

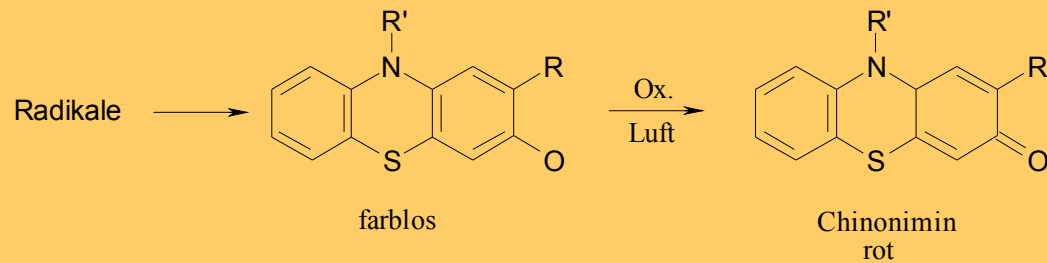
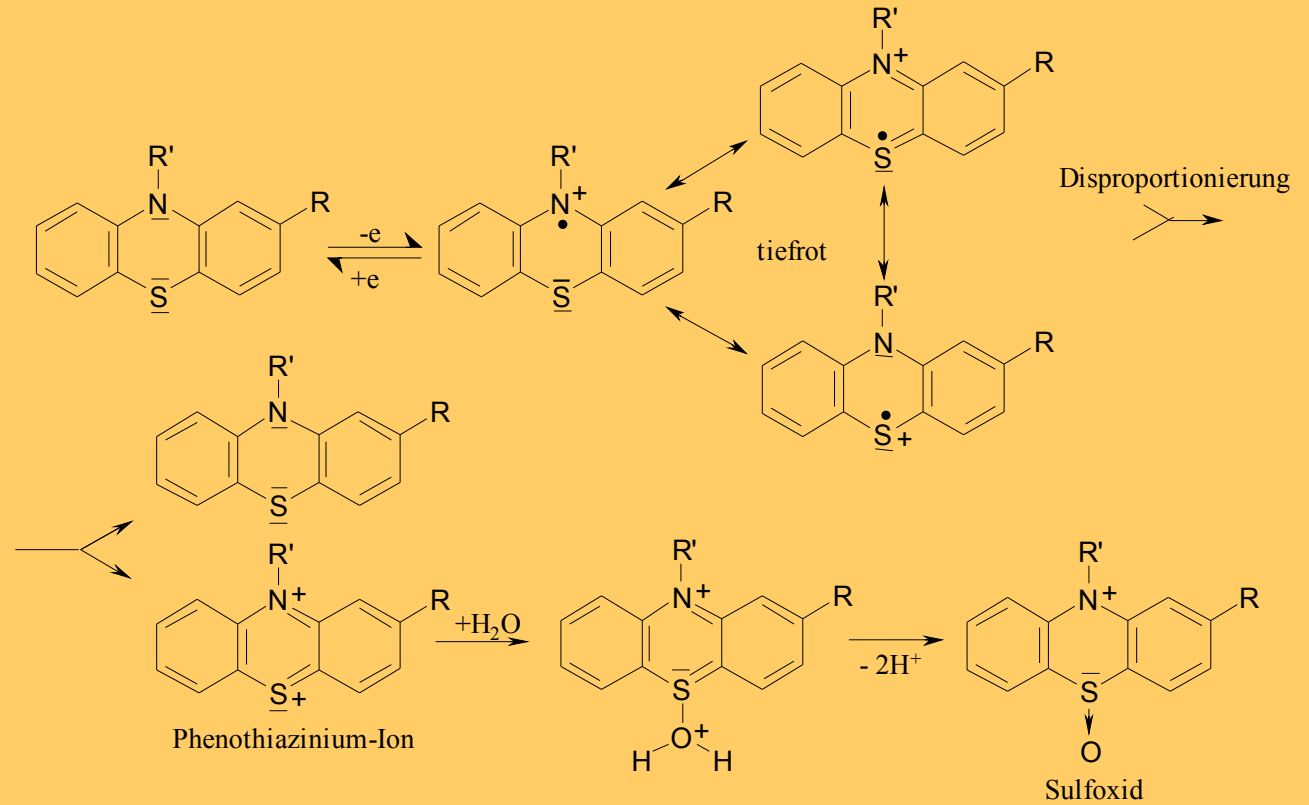
FARBREAKTIONEN

1. Farbgebende Strukturen
2. Gruppenreaktionen
3. Weitere Nachweisreaktionen

1. Farbgebende Strukturen

- Radikale

Nachweis f.
Phenothiazine
(Licht, O₂)



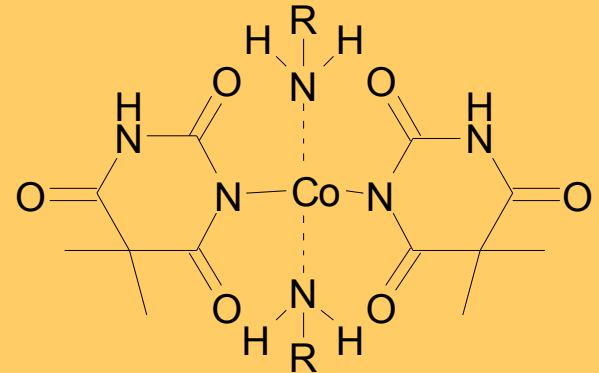
- **Komplexe**

Zwicker-Reaktion (Cobalt(II)-salz, bas. Milieu)

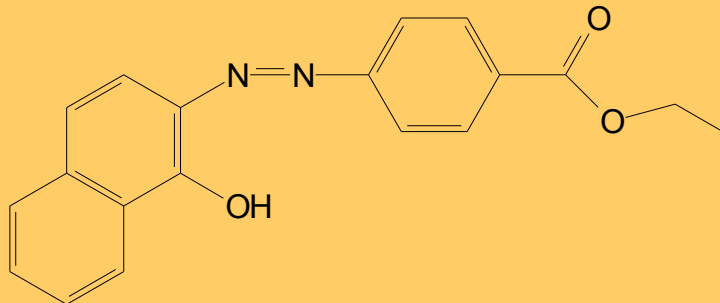
Nachweis der Lactam-Struktur

positiv bei Barbitursäuren, Hydantoinen, Purinen u.a.

1. Variante: $\text{MeOH} + \text{CoNO}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$
→ pinkfarbener, oktaedrischer Komplex
2. Variante: $\text{CoNO}_3 + \text{Amin}$
→ violetter, tetraedrischer Komplex, empfindlicher als 1.

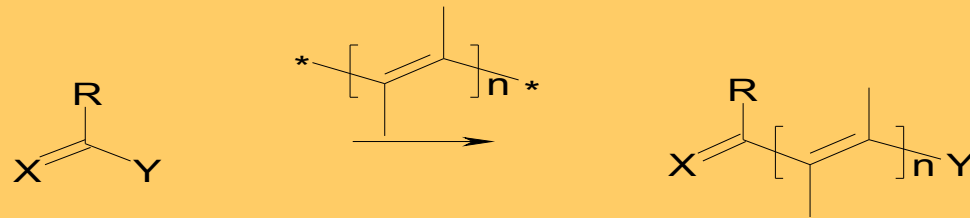


- **Azoverbindungen**

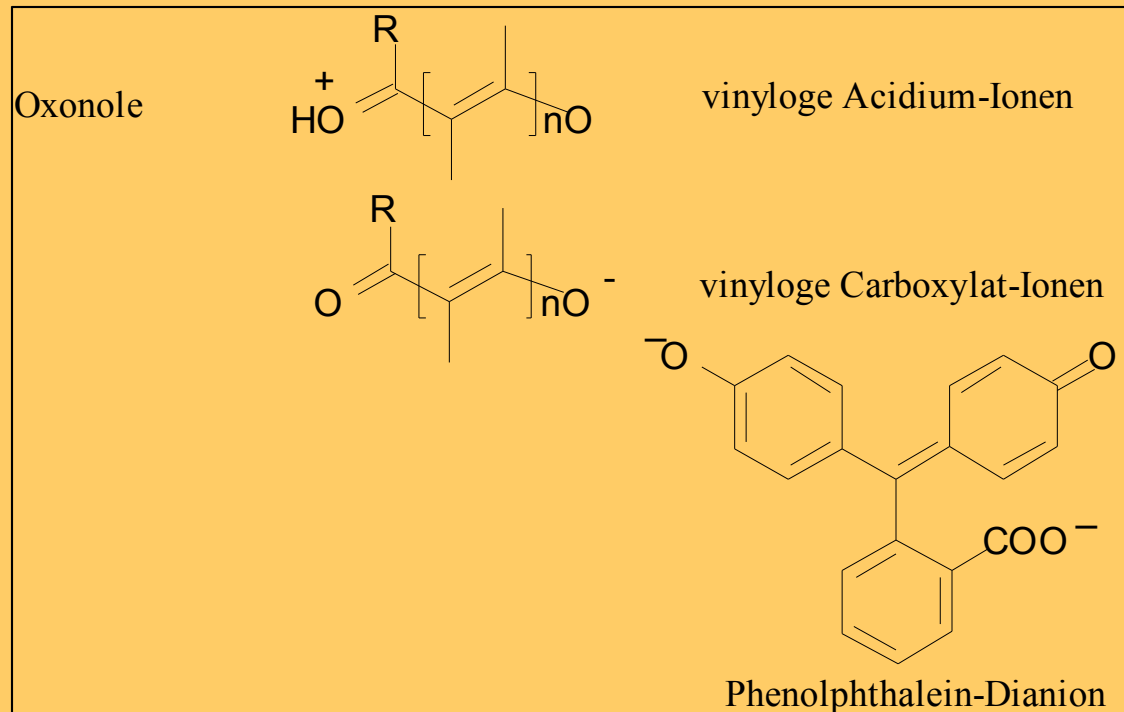


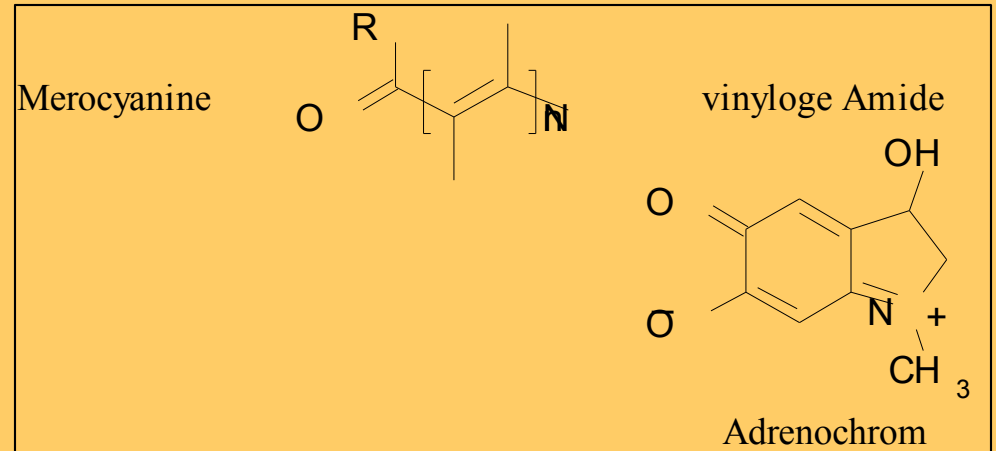
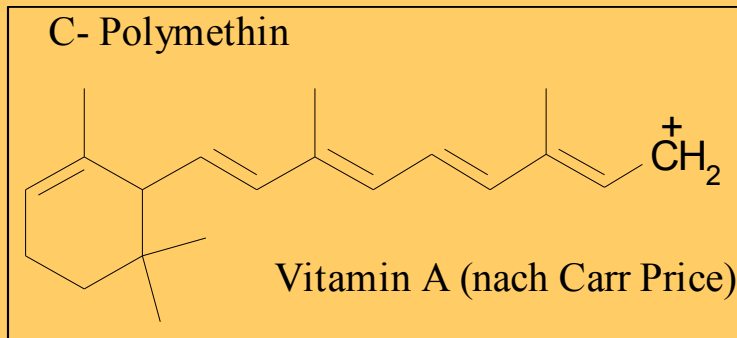
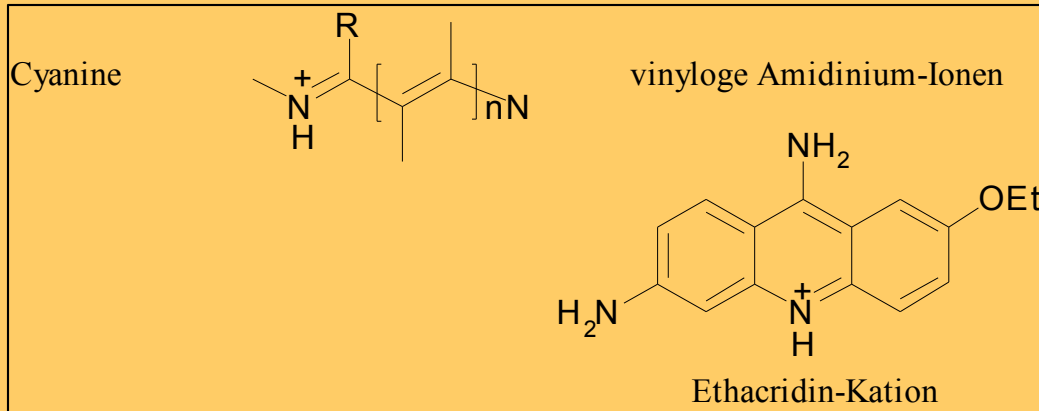
- **Polymethine**

als vinyloge Carbonsäuren oder Derivate auffaßbar



Typen von Polymethinen:



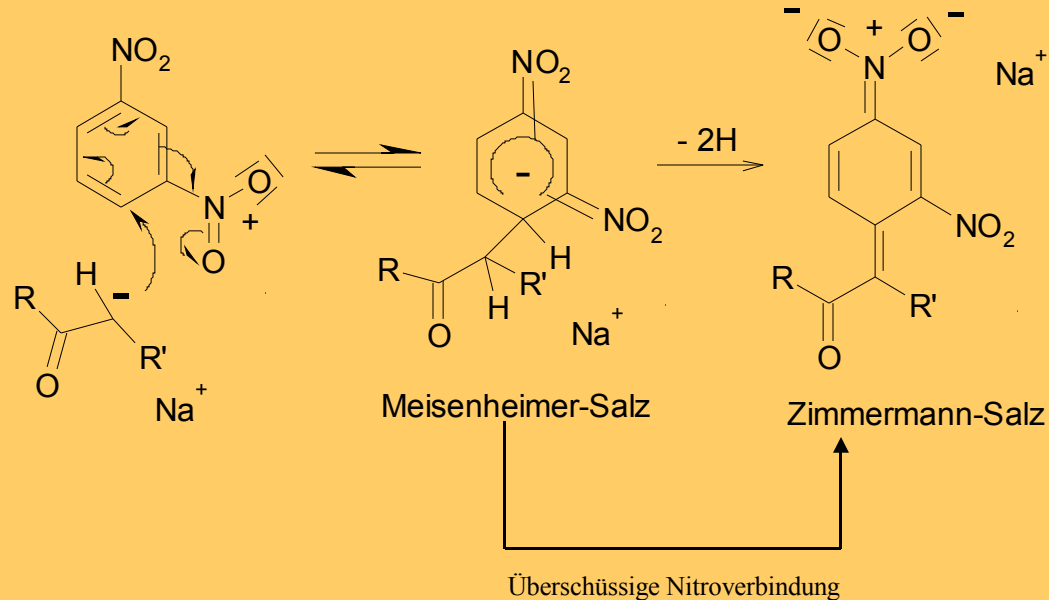


Ist ein C der Kette durch ein gleich hybridisiertes Heteroatom ersetzt, z. B. Stickstoff, entstehen Azapolymethine.

Beispiele für Farbreaktionen, die auf der Bildung von PolymethinFarbstoffen beruhen

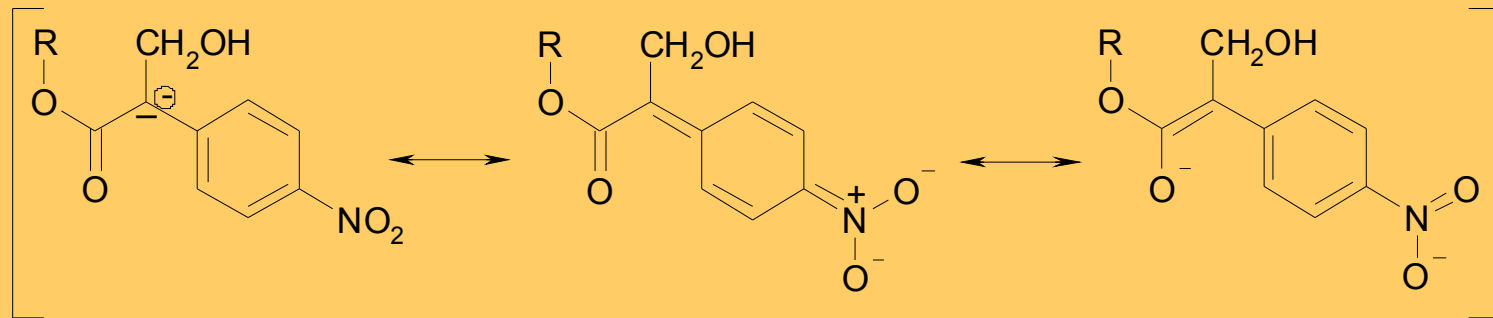
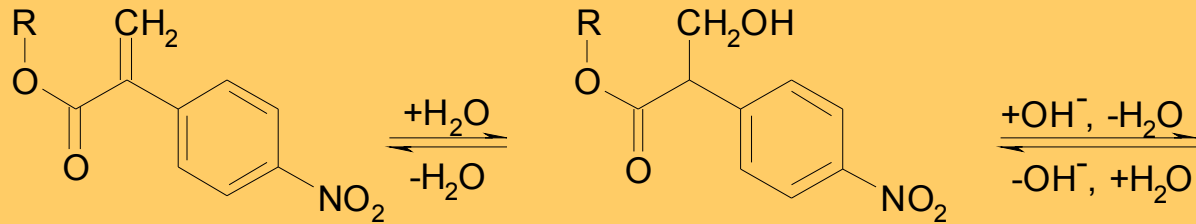
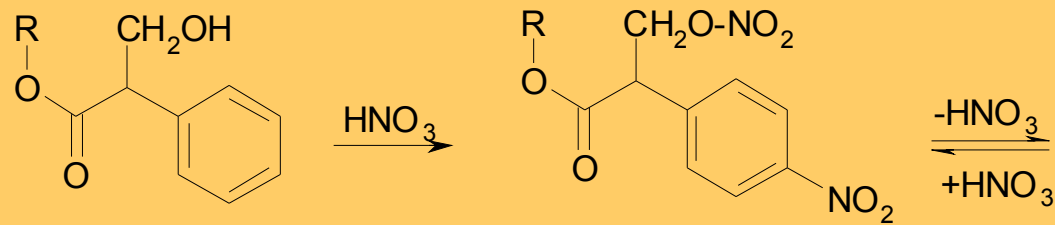
a) Anionische Polymethinfarbstoffe

- Aktivierte Methylengruppen (bas. Milieu, Polynitroverbindung)



Nachweis von z.B. Diazepam, Salicylsäure, Cardenolide, 17-Ketosteroide

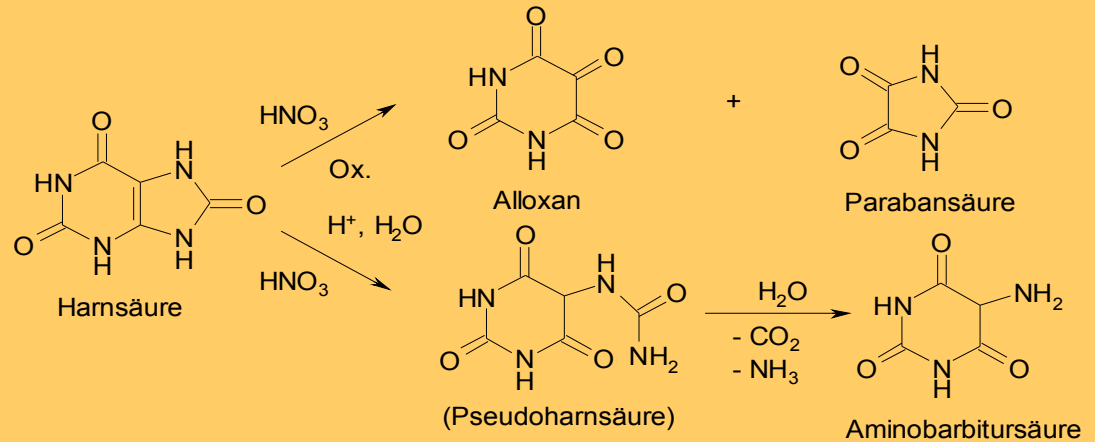
- Vitali-Morin-Reaktion (mit rauchender HNO_3 , Aceton (Morin), KOH)
nicht spezifischer Nachweis für Tropasäureester



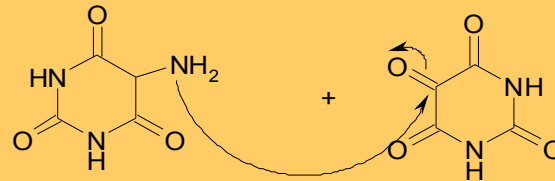
Azaoxonole

• Murexid-Reaktion

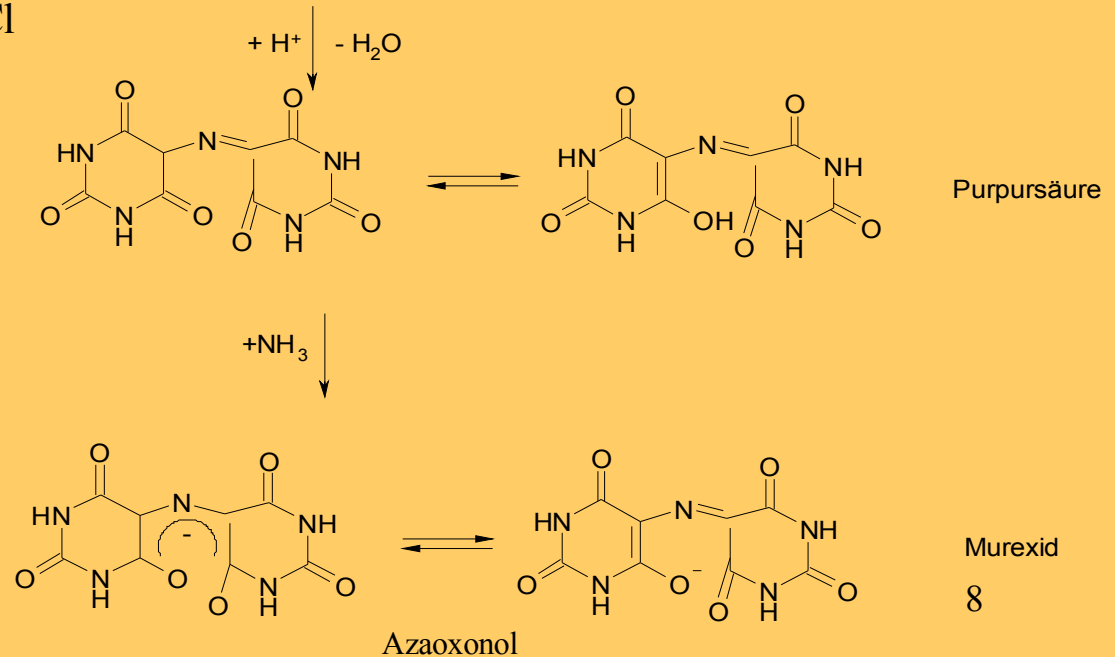
nichtspezifischer Nachweis für Xanthine (auch Barbitursäuren und Ureide positiv)



bei methyl. Xanthinen entsteht mit HNO_3 8-Nitroverbindungen



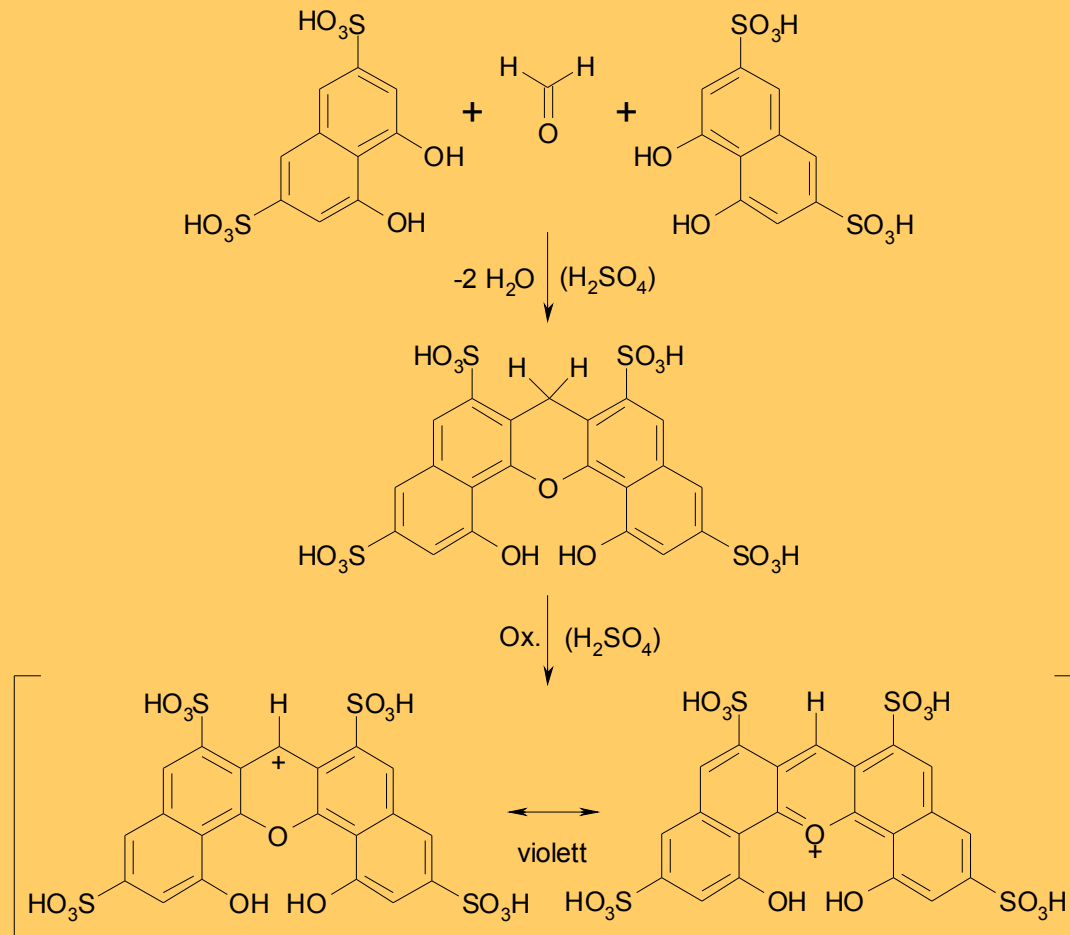
Ersatz von HNO_3 durch H_2O_2 und HCl



b) Kationische Polymethinfarbstoffe

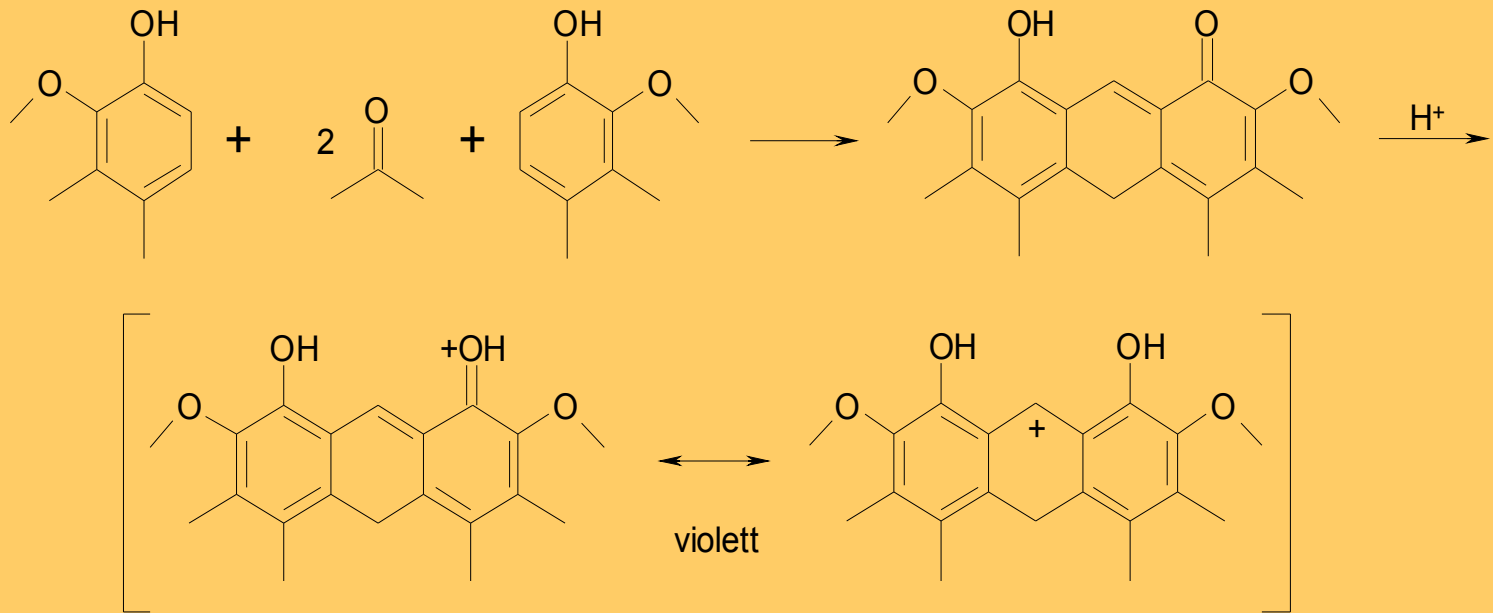
Phenol – Aldehyd – wasserentziehende Säure

- Chromotropsäurereaktion (mit 1 Formaldehyd + Schwefelsäure)



- Marquis-Reaktion

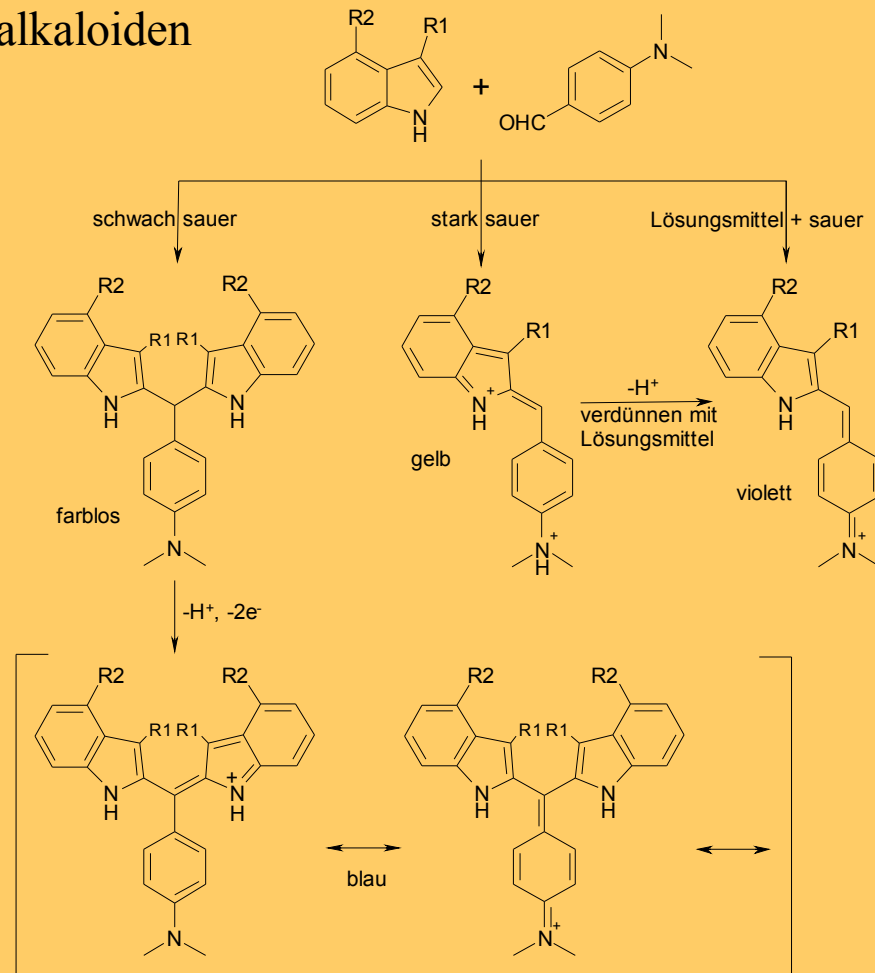
Nachweis von Morphin und Morphin-Derivaten
(mit 2 Formaldehyd + Schwefelsäure)



Heteroaromat – Aldehyd – wasserentziehende Säure

- Van-Urk-Reaktion (4-Dimethylaminobenzaldehyd und Fe(III)-chlorid, Schwefelsäure)

Nachweis von Mutterkornalkaloiden

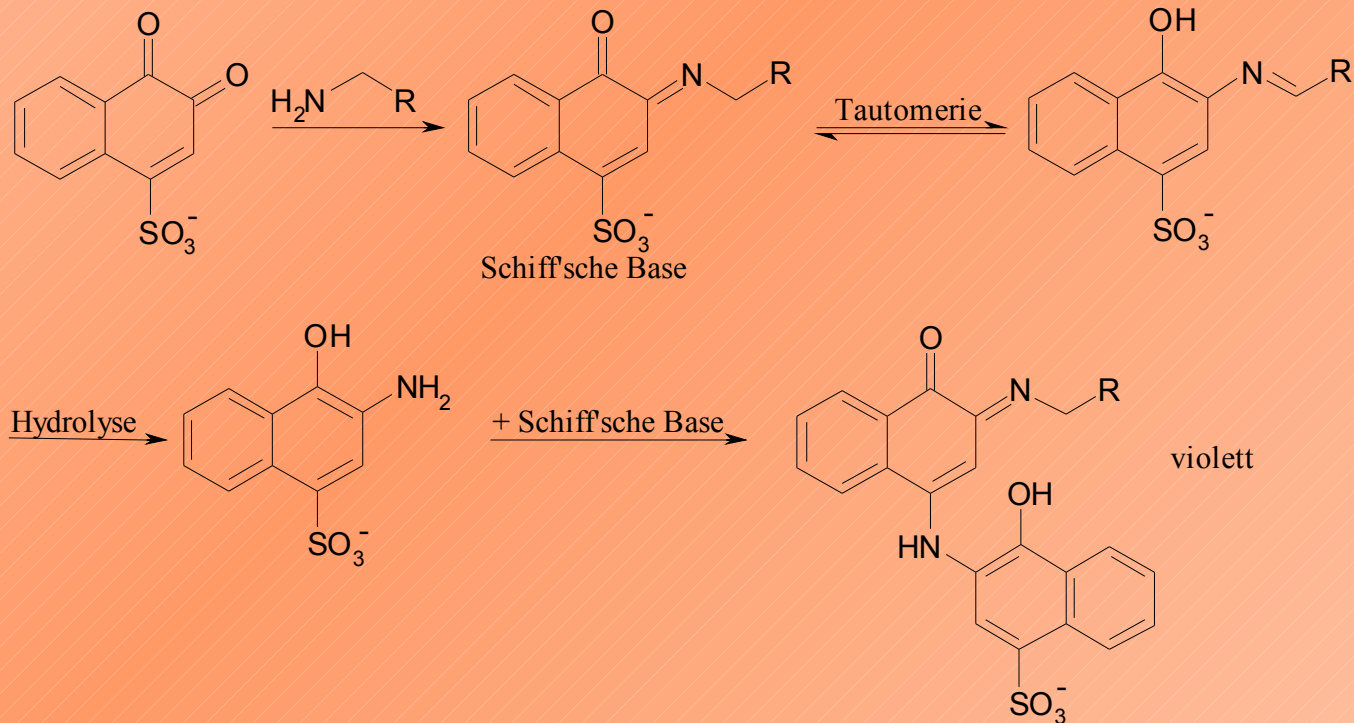


2. Gruppenreaktionen

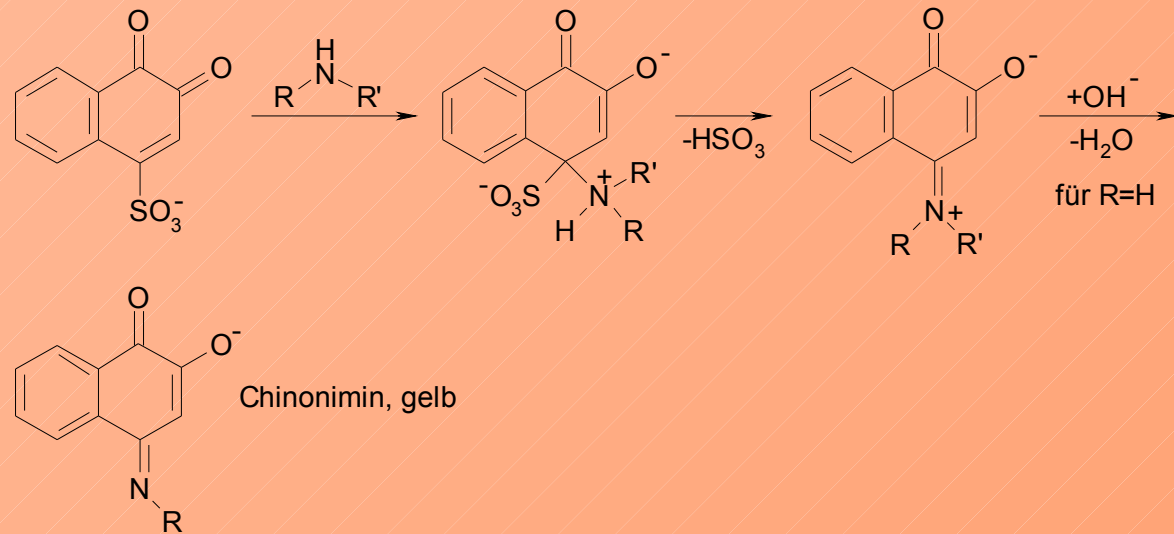
1. Nachweis von Aminen

a) mit Folins Reagenz (1,2-Naphthochinon-natriumsulfonat, Na_2CO_3 -Lsg.)

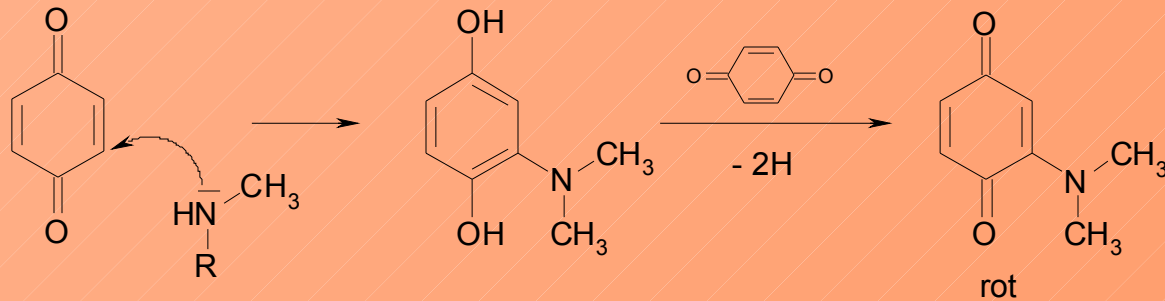
- aliphatische primäre Amine mit mind. 1 H-Atom am α -C-Atom



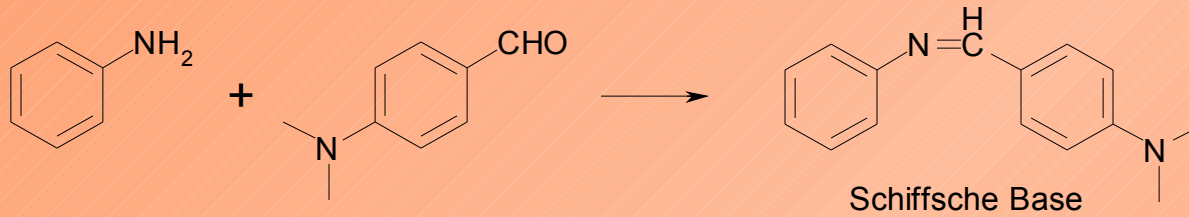
- aliphatische primäre u. sekundäre sowie aromatische Amine mit mind. 1 tert. α -C-Atom (!)



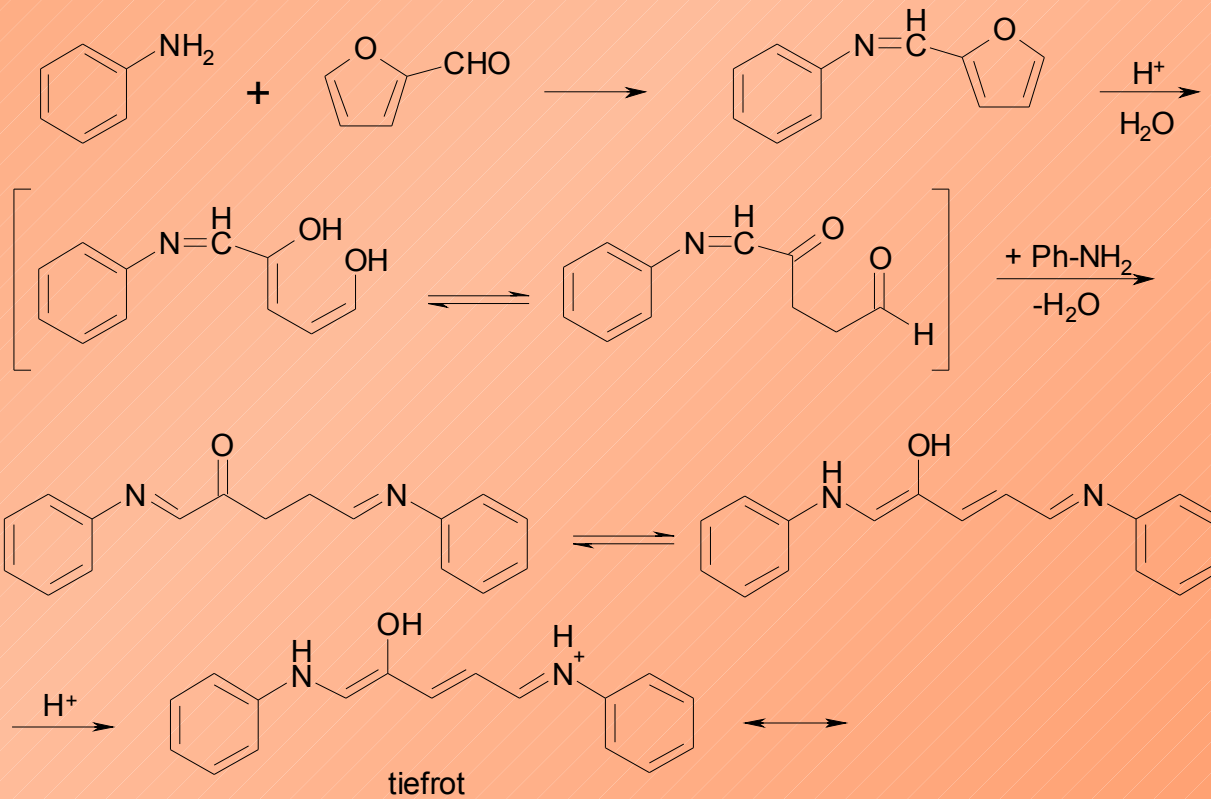
b) Addition an Chinone (sekundäre aliphatische Amine)



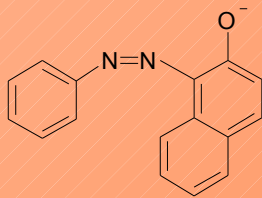
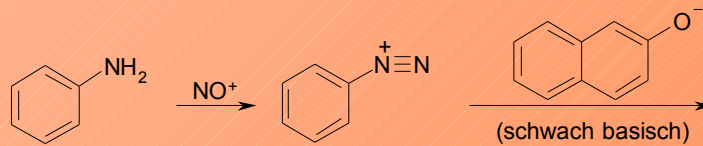
- c) mit Ehrlich`s Reagenz = 4-Dimethylaminobenzaldehyd
(aliphat. u. aromat. Amine)



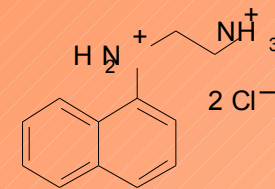
- d) mit Furfural



a) Diazotierung und Kupplung mit Natriumnitrit/HCl + Kupplungsreagenz (β -Naphthol, Bratton-Marshall) (primäre aromatische Amine)

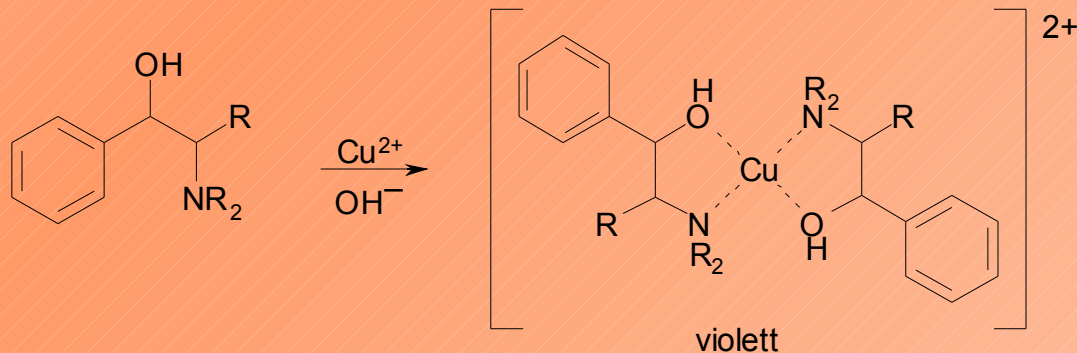


Bratton-Marshall = N-(1-Naphthyl)ethyldiamin-dihydrochlorid



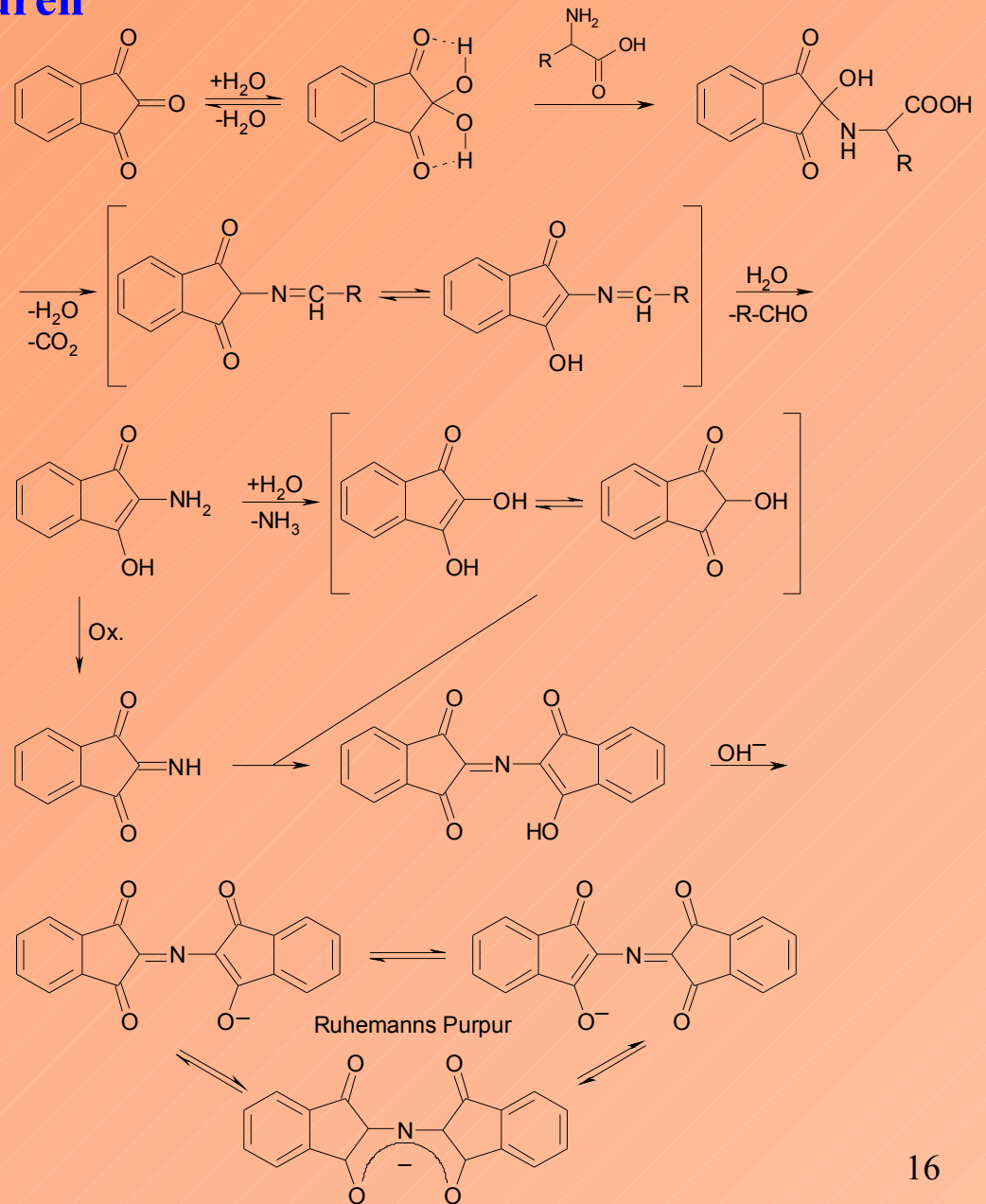
(Kupplung im schwach sauren Milieu)

f) Chen-Kao-Reaktion (für α -Aminoalkohole) mit Kupfersulfat-Lsg + Natronlauge, anschließend Ether

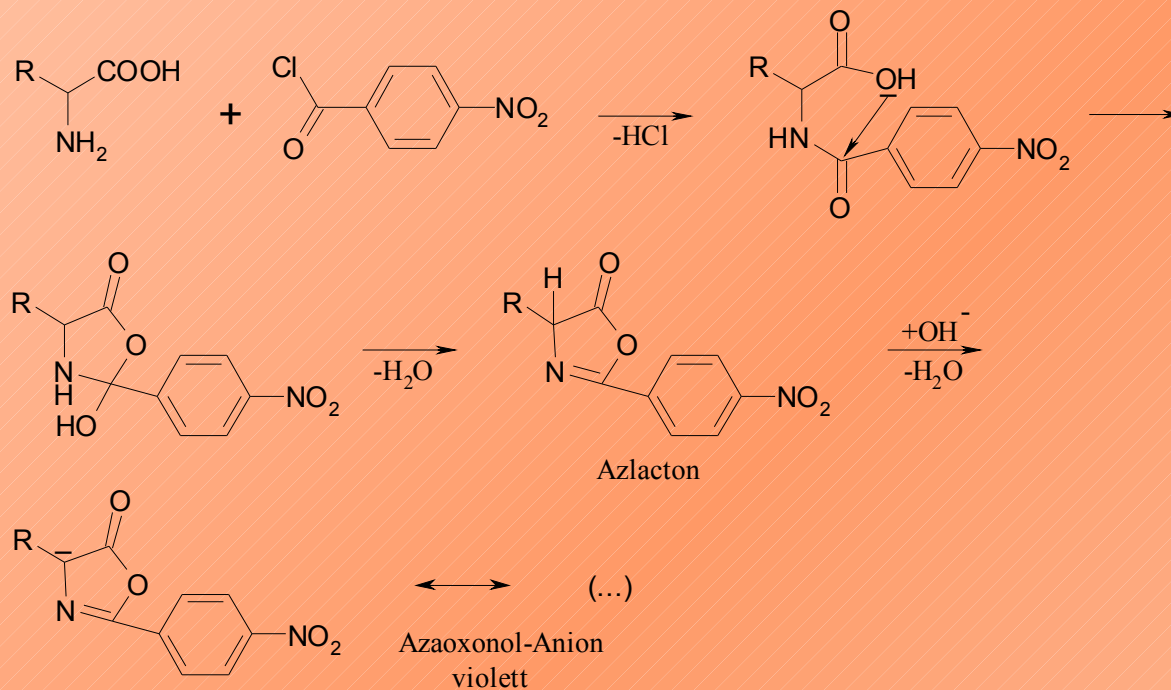


2. Nachweis von Aminosäuren

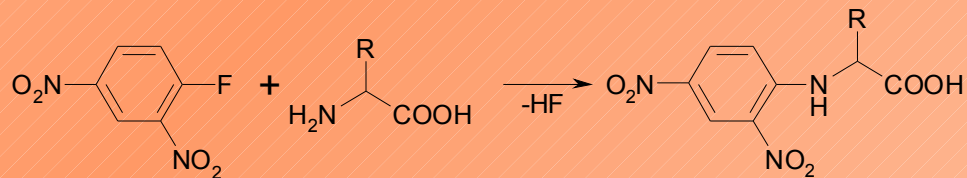
a) Ninhydrin-Reaktion



b) Waser/Karrer-Reaktion
mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin/H₂O, Na₂CO₃-Lsg.

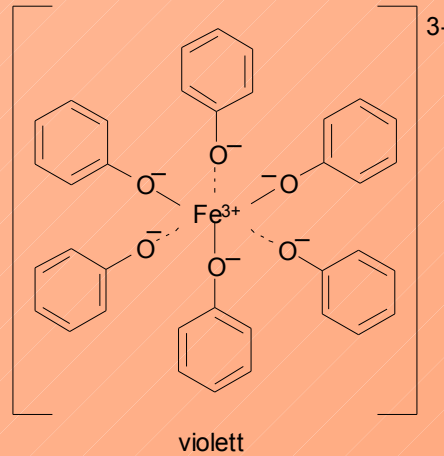


c) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol

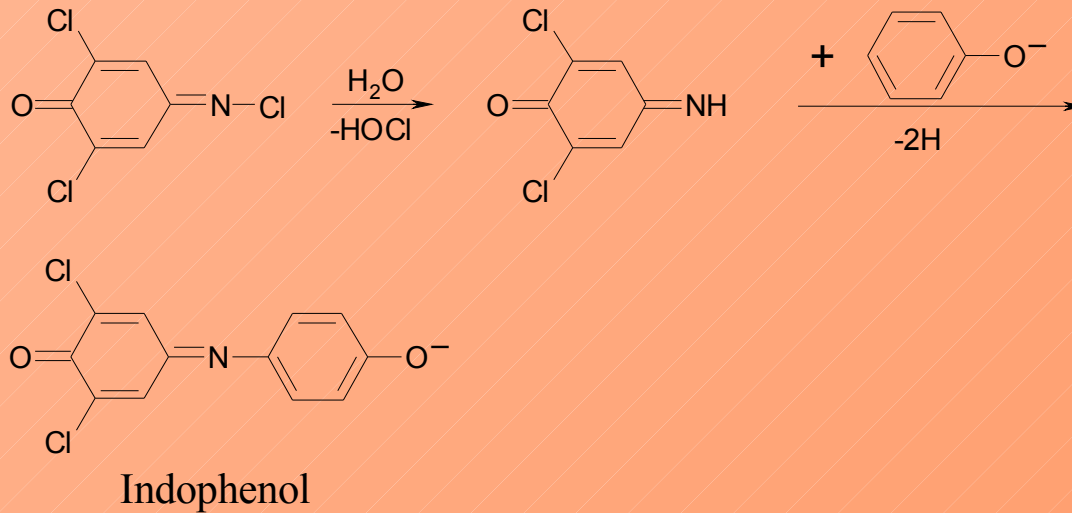


3. Nachweis von phenolischer OH-Gruppen

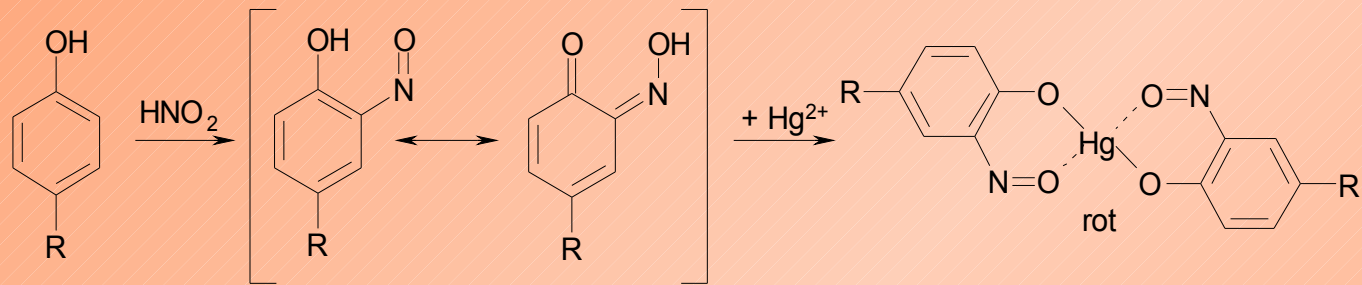
a) mit Fe(III)-chlorid



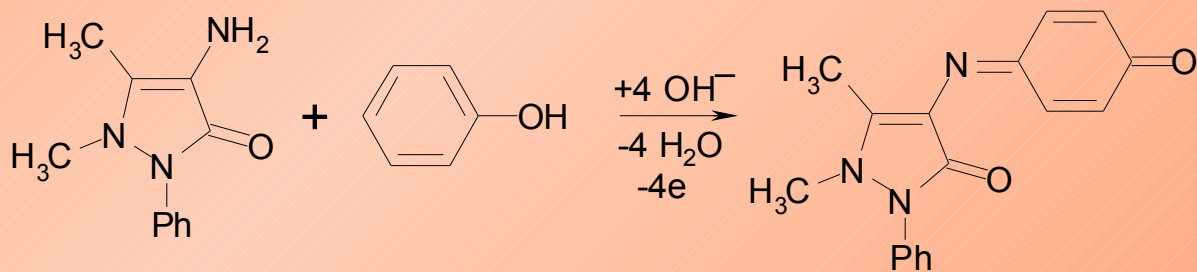
b) mit Gibbs-Reagenz (2,6-Dichlorchinon-chlorimid), für p-freie



c) mit Millons-Reagenz, für p-besetzte



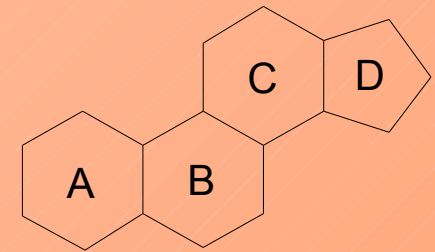
a) Emerson-Reaktion, für p-freie oder mit oxidativ leicht abspaltbaren Resten (Halogen, Carboxyl, Sulfonsäure, Hydroxy, Methoxy) mit 4-Aminophenazon + Oxidationsmittel (Kaliumhexacyanoferrat(III)) optimales Reaktionsmilieu pH 8



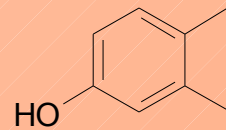
4. Steroidanalytik

a) Umberger-Reaktion

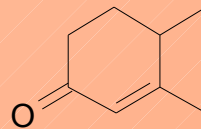
Ring-A-Analytik, mit Isonicotinsäurehydrazid



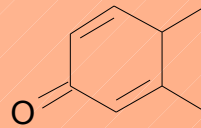
Ring-A-Varianten:



Phenol (Estradiol)

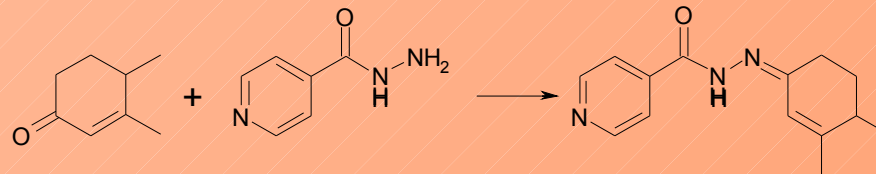


α,β -ungesättigtes Keton
(Progesteron)

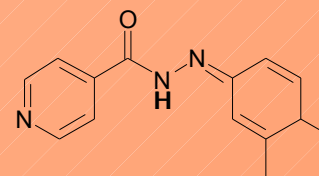


Dien-on (Prednison)

Umberger-Reaktion ist für Typ II und III

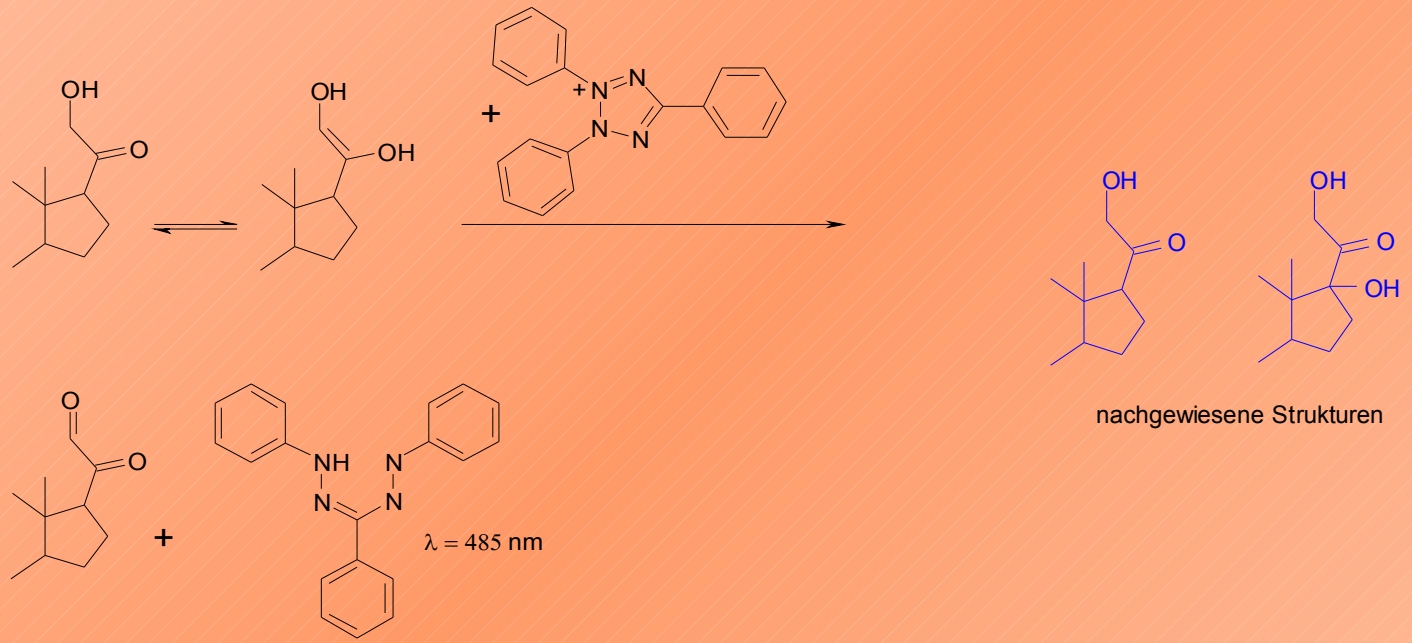


Hydrazon, fluoreszierend
 $\lambda_{\max.} = 380\text{nm}$

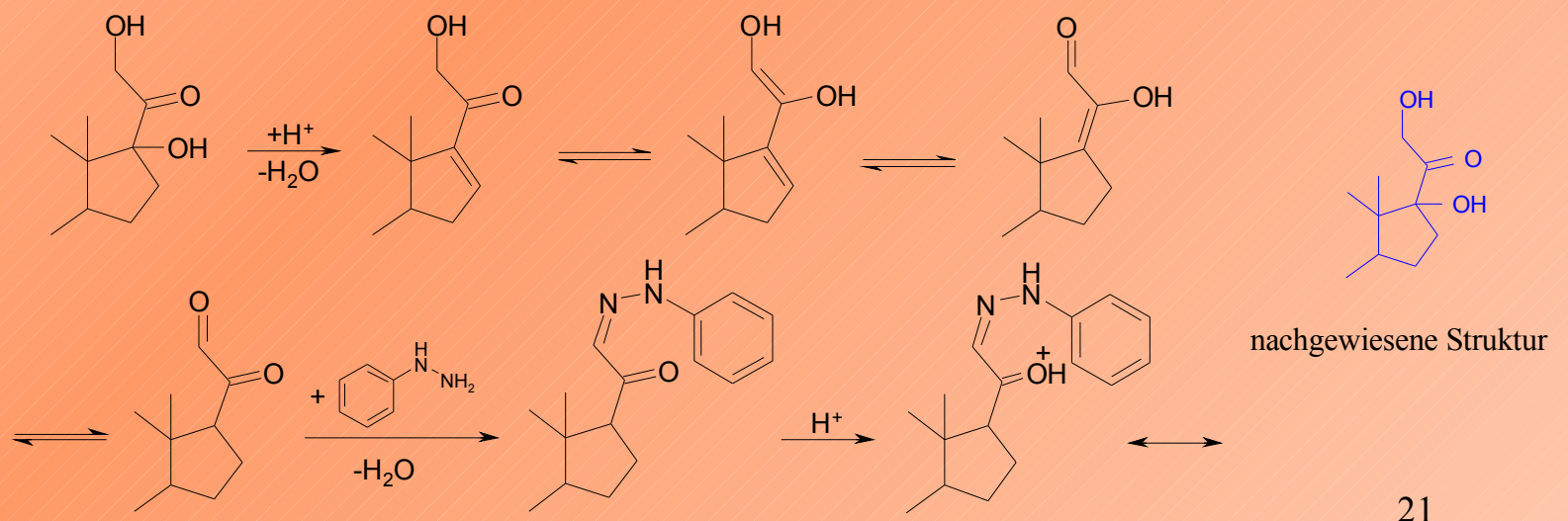


$\lambda_{\max.} = 405\text{nm}$

b) TTC-Reaktion (Ring-D-Analytik, mit Triphenyltetrazoliumchlorid)

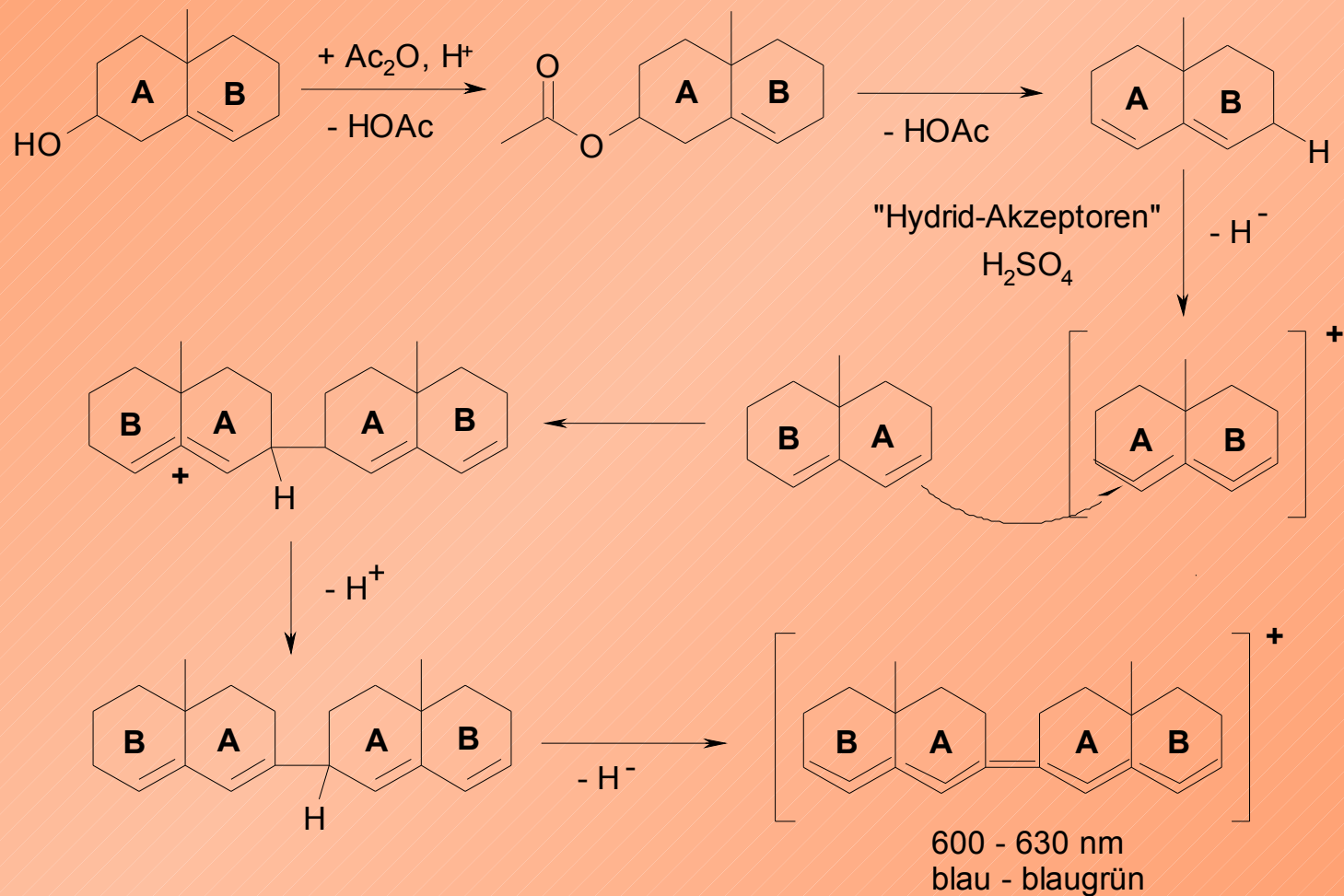


c) Porter-Silver-Reaktion (Ring-D-Analytik, mit Schwefelsäure, Phenylhydrazin)



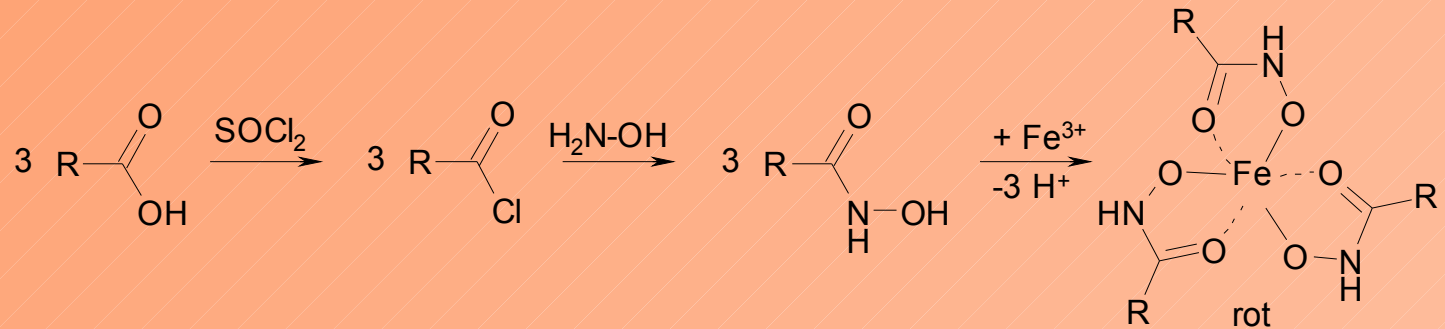
d) Liebermann-Burchard-Reaktion (Ring B Analytik)

mit Chloroform, doppeltes Volumen Acetanhydrid, H_2SO_4
positiv bei Δ^5 ungesättigten Steroiden (z. B. Cholesterol)



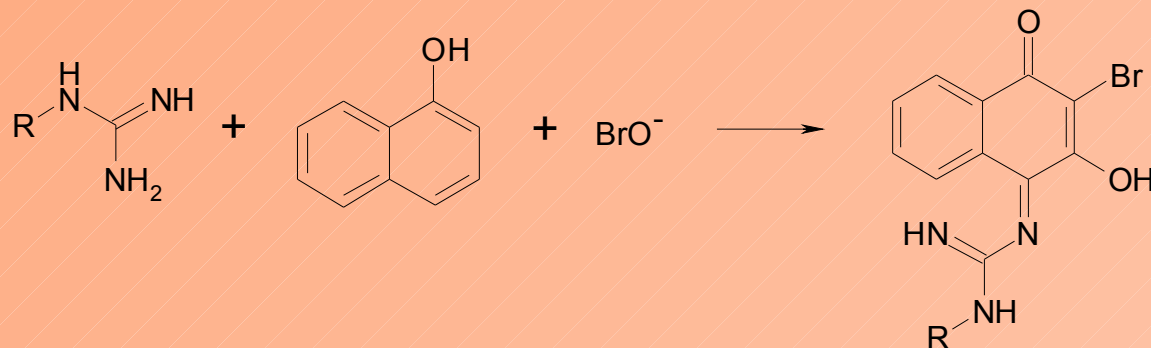
5. Nachweis für Carbonsäuren und Ester

Hydroxamsäure-Reaktion (mit Thionylchlorid (evtl.), Hydroxylamin, Fe(III))



6. Nachweis für Guanidine

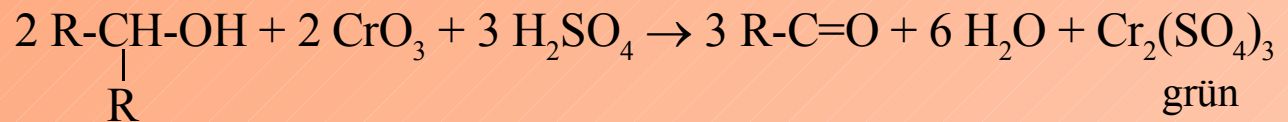
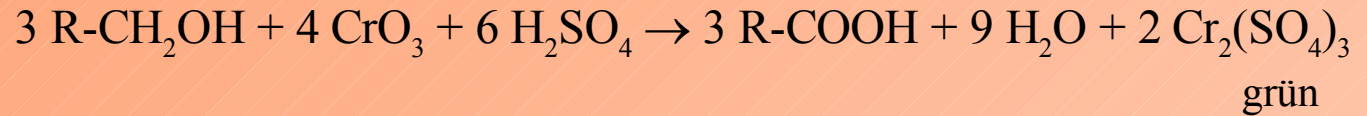
Sakaguchi-Reaktion (mit α -Naphthol, Hypobromit)



8. Nachweis für Alkohole

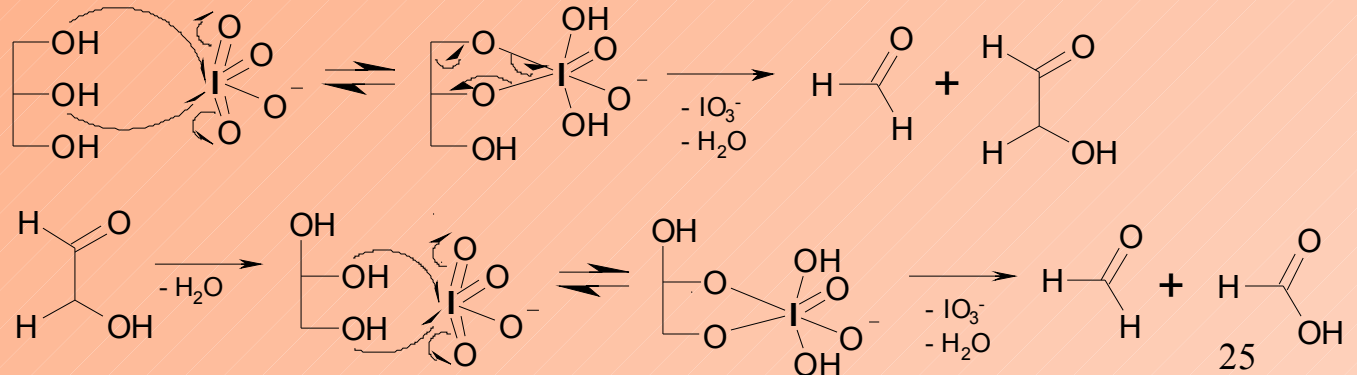
a) mit Cer(IV)nitrat-Lösung \Rightarrow Bildung von Cer(IV)alkoholaten
Farbwechsel von gelb nach rot

b) mit Chromsäure



tertiäre Alkohole ergeben gelb-rote Chromsäureester

c) Malaprade-Spaltung von Polyalkoholen
mit Periodat im wässrigen Milieu

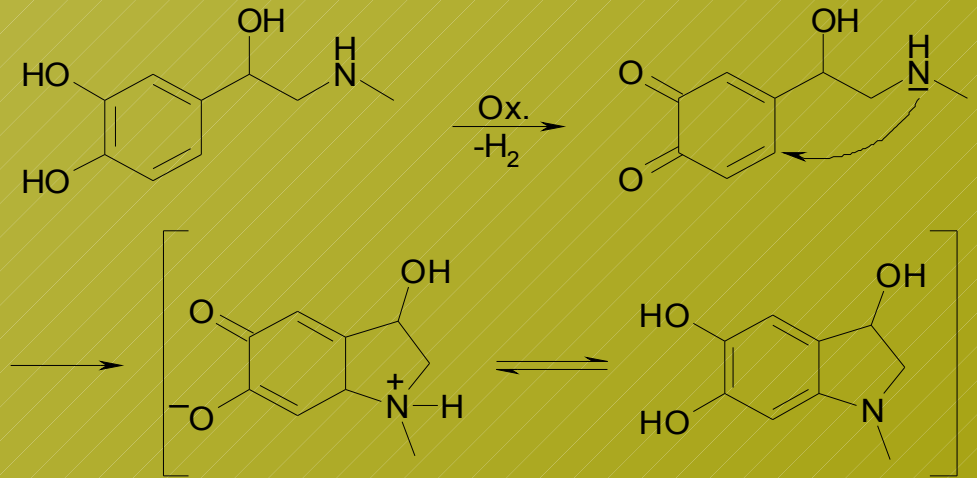


3. Weitere Nachweisreaktionen

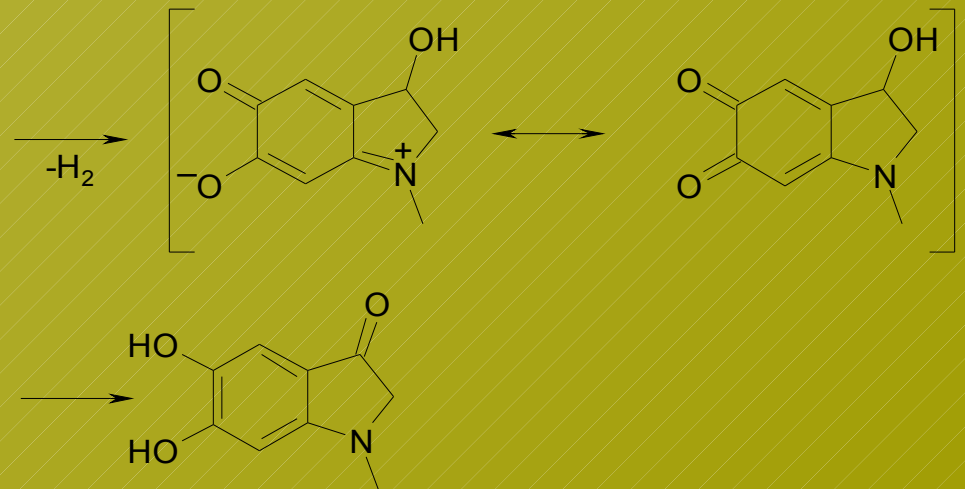
a) Adrenochrom-Reaktion

(im sauren, NaNO_3)

Phenylethylamine mit Brenzkatechinstruktur
und sekundärer Aminogruppe (Epinephrin)
→ rote Lösung, da Adrenochrom-Bildung



Phenylethylamine mit Brenzkatechinstruktur
und primärer Aminogruppe (Norepinephrin)
→ gelbe Lösung, da lediglich Nitrierung

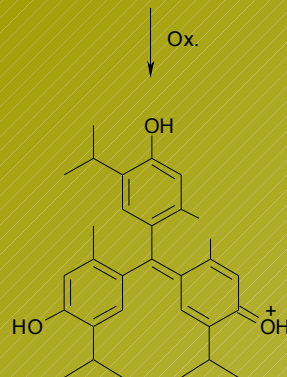
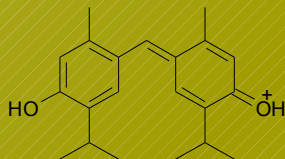
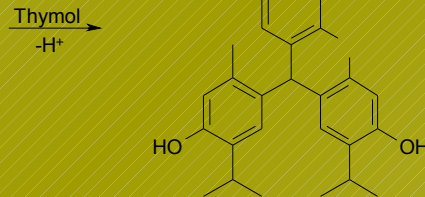
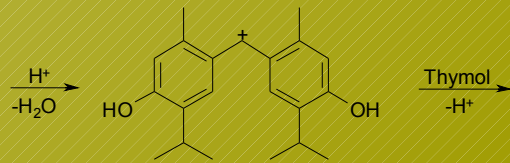
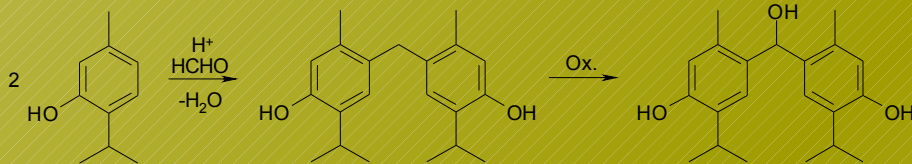
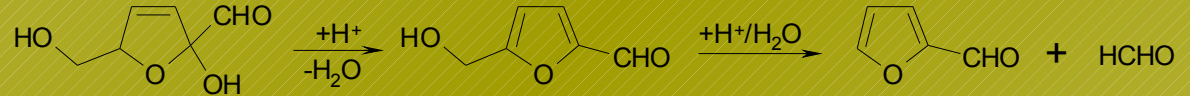
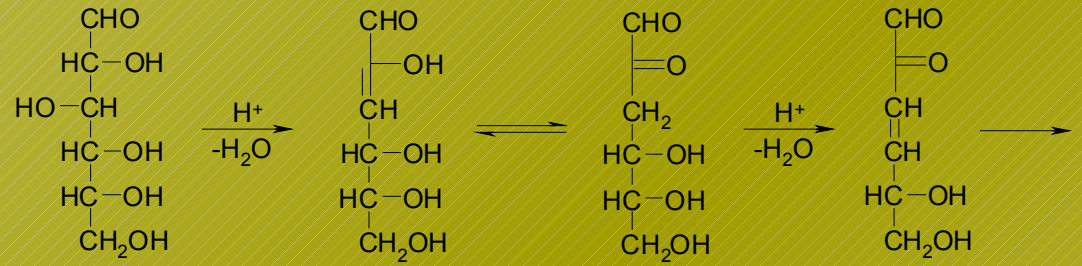


b) Seliwanoff-Reaktion

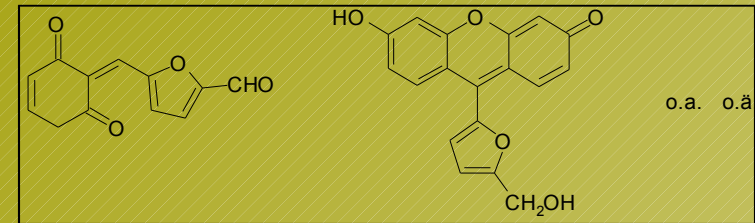
für Glucose und Fructose

z. B. als Sprühreagenz –

Thymol / Schwefelsäure



auch mit Resorcin / HCl durchführbar:



c) Apomorphin-Umlagerung

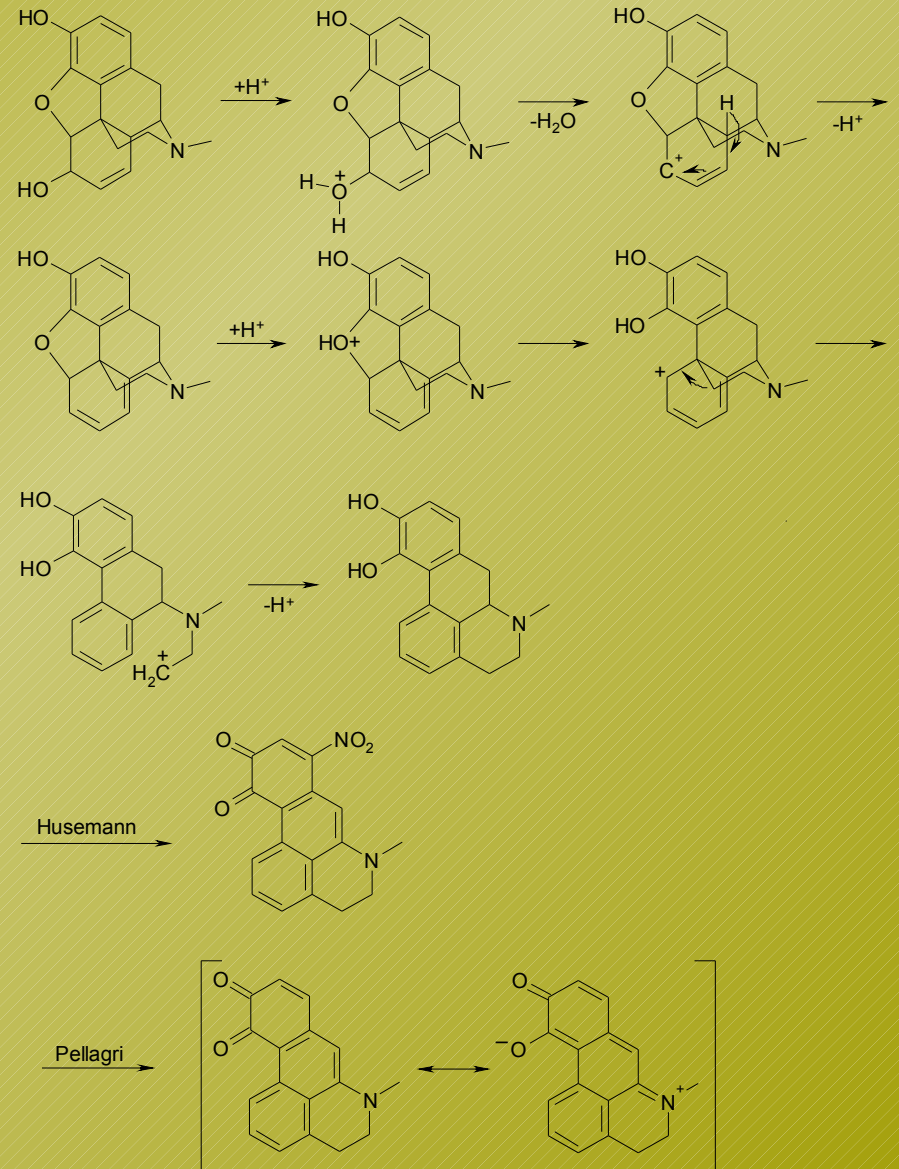
für Morphin und ähnliche

mit H_2SO_4 /Ammoniummolybdat (Fröhde)

mit H_2SO_4 /Salpetersäure (Husemann)

mit H_2SO_4 /Ammoniumvanadat (Mandelin)

mit H_2SO_4 /Neutralisation/Jod (Pellagri)



Literatur:

- Eger, Troschütz, Roth. Arzneistoffanalyse.
- Auerhoff, Kovar. Identifizierung von Arzneistoffen.
- Auerhoff, Knabe, Höltje. Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.
- Pohloudek-Fabini, Beyrich. Organische Analyse unter besonderer Berücksichtigung von Arzneistoffen.
- Veidelek, Kakác. Farbreaktionen in der spektrophotometrischen Analyse organischer Verbindungen.

ENDE