

Über die Inhaltsstoffe eines Reaktionsproduktes aus Chloral, Phosphortrichlorid und Methanol

VON GERHARD FRICKE UND WOLFGANG GEORGI

Inhaltsübersicht

Bei der Einstufenreaktion zwischen Chloral, Phosphortrichlorid und Methanol entstehen O,O-Dimethyl- und O-Methyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure als Hauptprodukte. O,O-Dimethyl-2,2-dichlorvinyl-phosphorsäure konnte nicht gefunden werden.

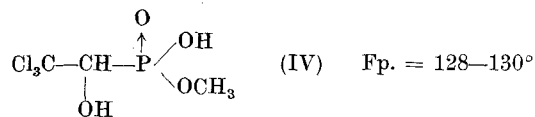
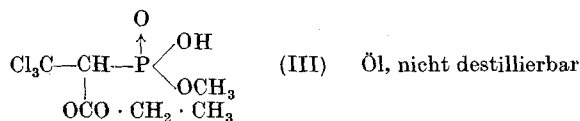
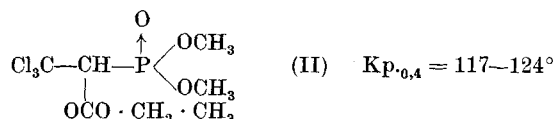
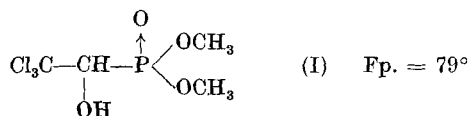
Durch Einwirkung von mindestens 3 Mol Methanol auf ein vorgelegtes Gemisch von je 1 Mol Chloral und Phosphortrichlorid bei 5–10° und unter Durchleiten von Luft erhält man die als Insektizid verwendete O,O-Dimethyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (I) neben anderen phosphorhaltigen Reaktionsprodukten. Verfahren dieser Art wurden in mehreren Ländern patentiert¹⁾. Über die chemische Konstitution der neben (I) entstehenden Produkte herrscht Unklarheit. Das sauer reagierende schmierige Reaktionsgemisch der Einstufenreaktion ergibt nach Abtrennung des (I) durch Extraktion oder Umkristallisation aus wäßriger Lösung und Neutralisation Salze mit etwa 34% Cl- und 10% P-Gehalt in organischer Bindung. Charakteristische wasserunlösliche Salze anorganischer oder organischer Basen konnten bisher nicht erhalten werden. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches durch chromatographische Methoden war ebenfalls erfolglos.

Zur Identifizierung der nach dem Einstufenverfahren erhaltenen Reaktionsprodukte wurde in der vorliegenden Arbeit die Acylierung der sekundären Hydroxylgruppe in (I) und vermutbaren strukturähnlichen Substanzen mit Propionsäureanhydrid in benzolischer Lösung angewandt.

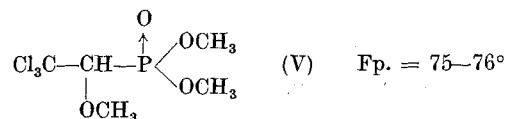
Nach der Benzoldestillation des Acylierungsproduktes und Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung wurde wasserunlösliche O,O-Dimethyl-1-n-propionyloxy-2,2,2-trichloräthylphos-

¹⁾ DWP 20242, 20254; A. P. 2899456; DBP 1037454.

phonsäure (II) erhalten und aus dem neutralisierten wäßrigen Extrakt mit Schwefelsäure ein öliges Gemisch aus O-Methyl-1-n-propionyloxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (III) und O-Methyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (IV) ausgefällt. (IV) kristallisierte beim Stehen; Fp. 128–131° (Chlf.). Substanz (IV) konnte auch durch Zutropfen von 1 Mol Phosphortrichlorid zu 1 Mol Chloral und 1,5 Mol Methanol bei 5–10° unter ständiger Entfernung des entstehenden Chlorwasserstoffes mit Stickstoff kristallin erhalten werden.



Durch Behandlung von (IV) mit Diazomethan in ätherischer Lösung wurde zunächst die saure P-gebundene und bei längerer Einwirkung auch die sekundäre Hydroxylgruppe methyliert. (I und V.)



Bei direkter Behandlung des nach dem Einstufenverfahren erhaltenen Reaktionsgemisches mit Diazomethanlösung wurde (V) in etwa 70proz. Ausbeute neben Trimethylphosphat (VI) erhalten.

Von praktischer Bedeutung ist die Frage nach der An- oder Abwesenheit von O, O-Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphat (DDVP) im Ausgangsprodukt. Der physikalisch-chemische Nachweis gelang nicht, weshalb ein biologischer Test herangezogen wurde. Hierzu wurde das Einstufenprodukt mit 0,01, 0,1, 0,5 und 1% DDVP versetzt. Papierfilter wurden mit 1proz. wäßrigen Lösungen dieser Proben getränkt und darauf je 50 Fliegen (*musca d.*) ge-

Tabelle 1

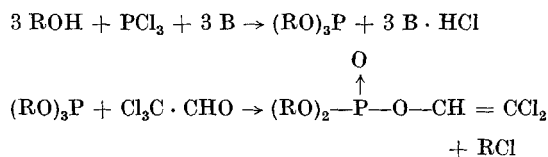
Prozentuale Abtötung von Fliegen durch Zusätze von DDVP zum Einstufenprodukt

Verweilzeit in Minuten	Trichlorphon ²⁾ Fp. 79°	Einstufenprodukt				
		+ 0% DDVP	+ 0,01% DDVP	+ 0,1% DDVP	+ 0,5% DDVP	+ 1,0% DDVP
40	0	0	0	0	34	90
60	14	0	0	20	96	100
80	98	54	96	96	100	
100	100	94	100	100		
120		100				

% Rückenlage

bracht. Die Zeit, die bis zur 100proz. Abtötung vergeht, kann als Maßstab für den DDVP-Gehalt in den einzelnen Proben angesehen werden.

Aus dem Testergebnis ist zu ersehen, daß der DDVP-Gehalt im Einstufenprodukt < 0,01%, wahrscheinlich 0, ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den bekannten Regeln über die Umsetzung von PCl_3 mit Alkoholen in An- oder Abwesenheit organischer Basen. In Gegenwart derselben würde Trimethylphosphit und damit in der Folge durch Umsetzung mit Chloral nach der von PERKOW³⁾ gefundenen Reaktion DDVP entstehen. Da aber in Abwesenheit organischer Basen gearbeitet wird, kann Trimethylphosphit nicht gebildet werden:



Beschreibung der Versuche

O, O-Dimethyl-1-n-propionyloxy-2, 2, 2-trichloräthyl-phosphonsäure (II)

Eine Lösung von 257,5 g Einstufenprodukt, 260 g Propionsäureanhydrid, 0,1 ml konz. Schwefelsäure in 1 l trockenem Benzol wurde 7 Stunden auf 50° erwärmt und 4 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Der nach Abdestillieren des Benzols und der Propionsäure verbliebene Rückstand wurde in 400 ml Chloroform aufgenommen und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Der in Chloroform gelöste Anteil (a) stellt ein Gemisch von O, O-Dimethyl-1-n-propionyloxy-2, 2, 2-trichloräthylphosphonsäure und sauren Nebenprodukten dar. Die Chloroformlösung (a) wurde mit 200 g einer 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert,

²⁾ Trichlorphon = common name für O, O-Dimethyl-1-hydroxy-2, 2, 2-trichloräthylphosphonsäure.

³⁾ W. PERKOW, Chem. Ber. 87, 755 (1954).

wobei die sauren Nebenprodukte in wasserlösliche Natriumsalze (b) übergeführt wurden, die Hauptmenge des genannten Esters jedoch ungelöst zurückblieb. Nach Entfernen des Chloroforms wurden 177,6 g wasserunlösliches Rohprodukt erhalten.

Destillation des	Kp. _{0,6}	40–130°	19 g
Rohproduktes:	Kp. _{0,5–0,6}	136–140°	140 g = 44,7%, bezogen auf Einstufenprodukt

Rückstand: 18,5 g
 Hauptlauf: C₇H₁₂O₅Cl₃P (313,5) ber.: Cl 34,0; P 9,9;
 gef.: Cl 33,6; P 10,1.

O-Methyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (IV)

a) Aus dem Einstufenprodukt

Durch starkes Ansäuern der Natriumhydrogencarbonatlösung (b) mit Schwefelsäure fiel ein Öl aus, das in ätherischer Lösung mit Wasser sulfatfrei gewaschen wurde (48 g). Beim Stehen schieden sich daraus im Verlaufe von 24 Stunden Kristalle ab. Durch Umkristallisation aus Chloroform wurden 24 g fettglänzende weiße Blättchen vom Fp. 128–131° erhalten.

C₃H₆O₄Cl₃P (243,4) ber.: C 14,8; H 2,5; P 12,7; Cl 43,8;
 gef.: C 14,2; H 2,6; P 12,9; Cl 43,5.

Titration mit n/10 KOH gegen Methylorange: 0,2620 g verbrauchen 10,8 ml n/10 KOH;
 ber.: 10,79 ml.

b) Aus Chloraldehydhalbacetal und Phosphortrichlorid

In einem mit Rührer versehenen Vierhalskolben werden 58 g Chloral (0,4 Mol) mit 19,2 g Methanol (0,6 Mol) zum Chlormethylhalbacetal vereinigt. Zum pulverisierten Halbacetal werden unter Rühren und Durchleiten von trockener Luft 55 g Phosphortrichlorid (0,4 Mol) getropft. Die Reaktionstemperatur wird durch Eiskühlung auf 5–10° gehalten. Nach etwa 24stündigem Stehen des in einem gut verschlossenen ERLMEYER-Kolben aufbewahrten Reaktionsgemisches im Kühlschrank scheiden sich Kristalle ab. Man verdünnt mit einem Gemisch Petroläther/Äther 50:30, saugt rasch ab und wäscht die Kristalle nochmals mit dem Gemisch. Durch Umkristallisation aus Chloroform erhält man 21 g (IV) = 22% d. Th. Fp. 128° Cl gef. 43,4%.

O, O-Dimethyl-1-hydroxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (I)

2,4 g (IV) wurden in 50 ml Äther gelöst und mit Diazomethanlösung bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung versetzt. Nach Verdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das in der Kälte kristallisiert. Nach Abpressen auf Ton wurden Kristalle vom Fp. 73–76° (Ä) gewonnen (1,2 g).

C₄H₈O₄Cl₃P (257,5) ber.: Cl 41,4; P 12,0;
 gef.: Cl 41,2; P 11,8.

O-Methyl-1-n-propionyloxy-2,2,2-trichloräthyl-phosphonsäure (III)

Das durch Säurefällung erhaltene von (IV) befreite Öl (s. o.) ließ sich nicht destillieren; 1 g verbrauchen 33,2 ml n/10 KOH; berechnet für (III) 33,4 ml. Durch Umsetzung von 13 g

desselben mit Diazomethan in ätherischer Lösung wurden 13,6 g eines bei $Kp_{0,4}$ 117–124° siedenden Öles erhalten: O, O-Dimethyl-1-n-propionyloxy-2, 2, 2-trichloräthyl-phosphonsäure (II)

$C_7H_{12}O_5Cl_3P$ (313,5) ber.: Cl 34,0; P 9,9;
gef.: Cl 33,5; P 10,3.

O, O-Dimethyl-1-methoxy-2, 2, 2-trichloräthyl-phosphonsäure (V)

Eine ätherische Lösung von 6,3 g (IV) wurde mit soviel ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis eine schwach gelbe Farbe der Lösung bestehen blieb. Nach Entfernung des Ä verblieben 5 g eines gelbbraunen Öles, das bei $Kp_{0,5}$ 138–140° destillierte und nach zweitägigem Stehen kristallisierte; Fp. (Ä) 75–76°.

$C_5H_{10}O_4Cl_3P$ (271,5) ber.: Cl 39,2; P 11,4; C 22,2; H 3,7;
gef.: Cl 39,2; P 11,8; C 22,2; H 3,75.

Methylierung des Einstufenproduktes

30 g des Einstufenproduktes wurden in 50 ml Äther gelöst und mit soviel Diazomethanlösung versetzt, bis die gelbe Farbe der Lösung längere Zeit bestehen blieb. Nach Abdampfen des Äthers verblieben 29,1 g eines gelben Öles, das beim Stehen in der Kälte teilweise kristallisierte. Der flüssige Anteil (13,3 g) wurde abgesaugt und fraktioniert destilliert:

1. Fraktion: 1,5 g Kp_{12} 75–76°; Trimethylphosphat
 $C_3H_9O_4P$ ber.: P 22,2; gef.: P 21,5.
2. Fraktion: 9,3 g $Kp_{1,3}$ 105–125°, kristallisierte beim Stehen teilweise. Das abgesaugte Öl wurde erneut destilliert: $Kp_{0,3}$ 85–92°, n_D^{20} 1,4770, gef.: Cl 31,0; P 13,1.

Kristallisierter Anteil: 20,6 g = 68,6% bezogen auf Einstufenprodukt
 $Kp_{0,2}$ 100–115°, Fp. 75–76° (Ä);
O, O-Dimethyl-1-methoxy-2, 2, 2-trichloräthylphosphonsäure (V)
 $C_5H_{10}O_4Cl_3P$ (271,5) ber.: Cl 39,2; P 11,6; gef.: Cl 38,8; P 11,7.

Das Öl der 2. Fraktion wird als identisch angesehen mit: O, O-Dimethyl-1-methoxy-2, 2-dichlorvinyl-phosphonsäure.

Zu 10,9 g (0,04 Mol) O, O-Dimethyl-1-methoxy-2, 2, 2-trichloräthyl-phosphonsäure in 25 ml Methanol wurde unter Rühren methanolische Kalilauge (2,2 g KOH in 15 ml Methanol) getropft. Die Temperatur wurde bei 25° gehalten. Nach Abtrennung des Kaliumchlorids und Destillation der methanolischen Lösung wurden 8,5 g = 90% d. Th. eines farblosen Öles vom $Kp_{0,5}$ 89–95°, n_D^{20} 1,4796 erhalten.

$C_5H_9O_4Cl_2P$ (235) gef.: Cl 30,9; P 12,5;
ber.: Cl 30,2; P 13,2.

Karl-Marx-Stadt, VEB Fettchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1962.