

# Monothio-pyrophosphorsäure-tetraalkylester — ihre Herstellung und ihre Eigenschaften

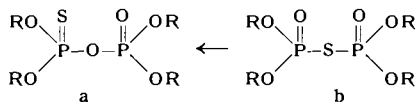
Von Dr. G. SCHRADER, Dr. W. LORENZ und Dr. R. MÜHLMANN

Aus dem Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Wuppertal-Elberfeld

(Prof. Dr. W. Schulemann zum 70. Geburtstag gewidmet)

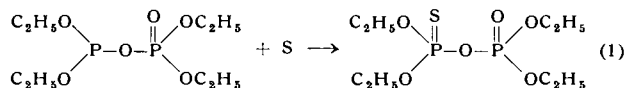
Es werden die bisher bekannten Wege zur Herstellung von Monothio-pyrophosphorsäure-tetraalkylestern und eine Reihe neuartiger Synthesen beschrieben. Eine Synthese für die bisher noch nicht bekannten Trithiopyrophosphorsäure-tetraalkylester wird angegeben. Die toxischen und biologischen Werte der hergestellten Verbindungen zeigt eine Tabelle.

Vor einiger Zeit berichteten R. A. McIvor und Mitarbeiter<sup>1)</sup> über Tetraalkyl-thiopyrophosphate. Als Ergebnis der Arbeit wird festgestellt, daß Monothio-pyrophosphorsäureester stets in der Thionoform (a) vorliegen und daß die isomere Thiol-Form (b) anscheinend nicht beständig ist:

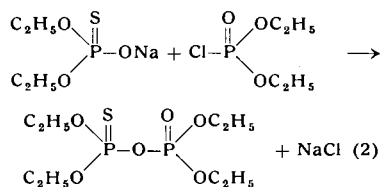


Da wir uns seit Jahren beim Suchen nach neuartigen, insektizid wirksamen Phosphorsäureestern mit Thiopyrophosphorsäureestern beschäftigen, möchten wir nach einem gewissen Abschluß unserer Arbeiten unsere Ergebnisse bekanntgeben.

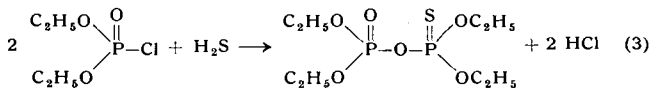
Erstmalig wurde der Monothio-pyrophosphorsäure-tetraäthylester von A. E. und B. A. Arbusow<sup>2)</sup> 1931 hergestellt, und zwar durch Anlagern von Schwefel an Diäthylphosphoryl-diäthylphosphit (1):



Eine technisch brauchbare Synthese<sup>3)</sup> beruht auf dem Einwirken von Diäthyl-phosphorsäurechlorid auf die Salze der Diäthyl-thionophosphorsäure (2):

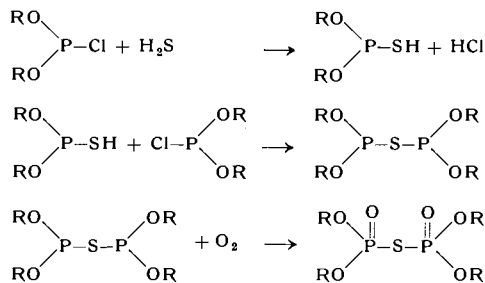


Durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Diäthylphosphorsäurechlorid entsteht nach B. Fiszer und Mitarbeitern<sup>4)</sup> ebenfalls der Monothio-pyrophosphorsäureester (3):

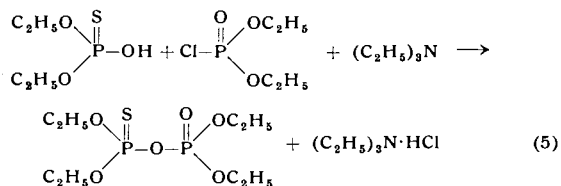


Über eine ähnliche Reaktion berichten J. Michalski und Cz. Kraviecki<sup>5)</sup>. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dialkylchlorphosphite erhalten sie Tetraalkyl-thiopyro-

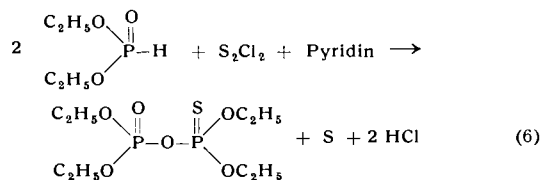
phosphite, die durch Oxydation in Tetraalkyl-thiopyrophosphate übergehen (4):



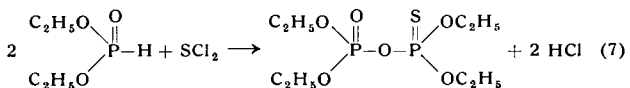
Vermutlich liegt der nach (4) hergestellte Monothio-pyrophosphorsäureester ebenfalls in der Thiono-Form (a) vor. Nach B. A. Arbusow und Mitarbeiter<sup>6)</sup> entsteht der gewünschte Ester in sehr guten Ausbeuten durch Einwirken von Diäthyl-phosphorsäurechlorid auf die Diäthylthionophosphorsäure in Gegenwart von Triäthylamin (5):



D. Harman und A. R. Stiles<sup>7)</sup> lassen auf Diäthylphosphit in Gegenwart von Pyridin Chlorschwefel einwirken (6):



Wir haben für die von D. Harman und A. R. Stiles beschriebene Synthese nicht Schwefelmonochlorid, sondern Schwefeldichlorid<sup>8)</sup> verwendet (7):



Zunächst glaubten wir, auf diese Weise den Monothio-pyrophosphorsäureester in der Thiol-Form (b) erhalten zu haben. Erst durch den Vergleich der IR-Spektrogramme mit denen anders hergestellter Monothio-pyrophosphorsäureester erkannten wir, daß wir die Thiono-Form (a) in der Hand hatten.

Sehr elegant verläuft Synthese 7, wenn anstatt Schwefeldichlorid das aus Dimethylamin und Schwefeldichlorid

<sup>1)</sup> Canad. J. Chem. 34, 1819 [1956].

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. 130, 103 [1931]; Chem. Zbl. 1937, II, 217.

<sup>3)</sup> G. Schrader: Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen. Monographie zu Angew. Chemie u. Chemie-Ing.-Techn., 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1952, Nr. 62; S. A. Hall, Advances in Chemistry 7, 150 [1950]; G. M. Kosolapoff, AP. 2567154 vom 4. 9. 1951; B. Fiszer, J. Michalski u. J. Wiczorkowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 27, 482 [1953]; Chem. Zbl. 1956, 10441.

<sup>4)</sup> B. Fiszer, J. Michalski u. J. Wiczorkowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 27, 482 [1953]; Chem. Zbl. 1956, 10441.

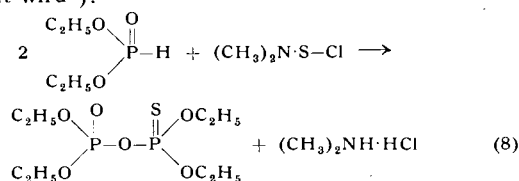
<sup>5)</sup> Chem. and Ind. 1957, 1323; vgl. auch Ciba, AP. 2805241 (Erf. R. Sallman) vom 3. 9. 1957.

<sup>6)</sup> B. A. Arbusow, P. I. Alimow, N. A. Swerewa, J. D. Neklesowa u. M. A. Kudrina, Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. Khim. Nauk, 1954, 1038; Chem. Zbl. 1956, 3280.

<sup>7)</sup> AP. 2630450 vom 3. 3. 1953.

<sup>8)</sup> W. Lorenz u. G. Schrader, DBP. 820001 vom 7. 9. 1949.

leicht zugängliche Dimethyl-aminosulfensäurechlorid (8) angewandt wird<sup>9)</sup>:



In diesem Fall entsteht der gesuchte Monothio-pyrophosphorsäureester chemisch rein in guter Ausbeute.

#### Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

210 g (1,5 Mol) Diäthylphosphit werden in 400 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst. Unter Rühren tropft man bei 20–25 °C eine Lösung von 80 g (0,75 Mol) Dimethylamino-sulfensäurechlorid in 80 cm<sup>3</sup> Benzol zu. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur saugt man das entstandene Dimethylamino-hydrochlorid ab und fraktioniert das Filtrat. Farbloses, wenig wasserlösliches Öl,  $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  86 °C, Ausbeute 61,7 % d.Th.,  $n_D^{20}$  1,4508;  $d_4^{20}$  1,1911;  $DL_{50}$  Ratte per os 1 mg/kg.

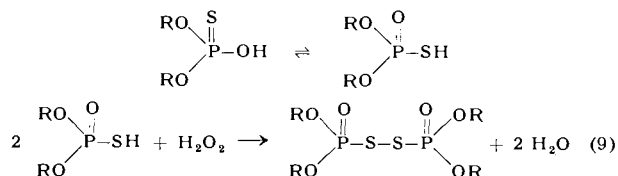
Ähnlich werden hergestellt:

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  64 °C (Ausbeute 36,5 % d.Th.);  $n_D^{20}$  1,4525;  $d_4^{20}$  1,330;  $DL_{50}$  Ratte per os 15–20 mg/kg.

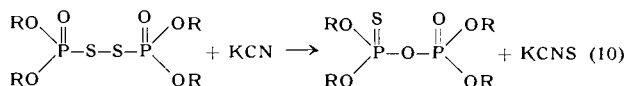
$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  88 °C (Ausbeute 65 % d.Th.);  $n_D^{20}$  1,4501;  $d_4^{20}$  1,109;  $DL_{50}$  Ratte per os 50 mg/kg.

$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  78 °C (Ausbeute 69,2 % d.Th.);  $n_D^{20}$  1,4519;  $d_4^{20}$  1,105;  $DL_{50}$  Ratte per os 50 mg/kg.

Die von O. Foss<sup>10)</sup> zuerst beschriebenen Bis-(dialkylphosphorsäure)-disulfide<sup>11)</sup> sind aus Dialkyl-thionophosphorsäuren durch Oxydationsmittel leicht zugänglich (9):



Wir fanden<sup>12)</sup>, daß man aus den Disulfiden (9) mit Alkalicyaniden leicht ein Schwefelatom entfernen kann. Die so in guten Ausbeuten entstandenen Monothio-pyrophosphorsäure-tetraalkylester entsprechen – nach den IR-Spektrogrammen – der Thiono-Form (a):



#### Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

67,6 g (0,2 Mol) Bis-(diäthylphosphoryl)-disulfid ( $K_{p,0,01 \text{ mm}}$ , 106 °C) werden in 50 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst. Diese Lösung tropft man unter Rühren zu einer Anschlammung von 13 g Kaliumcyanid in 50 cm<sup>3</sup> Aceton bei 10 °C. Nach dem Zutropfen wird das Kältebad entfernt. Die Temperatur des Reaktionsproduktes steigt langsam auf 27 °C. Nach 30 min tropft man 100 cm<sup>3</sup> Benzol zu und gibt dann 100 cm<sup>3</sup> Eiswasser hinzu. Die Benzol-Schicht wird abgetrennt und noch zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der benzolischen Lösung über Natriumsulfat wird fraktioniert. Es werden 50 g Tetraäthyl-monothio-pyrophosphorsäureester als farbloses, wenig wasserlösliches Öl erhalten.  $K_{p,0,01 \text{ mm}}$ , 86 °C, Ausbeute 82 % d.Th.;  $n_D^{20}$  1,4508;  $d_4^{20}$  1,1911;  $DL_{50}$  Ratte per os 1 mg/kg.

Ähnlich werden hergestellt:

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  65 °C (Ausbeute 30 % d.Th.);  $n_D^{20}$  1,4538;  $d_4^{20}$  1,347;  $DL_{50}$  Ratte per os 20 mg/kg.

$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  92 °C (Ausbeute 72,4 % d.Th.);

$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$   $K_{p,0,01 \text{ mm}}$  77 °C (Ausbeute 69 % d.Th.).

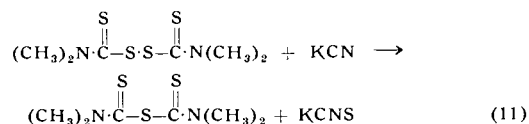
<sup>9)</sup> W. Lorenz u. G. Schrader, DBP. 820001 vom 7. 9. 1949.

<sup>10)</sup> Acta chem. scand. 1, 8 [1947]; C. A. 1948, 2537 c.

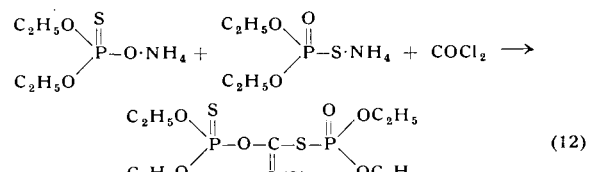
<sup>11)</sup> V. Ettel u. M. Zbirovsky haben neuerdings die genannten Disulfide als Insektizide vorgeschlagen (Collect. czechoslov. chem. Commun. 21, 1454 [1956]).

<sup>12)</sup> R. Mühlmann u. G. Schrader, DBP. 947366, 1954.

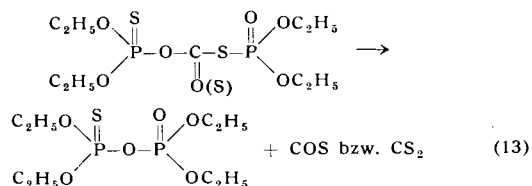
Die Synthese nach (10) erinnert an das Verfahren von J. von Braun und F. Stechele<sup>13)</sup> zur Herstellung von Bis-(dimethylamino-thiocarbaminsäure)-monosulfid (11):



Eine von den üblichen Methoden abweichende, leicht ausführbare Synthese zur Herstellung von Monothio-pyrophosphorsäure-tetraalkylestern fanden wir beim Einwirken von Phosgen<sup>14)</sup> oder Thiophosgen auf die Ammoniumsalze der Dialkyl-monothio-phosphorsäuren. Läßt man auf das Ammoniumsalz der Diäthyl-monothio-phosphorsäure Phosgen oder Thiophosgen einwirken, dann entsteht intermediär nach (12) ein Kondensationsprodukt, das unter



Entwicklung von Kohlenoxysulfid bzw. Schwefelkohlenstoff mit sehr guten Ausbeuten in Monothio-pyrophosphorsäure-tetraäthylester zerfällt (13):



Dieser ist nach den IR-Spektrogrammen identisch mit der Thiono-Form.

#### Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

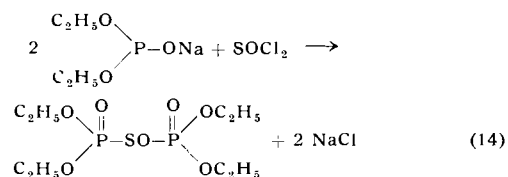
a) mit Phosgen

76 g (0,4 Mol) Diäthyl-thiophosphorsäures Ammonium werden in 400 cm<sup>3</sup> Toluol angeschlämmt. Dazu gibt man bei 20 °C unter Rühren 20 g (0,2 Mol) Phosgen – gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Toluol. Nach vierstündigem Rühren bei Zimmertemperatur saugt man das ausgefallene Salz ab. Beim Fraktionieren des Filtrates erhält man 38 g Pyroester vom  $K_{p,0,01 \text{ mm}}$ , 87–89 °C (Ausbeute 60,3 % d.Th.).

b) mit Thiophosgen

38 g (0,2 Mol) Diäthyl-thiophosphorsäures Ammonium werden in 200 cm<sup>3</sup> Toluol angeschlämmt. Bei 50 °C gibt man eine Lösung von 12 g (0,1 Mol) Thiophosgen in 12 cm<sup>3</sup> Toluol unter Rühren zu. Es bildet sich ein orange-farbenes Zwischenprodukt, das bereits nach einer halben bis einer Stunde farblos wird. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, saugt das entstandene Salz ab und fraktioniert das Filtrat. Es werden 22 g des Pyroesters als farbloses, wenig wasserlösliches Öl erhalten,  $K_{p,0,01 \text{ mm}}$ , 86 °C (Ausbeute 71,8 % d.Th.);  $n_D^{20}$  1,4497;  $d_4^{20}$  1,189;  $DL_{50}$  Ratte per os 1 mg/kg.

Eine interessante Beobachtung machten wir in der letzten Zeit. Die Sulfinyl-Verbindung in Gl. (14) ist nach den Angaben der Literatur<sup>15)</sup> aus dem Natriumsalz des Diäthylphosphits und Thionylchlorid zugänglich:



<sup>13)</sup> Ber. dtsch. Chem. Ges. 36, 2281, [1903].

<sup>14)</sup> G. Schrader, DBP. 953795 vom 8. 3. 1955.

<sup>15)</sup> Eastman Kodak, AP. 2514621 vom 26. 12. 1946. Nach einem zweiten Verfahren der Eastman Kodak (AP. 2508364 (Erf. A. Bell) vom 26. 12. 1946) soll die Sulfinyl-Verbindung von Gl. (14) auch aus Triäthylphosphit und Thionylchlorid entstehen. Wir konnten diese Angaben nicht bestätigen.

Es fiel uns auf, daß die physikalischen und toxischen Daten der Sulfinyl-Verbindung (14) praktisch mit denen des Tetraäthyl-monothio-pyrophosphats übereinstimmen:

	Kp <sub>0,01</sub>	Dichte	Brechung	DL <sub>50</sub> Ratte p.o.
Tetraäthyl-monothio-pyrophosphat ...	86 °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,188	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4435	1 mg/kg
Verbindung aus Gl.14	84 °C	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1,187	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,4487	1 mg/kg

Tabelle 1

Die IR-Spektrogramme (Abb. 1) zeigen, daß beide Verbindungen identisch sind. Wir können uns dieses Ergebnis nur so erklären, daß die nach (14) entstehende Sulfinyl-Verbindung so unbeständig ist, daß sie von überschüssigem

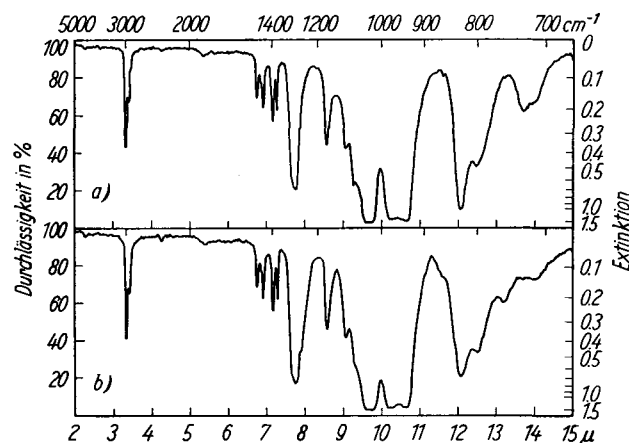
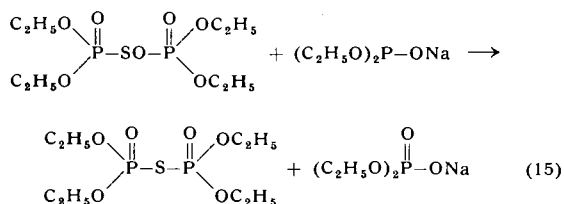
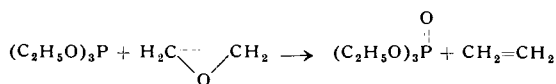


Abb. 1. IR-Spektren von a) Diäthyl-monothio-pyrophosphat und b) der Sulfinyl-Verbindung in Gl. 14

Natrium-Dialkylphosphit zur Thio-Verbindung reduziert wird. Diese erleidet dann die schon mehrfach erwähnte Umlagerung in die isomere Thiono-Verbindung (a) (15):



Bestärkt werden wir in dieser Auffassung durch die Feststellung von C. B. Scott<sup>18</sup>, daß eine dreiwertige Phosphor-Verbindung, wie z. B. Triäthylphosphit, den Sauerstoff selbst aus Äthylenoxyd reaktiv herauszunehmen vermag:



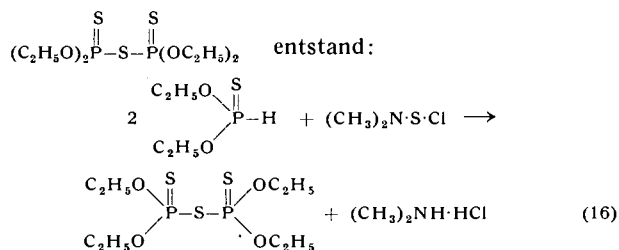
#### Darstellung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}-\text{O}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

23 g (1 Mol) Natrium werden unter 300 cm<sup>3</sup> Toluol fein zerstäubt. Unter Rühren tropft man 140 g (1 Mol) Diäthylphosphit zu. Es entsteht unter Wasserstoff-Entwicklung eine Lösung des Natrium-diäthylphosphits in Toluol. Man tropft nun 60 g (0,5 Mol) Thionylechlorid – gelöst in 60 cm<sup>3</sup> Toluol – bei 30 bis 40 °C zu. Dann hält man noch 1 h bei 40 °C. Anschließend wäscht man das Reaktionsprodukt mehrere Male mit je 50 cm<sup>3</sup> Wasser, entsäuert mit einer 4proz. Natriumbicarbonat-Lösung, trocknet mit Natriumsulfat und fraktioniert. Es werden 95 g des Pyroesters erhalten. Kp<sub>0,01 mm</sub>, 86–87 °C (Ausbeute 62,1 % d. Th.); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4486; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,188; DL<sub>50</sub> Ratte per os 1 mg/kg.

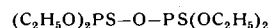
<sup>18</sup>) J. org. Chemistry 22, 1118 [1957].

#### Trithio-pyrophosphorsäure-tetraalkylester

Von russischer Seite<sup>17</sup>) ist die Herstellung von Dialkylthiolphosphiten beschrieben. Wir<sup>18</sup>) ließen auf diese Dialkylthiolphosphite Dimethylamino-sulfensäurechlorid einwirken, wobei nach (16) in guten Ausbeuten die Verbindung



Der Trithio-pyrophosphorsäure-tetraäthylester nach (16) wird aus Petroläther in farblosen Prismen vom Fp 50 °C erhalten. Abb. 1 gibt den Vergleich der IR-Spektrogramme der Verbindungen von Gl. (13) und (16). Außerdem ist der Übersicht halber noch das IR-Spektrogramm des Tetraäthyl-dithiopyrophosphorsäureesters:



angegeben.

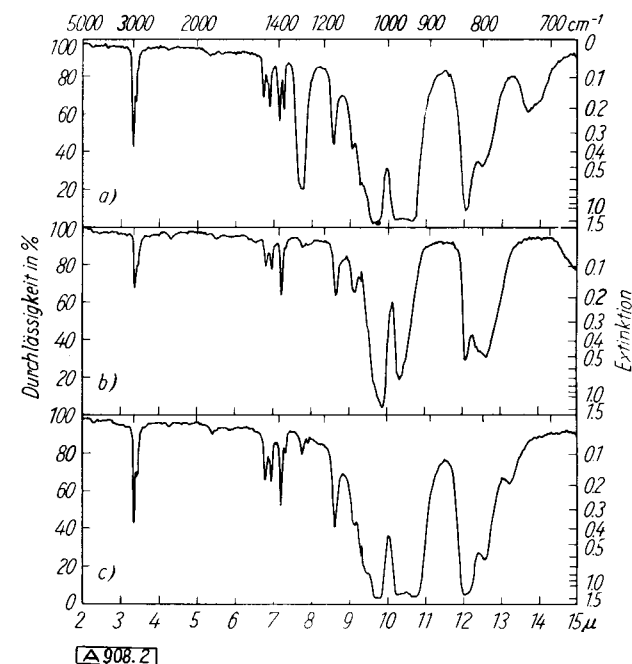


Abb. 2. IR-Spektrogramme der nach (13) bzw. (16) hergestellten Verbindungen (a und b) sowie von Tetraäthyl-dithiopyrophosphorsäureester (c)

#### a) Darstellung von Diäthylthiolphosphit: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{SH}$

174 g (0,5 Mol) feingepulvertes Phosphorheptasulfid werden in 250 cm<sup>3</sup> Benzol unter Rühren angeschlämmt. Bei 40–50 °C tropft man 190 g wasserfreien Alkohol (4,1 Mole) zu. Nach 2 h ist die Umsetzung beendet. Vom ausgeschiedenen Schwefel saugt man nach dem Erkalten ab und fraktioniert. Fraktion I: Kp<sub>4 mm</sub>, 52–80 °C, 115 g; Fraktion II: Kp<sub>4 mm</sub>, 81–86 °C; 48 g. Fraktion II wird verworfen. Fraktion I wird mit der zweifachen Menge Eiswasser ausgerührt und anschließend mit Natriumbicarbonat entsäuert. Das Diäthylthiolphosphit wird in Petroläther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Kp<sub>1 mm</sub>, 36–37 °C, 15,4 g (Ausbeute 20 % d. Th.).

Berechnet für Mol 154,2: 20,79 % S 20,09 % P

Gefunden: 20,73 % S 20,31 % P

<sup>17</sup>) M. I. Kabachnik u. T. A. Mastryukova, Bull. Acad. Sci. USSR 1952, 661–666; C. A. 1954, 5078\*; Chem. Zbl. 1953, 8575. Vgl. a. R. A. McIvor, G. D. McCarter u. G. A. Grant, Canad. J. Chem. 34, 1830 [1956].

<sup>18</sup>) W. Lorenz u. G. Schrader, DBP.-Anm. F 23316 IVb/12a vom 22. 6. 1957.

Ähnlich wurden hergestellt:

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P-SH}$  Kp 11 mm 51–58 °C (Ausbeute 6,6 % d. Th.).  
 $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P-SH}$  Kp 1 mm 61–62 °C (Ausbeute 22,4 % d. Th.).  
 $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P-SH}$  Kp 2 mm 49–50 °C (Ausbeute 20,3 % d. Th.).

**b) Darstellung von Tetraäthyl-trithio-pyrophosphorsäureester:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS-S-PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$**

27 g (0,24 Mol) Dimethylamino-sulfensäurechlorid werden in 250 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei 10–15 °C eine Lösung von 78 g (0,5 Mol) Diäthylthiophosphit in 100 cm<sup>3</sup> Petroläther unter zeitweiligem Kühlen. Nach Abklingen der Reaktion saugt man das entstandene Dimethylamino-hydrochlorid ab und wäscht das Filtrat mit wenig Wasser. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösemittels erhält man 43 g Tetraäthyl-trithio-pyrophosphorsäureester. Der Ester erstarrt

schnell zu einer kristallinen, weißen Masse. Fp (aus Ligroin) 50 °C; (Ausbeute 43,5 % d. Th.). DL<sub>50</sub> Ratte per os 100 mg/kg.

Ähnlich wurden hergestellt:

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS-S-PS}(\text{OCH}_3)_2$  Kp 0,01 mm 82–83 °C (Ausbeute 21,5 % d. Th.).  
 $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS-S-PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  Kp 0,01 mm 124 °C (Ausbeute 85 % d. Th.).  
 $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS-S-PS}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  Kp 0,01 mm 105–108 °C (Ausbeute 82 % d. Th.).

**Toxische und insektizide Wirkung**

Mit Tabelle 2 möchten wir einen Überblick über die toxischen und insektiziden Wirkungen der besprochenen Verbindungen<sup>19)</sup> geben.

<sup>19)</sup> Vgl. a. A. Margot u. H. Gysin, Helv. chim. Acta 11, 1562 [1957].

		Kp °C	ChE-Hemmwert <sup>20)</sup> DL <sub>50</sub>	Toxizität Ratte p. o. DL <sub>50</sub> mg/kg	Blattläuse ( <i>Doralis fabae</i> )		Spinnmilben ( <i>Tetranychus telarius</i> )	
					Konz.	Wirkg.	Konz.	Wirkg.
I		0,01 mm/64	10 <sup>-8,1</sup> molar	20	0,01 %	100 %	0,001 %	100 %
II		0,01 mm/86	10 <sup>-8,41</sup> molar	1	0,001 %	100 %	0,0001 %	70 %
III		0,01 mm/88	10 <sup>-7,24</sup> molar	50	0,001 %	70 %	0,0001 %	85 %
IV		0,01 mm/78	10 <sup>-6,48</sup> molar	50	0,01 %	100 %	0,001 %	70 %
V		Fp 30	sehr zersetzl.	—	—	—	—	—
VI		0,01 mm/106	10 <sup>-7,23</sup> molar	40	0,01 %	100 %	0,001 %	85 %
VII		0,01 mm/117	10 <sup>-5,6</sup> molar	500	0,1 %	100 %	0,01 %	60 %
VIII		0,01 mm/102	10 <sup>-4,9</sup> molar	1000 o. B.	0,1 %	100 %	0,1 %	85 %
IX		0,08 mm/89	10 <sup>-5,9</sup> molar	5	0,004 %	80 %	0,02 %	98 %
X		0,1 mm/88	4 × 10 <sup>-9</sup> molar	1,2	0,004 %	100 %	0,02 %	80 %
XI		0,01 mm/82	—	—	0,1 %	0	0,1 %	0
XII		0,01 mm/110 (Fp 50 °C)	10 <sup>-5,2</sup> molar	100	0,001 %	80 %	0,01 %	80 %
XIII		0,01 mm/124	10 <sup>-5,6</sup> molar	1000	0,1 %	80 %	0,1 %	90 %
XIV		0,01 mm/105 bis 108 (Fp 28 °C)	10 <sup>-3,5</sup> molar	50	0 001 %	50 %	0,1 %	80 %

<sup>20)</sup> In vitro-Versuch am Rattenhirn. Für die Ausführung der Versuche sind wir Prof. W. Wirth, Pharmakologisches Institut, Farnefabriken Bayer, Werk Eiberfeld, dankbar.

Tabelle 2. Toxische und insektizide Wirkungen der besprochenen Verbindungen

Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die Monothio-pyrophosphorsäureester I–IV hohe Cholinesterase-Hemmwerte zeigen. Dementsprechend ist auch die Warmblüter-Toxizität dieser Stoffklasse relativ hoch. Die kontaktinsektiziden Wirkungen dieser Verbindungen erreichen zum Teil beachtliche Werte.

Demgegenüber zeigen die Bis-(Dialkylphosphorsäure)-disulfide (V–VIII) eine wesentlich geringere Warmblüter-Toxizität. Die insektizide Wirkung dieser Stoffe ist gering.

Sehr gute insektizide Werte zeigt der Dithio-pyrophosphorsäure-tetraäthylester<sup>21)</sup> (IX). Der entspre-

<sup>21)</sup> „Bladafum“® (EWZ Farbenfabriken Bayer).

chende Pyrophosphorsäure-tetraäthylester (X; *TEPP*) ist gegen Warmblüter sehr giftig. Die kontaktinsektizide Wirkung dieser Verbindung liegt sehr hoch.

Die Trithio-pyrophosphorsäureester (XI–XIV) zeigen bei einer streuenden Warmblüter-Toxizität nur eine geringe insektizide Potenz.

*Für die exakte Bestimmung der insektiziden Wirksamkeit aller untersuchten Verbindungen möchten wir auch an dieser Stelle Prof. G. Unterstenhöfer, Biologisches Institut, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, besonders danken. Ebenfalls danken wir Dr. W. Geiger für die Aufnahme und Deutung der IR-Spektrogramme.*

Eingegangen am 15. August 1958 [A 908]

## Papierchromatographie organischer Peroxyde<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. A. RIECHE und Dipl.-Chem. MANFRED SCHULZ

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

Zur Trennung von organischen Peroxyd-Gemischen eignet sich die Papierchromatographie an partiell acetyliertem Papier. Mit Hilfe dieser Methode können isomere Hydroperoxyde und Peroxyde getrennt werden. Es wird an verschiedenen Beispielen gezeigt, wie Autoxydationsprobleme mit Hilfe der Papierchromatographie gelöst werden können.

### Einleitung

Bei der Autoxydation organischer Verbindungen treten zuweilen Gemische verschiedener oder gleicher Peroxyd-Typen (Wasserstoffperoxyd, Hydroperoxyde, Dialkylperoxyde) auf, deren Trennung und Charakterisierung oft schwierig, mitunter sogar unmöglich ist. Die Schwierigkeiten sind besonders groß, wenn nur geringe Peroxyd-Mengen — Autoxydationen werden häufig nach relativ kurzer Zeit abgebrochen, um Sekundärreaktionen der gebildeten Peroxyde zu vermeiden — analysiert werden sollen. Besondere Mühe bereitet die Aufarbeitung von Gemischen gleicher Peroxyd-Typen (etwa Hydroperoxyd-Gemische). Diese können sich bilden, wenn entweder im Laufe der Autoxydation der Sauerstoff an verschiedenen Stellen der gleichen Molekel angreift, oder wenn bei ungesättigten Verbindungen (z. B. 1,2-Dimethyl-cyclohexen) während der Autoxydation eine Wanderung der Doppelbindung eintritt ( $\alpha$ -Methylen-Mechanismus). Mit den bekannten Methoden<sup>2)</sup> war in solchen Gemischen der direkte Nachweis der einzelnen peroxydischen Komponenten bisher unmöglich.

Ein Mangel der bisher bekannten Analysenmethoden von Autoxydationsgemischen ist weiterhin der unsichere und schwierige Nachweis der häufig anfallenden kleinen Mengen von solchen Peroxyden, die neben einem Hauptprodukt als Nebenprodukte oder durch sekundäre Umwandlungen entstehen.

Das Fehlen einer einfachen Trennmethode für Peroxyd-Gemische, die auch die Trennung von Isomeren gestattet, veranlaßte uns, ein geeignetes Analysenverfahren auszuarbeiten. Dieses Verfahren sollte ein Mikroverfahren sein, um mit hochexplosiven Verbindungen sicher arbeiten zu können; zum anderen sollte damit auch der Nachweis geringster Peroxyd-Mengen ermöglicht werden.

### Papierchromatographisches Trennverfahren

Uns schien für diese Zwecke die Papierchromatographie besonders geeignet zu sein, die bis auf Einzelbeobachtungen<sup>3)</sup> in der Peroxyd-Chemie unseres Wissens noch nicht angewendet wurde. Die üblichen papierchromatographischen Verfahren ließen sich nicht ohne weiteres zur Trennung von Peroxyden anwenden. Mit unbehandelten Papieren konnte lediglich die An- bzw. Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd neben organischen Peroxy-Verbindungen erkannt werden, da Hydroperoxyde und Peroxyde ungetrennt mit der Lösungsmittelfront mitliefen. Erst bei Verwendung von hydrophobem Papier gelang uns mit Hilfe der „*inversed phase*“-Chromatographie die Trennung der Hydroperoxyde und Peroxyde untereinander.

Es wurde ein partiell acetyliertes Filterpapier<sup>4)</sup> benutzt. Von vielen untersuchten Lösungsmittelgemischen erwies sich ein Essigester-Dioxan-Wasser-Gemisch (2,0:4,5:4,6), das von F. Micheel und W. Schminke<sup>5)</sup> bereits für andere Zwecke verwendet worden war, besonders geeignet. Es wurde aufsteigend bei Zimmertemperatur chromatographiert. Zum Erkennen der Peroxy-Verbindungen auf dem entwickelten Chromatogramm diente eine Lösung von p-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid in verd. Methanol (25 ml Methanol, 25 ml Wasser, 1 ml Eisessig, 1,5 g p-Amino-dimethylanilin-hydrochlorid). Die Peroxyde wurden nach dem Besprühen als verschieden gefärbte Flecken sichtbar. Als weniger empfindliches Reagens genügte bei Routineuntersuchungen eine schwach saure 3proz. Lösung von Kaliumjodid in 50proz. Methanol. Die entstandenen Flecken wurden am günstigsten sofort nach dem Auftreten umrandet, da sie mit der Zeit an Deutlichkeit verloren.

Peroxyde, die schwer mit Kaliumjodid oder p-Amino-dimethylanilin reagieren (Dialkyl- und Diacyl-peroxyde<sup>6)</sup>), wurden zur Hydrolyse auf dem entwickelten Chromato-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung im Plenarvortrag von A. Rieche auf der Hauptjahrestagung der GDCh in Berlin am 4. 10. 1957, diese Ztschr. 70, 263 [1958]. — Vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-tagung in Freiberg/Sa. am 13. 6. 1958 von M. Schulz.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu W. Eggersglüss: Organische Peroxyde. Monographie zu Angew. Chem. u. Chemie-Ing.-Techn., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1951 Nr. 61. — Über Möglichkeiten zur quantitativen Bestimmung von mehreren organischen Peroxyden nebeneinander vgl. L. Horner u. E. Jürgens, diese Ztschr. 70, 266 [1958].

<sup>3)</sup> H. Brushweiler, G. J. Minkoff u. D. C. Salooja, Nature [London] 172, 909 [1953]; H. Jancke u. G. Senft, Pharmazie 12, 673 [1957].

<sup>4)</sup> Filterpapier 2043b, acetyliert, der Fa. Schleicher & Schüll, Dassel. Der Firma danken wir für die Überlassung von Papierproben zu Versuchszwecken.

<sup>5)</sup> Diese Ztschr. 69, 334 [1957].

<sup>6)</sup> Benzoylperoxyd reagiert sofort mit p-Amino-dimethylanilin zu einem blauen Produkt.