

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Lobachemie, Wien XIX

## Neue Tüpfelreaktionen auf Nitrosophenole und Nitrosonaphthole

Von

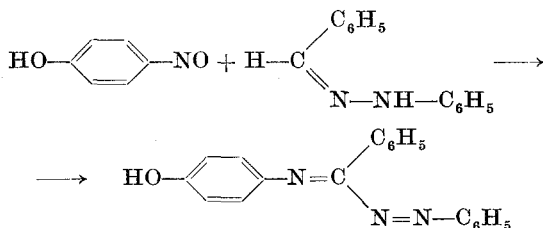
V. Anger und S. Ofri

(Eingegangen am 21. November 1963)

Die einzige bis jetzt beschriebene Tüpfelreaktion auf Nitrosophenole ist ein Test auf o-Nitrosophenole mit Natriumkobaltinitrit als Reagens<sup>1</sup>. Die Reaktion beruht auf der Bildung innerkomplexer Co(III)-salze von o-Nitrosophenolen und hat das Vorliegen o-ständiger Hydroxyl- und Nitrosogruppen in einem aromatischen Ring zur Voraussetzung, der aber durchaus kein Benzolring zu sein braucht, wie das Verhalten des 4-Nitrosoantipyryns beweist, das den Test so gut wie jedes andere o-Nitrosophenol zeigt. Der Begriff „Nitrosophenol“ soll daher nicht zu eng aufgefaßt werden, er soll für den zu umständlichen Ausdruck „Hydroxy-nitroso-arylverbindungen“ stehen.

p-Nitrosophenole kondensieren in konz. Schwefelsäure mit Phenolen zu Indophenolen. Diese Umsetzung liegt auch der Liebermannschen Nitrosoreaktion<sup>2</sup> zugrunde. Bei Verwendung von Thymol als Reagens kann auf dieser Umsetzung ein Test auf p-Nitrosophenole begründet werden. Dieser Test wird von p-Nitrosophenolen und p-Nitrosonaphtholen gegeben. 5-Nitroso-8-hydroxychinolin reagiert nicht.

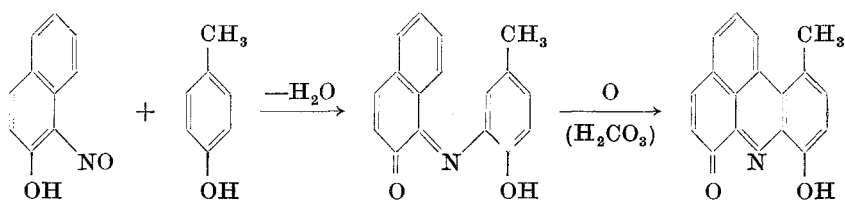
Eine weitere Umsetzung zum Nachweis von p-Nitrosophenolen ist die Farbreaktion von Aldehydphenylhydrazonen in schwefelsaurem oder salzsaurem Medium. Hierbei dürfte es sich um eine Kondensation am Wasserstoff der Aldehydgruppe gemäß nachstehender Gleichung handeln<sup>3</sup>.



Bei der Durchführung der Reaktion in konz. Schwefelsäure reagieren p-Nitrosophenole und p-Nitrosonaphthole, während bei der Umsetzung in salzsaurer Lösung nur p-Nitrosophenol eine positive Reaktion gibt. Auf diese Weise lassen sich Nitrosophenole (im engeren Sinn) und Nitrosonaphthole unterscheiden.

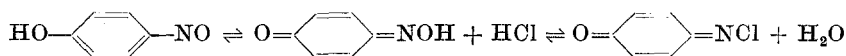
Ein selektiver Nachweis für o-Nitrosonaphthole beruht auf deren Umsetzung mit  $\beta$ -Naphthol und konz. Salpetersäure, wobei rotviolette Produkte gebildet werden<sup>4</sup>. Es reagieren sowohl 1-Nitroso-2-naphthol als auch 2-Nitroso-1-naphthol und deren Derivate. Zwar tritt bei beiden o-Nitrosonaphtholen die gleiche Farbe auf, aber der Chemismus dürfte verschieden sein. Die Lösungen der rotvioletteten Produkte sehen zwar gleich aus, läßt man aber je einen Tropfen der methanolischen sauren Lösungen auf Filtrierpapier verdunsten, so bildet das Reaktionsprodukt aus 1-Nitroso-2-naphthol einen graubraunen, das aus 2-Nitroso-1-naphthol einen violetten Fleck. Dieser Effekt ist jedoch wegen seiner geringen Empfindlichkeit analytisch nicht verwertbar.

Durch eine analoge Umsetzung mit p-Kresol läßt sich 1-Nitroso-2-naphthol spezifisch nachweisen. Der Chemismus dieser Umsetzung ist bekannt<sup>5</sup> und läßt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Mit dieser Reaktion lassen sich sogar Spuren 1-Nitroso-2-naphthol in 2-Nitroso-1-naphthol nachweisen.

Mit Dimethylamin oder Diphenylbenzidin in konz. Salzsäure reagiert p-Nitrosophenol in der Kälte unter Bildung eines grünen bzw. blauen Reaktionsproduktes. Alle anderen untersuchten Nitrosoverbindungen zeigen diese Reaktion nicht. Da Chinonchlorimine ein gleiches Verhalten zeigen, reagiert p-Nitrosophenol möglicherweise mit konz. Salzsäure unter spurenweiser Bildung von Chinonchlorimin gemäß:



Durch die Umsetzung des Chinonchlorimins mit Diphenylbenzidin bzw. Diphenylamin wird das Gleichgewicht gestört und die Bildung von Chinonchlorimin kann weitergehen. Auch diese Umsetzungen können als Grundlage selektiver Nachweise von p-Nitrosophenol verwendet werden.

### Nachweis von p-Nitrosophenolen und p-Nitrosonaphtholen

#### *Nachweis mit Thymol und konz. Schwefelsäure*

*Reagenslösung:* 0,1% Thymol mit konz. Schwefelsäure.

*Arbeitsweise:* Eine kleine Menge der festen Probe oder der Verdunstungsrückstand eines Tropfens der Probelösung wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen Reagenslösung versetzt. Positive Reaktion zeigt sich durch Auftreten einer blauen bis grünen Farbe an. Auf Zusatz von 2 Tropfen Wasser schlägt die Farbe in rot um. Der Zusatz von konz. Ammoniak bewirkt bei Nitrosophenolen einen Farbumschlag nach blau, während bei Nitrosonaphthol die Lösung gelb wird.

*Erfassungsgrenzen:* 0,2 µg p-Nitrosophenol (blaugrün-rot-blau); 1 µg p-Nitrosonaphthol (blaugrün-rot-gelb).

#### *Nachweis mit Benzaldehydphenylhydrazon und konz. Schwefelsäure*

*Reagens:* 0,1% Benzalphenylhydrazon in konz. Schwefelsäure.

*Arbeitsweise:* Der Verdunstungsrückstand eines Tropfens der Probelösung oder eine kleine Menge der festen Probe werden in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen der Reagenslösung versetzt. Positive Reaktion zeigt sich durch Auftreten einer blauschwarzen bis grünlichen Farbe an.

*Erfassungsgrenze:* 1 µg p-Nitrosophenol; 1 µg p-Nitrosonaphthol.

#### *Nachweis von Nitrosophenol mit Thymol-Salzsäure*

*Reagenslösung:* Gesättigte Lösung von Thymol in konz. Salzsäure.

*Arbeitsweise:* Ein Tropfen der Probelösung wird in der Vertiefung einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen Reagens versetzt. Bei Anwesenheit von p-Nitrosophenol tritt Rotfärbung auf.

*Erfassungsgrenze:* 1 µg p-Nitrosophenol.

#### *Nachweis von p-Nitrosophenol mit Benzalphenylhydrazon und Salzsäure*

*Reagens:* 0,1% Benzalphenylhydrazon in konz. Salzsäure.

*Arbeitsweise:* Ein Tropfen der Probelösung wird auf Filtrierpapier aufgebracht und an der Luft getrocknet. Dann wird mit einem Tropfen Reagens angetüpfelt. Bei Anwesenheit von p-Nitrosophenol entwickelt sich ein roter bis brauner Fleck.

*Erfassungsgrenze:* 0,1 µg p-Nitrosophenol.

#### *Nachweis von o-Nitrosonaphtholen mit β-Naphthol und Salpetersäure*

*Reagens:* 0,1% β-Naphthol in Methanol.

*Arbeitsweise:* In einer Mikroeprouvette wird ein Tropfen der alkoholischen Probelösung mit einem Tropfen Reagens vereinigt und in einem

auf 60 bis 80° erwärmten Wasserbad 2 bis 3 Minuten erhitzt. Hierauf wird ein Tropfen konz. Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) zugesetzt. Bei Anwesenheit von o-Nitrosonaphtholen tritt eine violettrote Färbung auf.

*Erfassungsgrenzen:* 0,5  $\mu\text{g}$  1-Nitroso-2-naphthol; 0,5  $\mu\text{g}$  2-Nitroso-1-naphthol; 0,5  $\mu\text{g}$  Nitroso-R-salz (1-Nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium).

#### *Nachweis auf 1-Nitroso-2-naphthol*

*Reagens:* 0,1% p-Kresol in Methanol.

*Arbeitsweise:* Wie bei o-Nitrosonaphthol angegeben.

*Erfassungsgrenze:* 0,1  $\mu\text{g}$  1-Nitroso-2-naphthol.

#### *Nachweise von N-Hydroxy-p-chinonimin (p-Nitrosophenol) und N-Chlor-p-chinonimin*

##### a) Mit Diphenylbenzidin als Reagens

*Reagens:* Gesättigte Lösung von Diphenylbenzidin in konz. Salzsäure.

*Arbeitsweise:* In der Vertiefung einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der alkoholischen Probelösung mit 5 Tropfen Reagenslösung versetzt. Bei positivem Ausfall der Reaktion entsteht eine Blaufärbung.

*Erfassungsgrenzen:* 0,05  $\mu\text{g}$  p-Nitrosophenol; 0,01  $\mu\text{g}$  2,6-Dichlor-p-benzochinon-4-chlorimin; 0,05  $\mu\text{g}$  2,6-Dibrom-p-benzochinon-4-chlorimin.

Chloramin T gab eine positive Reaktion (0,05  $\mu\text{g}$ ).

##### b) Mit Diphenylamin als Reagens

*Reagens:* Gesättigte Lösung von Diphenylamin in konz. Salzsäure.

*Arbeitsweise:* Wie unter a). Es tritt Grün- bis Blaufärbung auf.

*Erfassungsgrenzen:* 0,5  $\mu\text{g}$  p-Nitrosophenol (grün); 0,1  $\mu\text{g}$  2,6-Dichlor-p-benzochinon-4-chlorimin; 0,5  $\mu\text{g}$  2,5-Dibrom-p-benzochinon-4-chlorimin.

Keine Reaktion zeigte Chloramin T.

Mit beiden Arbeitsweisen gaben folgende Nitrosoverbindungen keine Reaktion: 1-Nitroso-2-naphthol, 2-Nitroso-1-naphthol, Nitroso-R-salz, p-Nitrosodimethylanilin, 5-Nitrosobarbitursäure, p-Nitrosonaphthol.

### **Zusammenfassung**

Zwei selektive Tüpfelreaktionen auf p-Hydroxynitrosoarylverbindungen mit Thymol-Schwefelsäure und Benzalphenylhydrazon-Schwefelsäure werden beschrieben. Als selektives Reagens für o-Nitrosonaphtholderivate wird  $\beta$ -Naphthol empfohlen. Als spezifische Reagenzien auf p-Nitrosophenol werden Benzalphenylhydrazon-Salzsäure und Diphenylbenzidin bzw. Diphenylamin-Salzsäure empfohlen. Ein spezifischer Test auf 1-Nitroso-2-naphthol mit p-Kresol wird beschrieben. Die Nachweise

werden in der Arbeitsweise der Tüpfelreaktionen ausgeführt, wobei sich die Erfassungsgrenzen zwischen 0,05 und 1  $\mu\text{g}$  bewegen.

### Summary

Two selective spot reactions for *p*-hydroxynitrosoaryl compounds with thymol sulfuric acid and benzalphenylhydrazone sulfuric acid are described.  $\beta$ -Naphthol is recommended as selective reagent for *o*-nitrosonaphthol derivatives. Benzalphenylhydrazone-hydrochloric acid and diphenylbenzidine or diphenylamine-hydrochloric acid are recommended as specific reagents for *p*-nitrosophenol. A specific test for 1-nitroso-2-naphthol with *p*-cresol is described. The tests are conducted within the methodology of spot testing, and the identification limits range between 0.05 and 1  $\mu\text{g}$ .

### Résumé

On décrit deux réactions à la touche sélectives pour les composés *p*-hydroxynitrosoarylés, utilisant thymol-acide sulfurique et benzyldénephénylhydrazone-acide sulfurique. On recommande le  $\beta$ -naphthol comme réactif sélectif des dérivés de l'*o*-nitrosonaphthol et les systèmes benzyldénephénylhydrazone-acide chlorhydrique et diphénylbenzidine ou chlorhydrate de diphénylamine comme réactifs spécifiques du *p*-nitrosophénol. On décrit une recherche spécifique de l' $\alpha$ -nitroso  $\beta$ -naphthol par le *p*-crésol. On effectue les essais suivant le mode opératoire des réactions à la touche, de sorte que les limites de dilution se trouvent comprises entre 0,05 et 1  $\mu\text{g}$ .

### Literatur

- <sup>1</sup> F. Feigl, *Analyt. Chemistry* **27**, 1315 (1955).
- <sup>2</sup> C. Liebermann, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **7**, 247, 287, 806, 1098 (1874).
- <sup>3</sup> V. Anger und S. Ofri, *Z. analyt. Chem.* (im Druck).
- <sup>4</sup> O. Gerngroß, K. Voss und H. Herzfeld, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 435 (1933).
- <sup>5</sup> V. Anger, *Österr. Chem.-Ztg.* **62**, 355 (1961).