird u.a. auch für Simazin empfohlen, doch liegt die untere Erfassungsgrenze bei 15 μg ²⁵.

Sprühen mit 0.1 *N* wässriger Silbernitratlösung, die 3 %ig an Methanol oder Äthanol ist, wird ebenfalls vorgeschlagen²⁶. Mit diesem Reagens liegen keine Erfahrungen bezüglich 2-Methoxy- und 2-Methylthio-substituierter Verbindungen vor.

Beim Sprühen mit Brillantgrün und anschliessendem Bromieren liegen die unteren Erfassungsgrenzen zwischen 0.5 und 2.0 μg . Dieses Detektionsmittel ist jedoch gerade den häufig verwendeten Substanzen Simazin, Atrazin und Prometryn gegenüber verhältnismässig unempfindlich¹⁹.

0.25 %iges neutrales Kaliumpermanganat zeigt ebenfalls eine relativ grosse Unempfindlichkeit gegen Atrazin (die untere Erfassungsgrenze ist 1.5 μg ²⁰).

Fluoreszenz-Indikatoren wie die Natriumsalze der 3-Hydroxy-pyren-5,8,10-trisulfonsäure und der 3,5-Dihydroxy-pyren-8,10-disulfonsäure werden ebenfalls als Sprühreagentien vorgeschlagen²³, doch haben die Autoren als einziges Triazin-Herbizid Prometryn untersucht und eine untere Nachweisgrenze von 1 μg festgestellt.

Fluoreszenzlöschung, bedingt durch den aromatischen *s*-Triazin-Ring, kann bei Verwendung von fluoreszierenden Dünnschichten ebenfalls zur Lokalisierung und Bestimmung der Flecken verwendet werden²⁷. Bei Anwendung dieser Methode liegt die untere Erfassungsgrenze der gebräuchlichen Verbindungen durchwegs unter 1 μg .

EXPERIMENTELLES

Die in die Untersuchung einbezogenen Wirkstoffe, deren Bezugsquellen und Reinheitsgrade sind aus Tabelle I zu ersehen.

TABELLE I

UNTERSUCHTE WIRKSTOFFE

<i>Systematischer Name</i>	<i>Trivialnamen</i>	<i>Bezugsquelle</i>	<i>Reinheitsgrad</i>
2-Chlor-4,6-bis(äthylamino)-1,3,5-triazin	Simazin	Geigy	98 %
2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin	Atrazin	Geigy	keine Angabe
2-Chlor-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazin	Propazin	Geigy	keine Angabe
2-Methoxy-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazin	Prometon	Geigy	keine Angabe
2-Methoxy-4,6-bis(γ -methoxypropylamino)-1,3,5-triazin	G 34690	Geigy	keine Angabe
2-Methylthio-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin	Ametryn	Geigy	keine Angabe
2-Methylthio-4,6-bis(isopropylamino)-1,3,5-triazin	Prometryn	Geigy	keine Angabe
2-Methylthio-4-methylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin	Desmetryn	Geigy	keine Angabe
3-Amino-1,2,4-triazol	ATA, 3-Aminotriazol	Bayer	95.9 %
5-Amino-3-phenyl-1-bis(dimethylamido)-phosphoryl-1,2,4-triazol	Wepsyn	Philips	keine Angabe
5-Amino-4-chlor-2-phenyl-2,3-dihydro-pyridazin-on(3)	PCA, Pyramin, Pyrazon	Österr. Stickstoffwerke	keine Angabe
O,O-Diäthyl-O-(2-isopropyl-4-methylpyrimidyl-6)-thiophosphat	Diazinon	Geigy	rein, 100 %
O,O-Diäthyl-O-(pyrazinyl-2)-thiophosphat	Zinophos, Nemaphos, Thionazin	American Cyanamid	99.8 %

Die Chromatogramme auf Kieselgel GF₂₅₄-Dünnschichten wurden mit einem Gemisch von Petroleumbenzin (100–140°) + Essigsäureäthylester (7 + 3) aufsteigend entwickelt.

Als Sprühreagentien verwendeten wir:

(1) Kaliumplatinjodid: 0.05 g in 5 ml 1 N HCl gelöst und mit 25 ml destilliertem Wasser verdünnt (KPJ-Lösung).

(2) 4-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin: 2 %ig in Aceton (NBP-Lösung).

(3) Tetraäthylenpentamin: 10 %ig in Aceton (TÄPA-Lösung).

Die entwickelten Chromatogramme wurden zuerst unter der U.V.-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm betrachtet und dabei die Fluoreszenzlöschung festgestellt. Nach eventuellem Sprühen mit der KPJ-Lösung wurden die getrockneten Dünnschichten stark mit NBP-Lösung besprüht, an der Luft trocknen gelassen, hierauf 15 Minuten in einem Trockenschrank auf 110° erhitzt und nach dem Abkühlen der Platten leicht mit TÄPA-Lösung besprüht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in den Tabellen II und III zusammengefasst. Ausser den angeführten Herbiziden haben wir die Insektizide Diazinon und Zinophos sowie das Fungizid Wepsyn, hauptsächlich zu Vergleichszwecken, für unsere Versuche herangezogen.

Aus Tabelle II ersieht man, dass die NBP-TÄPA-Reaktion für 2-Cl-substituierte *s*-Triazine eine neue Nachweisreaktion darstellt, die empfindlicher ist als die meisten vergleichbaren Reaktionen. Gegenüber der Detektion der Flecken durch Fluoreszenzlöschung auf fluoreszierenden Dünnschichten ergibt sich zwar der Nachteil einer chemischen Veränderung der Substanz, doch dürfte die Reaktion spezifischer sein, da wir beobachten konnten, dass die meisten Substanzen, wenn sie überhaupt mit NBP reagieren, einen blauen Farbstoff ergeben, wie beispielsweise viele aus Böden extrahierbare Stoffe.

Ein Vorteil dieser Reaktion besteht auch darin, dass sich Substanzen, wie die 2-Chlor-substituierten Triazine und Diazinon, mit Hilfe der NBP-TÄPA-Reaktion oft sogar dann erkennen lassen, wenn an derselben Stelle der Platte eine sich blau färbende

TABELLE II

REAKTIONEN DER UNTERSUCHTEN WIRKSTOFFE

<i>Wirkstoff</i>	<i>Menge in µg</i>	<i>Mit KPJ</i>	<i>Mit NBP + TÄPA nach Reaktion mit KPJ</i>	<i>Mit NBP + TÄPA</i>
Simazin	5	—	Rotfärbung	Rotfärbung
Atrazin	5	schwache Ausbleichung	Rotfärbung	Rotfärbung
Propazin	5	schwache Ausbleichung	Rotfärbung	Rotfärbung
Ametryn	5	Ausbleichung	schwache Rosafärbung	—
Prometryn	5	Ausbleichung	schwache Rosafärbung	—
Desmetryn	5	Ausbleichung	—	—
G 34690	5	schwache Ausbleichung	—	—
Prometon	5	Ausbleichung	—	—
Prometon	20	Ausbleichung	schwache Blaufärbung	—
ATA	5	Ausbleichung	—	—
Wepsyn	5	schwache Ausbleichung	—	—
PCA	5	—	—	—
Diazinon	5	Dunkelblaufärbung	Rotfärbung	Rotfärbung
Zinophos	5	Ausbleichung	Ausbleichung*	Blaufärbung

* Auf hellblauem Untergrund.

TABELLE III

ERFASSUNGSGRENZEN IN ng

<i>Substanz</i>	<i>NBP-TÄPA-Reaktion</i>		<i>Fluoreszenzlöschung bei 254 nm²⁷</i>
	<i>Nach vorangegangener Reaktion mit KPJ</i>	<i>Ohne vorangegangene Reaktion mit KPJ</i>	
Simazin	150	100	200
Atrazin	100	100	250
Propazin	150	100	200

Substanz vorhanden ist, da dann rote oder rotviolette Flecken auf blauem Grund auftreten. Ist das zu bestimmende *s*-Triazin von den Begleitsubstanzen durch die Chromatographie bereits vollständig getrennt, so kann man den Vorteil der teilweise beträchtlich höheren Empfindlichkeit der NBP-TÄPA-Reaktion gegenüber der Detektion der Flecken mit Hilfe der Fluoreszenzlöschung ausnützen. Die hohe Spezifität und Empfindlichkeit lassen also diese Reaktion für 2 Cl-substituierte Triazin-Herbizide zumindest ebenso wertvoll erscheinen wie zur Bestimmung von Insektiziden auf Phosphorsäureester-Basis.

Auf Grund unserer Ergebnisse können wir über diese Reaktion aussagen, dass das Postulat aus der Einleitung — nämlich die allgemeine Anwendbarkeit der NBP-Reaktion auf Verbindungen mit einer zyklischen 1,3-Di-aza-Gruppierung — durch die Rotfärbung von Simazin, Atrazin, Propazin und Diazinon seine Bestätigung erfährt. Die Tatsache, dass PCA (Pyridazinring) überhaupt nicht und Zinophos (Pyrazinring) zu einem blauen Farbstoff reagiert, untermauert die Notwendigkeit der *m*-Stellung der Ringstickstoffatome. Allerdings erfährt die obige Forderung dadurch eine Einschränkung, dass 3-Aminotriazol und Wepsyn, die beide eine 1,3-Di-aza-Gruppierung im Fünfring aufweisen, nicht mit NBP reagieren. Die Reaktion dürfte demnach den höheren aromatischen Charakter des Sechsringes verlangen und ausserdem eine leicht abspaltbare Gruppe (Cl-Atom), was sich aus dem Verhalten von Prometon, G 34690, Ametryn, Prometryn und Desmetryn ergibt, deren 2-Methoxy- bzw. 2-Methylthio-Gruppierungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen fester gebunden scheinen.

DISKUSSION EINES REAKTIONSMECHANISMUS

Verschiedene Umstände geben zur Vermutung Anlass, dass der Reaktionsmechanismus, der zu den blau bzw. rot gefärbten Substanzen führt, verschieden ist. KRAMER UND GAMSON²⁹ postulieren für die Reaktion der Phosphorsäureester mit NBP zu einem blauen Farbstoff einen nukleophilen Angriff des NBP mit dem freien Elektronenpaar des Pyridin-Ringes auf das positive Phosphoratom im Ester. Dabei wird ein Alkoholation vom Phosphor abgespalten und von der Methylengruppe des NBP ein Proton, für welches die alkalische Verbindung, in unserem Fall das TÄPA, als Akzeptor fungiert. Durch die Abgabe des Protons kommt es zur Ausbildung des chromophoren Systems und damit zur Blaufärbung. Es ist interessant, dass eine Vielfalt von Verbindungen mit sehr unterschiedlicher Struktur, wie fast alle Phosphorsäureester und einige niedermolekulare Bodeninhaltsstoffe, gleichartig reagiert. So dürfte, zumindest was die Phosphorsäureester betrifft, die Art des O-Substituenten für die Reaktion unerheblich sein, der Angriff des NBP also tatsächlich an der bei allen Verbindungen gleichen Gruppierung und somit am Phosphor stattfinden. Auch die Blaufärbung mit anderen Verbindungsklassen lässt sich ohne weiteres mit dem postulierten Mechanismus erklären, der ausser dem nukleophilen Angriff des NBP nur noch die Möglichkeit der Abspaltung eines Anions aus der reagierenden Verbindung verlangt.

Die Reaktion, die erstmals von DECKER³⁰ und weiters von KOENIGS und Mitarbeitern³¹ beschrieben wird, wurde seither auch immer wieder zur Bestimmung von verschiedenen Verbindungen, die alkylierend bzw. acylierend wirken, empfohlen^{1-3, 29, 32-35}.

Wesentlich anders scheinen dagegen die Dinge beim Auftreten einer Rotfärbung

zu liegen. Zunächst sei festgestellt, dass die Reaktion zur gefärbten Verbindung bereits beim Erhitzen der mit NBP besprühten Platten auftritt und die Alkalisierung der Dünnschichten nur eine Steigerung der Farbintensität bewirkt. Bei Substanzen, die zu blaugefärbten Verbindungen reagieren, tritt die Färbung immer erst nach der Alkalisierung der Dünnschichten auf. Das alkalische Reagens dürfte also in Übereinstimmung mit dem postulierten Mechanismus unmittelbar an der farberzeugenden Reaktion — das ist die Eliminierung von Anion und Proton — teilnehmen. Für trisubstituierte 2-Chlor-1,3,5-Triazine ist eine Reaktion bekannt, die zu gelb gefärbten Verbindungen führt, bei der statt NBP Pyridin verwendet wird. Diese Pyridin-Alkali-Reaktion, die erstmals von VONGERICHTEN³⁶ beschrieben und deren Mechanismus von ZINCKE und Mitarbeitern^{37, 38} untersucht worden ist, wurde ursprünglich zur Bestimmung organischer Basen (z.B. Pyridin) verwendet³⁶ und später zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen herangezogen. Die Bestimmung von Cl-substituierten Triazinkörpern mit Hilfe dieser Reaktion wurde zuerst von BURCHFIELD UND STORRS¹¹ veröffentlicht und hat seither praktisches Interesse gefunden.

Der erste Schritt dieser Zincke-Reaktion ist ein nukleophiler Angriff des Pyridins auf den aromatischen Ring des *s*-Triazins am C-2, wobei ein quarternäres Pyridinium-Halid entsteht. Als Reaktionspartner des Pyridins können bei diesem Reaktionsschritt ausser halogenierten *s*-Triazinen auch andere elektrophile Verbindungen, wie beispielsweise entsprechend substituierte Halogenbenzole, agieren. Nach diesem ersten Reaktionsschritt wird am Pyridinring eine Hydroxylgruppe substituiert, wobei das Pyridinium-Halid unter Halogenabspaltung in eine Verbindung übergeht, die ein N-substituiertes 2-Hydroxy-1,2-dihydro-Pyridin darstellt. Aus letztgenannter Verbindung entsteht durch Spaltung der 1,2-Bindung des 1,2-Dihydro-Pyridinringes mit Alkali eine Schiff'sche Base mit Glutacon-dialdehyd als Aldehyd-Komponente, auf welcher die Farbe, die bei derartigen Reaktionen entsteht, beruht. Sowohl für die Reaktion, die zu einer Blaufärbung führt, als auch für die, die zu einer Rotfärbung führt, ist für den Pyridinkörper ein genügend elektrophiler Reaktionspartner erforderlich. Der jeweils zweite Schritt bestimmt dann die Ausbildung der Färbung, wobei in einem Fall keine Ringspaltung eintritt und die NBP-Gruppierung der chromophore Teil des Reaktionsproduktes ist (Blaufärbung), während im anderen Fall der Pyridinring gespalten wird und die Glutacon-dialdehyd-Gruppierung den chromophoren Teil der resultierenden Verbindung darstellt.

Die von uns untersuchten Verbindungen ATA, Wepsyn und PCA sind offensichtlich zu wenig elektrophil und machen daher den primären nukleophilen Angriff des Pyridinkörpers unmöglich. Bemerkenswert ist, dass auch die Substituenten des 1,2,4-Triazolringes im Wepsyn keinen nukleophilen Angriff zu erlauben scheinen. Im Gegensatz zu Phosphorsäure-Estern und Thioestern sind Amide der Phosphorsäure mit NBP offensichtlich nicht erfassbar. Wie weit sterische Effekte an dieser Reaktions-trägheit beteiligt sind, können wir nicht entscheiden. Analog scheinen auch die Verhältnisse bei den Methylthio- und Methoxy-substituierten Triazin-Herbiziden zu liegen, die mit NBP keine Reaktion geben. Die 2-Cl-substituierten Triazin-Herbizide ermöglichen offensichtlich den nukleophilen Angriff des NBP.

Einen Sonderfall stellt das Diazinon dar. Es sind verschiedene Angriffspunkte für das Elektronenpaar des Pyridinringes denkbar. Ein primärer Angriff am Phosphor ist zwar naheliegend, doch spricht dagegen die Reaktion zu einer rotgefärbten Verbindung, die bei keinem anderen phosphorhaltigen Pestizid beobachtet werden konnte.

Für den nukleophilen Angriff des NBP am Pyrimidinring sind prinzipiell die C-Atome 2,4 und 6 denkbar. Gegen eine Reaktion am C-2 oder C-4 spricht, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Abspaltung der Isopropyl- bzw. Methyl-Gruppe als Carbeniat-Anion unwahrscheinlich erscheint, obwohl das C-2 des Pyrimidins, allerdings unter Ausserachtlassung von Substituenten, das elektrophilste aller Ringatome ist³⁹. Die Eliminierung des Phosphorsäurerestes als Anion dagegen wäre eher verständlich. Die Reaktion des NBP am C-6 des Pyrimidinringes würde damit an einer Stelle erfolgen, die in Bezug auf die vorhandenen N-Atome den Verhältnissen bei *s*-Triazinen entspricht.

Nimmt man für die Reaktionen, die zu einer rotgefärbten Verbindung führen, den von ZINCKE postulierten Mechanismus an, so ist bei der beschriebenen Reaktion die chromophore Gruppierung der Glutacondialdehyd-Teil der entstehenden Schiff'schen Base. Das konjugiert ungesättigte System hat in diesem Fall neben dem endständigen Substituenten, der aus dem Triazin oder Diazinon stammt, noch am β -C-Atom des Glutacondialdehyds eine *p*-Nitrobenzyl-Gruppe substituiert. Diese Annahme erscheint nicht unwahrscheinlich, da die *s*-Triazin-Verbindungen, die bei der Pyridin-Alkali-Reaktion entstehen, gelbgefärbt sind und die β -Substitution durch eine *p*-Nitrobenzyl-Gruppe als farbvertiefend und damit als Ursache für die Verschiebung der Farbe nach rot angesehen werden kann. Die Tatsache, dass wir bereits beim Erhitzen der Dünnschichten, aber vor dem Alkalisieren, eine schwache Rotfärbung erhielten, lässt zweierlei Schlüsse zu. Einerseits kann man dem Pyridinium-Salz die Färbung zuschreiben und die Steigerung der Farbintensität nach der TÄPA-Anwendung als zweiten Reaktionsschritt, nämlich als Bildung der Schiff'schen Base, betrachten. Andererseits wäre es möglich, dass die Schiff'sche Base als Ursache der Färbung bereits beim Erhitzen in geringem Ausmass entsteht und das Tetraäthylenpentamin eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des gefärbten Endproduktes bewirkt.

DANK

Den in Tabelle I als Bezugsquellen genannten Firmen sagen wir für die freundliche Überlassung der Wirkstoffe herzlichen Dank.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Reaktion von 4-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin und Tetraäthylenpentamin mit stickstoffhaltigen Heterozyklen untersucht und festgestellt, dass in einigen Fällen rotgefärbte und in einem Fall eine blaugefärbte Verbindung entsteht. Die Rotfärbung ist im Falle von Diazinon und der trisubstituierten 2-Chlor-*s*-Triazine geeignet zur Detektion bzw. Bestimmung der Substanzen auf Dünnschichtchromatogrammen, da die Reaktion hohe Empfindlichkeit und Selektivität zeigt. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten von 4-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin mit elektrophilen Verbindungen werden diskutiert.

SUMMARY

The reaction of 4-(*p*-nitrobenzyl)-pyridine and tetraethylenepentamine with some aza-heterocycles was investigated. In some cases the reaction products are red,

while in one case a blue compound was obtained. For the detection and estimation on thin-layer chromatograms of diazinon and tri-substituted 2-chloro-s-triazines this reaction has proved to be highly sensitive and selective. The reaction mechanism of 4-(*p*-nitrobenzyl)-pyridine with electrophilic compounds is discussed.

LITERATUR

- 1 M. E. GETZ UND R. R. WATTS, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 1094.
- 2 R. R. WATTS, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 48 (1965) 1161.
- 3 J. A. GUTH, *Pflanzenschutz Ber.*, 35 (1967) 129.
- 4 R. DELLEY, Anal. Laboratorien der J. R. Geigy AG, Basel, unveröffentl. Arbeit.
- 5 A. A. PETUNOVA UND E. E. MARTINSON, *Fiziol. Rast.*, 10 (1963) 729.
- 6 A. A. PETUNOVA UND E. E. MARTINSON, *Vestn. Sel'skokhoz Nauki*, 10 (1965) 132.
- 7 A. SZEKELY UND J. LOMBAL, *Agrokém. Talajtan*, 11 (1962) 123.
- 8 J. JÖRG UND E. KRAMAR, *Pflanzenschutz Ber.*, 32 (1965) 129.
- 9 V. N. JAKUTIN, N. P. MAKAROVA UND S. S. DUBOV, *Zavodsk. Lab.*, 31 (1965) 564.
- 10 J. JÖRG, R. HOURIET UND G. SPITELLER, *Monatsh.*, 97 (1966) 1064.
- 11 H. P. BURCHFIELD UND E. E. STORRS, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 18 (1956) 319.
- 12 M. T. A. RAGAB, *Dissertation*, Univ. of Illinois, Urbana (1959).
- 13 L. J. GAVRILOVA, *Gigiena i Toksikol. Novykh Pestitsidov i Klinika Otravlenii, Dokl. 2-oi (Itoroi) Vses. Konf. 1962*, S. 112.
- 14 R. O. RADKE, D. E. ARMSTRONG UND G. CHESTERS, *J. Agr. Food Chem.*, 14 (1966) 70.
- 15 C. A. BENFIELD UND E. D. CHILWELL, *Analyst*, 89 (1964) 475.
- 16 E. D. CHILWELL UND D. HUGHES, *J. Sci. Food Agr.*, 13 (1962) 425.
- 17 A. M. MATTSON, R. A. KAHRIS UND J. SCHNELLER, *J. Agr. Food Chem.*, 13 (1965) 120.
- 18 J. BURKE UND W. HOLSWADE, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 47 (1964) 845.
- 19 D. C. ABBOTT, J. A. BUNTING UND J. THOMSON, *Analyst*, 90 (1965) 356.
- 20 H. G. HENKEL UND W. EBING, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 283.
- 21 H. G. HENKEL, *Chimia (Aarau)*, 18 (1964) 252.
- 22 Y. HOSOGAI UND I. KAWASHIRO, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 6 (1965) 494.
- 23 T. SALO UND K. SALMINEN, *Z. Lebensm.-Untersuch. Forsch.*, 129 (1966) 149.
- 24 K. STAMMBACH, H. KILCHHER, K. FRIEDRICH, M. LARSEN UND G. SZEKELY, *Weed Res.*, 4 (1964) 64.
- 25 Z. F. YURKOVA UND M. A. KLISENKO, *Khim. v. Sel'sk Khoz.*, 4 (1966) 532.
- 26 P. NEUBERT UND G. MEITRODT, *Arch. Pflanzenschutz*, 2 (1966) 179.
- 27 L. P. MANNER, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 430.
- 28 L. P. MANNER, bisher unveröffentl. Ergebnisse.
- 29 D. N. KRAMER UND R. M. GAMSON, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 21A.
- 30 H. DECKER, *Ber.*, 38 (1905) 2493.
- 31 E. KOENIGS, K. KÖHLER UND K. BLINDOW, *Ber.*, 58 (1925) 933.
- 32 J. EPSTEIN, R. W. ROSENTHAL UND R. J. ESS, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1435.
- 33 O. M. FRIEDMANN UND E. BOGER, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 906.
- 34 E. SAWICKI, D. F. BENDER, T. R. HAUSER, R. N. WILSON JR. UND J. E. MEEKER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1479.
- 35 M. A. AGREE UND R. L. MEEKER, *Talanta*, 13 (1966) 1151.
- 36 E. VONGERICHTEN, *Ber.*, 32 (1899) 2571.
- 37 TH. ZINCKE, *Ann.*, 330 (1904) 361.
- 38 TH. ZINCKE, G. HEUSER UND W. MÖLLER, *Ann.*, 333 (1904) 296.
- 39 P. LINDNER, R. MANNE UND O. MARTENSSON, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 5 (1966) 406.