

ALFRED RIECHE, GÜNTER HILGETAG und GERHARD SCHRAMM

Über Peroxy-phosphorsäureester, II¹⁾

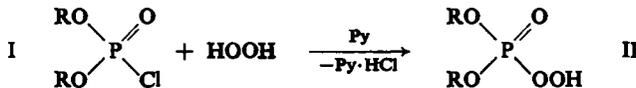
Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften
zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 24. Juli 1961)

Sekundäre Ester der Peroxymonophosphorsäure (II) scheinen nicht beständig zu sein. Durch Umsetzung von Dialkylchlorophosphaten mit tert.-Butylhydroperoxyd konnten entsprechende Dialkyl-tert.-butylperoxy-phosphorsäureester (III) erhalten werden. Diaryl-tert.-butylperoxy-phosphate sind sehr labil, sie verpuffen nach der Isolierung; desgleichen Bis-[tert.-butylperoxy]-phosphate. — Die Peroxydgruppe am Phosphor kann je nach den Hydrolysebedingungen in verschiedener Weise abgespalten werden. Mit starkem Alkali erfolgt Spaltung der P—O-Bindung in Dialkylphosphorsäure und Alkylhydroperoxyd, mit schwachem Alkali oder Wasser tritt heterolytische Spaltung der OO-Gruppe ein unter vorübergehender Bildung des stabilen Dialkylphosphat-Anions und des instabilen tert.-Butyloxy-Kations, das sich zu Aceton und Methanol stabilisiert.

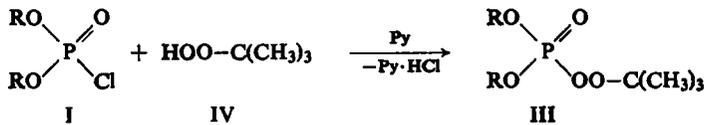
Organische Derivate der schon vor ca. 50 Jahren beschriebenen Peroxymonophosphorsäure²⁾ sind noch nicht bekannt. Bei der SCHÖNEMANN-Reaktion werden wohl mit Recht Ester dieser Säure als Zwischenverbindungen angenommen³⁾.

Wir haben versucht, Dialkyl-peroxyphosphorsäuren (II) durch Umsetzung von Dialkylchlorophosphaten (I) mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Pyridin in Äther darzustellen:



Bereits bei 0° erfolgte Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung, woraus wir schließen, daß die wohl intermediär entstehende Persäure sehr zersetzlich ist.

Bei dem Versuch, verschiedene Alkylhydroperoxyde mit Chlorophosphaten (I) in Gegenwart von Pyridin umzusetzen, konnten nur beim tert.-Butylhydroperoxyd (IV) reine Ester (IIIa und IIIb) isoliert werden. Besonders günstig verhielt sich hierbei Diäthylchlorophosphat.



IIIa: R = CH₃; IIIb: R = C₂H₅

1) I. Mitteil.: A. RIECHE, G. HILGETAG und G. SCHRAMM, *Angew. Chem.* 71, 285 [1959].

2) J. SCHMIDLIN und P. MASSINI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 43, 1162 [1910].

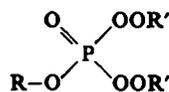
3) L. LARSON, *Acta chem. scand.* 12, 723 [1958].

Die beiden Peroxyphosphorsäureester sind bei Raumtemperatur weitgehend beständig. IIIa zerfällt beim Erhitzen auf 70°, IIIb bei 100° stürmisch, ohne zu verpuffen.

Wenn man unter diesen Temperaturen bleibt, lassen sich die Ester im Feinvakuum destillieren. Die Destillation muß sehr schnell und in kleinen Ansätzen durchgeführt werden.

IIIa ist eine farblose, kristalline Substanz, Schmp. 25°, IIIb eine farblose, sich langsam gelb färbende Flüssigkeit, beide von angenehmem Geruch. Die Perester besitzen deutliche Oxydationswirkungen. Mit Kaliumjodid in starker Schwefelsäure werden über 95% des aktiven Sauerstoffs erfaßt.

Versuche, Diaryl-tert.-butylperoxyphosphate herzustellen, hatten keinen Erfolg. Diphenylchlorophosphat reagierte mit IV und Pyridin bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung und Zersetzung. Wenn die Komponenten bei -15° zusammengefügt und einige Zeit unterhalb von 0° gehalten werden, tritt die gewünschte Reaktion ohne Zersetzung ein. Nach Aufgießen auf Wasser, Ausäthern und Abtreiben des Äthers im Vakuum wurde als Rückstand ein Peroxyd erhalten, das kurz nach der Isolierung verpuffte. Durch Einführung der Arylreste wird im Vergleich zu den Alkylestern der elektrophile Charakter der Phosphorylgruppe verstärkt, wodurch die Peroxybindung noch labiler wird. Daher sind die Arylester sehr unbeständig.



Ähnlich negativ war der Verlauf eines Versuches, durch Einführung von zwei tert.-Butylperoxygruppen in Äthylchlorophosphat Di-peroxyester zu erhalten.

Dialkyl-tert.-butylperoxyphosphate (III) sind empfindlich gegen Wasser, Säuren und Alkalien. Mit starken Alkalien erfolgt hauptsächlich Rückspaltung in tert.-Butylhydroperoxyd und Dialkylphosphorsäure. Daneben findet eine Heterolyse der OO-Bindung unter Bildung von Dialkylphosphat, Aceton und Methanol statt. Diese wird mit abnehmender Hydroxyl-Ionen-Konzentration immer mehr begünstigt und wird in Wasser zur fast ausschließlichen Reaktion.

Die folgende Tabelle zeigt den Anteil der Spaltung der P—O- und O—O-Bindung bei der Hydrolyse von Peroxyphosphorsäureestern auf Grund der Bestimmung von O_{akt} und Aceton.

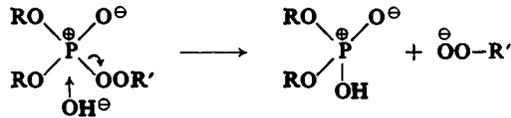
Perester	Medium	% Spaltung an der P—O-Bindung	% Spaltung an der O—O-Bindung
IIIa	Wasser	2.4	92.8
IIIb	2 n NaOH	91	15.6
	n/10 NaOH	26	—
	Wasser	2	96.4

IV wurde auch mit dem Fällungs-Reagenz 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin identifiziert⁴⁾. Aceton wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, die Dialkylphosphorsäuren durch Titration und Diäthylphosphorsäure auch noch als Dicyclohexylammoniumsalz quantitativ bestimmt. Methanol wurde als 3.5-Dinitrobenzoesäureester nachgewiesen.

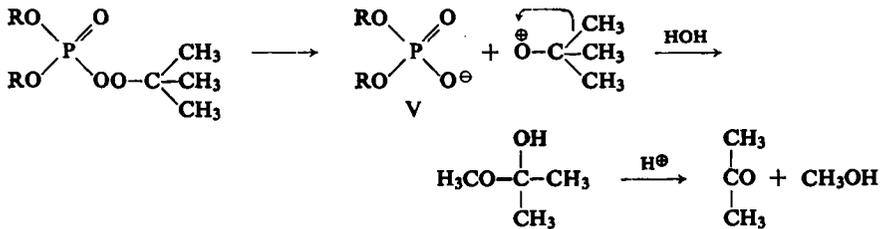
Die Ursache für die unterschiedliche Reaktion der Perester ist auf das Vorliegen von zwei Reaktionszentren im Molekül zurückzuführen. Wie bei allen Phosphorsäure-

⁴⁾ A. RIECHE, E. SCHMITZ und P. DIETRICH, Chem. Ber. 92, 2239 [1959].

estern ist am positiven Phosphor ein Angriffspunkt für nucleophile Agenzien. Im Alkalischen findet eine acylierende Esterspaltung statt unter Rückbildung von IV.

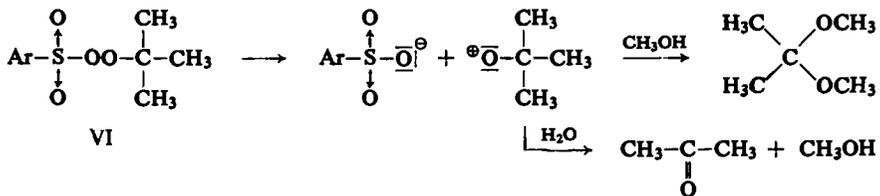


Die Peroxydgruppe neigt aber auch zu einer Heterolyse, weil die Peroxydgruppe einerseits mit einem Elektronenacceptor (Phosphorylrest), andererseits mit einem Elektronendonator (tert.-Butylgruppe) verknüpft ist und weil bei der Heterolyse ein stabiles Dialkylphosphat-Anion V entsteht:



Die Peroxyphosphorsäureester werden auch im wasserfreien Medium durch saure und basische Reagenzien gespalten. Mit Chlorwasserstoff in Benzol werden ebenfalls wie in Wasser Dialkylphosphorsäure und Aceton erhalten. Hierbei müßte statt Methanol Methylchlorid auftreten, das aber noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine analoge Umsetzung fanden B. P. D. BARTLETT und B. D. STOREY⁵⁾ bei tert.-Butylperoxy-arylsulfonaten (VI) in wasserfreiem und wäßrigem Methanol. Auch hier tritt Heterolyse an der Peroxydgruppe unter Bildung von Arylsulfosäure, Aceton und Methanol ein:



Beide Reaktionen stehen in Analogie zur bekannten Peroxyd-Umlagerung nach R. CRIEGEE⁶⁾ und entsprechen damit in ihrem Mechanismus auch der Säurespaltung von Cumolhydroperoxyd zu Phenol und Aceton. Auch die Alkyl-alkylperoxyborverbindungen erleiden durch Wasser eine Heterolyse der OO-Bindung⁷⁾, gefolgt von einer nucleophilen Wanderung der Alkylgruppe vom Bor zum Sauerstoff.

Bei den Peroxyphosphorsäureestern überwiegt wie bei Alkylhydroperoxyden der Angriff an der Peroxydgruppe, also die Heterolyse der O—O-Bindung. Selbst bei pH 14 wird die Peroxydgruppe noch bevorzugt angegriffen, erst bei noch höherer

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 4954 [1958].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **560**, 127 [1948].

⁷⁾ A. G. DAVIES und R. MODIE, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2372; M. H. ABRAHAM und A. G. DAVIES, ebenda **1959**, 429.

Alkalikonzentration wird der Phosphor zum Hauptreaktionszentrum, und es tritt Hydrolyse zum Alkylhydroperoxyd ein.

Bei den Kohlenstoffperoxyden ist diese Reaktion nur möglich, wenn das die Peroxydgruppe tragende Kohlenstoffatom durch bestimmte Substituenten, z. B. eine OH- bzw. Alkoxygruppe, aktiviert ist⁸⁾.

Die Peroxyde des Zinns⁹⁾, Germaniums¹⁰⁾ und Bleis¹¹⁾ reagieren dagegen immer unter Aufspaltung der Metall—Sauerstoff-Bindung. Peroxyphosphorsäureester nehmen also eine Art Mittelstellung zwischen den genannten Gruppen von Peroxyden ein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diäthyl-tert.-butylperoxy-phosphat (IIIb): 20 ccm absol. Pyridin werden bei -10° zunächst vorsichtig mit 8.63 g (0.05 Mol) *Diäthylchlorophosphat*¹²⁾ versetzt und anschließend tropfenweise mit einer unter Eiskühlung bereiteten Mischung aus 6.75 g (0.075 Mol) 99—100-proz. *tert.-Butylhydroperoxyd* und 8 ccm absol. Pyridin. Nach 5stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur gibt man 60 ccm Benzol zu, saugt das ausgeschiedene Pyridin-hydrochlorid ab und wäscht mit 90 ccm Benzol nach. Die Benzollösung schüttelt man dreimal mit je 100 ccm eisgekühlter 2 *n* H₂SO₄ aus, die Waschsäure einmal mit 30 ccm Benzol. Die vereinigten Benzollösungen werden unter Kühlung einmal mit Eiswasser, zweimal mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung und schließlich wieder mit Eiswasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Benzols i. Vak. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß erhält man den rohen Peroxyester als gelbliches Öl; Ausb. bis zu 95% d. Th.

Im Rohprodukt lassen sich mit Bleitetraacetat in Eisessig¹³⁾ noch geringe Mengen Hydroperoxyd nachweisen, die jedoch bei mehrstdg. Durchleiten eines gut getrockneten Luftstromes vollständig entfernt werden. Eine geringfügige feste Abscheidung wird durch Absaugen (G 4-Glasfritte) des gekühlten Esters entfernt.

Der Peroxydgehalt, bestimmt mit Natriumjodid in Acetanhydrid¹⁴⁾, beträgt im hydroperoxydhaltigen und -freien Rohprodukt 96—99%.

Zur Reinigung kann der Ester in Ansätzen bis zu 2 g bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr schnell destilliert werden. Man arbeitet mit einer nach beiden Seiten ausgezogenen sehr feinen Siedekapillare und taucht den Destillationskolben bei angelegtem Feinvakuum in ein auf $80-85^{\circ}$ vorgeheiztes Bad. Ein langsames Hochheizen ist unbedingt zu vermeiden. Nach anfänglichem Temperaturanstieg auf $70-75^{\circ}$ geht die Hauptmenge des Esters bei $60-65^{\circ}$ als farblose Flüssigkeit über. Ausb. an Destillat 65—85%. Bei hydroperoxydhaltigen Rohprodukten ist auch das Destillat hydroperoxydhaltig. Reines *IIIb* ist eine angenehm riechende farblose Flüssigkeit, n_D^{20} 1.419—1.421, die sich bei Raumtemperatur langsam gelb färbt, aber im Tiefkühlschrank (-28°) monatelang haltbar ist. Bei vorsichtigem Aufheizen erfolgt bei etwa 100° Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen.

C ₈ H ₁₉ O ₅ P (226.2)	Ber. C 42.47	H 8.47	O _{akt.} 7.07	P 13.70
	Gef. C 42.22, 42.28	H 8.24, 8.54	O _{akt.} 6.96	P 13.42, 13.42

⁸⁾ A. RIECHE, *Angew. Chem.* **73**, 57 [1961].

⁹⁾ A. RIECHE und T. BERTZ, *Angew. Chem.* **70**, 507 [1958]; A. RIECHE, *Wiss. Zeitschr. Univ. Jena* **9**, 35 [1959/60].

¹⁰⁾ A. RIECHE und J. DAHLMANN, *Angew. Chem.* **71**, 194 [1959].

¹¹⁾ A. RIECHE und J. DAHLMANN, *Mbr. Dt. Akad. Wiss.* **1**, 491 [1959].

¹²⁾ H. MCCOMBIE, B. C. SAUNDERS und G. J. STACEY, *J. chem. Soc. [London]* **1945**, 380.

¹³⁾ R. CRIEGEE, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 539 [1949—1950].

¹⁴⁾ *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 574, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1953.

Dimethyl-tert.-butylperoxy-phosphat (IIIa): Darstellung und Aufarbeitung erfolgten weitgehend analog III b. Zu 1.81 g (0.013 Mol) *Dimethylchlorophosphat*, gelöst in 8 ccm Pyridin, ließ man bei -10 bis -15° eine Lösung von 1.69 g (0.019 Mol) *tert.-Butylhydroperoxyd* tropfen. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur Rohausb. bis zu 65%. Die Destillation wurde in 1-g-Ansätzen bei 10^{-3} Torr/ 70° Badtemperatur durchgeführt. Das Destillat (Ausb. ca. 90%) erstarrt beim Abkühlen, Schmp. $23-25^{\circ}$; Peroxydgehalt 95%.

Zur Umkristallisation löst man bei Raumtemperatur in Benzin ($80-90^{\circ}$) und kühlt auf -40 bis -50° . Die auf einer Kühlnutsche gesammelten farblosen Kristalle werden mit Benzin von -20° gewaschen. Ausb. nach zweimaliger Umkristallisation 22%, Schmp. 25° .

$C_6H_{15}O_3P$ (198.2) Ber. C 36.37 H 7.63 O_{akt} 8.07 Gef. C 36.21 H 7.83 O_{akt} 7.88, 8.07

Versuche zur Darstellung von Diphenyl- und Di-p-tolyl-tert.-butylperoxy-phosphat: Unter Eis/Kochsals-Kühlung ließ man zunächst 6.7 g (0.025 Mol) *Diphenylchlorophosphat* zu trockenem Pyridin tropfen und dann eine Lösung von 2.8 g (0.031 Mol) *tert.-Butylhydroperoxyd* in 5 ccm trockenem Pyridin. Nach 20 Min. bei Raumtemperatur färbte sich das Reaktionsprodukt dunkelrot, erwärmte sich und zersetzte sich unter Gasentwicklung.

In einem anderen Ansatz wurden die Komponenten bei -10 bis -15° vereinigt und 5 Stdn. unterhalb von 0° stehengelassen. Dann wurde bei Raumtemperatur in Wasser gegossen, dieses ausgeäthert und die Ätherlösung wie bei III b gewaschen. Nach Trocknen der Lösung über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers i. Vak. verpuffte das Reaktionsprodukt.

Zur Darstellung von *Di-p-tolyl-tert.-butylperoxy-phosphat* ließ man bei -15° 4.46 g (0.017 Mol) *Di-p-tolyl-chlorophosphat* und 1.62 g (0.018 Mol) *tert.-Butylhydroperoxyd*, gelöst in 3 ccm trockenem Pyridin, nacheinander zu 8 ccm trockenem Pyridin tropfen. Nachdem das Reaktionsprodukt 9 Stdn. unterhalb von 0° und 5 Stdn. bei Raumtemperatur gestanden hatte, erfolgte die Aufarbeitung wie bei III b. Es wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die sich bald braun färbte und dann stürmisch zersetzte.

Versuch zur Darstellung von Äthyl-bis-[tert.-butylperoxy]-phosphat: Einer Lösung von 1.8 g (0.02 Mol) *tert.-Butylhydroperoxyd* und 1.58 g (0.02 Mol) trockenem Pyridin in 20 ccm absol. Äther ließ man bei ca. -10° 1.63 g (0.01 Mol) *Äthyl-dichlorophosphat* zutropfen. Nach 5 stdg. Aufbewahren wurde das Pyridin-hydrochlorid (87%) abgesaugt und der Äther i. Vak. abdestilliert. Das flüssige Reaktionsprodukt verpuffte nach kurzem Stehenlassen.

Ein Versuch, in analoger Weise aus Phosphoroxychlorid und IV in Pyridin *Phosphorsäure-tert.-butylperoxy-ester-dichlorid* herzustellen, führte zu einem flüssigen Reaktionsprodukt, das sich nach Isolierung stürmisch zersetzte.

Hydrolyse des Diäthyl- (IIIb) und Dimethyl-tert.-butylperoxyphosphats (IIIa)

1. In Wasser

a) *Bestimmung des Hydrolysenwasserstoffs*: Ca. 1 mMol der Peroxyphosphate wurde in 25 oder 100 ccm ausgekochtem Wasser gelöst, was u. U. in wenigen Minuten erreicht war. Nach 1 bis $2\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen wurde mit $n/10$ NaOH gegen Methylrot/Methylenblau und Phenolphthalein titriert:

III b: 0.99 H^+ /Mol gegen Methylrot/Methylenblau

1.00 H^+ /Mol gegen Phenolphthalein

III a: 0.98 H^+ /Mol gegen Phenolphthalein

b) *Bestimmung der Diäthylphosphorsäure als Dicyclohexylammoniumsalz*: 0.5176 g (2.29 mMol) III b wurden in 10 ccm Wasser hydrolysiert. Dazu wurden 0.610 g (3.4 mMol) *Dicyclohexylamin* gegeben. Nach Abdestillieren des Wassers i. Vak. wurde der feste Rückstand mit 20 ccm Petroläther auf eine Fritte gespült. Aus dem Filtrat wurde durch Einengen und

nachfolgendes Waschen mit 3 ccm Petroläther eine zweite Fraktion gewonnen. Nach Trocknen bei 110° i. Vak. über P₂O₅ insgesamt 0.724 g (94.6% d. Th.); Schmp. 139°, Misch-Schmp. ohne Depression.

c) *Bestimmung des Acetons*: 0.2209 g (0.98 mMol) *IIIb* wurden in 10 ccm Wasser gelöst und nach 5 Stdn. mit einer Lösung von 0.4 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 3 ccm konz. Schwefelsäure und 13 ccm Wasser⁵⁾ versetzt. Das *Hydrazon* wurde tags darauf abgesaugt, mit 70 ccm 2 n H₂SO₄ und 100 ccm Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet. Schmp. 121–122°; Misch-Schmp. ohne Depression. Ausb. 0.2242 g (96.4% d. Th.).

0.1566 g (0.78 mMol) *IIIa* ergaben unter gleichen Bedingungen 0.1750 g (92.8% d. Th.) *Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon*.

d) *Nachweis des Methanols*: 0.39 g (1.7 mMol) *IIIb* lösten sich unter mehrmaligem Schütteln in 3 Stdn. in 1 ccm Wasser. Unter Eiskühlung wurden 0.07 g (1.8 mMol) gepulvertes Natriumhydroxyd zugegeben. Das Methanol wurde mit wenig Benzol extrahiert und die getrocknete Benzollösung mit 1.2 g (5.2 mMol) 3,5-Dinitro-benzoylchlorid und unter Kühlung mit 1.3 ccm trockenem Pyridin versetzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wurde mehrmals mit 6 n KOH, Wasser, 6 n HCl und Wasser gewaschen, getrocknet, das Benzol abdestilliert, der Rückstand auf Ton abgepreßt und mit Petroläther gewaschen. Schmp. 108–110° (zweimal aus Benzin umkristallisiert) (Lit.¹⁵⁾: 109°), Misch-Schmp. ohne Depression.

e) *Bestimmung des aktiven Sauerstoffs*: Eine Lösung von knapp 1 mMol *Peroxyphosphat* in 20 ccm Wasser wurde nach 1–2stdg. Stehenlassen mit 3.5 ccm 50-proz. Schwefelsäure und 2 g Kaliumjodid versetzt. Nach ca. 100 Min. wurde das ausgeschiedene Jod gegen n/10 Na₂S₂O₃ titriert. Unter Berücksichtigung der Blindwerte wurden bei *IIIb* 2 Mol-% und bei *IIIa* 2.4 Mol-% O_{akt.} gefunden.

2. In verdünnter Schwefelsäure

Eine Lösung von ca. 0.75 mMol *IIIb* und 20 ccm 2 n H₂SO₄ wurde nach 1stdg. Stehenlassen mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Am nächsten Tage wurde gegen n/10 Na₂S₂O₃ titriert: 4.8 Mol-% O_{akt.} (unter Berücksichtigung des Blindwertes).

3. In Natronlauge

a) *Bestimmung des Hydrolysenwasserstoffs*: In 20 ccm n/10 NaOH wurde ca. 1 mMol *IIIb* gelöst und nach 40 Min. mit n/10 HCl titriert; gef. 1 H⁺/Mol.

b) *Bestimmung des Diäthylphosphats*: Eine Lösung von 0.235 g (1.04 mMol) *IIIb* in 5 ccm 1 n NaOH passierte nach 2stdg. Stehenlassen und Verdünnen mit 20 ccm Wasser einen Kationenaustauscher (Wofatit F), wobei mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen wurde. Nach Zugabe von 0.19 g (1.05 mMol) *Dicyclohexylamin* wurde das Wasser i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über P₂O₅ getrocknet. Schmp. 133°, Misch-Schmp. 134–135°. Ausb. 0.348 g (100% d. Th.) *Dicyclohexylammonium-diäthylphosphat*.

c) *Bestimmung des Acetons*: 0.5087 g (2.25 mMol) *IIIb* lösten sich in 70 Min. in 10 ccm 2 n NaOH. Nach mehreren Stdn. wurde mit 50-proz. Schwefelsäure unter Kühlung neutralisiert und das *Aceton*, wie oben angegeben, als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bestimmt. Ausb. 0.0833 g (15.6% d. Th.).

d) *Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nach Behandlung mit Natronlauge verschiedener Konzentrationen*: 0.3–1 mMol *Peroxyphosphat* wurden in 20 ccm Natronlauge verschiedener Konzentration gelöst, was mit zunehmender Laugenkonzentration immer langsamer erfolgte (in 5 n NaOH löste sich auch nach tagelangem Stehenlassen kaum etwas). Nach 1–2 Stdn. wurde mit 50-proz. Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 2 g Kaliumjodid versetzt und nach

¹⁵⁾ T. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2] 76, 248 [1907].

ca. 2 Stdn. gegen $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Die Ergebnisse für die Diäthylverbindung (III b) gibt unter Berücksichtigung der Blindwerte folgende Tabelle:

NaOH-Konzentration	$n/10$	1 n	2 n	3 n
Mol.-% O_{akt} .	26	88	91	94

Für die Dimethylverbindung III a wurden in 2 n NaOH 87 Mol-% O_{akt} gefunden.

e) *Nachweis des tert.-Butylhydroperoxyds*⁴⁾: 0.677 g (3.0 mMol) III b lösten sich in 5 ccm 3 n NaOH unter öfterem Schütteln innerhalb eines Tages. Zur Isolierung des tert.-Butylhydroperoxyds wurden nach Ansäuern mit 3 ccm 50-proz. Schwefelsäure 5 ccm abdestilliert. Das Destillat wurde dreimal mit Äther extrahiert, der vom Äther befreite Extrakt in 20 ccm Benzol aufgenommen, mit einer Lösung von 1.12 g (4.0 mMol) 1-Methyl-6.8-dinitro-2-äthoxy-1.2-dihydro-chinolin in 9 ccm Eisessig und nach Umschütteln mit 1 ccm Wasser versetzt. Nach Aufarbeiten gemäß Vorschrift⁴⁾ wurden 0.25 g (24% d. Th.) [1-Methyl-6.8-dinitro-1.2-dihydro-chinolyl-(2)]-tert.-butylperoxyd, Schmp. 125–126°, erhalten. Schmp. nach zweimaligem Umfällen aus Benzol/Petroläther 127° (Lit.⁵⁾: 131–132°, Misch-Schmp. 126–127°.

4. Spaltung von III b mit Chlorwasserstoff

In eine Lösung von 0.5964 g (2.64 mMol) III b in 5 ccm trockenem Benzol wurde bei 18–20° $1\frac{3}{4}$ Stdn. ein getrockneter mäßiger HCl-Strom geleitet, wobei die Hauptmenge des aktiven Sauerstoffs verschwand. Mit Benzol wurde auf 10 ccm aufgefüllt.

a) *Acetonbestimmung*: 5 ccm obiger Benzollösung wurden mit einer 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (s. 1. c) versetzt und öfter geschüttelt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde von einem festen, orangefarbenen Produkt, das sich in der wäbr. Phase ausgeschieden und keinen Schmelzpunkt hatte und in Benzol schwer löslich war, abfiltriert und mit 2 n H_2SO_4 und Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wurden nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. und Aufarbeitung wie unter 1. c) 0.2416 g (76.8% d. Th.) Aceton-2.4-dinitrophenylhydrazon mit Schmp. 118° erhalten. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 124°, Misch-Schmp. 125°.

b) *Bestimmung der Diäthylphosphorsäure*: Aus 2 ccm obiger Benzollösung wurden nach Entfernen des Benzols 0.0814 g (100% d. Th.; 0.53 mMol) Diäthylphosphorsäure erhalten. Nach Wiederaufnahme in 2 ccm Benzol, Versetzen mit 0.0968 g (0.53 Mol) Dicyclohexylamin und Abdestillieren des Benzols i. Vak. wurden 0.1766 g (100% d. Th.) Dicyclohexylammonium-diäthylphosphat erhalten; Schmp. 137°, Misch-Schmp. 139–140°.

Dicyclohexylammonium-diäthylphosphat: Durch Hydrolyse von Diäthylchlorophosphat in Wasser, Entfernung des Chlorwasserstoffs mit Silberoxyd und Abdestillieren des Wassers i. Vak. wurde Diäthylphosphorsäure erhalten. Diese ergab nach Umsetzung mit Dicyclohexylamin in Petroläther, worin sich die Diäthylphosphorsäure aber nur mäßig löste, das erwartete Salz; Schmp. 140° (aus Benzin 90–100°).

$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{P}$ (335.4) Ber. C 57.29 H 10.22 P 9.24 Gef. C 57.29 H 10.49 P 9.11

*Dimethylchlorophosphat*¹⁶⁾: Einer Lösung von 60 g (0.55 Mol) Dimethylhydrogenphosphit in 720 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff ließ man unter Rühren, Durchleiten eines lebhaften Stickstoffstromes und Kühlen mit einer Eis/Kochsalz-Mischung eine Lösung von 84.2 g (0.63 Mol) Sulfurylchlorid in 400 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur zwischen –2 und 3° lag. Nach 3stdg. Nachrühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. bei 20–22° Badtemperatur und eisgekühlter Vorlage das Lösungsmittel unter

¹⁶⁾ Darstellung erfolgte in Anlehnung an die des Dibenzylchlorophosphats. F. R. ATHERTON, H. T. HOWARD und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1948, 1109.

Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{0,1} 22–24°. Ausb. 53.7 g (68.2% d. Th.).

Die Hydrolyse einer Destillationsprobe in 70-proz. Dioxan ergab bei der alkalimetrischen Bestimmung die erwarteten 2 H⁺/Mol.

Di-p-tolyl-chlorophosphat: 15.3 g (0.1 Mol) *Phosphoroxychlorid*, 21.6 g (0.2 Mol) *p-Kresol* und 0.5 g Natriumchlorid wurden 17 Stdn. auf ca. 153° und für 2 weitere Stdn. auf etwas über 170° erhitzt. I. Wasserstrahlvak. wurden die bis 180° flüchtigen Bestandteile abdestilliert und der Rückstand i. Feinvak. destilliert. Sdp._{0,08} 160–165°.

C₁₄H₁₄ClO₃P (296.7) Ber. Cl 11.95 P 10.44 Gef. Cl 12.14, 12.34 P 10.14, 10.23

Die Hydrolyse in 70-proz. Dioxan ergab bei der alkalimetrischen Bestimmung 1.93 H⁺/Mol.
