

Spezifische Reaktionen auf Dichlordiphenylchloraethylen

Autor(en): **Meyer, R. / Delley, R. / Geigy, J.R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **41 (1950)**

Heft 5-6

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983758>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

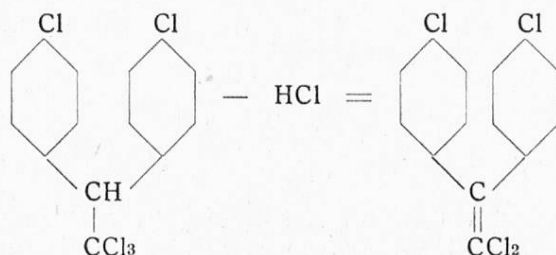
Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Spezifische Reaktionen auf Dichlordiphenylchloraethylen

Von *R. Meyer* und *R. Delley*, Basel
(Aus dem Laboratorium J. R. Geigy AG., Basel)

Das Dichlordiphenyldichloraethylen entsteht durch Abspaltung eines Mol. HCl aus Dichlordiphenyltrichloraethan:



Für den Nachweis und die Bestimmung des Dichlordiphenyltrichloraethans sind eine grosse Zahl von Reaktionen bekannt, die zum Teil gestatten, dieses direkt nachzuweisen, oder aber, es kann in ein Derivat überführt werden, welches eine Farbreaktion gibt.

Zur ersten Gruppe gehören die Reaktionen von *Castillo* und *Stiff*¹⁾ (Rotfärbung mit Pyridin, Xanthydrol und Kalilauge), die Reaktion von *Chaikin*²⁾ (Gelbfärbung des *p,p'*-Dichlordiphenyltrichloraethans mit einem Gemisch von 10 m/l Schwefelsäure und 2 m/l Eisessig), die Reaktion von *Bradbury* und *Higgins*³⁾ (Rotfärbung mit Hydrochinonschwefelsäure). Diese Methoden werden mit Vorliebe als Feldtestmethoden angewandt.

Nach der bekannten Methode von *Schechter* und *Haller*⁴⁾ muss das Dichlordiphenyltrichloraethan vorerst in ein Derivat, das Tetranitro-Dichlordiphenyltrichloraethan überführt werden, das mit Natriummethylat eine Blaufärbung (*p,p'*-), resp. eine Rotviolettffärbung (*o,p'*-) ergibt.

Diese Reaktion ist wohl die am meisten angewandte, da speziell die Blaufärbung des Tetranitroderivates des wirksamen *p,p'*-Isomeren sehr spezifisch ist. Um diese Färbung in reiner Form zu erhalten und eine möglichst quantitative Erfassung zu ermöglichen, ist es aber notwendig, dass das Dichlordiphenyltrichloraethan möglichst vollständig von den Begleitsubstanzen, wie sie in Extrakten aus Lebensmitteln, Früchten usw. vorliegen, getrennt wird.

In vielen Fällen eignet sich dazu die in meinem Vortrag⁵⁾ erwähnte Chromatographie-Methode sehr gut; in anderen Fällen, besonders wenn es sich um die Aufarbeitung grösserer Rückstandsmengen, auch solcher, die in Petroläther nicht löslich sind, handelt, wird vorteilhaft die von *Schechter* und *Haller*⁶⁾ angegebene Methode angewandt. Danach wird der Extrakt, z. B. der Fettextrakt aus Milch in Chloroform gelöst. Das Chloroform wird nun dreimal mit je 50 m/l konzentrierter Schwefelsäure, 10 % Natriumsulfat enthaltend, dann einmal mit

50 m/l konzentrierter Schwefelsäure, 10 % SO₃ enthaltend, und schliesslich noch einmal mit 50 m/l konzentrierter Schwefelsäure, 10 % Natriumsulfat enthaltend, ausgeschüttelt. Anschliessend wird mit zirka 2 %iger Natronlauge gewaschen. Das Chloroform wird dann abdestilliert und der Rückstand in der üblichen Weise mit Nitriersäure nitriert.

Mittels der Farbreaktion von *Schechter* und *Haller* wird nun auch die Aethylenverbindung erfasst, die bei der Nitrierung in Tetranitrodichlorbenzophenon übergeht und mit Natriummethylat eine Rotfärbung ergibt.

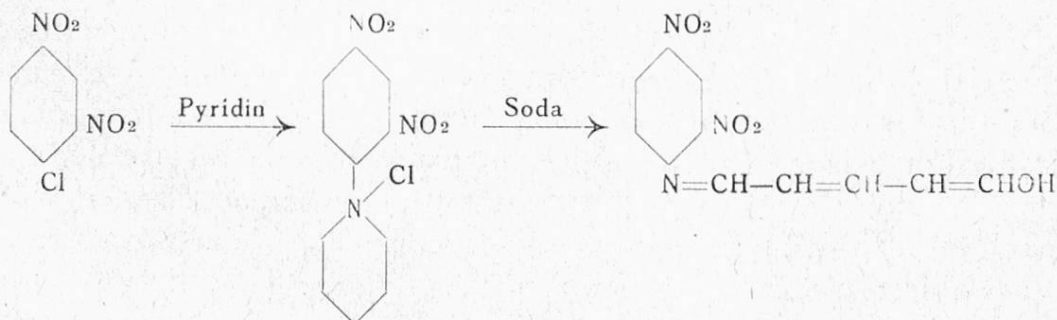
Da aber besonders bei biologischen Versuchen ausser mit der Anwesenheit von Dichlordiphenyltrichloraethan (p,p'- und o,p'-) auch mit den entsprechenden Abbauprodukten Dichlordiphenyldichloraethylen und Dichlordiphenylessigsäure zu rechnen ist, gibt die Reaktion von *Schechter* und *Haller* für das Dichlordiphenyltrichloraethan keine genauen Werte. Es musste vor allem eine spezifische Reaktion für das Dichlordiphenyldichloraethylen gefunden werden. Zu diesem Zwecke wurden von uns folgende zwei Reaktionen ausgearbeitet:

1. Die Reaktion mit Pyridin

Bekannt ist die Reaktion von *Ross*⁷⁾ als spezifische Reaktion auf Verbindungen mit einer CCl₃-Gruppe. Die Substanz wird mit wässriger Lauge und Pyridin erwärmt, wobei Rotfärbung auftritt. Dichlordiphenyltrichloraethan und auch die Aethylenverbindung geben diese Reaktion nicht, hingegen gibt speziell das Nitrierungsprodukt des Dichlordiphenyldichloraethylens, das Tetranitrodichlorbenzophenon eine deutliche Rotfärbung, während das Tetranitro-Dichlordiphenyltrichloraethan durch eine allmähliche Braunfärbung gekennzeichnet ist. Die Reaktion kann nun aber so geleitet werden, dass das Dichlordiphenyltrichloraethan-Derivat praktisch nicht in Erscheinung tritt, während dasjenige des Dichlordiphenyldichloraethylens momentan reagiert.

Man löst zu diesem Zwecke das Nitrierungsprodukt in Aceton, gibt Pyridin und Sodalösung hinzu, worauf das Tetranitroderivat des Dichlordiphenyldichloraethylens sofort eine Rotfärbung ergibt, während das Tetranitro-Dichlordiphenyltrichloraethan nicht reagiert, besonders wenn eiskalt gearbeitet wird.

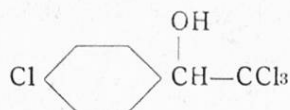
Diese Reaktion dürfte analog mit derjenigen für den Nachweis von Pyridin, wozu Dinitrochlorbenzol 1, 3, 4 verwendet wird, sein; eine sehr empfindliche Reaktion, die von *Th. Zincke*⁸⁾ aufgeklärt wurde. Der Reaktionsmechanismus ist folgender:



Das Tetranitro-Dichlordiphenyltrichloraethan reagiert allerdings auch, aber viel langsamer. In der Wärme mit Natronlauge geht die Reaktion rasch; die Färbung ist braun.

2. Die Anilin-Schwefelsäure-Reaktion

Das Tetranitrodichlorbenzophenon reagiert mit Anilin und konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung eines roten Farbstoffes. Als Verdünnungsmittel verwendet man Diaethylsulfat. Auch die Dichlordiphenylelessigsäure gibt die gleiche Reaktion, da sie bei der Nitrierung auch in Tetranitrodichlorbenzophenon übergeht. Nicht reaktionsfähig ist das Dinitrodichlorbenzophenon. Die Anilin-Schwefelsäure-Methode ist eher genauer als die ersterwähnte und wird von uns hauptsächlich verwendet; vor allem auch in den Fällen, wo es sich um die Bestimmung von Dichlordiphenyltrichloraethan neben anderen ähnlichen Verbindungen, wie z. B. Chlorphenyltrichloraethanol



handelt. Das Dichlordiphenyltrichloraethan wird hierbei vorerst durch Abspaltung von HCl in das Dichlordiphenyldichloraethylen übergeführt.

In Gemischen von Dichlordiphenyltrichloraethan und Dichlordiphenyldichloraethylen, wie sie bei biologischen Versuchen vorliegen, können nun mit Hilfe der beiden Methoden, also der *Schechter* und *Haller*'schen und der oben für das Dichlordiphenyldichloraethylen beschriebenen, die einzelnen Komponenten berechnet werden.

Experimentelles

Der nach einer der angegebenen Methoden gereinigte Extrakt wird in üblicher Weise mit Nitriersäure nitriert, wobei die Temperatur zuerst bei 0° gehalten wird. Nachdem die Mischung Zimmertemperatur angenommen hat, wird noch 1/2 bis 1 Stunde auf dem kochenden Wasserbad gehalten. Durch diese vorsichtige Nitrierung werden Nebenreaktionen verhindert. Das Nitrierungsprodukt, das nun Tetranitro-Dichlordiphenyltrichloraethan und Tetranitrodichlorbenzophenon enthält, wird wie folgt weiter verarbeitet:

Methode 1: Man löst es in Aceton; günstige Konzentration 1—10 mg/0. In ein Reagensglas misst man z. B. 1 m/l der Acetonlösung, gibt 15 m/l Wasser, 5 m/l Pyridin hinzu und kühlt im Eis auf 0°. Nun versetzt man mit 1 m/l 10 0/oiger Sodalösung und lässt im Eis 5 Minuten stehen. Die entstandene Färbung wird mit Filter S 53 im Pulfrich-Photometer gemessen. Infolge der tiefen Temperatur der Lösung beschlägt sich die Küvette mit einer dünnen Wasserschicht, die nach einigen Minuten verschwindet, worauf die Werte konstant werden. — Der Vergleichstyp wird in gleicher Weise gemessen.

Methode 2: Das Nitrierungsprodukt wird in Benzol gelöst und soweit verdünnt, dass für die Farbentwicklung mit zirka 2 m/l gearbeitet werden kann. In einen kleinen Erlenmeyerkolben misst man z. B. 2 m/l aus, fügt 1 m/l 5%ige Anilinbenzol-Lösung hinzu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene. Zum Rückstand fügt man 2 m/l reines Diaethylsulfat und 1 m/l konzentrierter Schwefelsäure hinzu und schüttelt stark.

Als Testlösung verwendet man eine benzolische Stammlösung von Tetranitrodichlorbenzophenon von 1—10 mg/0%, wovon aliquote Teile in gleicher Weise behandelt werden.

Die Extinktion wird nach 10 Minuten im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50 gemessen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Abhandlung werden zwei spezifische Reaktionen beschrieben zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Dichlordiphenyldichloräthylen, einem Abbauprodukt von Dichlordiphenyltrichloräthan, wobei letzteres nicht reagiert.

Beide aufgeführten Reaktionen basieren auf der Überführung des Dichlordiphenyldichloräthylens in das Tetranitrodichlorbenzophenon, das mittels Pyridin und Natronlauge eine Rotfärbung ergibt. Andererseits reagiert das Tetranitrodichlorbenzophenon in konzentrierter Schwefelsäure mit Anilin unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Résumé

Dans le travail ci-dessus nous avons décrit deux réactions spécifiques concernant la recherche et la détermination du dichlordiphényldichloréthylène, produit dérivé du dichlordiphényltrichloréthane, ce dernier ne donnant pas lesdites réactions.

Les réactions sont basées sur la transformation du dichlordiphényldichloréthylène en tetranitrodichlorbenzophénone par nitration. Celui-ci donne une coloration rouge avec la pyridine et de la soude caustique. En outre le tetranitrodichlorbenzophénone donne, en milieu sulfurique concentré, une coloration rouge avec l'aniline.

Literatur

- 1) Science, Vol. 101, Nr. 2626, Science, Vol. 102, Nr. 2627, Claborn, J. of the Assoc. of Agr., 29, 330 (1946).
- 2) Eng. Ind. Chem., April 1946.
- 3) J. Soc. Chem. Ind., Vol. 66, Nr. 3 (1947).
- 4) Eng. Ind. Chem., November 1945.
- 5) Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmittelchemie und Hygiene, Heft 2/3, S. 151 (1947).
- 6) Eng. Ind. Chem., Anal. Ed., 19, 51 (1947).
- 7) J. Biol. Ch., 441 (1923) und Biol. Ch., 71, 173 (1926).
- 8) Berichte, 32, 2571 (1899); Berichte, 32, 2834 (1899); Analen, 330, 361; Analen, 330, 296.