

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.

<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]. — Vortragen auf der Chemie-Dozententagung 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].

### 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 3 proz. Lösung von Kaliumjodid in 50 proz. 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>3)</sup> H. Brushweiler, G. J. Minkoff u. D. C. Salooja, Nature [London] 172, 909 [1953]; H. Janecke 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.

gramm erst mit konz. Salzsäure besprüht. Nach kurzem Aufbewahren im Trockenschrank bei ca. 50 °C wurden die Flecken nach der genannten Art sichtbar gemacht.

Die Peroxyde wurden, in einem organischen Lösungsmittel gelöst, auf die Startlinie aufgetragen und am besten durch Mitchromatographieren reiner Testsubstanzen identifiziert. Als Bezugssubstanz diente bei allen Chromatogrammen Wasserstoffperoxyd. Die untere Erfassungsgrenze lag im allgemeinen bei 5 bis 10 γ.

### Beispiele

Wie Abb. 1 zeigt, gelang mit diesem Verfahren die Trennung einer Reihe organischer Peroxy-Verbindungen<sup>7)</sup>.

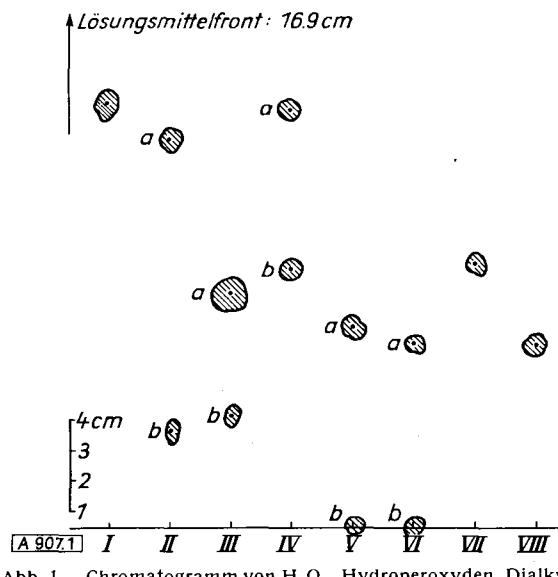
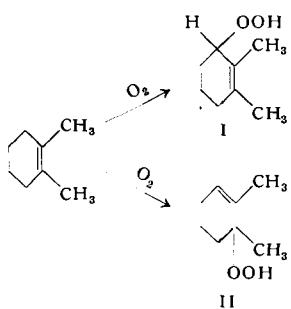


Abb. 1. Chromatogramm von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Hydroperoxyden, Dialkylperoxyden und Diacylperoxyden

I.	a) $\text{H}_2\text{O}_2$	$R_f = 0,83$
	b) Tetrahydrofuranhydroperoxyd	$R_f = 0,76$
II.	b) Benzoylperoxyd	$R_f = 0,19$
III.	a) Cyclohexenylhydroperoxyd	$R_f = 0,46$
	b) Isochromanperoxyd	$R_f = 0,22$
IV.	a) Succinylperoxyd	$R_f = 0,82$
	b) Isochromanhdroperoxyd	$R_f = 0,50$
V.	a) Cumolhydroperoxyd	$R_f = 0,39$
	b) Lauroylperoxyd	$R_f = 0$
VI.	a) Tetralinhydroperoxyd	$R_f = 0,36$
	b) Stearoylperoxyd	$R_f = 0$
VII.	Methylisochromanhydroperoxyd	$R_f = 0,51$
VIII.	Isopropylisochromanhydroperoxyd	$R_f = 0,36$

Schwer lösliche Substanzen, wie Dilauroyl-peroxyd und Di-stearoyl-peroxyd, blieben auf der Startlinie zurück.

Bei der Autoxydation von 1,2-Dimethyl-cyclohexen<sup>8)</sup> treten auf Grund des α-Methylen-Mechanismus zwei Hydroperoxyde (I und II) auf:



<sup>7)</sup> Persäuren und weitere organische Peroxy-Verbindungen wurden von uns ebenfalls papierchromatographisch getrennt. Der Nachweis von tert. Butyl-hydroperoxyd bereitete Schwierigkeiten.

<sup>8)</sup> E. H. Farmer u. D. A. Sutton, J. chem. Soc. [London] 1946, 10.

Diese wurden bisher nur indirekt durch Isolierung ihrer Abbauprodukte nachgewiesen. Papierchromatographisch ließen sich diese isomeren Hydroperoxyde gut trennen und nachweisen (Abb. 2).

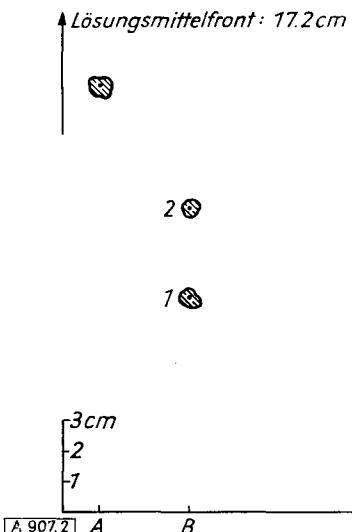
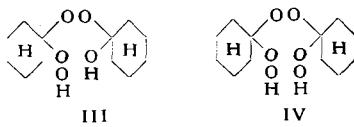


Abb. 2.  
Trennung der isomeren Hydroperoxyde des 1,2-Dimethylcyclohexens.  
A:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; B: 1,2-Dimethylcyclohexen-Autoxyd

Bei der Autoxydation des Ölsäure-methylester sind durch Isomerisierung vier Hydroperoxyde zu erwarten, die Ross, Gebhart und Gerecht<sup>9)</sup> durch Charakterisierung ihrer Umwandlungsprodukte nachweisen konnten. Bei der papierchromatographischen Analyse von autoxydiertem Öl-säure-methylester konnten wir bisher nur zwei Hydroperoxyde erkennen<sup>10)</sup>.

Technisches Anon-peroxyd-Gemisch<sup>11)</sup>, ein wirksamer Polymerisationskatalysator, besteht aus III und IV:



Übereinstimmend damit treten auf dem Papierchromatogramm (Abb. 3) zwei Flecken auf. Durch ein Vergleichschromatogramm wurde gefunden, daß die schnellaufende Substanz (Fleck 2) dem Peroxyd III entspricht.

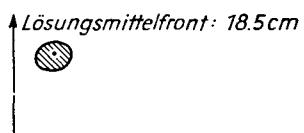
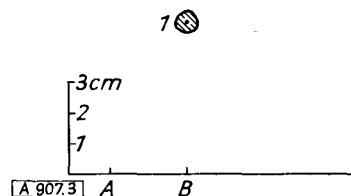


Abb. 3.  
Chromatogramm des technischen Anonperoxyd-Gemisches. A:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; B: Anonperoxyd-Gemisch



<sup>9)</sup> J. Ross, A. J. Gebhart u. J. F. Gerecht, J. Amer. chem. Soc. 71, 282 [1949].

<sup>10)</sup> Die papierchromatographischen Untersuchungen über Autoxydationsprodukte von Fettsäuren sind noch nicht abgeschlossen.

<sup>11)</sup> Handelsprodukt der Elektrochemischen Werke München AG., Höllriegelskreuth.

Eine wertvolle Hilfe leistete uns die Papierchromatographie bei Untersuchungen über die Autoxydation substituierter cyclischer Äther<sup>1)</sup>. Die Methode erlaubte sowohl die Auf trennung isomerer Hydroperoxyd-Gemische, entsprechend auch isomerer Peroxyd-Gemische, als auch eine mühelose Charakterisierung der bei der Autoxydation gebildeten Peroxy-Verbindungen (Wasserstoffperoxyd, Hydroperoxyde, Dialkylperoxyde). Außerdem diente uns die Papierchromatographie dazu, die Umwandlung von primär gebildeten Äther-hydroperoxyden in dimere Äther-peroxyde und Wasserstoffperoxyd im Laufe der Autoxydationen zu verfolgen.

Abb. 4 zeigt Beispiele für die Trennung der Autoxydationsprodukte von Phthalanen. Als Substanz B wurde

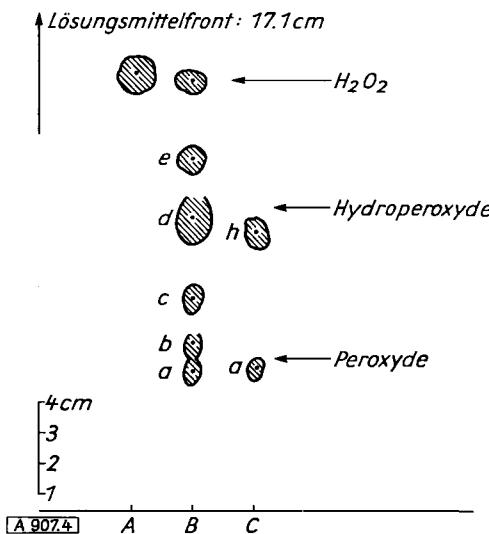
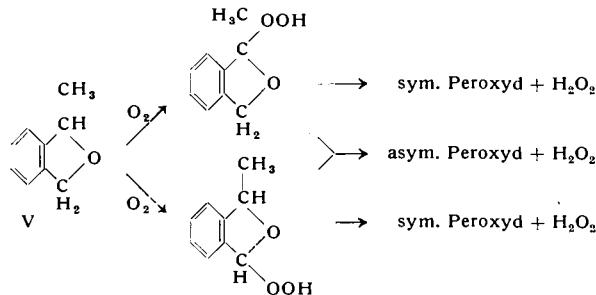
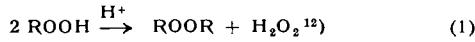


Abb. 4. Autoxydationsprodukte des 1-Methylphthalans und des Phthalans. A:  $H_2O_2$ ; B: 1-Methylphthalan-Autoxydat; C: Phthalan-Autoxydat

auf dem Chromatogramm ein autoxydiertes 1-Methylphthalan (V) aufgetragen, das durch die Chromatographie in sechs peroxydische Komponenten getrennt wurde:



Als primäre Autoxydationsprodukte sind zwei Hydroperoxyde (d, e) zu erkennen. Die Flecken a, b, c stammen von Peroxyden (2 symm. und 1 asymm.), die unter  $H_2O_2$ -Abspaltung gemäß



aus den Hydroperoxyden entstanden sind.

<sup>12)</sup> A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1082 [1957].

Als Substanz C (Abb. 4) wurde Phthalan aufgetragen, das nur kurz unter UV-Bestrahlung der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt worden war. Auf dem Papierchromatogramm sind Phthalan-hydroperoxyd und das dimere Peroxyd erkennbar. Da Wasserstoffperoxyd nicht nachgewiesen werden konnte, ist es nicht ausgeschlossen, daß die Dimerisierung des Hydroperoxydes zum Peroxyd hier nicht im Sinne der Gleichung 1 nach einem Ionenmechanismus<sup>13)</sup> abläuft, sondern einem Radikalmechanismus<sup>14)</sup> folgt.

Über die Natur hochexplosiver Stoffe in Verdampfungsrückständen des Tetrahydrofuran ist bisher wenig bekannt. Das bei der Autoxydation von Tetrahydrofuran gebildete Hydroperoxyd<sup>14)</sup> scheint nicht allein für die Explosionen verantwortlich zu sein. Ein vermutetes polymeres Alkyldien-peroxyd<sup>15)</sup> blieb bisher noch unbewiesen. Wir fanden papierchromatographisch (Abb. 5), daß Tetrahydrofuran-hydroperoxyd oft mit einem in Spuren vorhandenen anderen Peroxyd verunreinigt ist, das in größerer

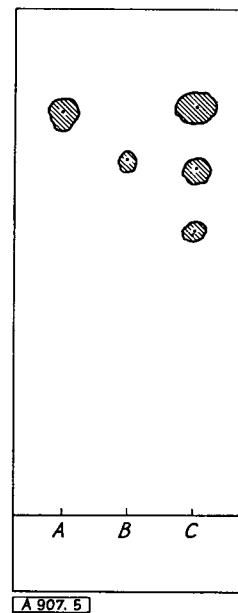


Abb. 5. Tetrahydrofuranperoxyde. A:  $H_2O_2$ ; B: Tetrahydrofuran-hydroperoxyd; C: Gemisch von A und B mit dimerem Tetrahydrofuran-peroxyd

Konzentration nach dem Versetzen des Tetrahydrofuran-hydroperoxydes mit verd. Mineralsäuren auftrat. Daraus und aus dem gleichzeitigen Auftreten von Wasserstoffperoxyd wird geschlossen, daß es sich um das bisher noch nicht beschriebene dimere Tetrahydrofuran-peroxyd handelt, dessen Bedeutung für die Explosivität von autoxydierten Tetrahydrofuran-Rückständen in einer weiteren Arbeit geklärt wird.

Eingegangen am 15. August 1958 [A 907]

<sup>13)</sup> W. Treibs u. G. Pellmann, ebenda 87, 1201 [1954]; M. S. Kharasch u. A. Fono, J. org. Chemistry 23, 324 [1958].

<sup>14)</sup> A. Robertson, Nature [London] 162, 153 [1948]; R. Criegee u. R. Tannerberger, Dissert., Karlsruhe 1946.

<sup>15)</sup> R. Criegee, diese Ztschr. 62, 120 [1950].