

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 95¹: Beschleunigte Hydrolyse von Organophosphorverbindungen durch Phasentransferkatalyse und H₂O₂ als Supernucleophil

Leopold Horner^{ab}; H. Wilfried Kappa^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität, Mainz ^b Herrn Professor Dr. Georg Manecke in freundschaftlicher Verbundenheit zum,

To cite this Article Horner, Leopold and Kappa, H. Wilfried(1981) 'PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 95¹: Beschleunigte Hydrolyse von Organophosphorverbindungen durch Phasentransferkatalyse und H₂O₂ als Supernucleophil', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 11: 3, 339 — 348

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077433

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077433>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN 95¹ Beschleunigte Hydrolyse von Organophosphorverbindungen durch Phasentransferkatalyse und H₂O₂ als Supernucleophil

LEOPOLD HORNER† und H. WILFRIED KAPPA

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz Johann-Joachim-Becher-Weg
18-20, D-6500 Mainz*

(Received May 18, 1981)

Am Beispiel des Phenylphosphonsäurebutylesterfluorids **1** bzw. des Di-isopropylfluorophosphats als Repräsentanten physiologisch aktiver Organophosphorverbindungen wird der Einfluß von pH, der Struktur des Phasentransfer-Katalysators, der Art der organischen Phase und von HO₂⁻ als Supernucleophil auf die alkalische Hydrolyse unter PT-Bedingungen untersucht. Im Vergleich zum unkatalysierten System wird die Hydrolyse von **1** um den Faktor ~550 (Toluol) bzw. ~520 (Tetrachlorethylen) beschleunigt. Dies bedeutet: die Verbindung **1** wird unter optimalen Bedingungen bereits innerhalb von drei (Toluol) bzw. einer Minute (Tetrachlorethylen) total hydrolysiert.

The alkaline hydrolyses of the physiologically active phosphor compounds: butyl-phenylfluorophosphate **1** and di-isopropyl-fluorophosphate were studied under phase-transfer (PT) conditions. The influence of pH, the structure of the phase-transfer catalyst, the nature of the organic phase and the use of the supernucleophile HO₂⁻ on the hydrolysis was investigated. The hydrolysis of **1** is accelerated by a factor of ~550 (toluene) resp. ~520 (tetrachloroethylene) compared with the uncatalysed reaction. In concrete terms, the compound **1** can be completely hydrolysed in three (toluene) resp. in one minute (tetrachloroethylene) under optimal conditions.

Die Phasentransfer-Katalyse (PTC)² hat die präparative organische Chemie im Laufe der letzten 20 Jahre auf zahlreichen Stoffgebieten in ungewöhnlicher Weise befruchtet. In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, wie man durch Einbeziehung des Prinzips der PTC physiologisch aktive Organophosphorverbindungen auch bei anfänglich hoher Konzentration noch vollständig zerstören kann.

Als eine für die Stoffklasse typische Modellverbindung wurde Phenylphosphonsäurebutylesterfluorid **1** gewählt. Es wurde die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Struktur des Phasentransfer-Katalysators, dem pH-Wert und der Art der organischen Phase studiert.



DER STANDARDANSATZ

2 ml einer 0.1 molaren Lösung von **1** in Toluol (bzw. Tetrachlorethylen) und 10 ml einer wäßrigen Lösung unterschiedlicher pHs (pH 13, 11.7 und 10.2), die 2 · 10⁻³ mol des PT-Katalysators enthält, werden zusammengeworfen und durch Rühren (800 U/min) bei 25°C emulgiert. Man unterbricht zu unterschiedlichen Zeiten das

† Herrn Professor Dr. Georg Manecke in freundschaftlicher Verbundenheit zum 65. Geburtstag gewidmet.

Rühren, wartet die Phasentrennung ab und bestimmt die in der organischen Phase noch vorhandene Menge an **1** gaschromatographisch.

DIE PHASENTRANSFER-KATALYSATOREN

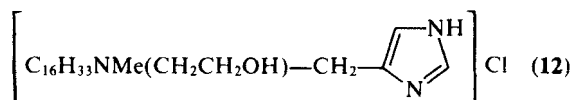
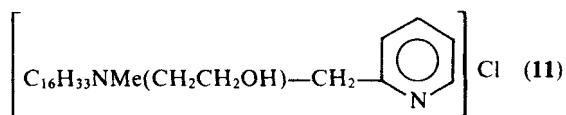
Folgende Phasentransfer-Katalysatoren wurden eingesetzt:

[NEt₄]Br (**2**); [NBu₄]Br (**3**); [N(Oct)₄]J (**4**); [N(Et)₃Bz]Br (**5**);

[C₁₆H₃₃NMe₃]Br (**6a**); [C₁₆H₃₃NEt₃]Br (**6b**); [C₁₆H₃₃NBu₃]Br (**6c**);

[C₁₆H₃₃NC₅H₅]Br (**7**); [C₁₆H₃₃N⁺(C₂H₄)₃N]Br (**8**); [C₁₆H₃₃NMe₂CH₂CH₂OH]Br (**9**);

[C₁₆H₃₃NMe(CH₂CH₂OH)₂]Br (**10**);



Hydrolysen unter PTC-Bedingungen

Abbildung 1 zeigt den Hydrolyseverlauf von **1** bei pH 10.2 und pH 13 ohne und mit Tetrabutylammoniumbromid **3** als PT-Katalysator unter Standardbedingungen.

Abbildung 2 demonstriert den Einfluß der PT-Katalysatoren **2**, **3**, **4** und **5** auf die Hydrolyse von **1** bei pH 13

Abbildung 3 läßt den Einfluß der Struktur des PT-Katalysators **3** und **6a** auf den Hydrolyseverlauf erkennen. Da sich die PT-Katalysatoren **6a-c**, **7**, **9** und **11** kaum in ihrer Wirkung unterscheiden, wurde der pH-Wert auf 11.7 abgesenkt, um unterschiedliche Wirkungen der PT-Katalysatoren besser erkennen zu können.

Hydrolysen von **1** unter Standardbedingungen bei pH 11.7

Die Halbwertszeit der Hydrolyse von **1** ohne PT-Katalysator liegt unter Standardbedingungen bei 150 min. Mit dieser Standardreaktion als Bezugssystem erhält man

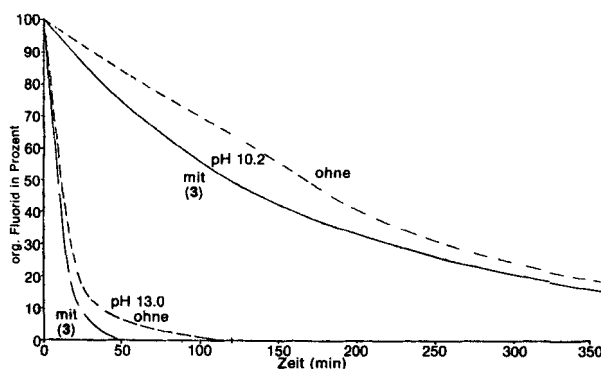


ABBILDUNG 1 Hydrolyse von **1** ohne und mit **3** als PT-Katalysator bei pH 10.2 und pH 13.

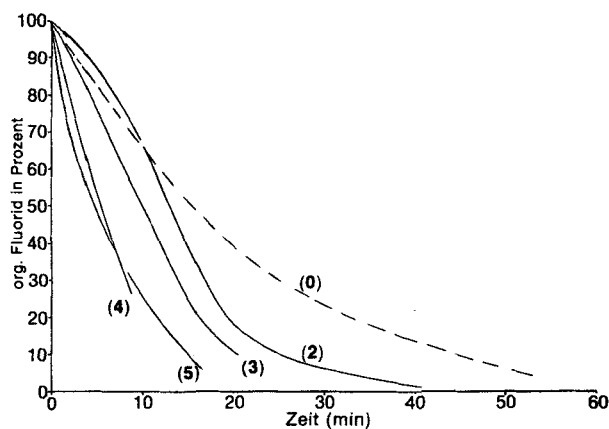


ABBILDUNG 2 Hydrolyse von 1 unter Mitwirkung der PT-Katalysatoren 2, 3, 4 und 5 bei pH 13.

bei gleicher Arbeitsweise für die PT-Katalysatoren folgende Halbwertszeiten (min) und relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} -Werte):

7: 25 (6.0); 8: 30 (5.0); 9: 20 (7.5); 10: 16 (9.4); 11: 7 (21); 12: 32 (4.7)

Überraschend gering ist die beschleunigende Wirkung des C etyl-(β -hydroxyethyl)-imidazol-4-yl-methyl)-methyllammoniumchlorids 12, das sich bei der micell-katalysierten Hydrolyse von Carbonsäureestern so hervorragend bewährt hatte.³

Der Anschaulichkeit wegen sei die Wirkung der PT-Katalysatoren mit Tensidcharakter 7, 9 und 11 auf die Hydrolyse von 1 bei pH 11.7 nochmals graphisch dargestellt.

Die Zeit-Umsatz-Kurven der Abbildung 4 gehorchen nicht dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung; die Halbwertszeiten verlängern sich mit fortschreitender Reaktion. Offenbar verdrängt die bei der Hydrolyse gebildete Phosphonsäure als konkurrierendes Nukleophil einen Teil der Hydroxylionen bei der PT-Katalyse.

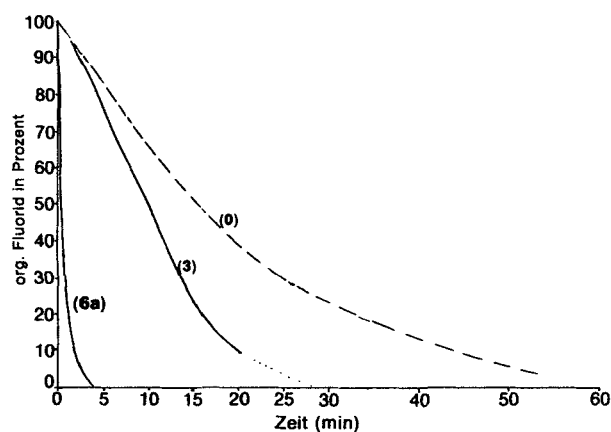


ABBILDUNG 3 Beschleunigung des Hydrolyseverlaufs von 1 bei pH 13 durch Einbau einer C_{16} -Kette in das Ammoniumzentrum.

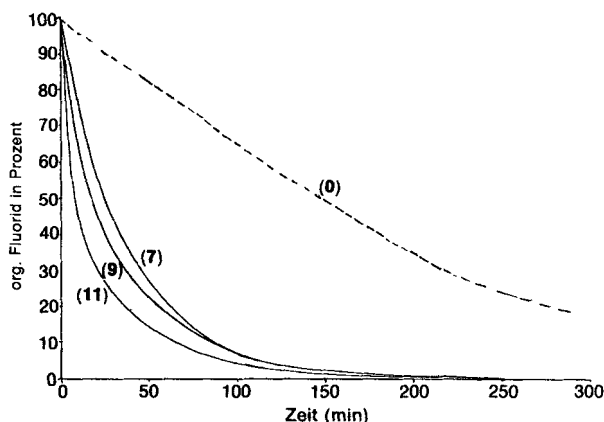


ABBILDUNG 4 Vergleich der PT-Katalysatoren 7, 9 und 11 auf den Hydrolyseverlauf von 1 bei pH 11.7.

Hydrolysen von 1 unter Standardbedingungen bei pH 10.2

Wie anschließend gezeigt wird, beschleunigt Wasserstoffperoxid als Supernukleophil die Hydrolyse von 1 sehr stark. Zum genaueren Studium dieses "α-Effektes"⁴ unter PT-Bedingungen haben wir den pH-Wert auf 10.2 abgesenkt. Tabelle I demonstriert den Einfluß des pH-Wertes auf die Hydrolysegeschwindigkeit unter Standardbedingungen.

TABELLE 1

Vergleich der katalytischen Wirkung der Ammoniumsalze 2, 3, 4 und 5 bei pH 13 und bei pH 10.2 auf die Hydrolyse von 1

Ammoniumsalz	pH 13		pH 10.2		V_{rel}^\dagger
	$t_{1/2}$	k_{rel}	$t_{1/2}$	k_{rel}	
(o) ohne	15.5	1.0	165	1.0	10
(2) NEt_4Br	13.0	1.2	150	1.1	11
(3) NBu_4Br	10.0	1.5	120	1.4	12
(4) NOct_4I	5.5	2.8	97	1.7	17
(5) BzNEt_3Br	4.5	3.4	145	1.1	32

$^\dagger V_{\text{rel}}$ = relative Verlangsamung der Hydrolyse von 1 durch Absenkung des pH-Wertes.

Die unterschiedliche Abhängigkeit der Hydrolyse von der Struktur des PT-Katalysators und vom pH zeigt besonders eindrucksvoll das Triethyl-benzyl-ammoniumbromid 5, das bei pH 13 optimal ist, bei pH 10.2 aber nahezu keine Wirkung zeigt. Auch die PT-Katalysatoren 6–12 wirken unter Standardbedingungen bei pH 10.2 unterschiedlich: $t_{1/2}(k_{\text{rel}})$

ohne: 165 (1.0); 6: 53 (3.1); 7: 41 (4.0); 8: 50 (3.3); 9: 28 (5.9); 10: 25 (6.6); 11: 40 (4.0); 12: 67 (2.5)

Die beobachtete Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Struktur der PT-Katalysatoren könnte mit hoher Wahrscheinlichkeit ein tieferes Verständnis für die Rolle der PT-Katalysatoren bei der PT-Katalyse erschließen.⁵

Die Hydrolyse von 1 unter Mitwirkung von H₂O₂ (1.5%) unter PT-Bedingungen bei pH 10.2 und 25°C

HO₂⁻ als Supernukleophil verdrängt aus physiologisch aktiven Organophosphaten sehr leicht die austretende Gruppe unter Bildung labiler Peroxyverbindungen, die rasch zerfallen.⁶ Wir haben deshalb untersucht, ob H₂O₂ auch unter PT-Bedingungen diese Wirkung entfaltet.

In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß die unkatalysierte Hydrolyse von 1 unter Standardbedingungen bei pH 10.2 nach Zugabe von 1.5% (0.5 m) H₂O₂ um den Faktor 8 beschleunigt wird. (Vgl. erste Versuchsreihe von Tabelle II, Spalte E). Ursachen für diesen Beschleunigungseffekt könnten sein:

a) die bei pH 10.2 120 mal höhere Konzentration des HO₂⁻-Ions im Vergleich zum OH⁻-Ion



b) der α-Effekt, der z.B. die Hydrolyse von Sarin um den Faktor 60 beschleunigt.⁶

Bleibt der Faktor 8 für die Hydrolyse von 1 auch bei Einsatz eines PT-Katalysators erhalten oder treten in Abhängigkeit von der Struktur des PT-Katalysators bei Zusatz von H₂O₂ noch zusätzliche Beschleunigungseffekte auf? Die Antwort gibt Tabelle II.

Der Faktor 8 wird nur für Tetrabutylammoniumbromid 3 beobachtet, das offenbar keine katalytische Wirkung entfaltet. Bei allen anderen PT-Katalysatoren bewirkt jedoch der Zusatz von H₂O₂ eine Beschleunigung von 20 bis 134 (Spalte E). Bezieht man diese Werte auf das unkatalysierte System (erste Spalte von Tabelle II, Spalte (A und B)), so erweisen sich die Verbindungen 9 und 10 mit einem Faktor

TABELLE II

PT-katalysierte Hydrolyse von 1 in Abhängigkeit von der Struktur des PT-Katalysators bei pH 10.2

PT-Katalysator (PTC) 2 · 10 ⁻³ molar	ohne H ₂ O ₂		mit H ₂ O ₂		E ^a	F ^a
	A ^a	B ^a	C ^a	D ^a		
	$t_{1/2}^{o,o}$	$\frac{t_{1/2}^{o,o}}{t_{1/2}^{o,PTC}}$	$t_{1/2}^{m,o}$	$\frac{t_{1/2}^{m,o}}{t_{1/2}^{m,PTC}}$	$\frac{t_{1/2}^{o,PTC}}{t_{1/2}^{m,PTC}}$	$\frac{t_{1/2}^{o,o}}{t_{1/2}^{m,PTC}}$
(0) ohne	165	1.0	20	1.0	8	8
(3) NBu ₄ Br	120	1.4	16	1.2	8	10
(6a) C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br	53	3.1	0.6	33	88	~270
(6b) C ₁₆ H ₃₃ NEt ₃ Br	57	2.9	0.7	28	81	~240
(6c) C ₁₆ H ₃₃ NBu ₃ Br	47	3.5	0.6	33	78	~270
(9) [C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂ (CH ₂ CH ₂ OH)]Br	28	5.9	0.3	66	93	~550
(10) [C ₁₆ H ₃₃ NMe(CH ₂ CH ₂ OH) ₂]Br	25	6.6	0.3	66	83	~550
(11)  Cl	40	4.0	0.8	25	50	~200
(12)  Cl	67	2.5	0.5	40	~134	~330
(7) [C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅]Br	41	4.0	2.0	10	20	80
(8) [C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₂ —CH ₂) ₃ N]Br	50	3.3	2.0	10	25	80

^a Erläuterung der Halbwertszeiten $t_{1/2}$: erste Indizierung: ohne (o) bzw. mit (m) H₂O₂; zweite Indizierung: ohne (o) bzw. mit (PTC) PT-Katalysator.

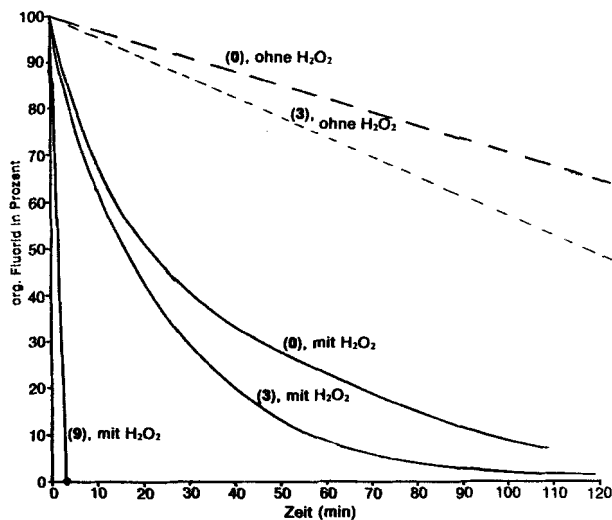
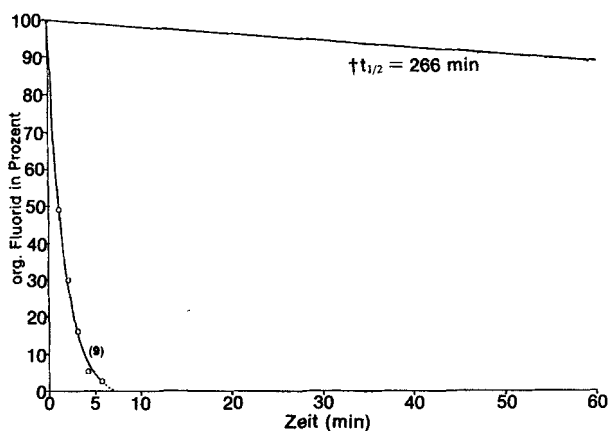


ABBILDUNG 5 Zeit-Umsatz-Kurven der Hydrolyse von 1 unter Standardbedingungen bei pH 10.2 und 25°C ohne und mit H_2O_2 bzw. ohne und mit den PT-Katalysatoren Tetrabutylammoniumbromid 3 und Cetyldimethyl- β -hydroxyethylammoniumbromid 9.

von 550 mit Abstand als die besten PT-Katalysatoren; bereits nach drei Minuten ist die Hydrolyse von 1 beendet. Den Vergleich der Hydrolyse von 1 ohne H_2O_2 , mit H_2O_2 und unter Mitwirkung der PT-Katalysatoren 3 und 9 zeigt Abbildung 5.

Hydrolyse von Diisopropylfluorophosphat (DFP) unter PT-Bedingungen in Gegenwart von H_2O_2 bei pH 10.2

Den Hydrolyseverlauf von DFP—einer in der Enzymforschung vielbenützten Verbindung—unter Standardbedingungen und in Gegenwart von 1.5% H_2O_2 sowie unter Mitwirkung von Cetyldimethyl- β -hydroxyethylammoniumbromid 9 zeigt Abbildung 6.



†berechnet nach: R. F. Hudson, R. Greenhalgh, *J. Chem. Soc. (B)*, 325 (1969)

ABBILDUNG 6 Zeit-Umsatz-Kurven der Hydrolyse von DFP bei pH 10.2 allein und in Gegenwart von 1.5% H_2O_2 unter Mitwirkung des PT-Katalysators 9.

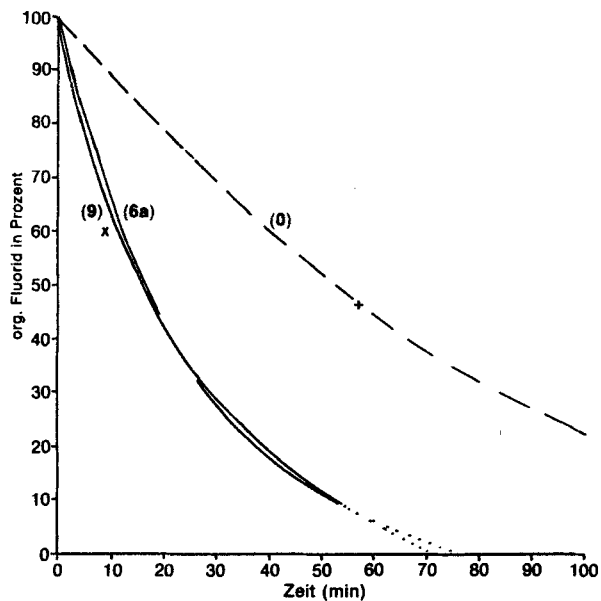


ABBILDUNG 7 Zeit-Umsatz-Kurven der PT-katalysierten Hydrolyse von 1 unter Standardbedingungen bei pH 10.2 und 25°C im Zweiphasensystem: Tetrachlorethylen/Wasser unter Mitwirkung von Cetyltrimethylammoniumbromid 6a und Cetyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumbromid 9 (ohne H₂O₂).

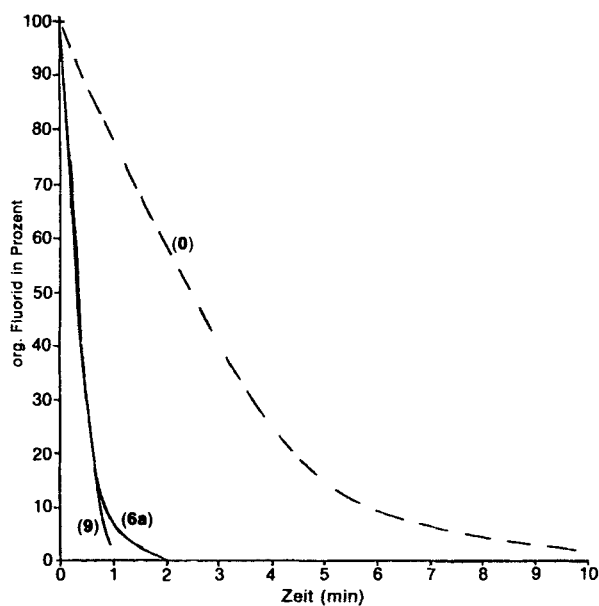


ABBILDUNG 8 Hydrolyseverlauf von 1 unter den Bedingungen der Abbildung 7 aber in Gegenwart von 1.5% H₂O₂.

Unter diesen Bedingungen ist DFP bereits in sieben Minuten totalhydrolysiert.

Die Hydrolyse von 1 unter PT-Bedingungen mit Tetrachlorethylen als organischer Phase

In weiteren Versuchen sollte geprüft werden, wie sich der Austausch von Toluol gegen Tetrachlorethylen bei der Hydrolyse von **1** a) ohne Zusätze, b) mit einem PT-Katalysator und c) wie b) aber in Gegenwart von H₂O₂ auswirkt. Die Abbildung 7 zeigt, daß **1** unter Standardbedingungen aber im Zweiphasensystem Tetrachlorethylen/Wasser (2:10) bei pH 10.2 und 25°C dreimal rascher hydrolysiert wird ($t_{1/2}$ = 52 min) als in Toluol als organischer Phase ($t_{1/2}$ = 165 min).

Auch bei Zusatz quartärer Ammoniumsalze als PT-Katalysatoren (z.B. **6a** und **9**) läuft die Hydrolyse von **1** um den Faktor 3 beschleunigt ab. (Abbildung 7). Hydrolysiert man unter den gleichen Bedingungen aber in Gegenwart von 1.5% H₂O₂, so ist bereits nach einer Minute das Organofluorophosphat **1** verschwunden. (Abbildung 8).

In Tabelle III werden die PT-katalysierten Hydrolysen von **1** unter Standardbedingungen bei pH 10.2 und 25°C in Toluol bzw. Tetrachlorethylen ohne und mit H₂O₂ verglichen.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß die Phasentransfer-Katalyse im Zusammenwirken mit H₂O₂ (1.5%) als Supernukleophil eine hervorragende Möglichkeit zur Zerstörung physiologisch aktiver Organophosphorverbindungen bei pH 10.2 und 25°C bietet.

DANK

Der Fraunhofer-Gesellschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Phenylphosphonsäurebutylesterfluorid **1**^{7,8} (0.5 mol) Phenylphosphonsäuredichlorid⁹ werden rasch zu einer Suspension von 63 g (1.5 mol) Natriumfluorid in einer Mischung aus 400 ml Acetonitril und 40.0 g

TABELLE III

Vergleich der PT-katalysierten Hydrolyse von **1** ohne und mit 1.5% H₂O₂ unter Standardbedingungen bei pH 10.2 und 25°C in Toluol bzw. Tetrachlorethylen als organischer Phase

PTC (2 · 10 ⁻³ mol)	Toluol			Tetrachlorethylen		
	H ₂ O ₂ (1.5%)	$t_{1/2}$ (min)	k_{rel}	H ₂ O ₂ (1.5%)	$t_{1/2}$ (min)	k_{rel}
ohne	nein	165	1.0	nein	52	1.0
3 NBu ₄ Br	nein	120	1.4	—	—	—
6a C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br	nein	53	3.1	nein	16	3.2
9 C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂ Br	nein	28	5.9	nein	13	4.0
(CH ₂) ₂ OH						
ohne	ja	20	8.2	ja	2.4	21.7
3 NBu ₄ Br	ja	16	10.3	—	—	—
6a C ₁₆ H ₃₃ NMe ₃ Br	ja	~0.6	~270	ja	~0.2	~260
9 C ₁₆ H ₃₃ NMe ₂ Br	ja	~0.3	~550	ja	~0.1	~520
(CH ₂) ₂ OH						

(0.55 mol) *n*-Butanol gegeben. Man erhitzt ca. 1 h unter Rückfluß, saugt ab, wäscht mit Acetonitril nach und dampft das Filtrat am Rotavapor ein. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Ausbeute 103.0 g 96 % d.Th.

Sdp._{0.01} 80°C (Sdp._{0.1} 81–82;⁷ n_D^{23} 1.4780 (n_D^{22} 1.4770)⁷

IR: 1290 cm⁻¹ (PO) 850 cm⁻¹ (P—F) identisch mit **1** aus lit.⁷

³¹P-NMR (CH₃CN): + 16.3 ppm. lit.⁸ 15.7 ppm
J_{P—F} = 1032 Hz J_{P—F} = 1038 Hz

Quartäre Ammoniumsalze

Tetraethylammoniumbromid **2**, Tetrabutylammoniumbromid **3**, Tetra-*n*-octylammoniumiodid **4**, Triethylbenzylammoniumbromid **5** und Cetyltrimethylammoniumbromid **6a** sind im Handel erhältlich oder werden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt, wie im Falle von Cetyl-(2-hydroxyethyl)-(imidazol-4-yl-methyl)-methylammoniumchlorid-hydrochlorid **12**.³

Cetyl-triethylammoniumbromid 6b Eine Lösung von 15 g (0.15 mol) Triethylamin und 15 g (0.05 mol) Cetyl bromid in 100 ml Acetonitril wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man dampft ein und extrahiert den verbleibenden Rückstand über Nacht mit Diethylether.

Ausb. 19.8 g (97% d.Th.) Schmp. 160°C

C₂₂H₄₈N⁺Br⁻ (40.65) Ber. C 65.00 H 11.90 N 3.45
Gef. C 64.37 H 12.33 N 3.15

Cetyl-tributylammoniumbromid 6c Darstellung analog Verbindung **6b**. Ausb. 57% d.Th., Schmp. 76–77°C

C₂₈H₆₀N⁺Br⁻ (490.7) Ber. C 68.54 H 12.33 N 2.85
Gef. C 68.38 H 12.11 N 2.89

Cetyl-1.4-diazabicyclo-[2.2.2]-octylammoniumbromid 8 Eine Lösung von 11.2 g (0.1 mol) 1.4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan und 30.5 g (0.1 mol) Cetyl bromid in 200 ml Acetonitril wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ammoniumsalz fällt nach etwa 2 h Stehen beim Kühlen quantitativ aus. Schmp. 166°C (aus Aceton)

C₂₂H₄₅N₂⁺Br⁻ (417.5) Ber. C 63.29 H 10.86 N 6.71
Gef. C 63.19 H 11.13 N 6.91

Cetyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumbromid 9¹⁰ Die Lösung von 9 g (0.1 mol) Dimethylaminoethanol und 30.5 g (0.1 mol) Cetyl bromid in 150 ml Acetonitril und 20 ml Methanol wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Bei Abkühlung fallen 36.2 g Kristalle aus, die aus Methanol/Ether umgefällt werden. Ausb. 34 g (86% d.Th.) Schmp. 208–209°C Schmp.¹⁰ 208–210°C.

Cetyl-methyl-bis(2-hydroxyethyl)-ammoniumbromid 10 Eine Lösung von 11.9 g (0.1 mol) N-Methyl-diethanolamin und 30.5 g (0.1 mol) Cetyl bromid in 200 ml Acetonitril und 100 ml Methanol wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 38 g, 90% d.Th. Schmp. 105–130°C (Aceton)

C₂₁H₄₆NO₂⁺Br⁻ (424.5) Ber. C 59.41 H 10.92 N 3.30
C 59.52 H 10.93 N 3.23

Cetyl-(2-hydroxyethyl)-picolin-2-ylmethyl)-methyl-ammoniumbromid 11 Eine Mischung aus 6 g (0.02 mol) N-Cetyl-N-methyl-aminoethanol,³ 3.3 g (0.02 mol) 2-Chlormethyl-pyridinium-hydrochlorid und 8 g fein gepulvertes Na₂CO₃ in 150 ml Acetonitril wird 20 h in einer Druckflasche bei 60–70°C gerührt. Aus der schwach gelben filtrierten Reaktionslösung fallen beim Abkühlen 8.1 g einer Verbindung aus, die dreimal aus Aceton umkristallisiert wird. Ausb. 4.5 g (53% d.Th.)

Schmp. 88°C (Aceton); IR (KBr): 3250 cm⁻¹, OH, 3400 cm⁻¹, OH (CDCl₃; 0.035 M): 2210 cm⁻¹; 3220 cm⁻¹; OH

C₂₅H₄₇N₂OCH (427.1) Ber. C 70.30 H 11.09 N 6.56
Gef. C 70.83 H 11.40 N 6.53

Cetyl-benzyl-methyl-(2-hydroxyethyl)-ammoniumbromid (als PTC nicht überprüft) 15 g (0.05 mol) N-Cetyl-N-methyl-2-aminoethanol werden mit 17 g (0.1 mol) Benzylbromid in 100 ml Acetonitril über

Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man engt zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand drei Tage mit Diethylether.

Ausb. 17.4 g (74% d.Th.); Schmp. 105–107°C

C₂₆H₄₈NOBr (470.9) Ber. C 66.36 H 10.28 N 2.97
Gef. C 66.47 H 10.01 N 2.92

Gaschromatographische Bestimmung von 1

Bei den kinetischen Messungen wird die Menge an vorhandenem 1 in einem Gaschromatographen der Firma Shimadzu GC-3BT mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (H₂-Strom) und einer 2 m langen Stahlsäule mit 5% OV 17 auf Chromosorb G als stationärer Phase bei 200°C bestimmt. Die Eichkurven zeigen über den gesamten Bereich eine genügende Linearität (±4%) zwischen Peakhöhe und Konzentration der eingespritzten Lösung. Die quantitative Auswertung wird deshalb über das Verhältnis der Peakhöhe vorgenommen. Durch Verwendung von Diphenyl als innerem Standard erhält man auch bei unterschiedlichen Volumina (Blasenbildung in der Spritze bei der PT-Katalyse in Gegenwart von H₂O₂) den Gehalt an noch vorhandenem 1, in % nach

$$1_t (\%) = \frac{\text{Stand}_0}{1_0} \cdot \frac{1_t}{\text{Stand}_t} \cdot 100$$

1_t(%) = restliches 1 in %

Stand₀ = Peakhöhe von Diphenyl (bei 1₀)

1₀ = Peakhöhe von 100% 1

1_t = Peakhöhe von 1 zur Zeit t

Stand_t = Peakhöhe von Diphenyl zur Zeit t

Die Peaks von Lösungsmittel, Diphenyl und 1 sind sauber getrennt.

Weitere Angaben zum Standardansatz:

Die wäßrigen Phasen haben folgende Zusammensetzungen:

pH 13.0: 0.1 n NaOH; pH 11.7: 0.5 m Na₂CO₃; pH 10.2: 0.25 m NaHCO₃/0.2 m NaOH/1000 ml Wasser bzw.

1.5% H₂O₂/0.5 m Na₂CO₃.

Dies entspricht HO₂⁻ = 1.90 · 10⁻² mol

HO⁻ = 1.58 · 10⁻⁴ mol

Mit einfachen PT-Katalysatoren (z.B. 2, 3 und 5) trennen sich die Phasen sofort. Bei PT-Katalysatoren mit Tensidcharakter scheiden sich nach etwa einer halben Minute die ersten Tropfen der organischen Phase ab. Die angegebenen Zeiten beziehen sich immer auf den Zeitpunkt des Einspritzens in den Gaschromatographen.

LITERATUR

94. Mitteilung E. A. H. Hall und L. Horner *Phosphorus and Sulfur*, z.Z. im Druck.
- W. P. Weber und G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer-Verlag (1977).
E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.*, **89**, 521 (1977).
E. V. Dehmlow und S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- U. Tonellato, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 821 (1977).
- J. O. Edwards und R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16 (1962).
- L. Horner und J. Gerhard, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 838.
- L. Larson, *Scand. Chem. Acta*, **11**, 1131 (1957); **12**, 723 (1958).
L. Horner und A. Parg, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 61.
- G. S. Reddy und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B*, **25**, 1199 (1970).
- R. Schmutzler in M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, *Adv. Fluorine Chem.*, Vol. 5, Butterworths, London (1965).
- A. D. F. Toy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 186 (1948).
- C. A. Bunton und L. G. Ionescu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2912 (1973).