

## P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

## REAKCIA PENTACHLÓRFENOLU SO 4-AMINOANTIPYRÍNOM\*

(Predbežné oznámenie)

K. BENCZE, A. PLEŠKOVÁ

Ústav hygieny práce a chorôb z povolania v Bratislave

## Úvod

Pentachlórphenol (PCP) a jeho sodná soľ sa v poslednom čase stali dôležitými pre svoj fungicídny, baktericídny a herbicídny účinok. Týmito vlastnosťami sa zaoberali Bechold a Ehrlich [2], Baylé [1], Carswell a Nason [3] a iní [4—12]. Všetci zistili, že PCP je oveľa účinnejší ako ostatné fenoly (okrem trichlórphenolu).

Pri sledovaní zdravotnej vhodnosti PCP bola potrebná metóda na stanovenie PCP v biologickom materiáli. Doterajšie metódy, a to Deichmann—Schäferova [4], Haskinsova [11] a Truhaut—Vite—Boussemartova [12] sú nevyhovujúce. Preto sme prišli k vypracovaniu novej metódy.

Skúšali sme rôzne chromogénne skupiny. Sľubné výsledky sme dostali so 4-aminoantipyrínom (4-AAP). Fenol a nižšie chlórované fenoly dávajú so 4-AAP oranžové, resp. červené sfarbenie. Antipyrínové farbivo PCP tvorí podľa literatúry zelené sfarbenie. Okrem PCP dávajú zelené sfarbenie len  $\beta$ -naftol, izochinolín a symetrický tetrachlórphenol. Tetrabrom-*o*-krezol dáva len prechodné zelené sfarbenie, ktoré sa mení do červena. Rozdielnosť sfarbenia PCP a ostatných derivátov phenolu nás viedla k voľbe 4-AAP. Niektorí autori považujú túto metódu za nevhodnú. Ich výsledky sú však rozdielne.

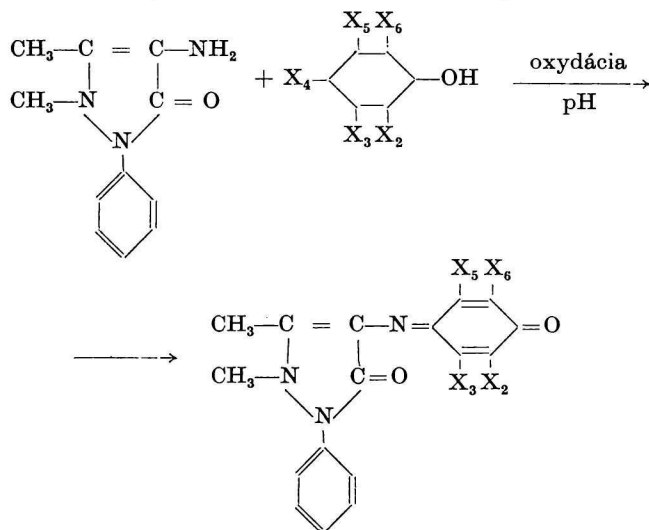
Napríklad Ettinger, Ruchhof a Lishka [9] udávajú citlivosť reakcie 10 000 p. p. b., zatiaľ čo Gottlieb a Marsh [10] 300  $\mu\text{g}/25$  ml PCP. Ettinger [9] zistil, že antipyrínové farbivo nemá lineárnu kalibračnú krivku, naproti tomu Gottliebova práca [10] poukazuje na lineárnu závislosť v rozmedzí 300—700  $\mu\text{g}/25$  ml PCP.

Nezhody v názoroch nás viedli k myšlienke, že pravdepodobne neboli využité možnosti, ktorými sa dá zvýšiť citlivosť reakcie, a že neboli optimálne podmienky reakcie.

\* O práci sa referovalo na druhej výskumnej konferencii Ústavov hygieny práce a chorôb z povolania Praha—Bratislava, ktorá bola v Prahe dňa 22. marca 1957.

## Teoretická časť

Fenolické látky reagujú so 4-AAP v bázičkom prostredí podľa rovnice



Emerson [7] opísal vplyv rozličných substituentov fenolového jadra v *p*-polohe na reakciu. Ak je Emersonov vzorec správny, z mechanizmu reakcie vyplýva, že spoločné antipyrínové farbivo majú mať tieto dvojice:

<i>z monoderivátov</i>	<i>z diderivátov</i>	<i>z triderivátov</i>
<i>p</i> -chlórphenol — phenol	2,4-chlórphenol — <i>o</i> -chlórphenol	2,3,4-chlórphenol — 2,3-chlórphenol
	3,4-chlórphenol — <i>m</i> -chlórphenol	3,4,5-chlórphenol — 3,5-chlórphenol
		2,4,6-chlórphenol — 2,6-chlórphenol
<i>z tetra derivátov</i>	<i>pentaderivát</i>	
2,3,4,5-chlórphenol — 2,3,5-chlórphenol	2,3,4,5,6-chlórphenol — 2,3,5,6-chlórphenol	

Všetky deriváty trichlórphenolu dávajú so 4-AAP červené sfarbenie. Z derivátov tetrachlórphenolu dva tvoria červené sfarbenie a len jediný derivát — symetrický tetrachlórphenol — dáva iné sfarbenie, pretože farbivo tohto derivátu má tú istú štruktúru ako farbivo PCP. Treba zdôrazniť, že jednotlivé členy dvojíc nemôžu mať v ani jednom prípade tú istú citlivosť.

V PCP pri jeho reakcii so 4-AAP prebiehajú dve vnútornemolekulové zmeny, a to dechlorácia a presun  $\pi$ -elektrónov.

## Dechlorácia

So zvýšením počtu atómov chlóru v molekule phenolu zvyšuje sa takmer exponenciálne odpor voči vstupu ďalšieho atómu Cl do molekuly. Tento odpor je najväčší pri chlórovaní tetrachlórphenolu na PCP. PCP má najväčšiu energetickú hladinu a je stabilnejší ako halogénderiváty phenolu. Tento úkaz možno vysvetliť silnou elektronegativitou obalu chlórrov. Chlórové atómy PCP nie sú rovnocenné: najaktívnejší je podľa očakávania v *p*-polohe, teoreticky by potom nasledoval v *o*-polohe a *m*-polohe. V našom prípade prebieha dechlorácia v *p*-polohe.

Aminokupinu 4-AAP polarizuje reakčné prostredie. Pozorovali sme, že pri nedosta-

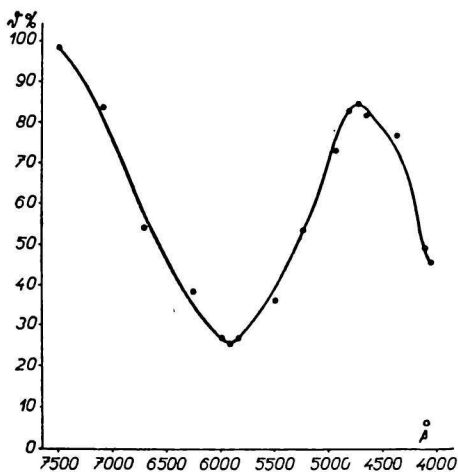
točnom pH (malá aktivita aminoskupiny) reakcia neprebíha kvantitatívne. Ak máme zmes fenolických látok s rôznou aktivitou substituentov v *p*-polohe, vhodným pH roztohu sa dá elektropozitivita vodíkov aminoskupiny 4-AAP znížiť tak, aby 4-AAP reagoval len s tým derivátom fenolu, ktorý má indukčtomerný efekt  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \rightarrow \text{X} \\ \diagdown \end{array}$  väzby v *p*-polohe najväčší.

Ako každá halogenizácia, dehalogenizácia a oxydácia aj táto reakcia je citlivá voči svetlu.

### Oxydácia

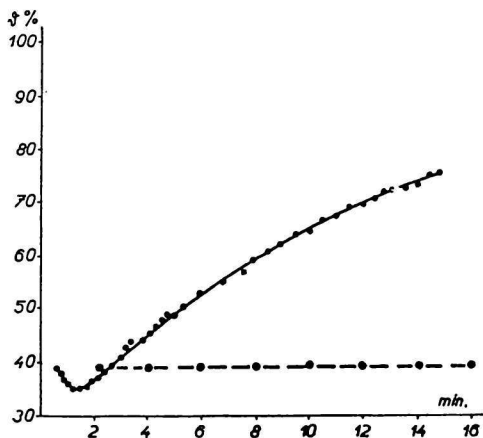
Tvorba chinoidnej väzby závisí od kvality a kvantity oxydačného činidla a od prostredia.

Skúmali sme vznik antipyrínového farbiva z hľadiska reakčnej energie. Podľa Châtelier-Braunovho pravidla sme dokázali, že reakcie sú endotermické. Pri priemernej laboratórnej teplote nepotrebujeme na udržanie reakcie nijaký zdroj energie, ba naopak, vyššia teplota má za následok zrýchlený rozklad farbiva.



Graf 1.

Graf 1. Absorpčné spektrum antipyrínového farbiva PCP.



Graf 2.

Graf 2. Stálosť farbiva vo vodnej a benzénovej fáze.

— • — • — benzénová fáza

— — — — — vodná fáza

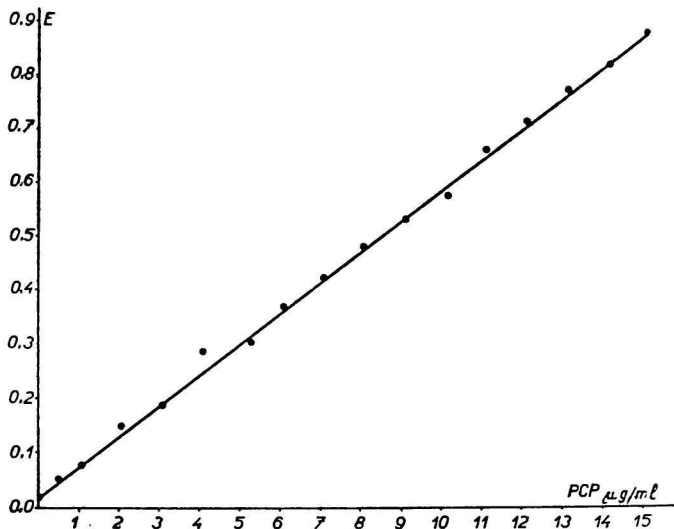
Podľa údajov literatúry by mala byť farba antipyrínového farbiva zelená. Avšak spektrálne štúdium a preparácia farbiva nám ukázali, že pôvodná farba je modrá. Opísaná zelená farba bola len výsledkom viacerých farieb (farbivo PCP,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , antipyrínová červeň atď.).

Komponenty zelenej farby sú dosť nestále zlúčeniny a okrem toho katalyzujú rozklad antipyrínového farbiva PCP.

### Metodika

Na základe uvedených pozorovaní sme vypracovali mikrometódu na stanovenie PCP. Na oxydáciu sme vybrali kolorimetricky málo aktívnu bezfarebnú látku  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Na nastavenie pH sme podobne ako Gottlieb a Marsh používali  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

*Roztoky:* konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p. a., 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,2 % 4-AAP (b. t. 108—108,5 °C), ďalej 8,4 %  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  a benzén p. a. Pripravili sme sériu štandardných roztokov s obsahom PCP 0,5—15  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . Na analýzu sme používali 5 ml roztoku. Chemikálie sme pridávali v tomto poradí: 0,1 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,25 ml 4-AAP, 0,5 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Za 90 sekúnd po pridaní persíranu amónneho sme do roztoku pridali 2 ml benzénu. Antipyrínové farbivo sme vytrepávali 20 sekúnd (dlhším vytrepávaním intenzita sfarbenia klesá). Potom sme benzénovú fázu dali do kyvety ( $d = 0,500$  cm) a extinkciu sme odčítali na Zeissovom spektrofotometri pri vlnovej dĺžke 5893 Å. Obsah PCP sme vypočítali podľa kalibračnej krivky.



Graf 3. Kalibračná krivka PCP v benzéne.

Ako kontrolu sme používali čistý benzén. PCP môžeme stanoviť i vo vodnom roztoku, pričom používame kyvetu o  $d = 1,000$  cm. Avšak intenzita sfarbenia v benzénovej fáze je stálejšia ako vo vodnej fáze. Oddelovanie z biologického materiálu robíme zatiaľ podľa [4] a [12].

### Súhrn

V práci sa opisuje mechanizmus reakcie PCP so 4-AAP. Na základe pozorovaní sa vypracovala mikrometóda na stanovenie PCP. Antipyrínové farbivo PCP je modré.

*Ďakujeme inž. Magdolenovi z Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za dodanie chemicky čistého pentachlórfenolu.*

## РЕАКЦИЯ ПЕНТАХЛОРФЕНОЛА С 4-АМИНОАНТИПЫРИНОМ

К. БЕНЦЗЕ, А. ПЛЕШКОВА

Институт гигиены труда и профессиональных заболеваний в Братиславе

## Выводы

В работе описывается механизм реакции пентахлорфенола с 4-аминоантипиринном и в следствие наблюдений установлен микрометод на определение пентахлорфенола. Антипириновая краска синяя.

## REAKTION OF PENTACHLOROPHENOL WITH 4-AMINOANTIPYRIN

K. BENCZE, A. PLEŠKOVÁ

Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, Bratislava

## Summary

In the work is observed the mechanism of reaktion of PCP with 4-AAP and on the observation is based a micromethod for the PCP analysis. Antipyrinic colour of PCP is blue.

## LITERATÚRA

1. Baylé P., *Thèse pour le Doctorat de l'Université de Lyon*, Paris 1924. — 2. Bechold M., Ehrlich P., *Z. phys. Chem.* 47, 173 (1904). — 3. Carswell T. S., Nason H. K., *Ind. Eng. Chem.* 30, 682 (1938). — 4. Deichman W., Schäfer L. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 14, 310 (1942). — 5. Deichman W., Machle W., Kitzmiller K. V., Thomas G., *J. Pharmacol. exp. Therap.* 2, 104 (1942). — 6. Drábek B., *Chem. Technik* 9, 77 (1957). — 7. Emerson E., *J. org. Chem.* 8, 417 (1943). — 8. Emerson E., Kelly K., *J. org. Chem.* 13, 532 (1948). — 9. Ettinger M. B., Ruchhof C. C., Lishka R. J., *Anal. Chem.* 23, 1783 (1951). — 10. Gottlieb S., Marsh P. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 16 (1946). — 11. Haskins W. T., *Anal. Chem.* 23, 1672 (1951). — 12. Truhaut E., Vite G., Boussebart E., *Arch. Malad. prof.* 13, 561 (1952).