

***p*-(5-Fluor-2,4-dinitro-1-phenylazo)-
N,N-dimethylanilin, ein neues Reagens zur
flüssigchromatographischen Bestimmung von Phenolen**

Hans Berbalk* und Karl Eichinger

Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie, Technische
Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 15. Februar 1979. Angenommen 29. April 1979)

p-(5-Fluoro-2,4-dinitro-1-phenylazo)-*N,N*-dimethylaniline, a New Reagent for
the Liquid Chromatographic Determination of Phenoles

The synthesis of *p*-(5-fluoro-2,4-dinitro-1-phenylazo)-*N,N*-dimethylaniline and its reactions with phenoles to *p*-(2,4-dinitro-5-phenoxy-1-phenylazo)-*N,N*-dimethylanilines and the use of the resulting coloured products for the TLC determination of phenoles is described.

(Keywords: Analytical reagent; Liquid chromatography; Phenols, determination)

Einführung

Ergänzend zu den bekannten Farbreaktionen auf Phenole, zur Gesamtbestimmung dieser Verbindungsklasse, gewinnen Methoden, die nach chromatographischer Trennung der Phenole bzw. geeigneter Phenolderivate eine qualitative und quantitative Bestimmungsmöglichkeit bieten, an Bedeutung.

Dies um so mehr, als die Verfahren zur Gesamtbestimmung der Phenole nicht auf alle phenolischen Verbindungen gleichermaßen ansprechen bzw. von anderen Verbindungen gestört werden und somit zum Teil unzuverlässige Werte ergeben.

Daneben nimmt auch das Interesse an der Kenntnis der einzelnen vorhandenen Phenole zu, da vom wasserhygienischen Standpunkt aus die einzelnen Phenole unterschiedlich zu bewerten sind. In diesem Zusammenhang wären unter anderen diesbezügliche Arbeiten von Thielemann^{1,4}, Svoboda und Gasparic² und von Burtschell et al.³ zu zitieren.

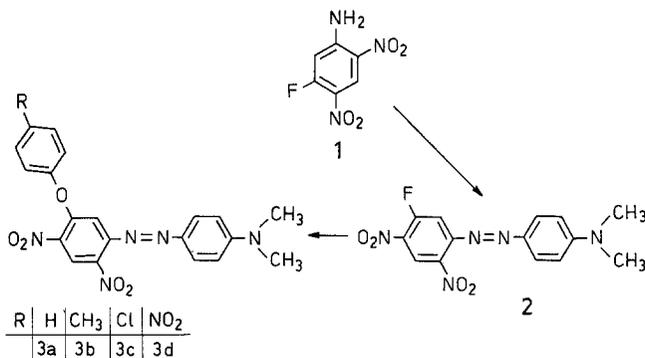
Insbesondere ist auch die Umsetzung von Phenolen zu Farbstoffen vor der flüssigchromatographischen Trennung bei HPLC-Verfahren

von Bedeutung, da dann die Detektion im sichtbaren Spektralbereich erfolgen kann und von der mobilen Phase nicht gestört wird.

Während die üblicherweise verwendeten Farbreaktionen auf Phenole entweder die Bildung von chinoiden Farbstoffen durch oxidative Kupplungsreaktionen oder von Azofarbstoffen mittels geeigneter Reagenzien (4-Aminoantipyrin, 2,6-Dibromchinonchlorimin, diazotiertes *p*-Nitroanilin) benützen und somit nicht alle phenolischen Verbindungen, wie z. B. *p*-alkylsubstituierte Phenole, die von besonderem wasserhygienischen Interesse sind ^{1,3,4} erfassen, schien es möglich und von Interesse, ein Farbstoffreagens zu entwickeln, das mit der OH-Gruppe von Phenolen in Reaktion tritt und somit auch für *p*-substituierte Phenole anwendbar sein sollte und den Nachteil der bekannten Phenolreagenzien mit verschiedenen Phenolen auf Grund der Ausbildung verschiedener chromophorer Systeme unterschiedlich farbige Reaktionsprodukte zu liefern, nicht hat.

Ergebnisse und Diskussion

Zu diesem Zwecke wurde aus 2,4-Dinitro-5-fluoranilin (**1**) (*Bergmanns-Reagens*) durch Diazotieren und Kuppeln mit *N,N*-Dimethylanilin der Azofarbstoff **2** dargestellt, der durch sein ¹H-NMR-Spektrum und die Mikroanalyse in seiner Struktur sichergestellt wurde.



Zum Test auf die prinzipielle Verwendbarkeit von **2** als Phenolreagens wurde die Reaktivität dieser Verbindung mit den besonders interessierenden (weil nicht oder nur schlecht mit 4-Aminoantipyrin reagierenden) *p*-substituierten Phenolen *p*-Cresol, *p*-Nitrophenol, *p*-Chlorphenol sowie, als Beispiel für ein zweiwertiges Phenol, Hydrochinon untersucht. **2** erwies sich unter geeigneten Bedingungen gegenüber den untersuchten Phenolen als reaktionsfähig. Es konnten in einem Gemisch aus p. a. DMF und Wasser als Lösungsmittel unter Zusatz von NaHCO₃ als HF-Fänger mit *p*-Cresol, *p*-Chlorphenol,

Phenol und Hydrochinon bereits bei Raumtemperatur vollständige Umsetzungen erzielt werden. *p*-Nitrophenol reagierte jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Stunden praktisch nicht, bei Siedetemperatur erfolgte jedoch auch mit *p*-Nitrophenol binnen 5 Minuten völlige Umsetzung.

Ein Überschuß an Farbstoff **2** erwies sich in allen Fällen als nötig, da ein Teil von **2** durch Nebenreaktionen verbraucht wurde, wie Blindproben mit und ohne Zusatz von NaHCO_3 unter sonst identischen Bedingungen, wie für die Umsetzungen mit Phenolen beschrieben, zeigten.

Zur Kontrolle des Umsatzes im Hinblick auf die Bildung nur eines Reaktionsproduktes, die vorerst aus Dünnschichtchromatogrammen beurteilt wurde, wurden für Phenol und *p*-Cresol präparative Ansätze durchgeführt. Dabei konnten für Phenol 98,6% d. Th. und für *p*-Cresol 97,8% d. Th. an reinen Reaktionsprodukten **3 a** bzw. **3 b** erhalten werden, was mit den Ergebnissen der Dünnschichtchromatogramme übereinstimmte.

Die farbigen Reaktionsprodukte der Umsetzungen der Phenole mit **2** erwiesen sich als an Kieselgel gut chromatographierbar, mit dem Fließmittelgemisch Cyclohexan/Benzol (1:2, *V*:*V*) konnten gute Trennungen erreicht werden. *R_f*-Werte: Verbindung **3 a**: 0,40, **3 b**: 0,35, **3 c**: 0,30, **3 d**: 0,20, Farbstoff aus Hydrochinon und **2**: 0,15 (Laufstrecke 15 cm).

Amine, untersucht am Beispiel von Anilin und Diethanolamin, reagieren zwar ebenfalls mit **2**, stören jedoch nach dünnschichtchromatographischer Trennung die Identifizierung der Phenolderivate nicht, da die Reaktionsprodukte aus den Aminen und **2** wesentlich kleinere *R_f*-Werte haben und daher unter den Bedingungen der Dünnschichtchromatographie für die Phenolderivate praktisch am Start zurückgehalten werden. Ebenso wenig stört der Überschuß an **2**, da unter den als günstig erkannten Reaktionsbedingungen das überschüssige **2** zu bei der Dünnschichtchromatographie ebenfalls am Start zurückbleibenden Produkten reagiert.

Im Hinblick auf eine für Spurenanalysen wünschenswerte Konzentrierung der Probenlösungen wasserdampfleichter Phenole und zum Zwecke der Bestimmung der minimalen Konzentration an Phenolen, die mit der beschriebenen Reaktion nach dünnschichtchromatographischer Trennung noch visuell erkannt werden können, wurden die vorstehend beschriebenen Reaktionsbedingungen dahingehend abgeändert, daß verdünnte Phenollösungen auf $pH = 8^*$ gebracht, an-

* Bei höheren *pH*-Werten der Ausgangslösung erfolgt bei der Umsetzung mit **2** in *DMF* bereits bevorzugt Hydrolyse von **2**.

schließend eingedampft, in 1 ml Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von überschüssigem **2** in 5 ml p.a. *DMF* 5 min gekocht wurden. Nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Chloroform erschöpfend extrahiert, die Chloroformextrakte auf 1 ml eingeeengt und diese dünn-schichtchromatographiert. Dabei zeigte es sich, daß 10^{-5} g Phenol, die sich in 100 ml Ausgangsprobenlösung befunden hatten, noch einwandfrei visuell erkannt werden konnten.

Dank

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind nach *Kofler* bestimmt. Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien unter der Leitung von Herrn Dr. *J. Zak* ausgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde mittels eines JEOL FX 100 NMR-Gerätes am Institut für Anorganische Chemie der TU Wien von Herrn Dipl.-Ing. *W. Grimm* ausgeführt. Die VIS-Spektren wurden mittels eines UV-VIS-Spektrometers, Modell 402 (Perkin-Elmer), erhalten.

p-(5-Fluor-2,4-dinitro-1-phenylazo)-*N,N*-dimethylanilin (**2**)

3,0 g 2,4-Dinitro-5-fluoranilin (**1**) wurden bei 0° mit 100 ml konz. H_2SO_4 gemischt und mit einer Lösung von 1,2 g NaNO_2 in 3 ml H_2O bei -7 bis -3° in 3,5 h diazotiert. Diese Diazoniumsalz-Lösung wurde zu einer Mischung aus 1,9 g *N,N*-Dimethylanilin, 10 ml konz. HCl und 700 g Eis gefügt, mit Wasser auf 2 l verdünnt und mit verd. NaOH auf *pH* 3 gebracht. Nach 16 h bei Raumtemp. wurde **2** abfiltriert. Aus *n*-Butanol 2,8 g fast schwarze Kristalle vom Schmp. $223-224^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (10 Proz. in CDCl_3): $\delta = 3,19$ [S, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6,74 (D, 2 H, $J = 9,3$ Hz), 7,89 (D, 2 H, $J = 9,3$ Hz), 7,60 (S, 1 H), 7,73 (S, 1 H) ppm.

VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 530$ nm, $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 19 \cdot 10^3$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FN}_5\text{O}_4$. Ber. C 50,46, H 3,63, N 21,01.
Gef. C 50,70, H 3,62, N 20,95.

p-(2,4-Dinitro-5-phenoxy-1-phenylazo)-*N,N*-dimethylanilin (**3a**)

Ein Gemisch von 33 mg **2**, 9,5 mg Phenol, 12,6 mg NaHCO_3 , 3 ml H_2O und 10 ml p.a. *DMF* wurde 5 min gekocht. Nach Verdünnen mit 500 ml H_2O wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit H_2O gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 40,1 mg fast schwarze Kristalle vom Schmp. 206° . Zur Analyse wurde aus *n*-Butanol umkrist.

VIS (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm, $\epsilon_{\lambda_{\text{max}}} = 22 \cdot 10^3$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_5$. Ber. C 58,96, H 4,21, N 17,19.
Gef. C 58,88, H 4,42, N 17,35.

Literatur

- ¹ *H. Thielemann*, Zeitschr. f. Wasser- und Abwasserforschung **3**, 154 (1970).
- ² *D. Scoboda* und *J. Gasparic*, Coll. Czech. Chem. Commun. **35**, 1567 (1970).
- ³ *R. H. Burtshell*, *A. A. Rosen*, *F. M. Middleton* und *M. B. Ettinger*, J. Amer. Water Works Assoc. **51**, 205 (1959).
- ⁴ *H. Thielemann*, Gesundheits-Ingenieur **91**, 263 (1970).