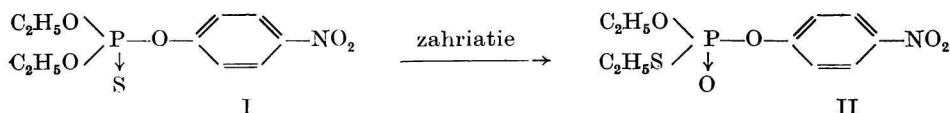


SYNTECKÁ PRÍPRAVA O,S-DIETYL-O-*p*-NITROFENYLTIOFOSFÁTU

ALBERT JARÁS

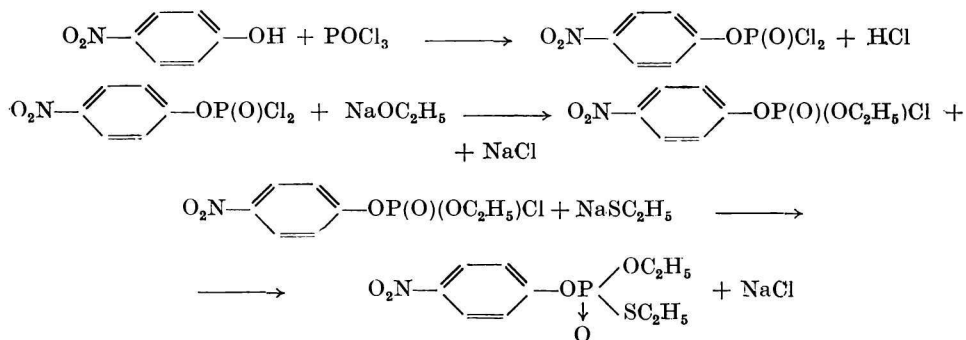
Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Pri výskume insekticídnych a toxikologických vlastností O,O-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu, tzv. paratiónu (I), dôležitú úlohu má jeho izomér O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát (II). V technických produktoch je vždy prítomný v kolísavých množstvách, a to podľa spôsobu prípravy od 5 do 20 % [1]; vzniká termickou izomerizáciou paratiónu [2, 3]:



Priebeh izomerizácie študovali R. L. Metcalf a R. B. March [1]. Papierovou chromatografiou zistili, že čistý paratión, zahrievaný 24 hodín na 150 °C, dal nie menej ako 8 škvŕn, ktoré patria rozličným produktom vzniknutým počas izomerizácie. Zo vzniknutej zmesi chemicky príbuzných látok sa nepodarilo izolovať O-S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát v čistom stave. Pre štúdium insekticídnych a inhibičných vlastností na cholinesterázu je takýto materiál málo vhodný, pretože prítomnosť biologicky vysokoaktívnych nečistôt, ako je napr. O,O-dietyl-O-*p*-nitrofenylfosfát, tzv. paraoxón, podstatne skreslí dosiahnuté výsledky. V doterajších prácach sa použil nečistý O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát, získaný termickou izomerizáciou, pretože príprava v čistom stave nebola známa.

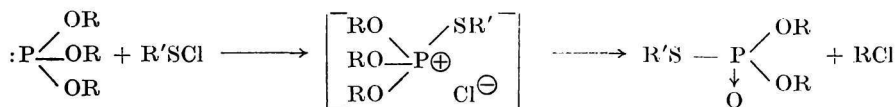
Jedinú zprávu o syntéze O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu podal J. C. Gage [4]. Neuviedol však nijaké experimentálne podrobnosti, naznačil iba reakčný postup:



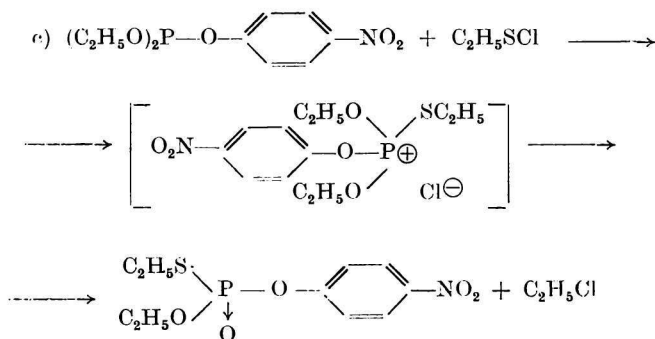
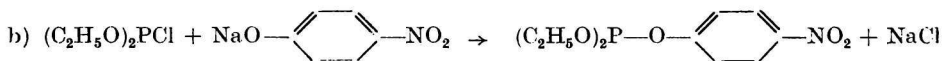
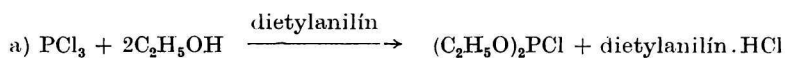
V práci ďalej uviedol, že produkt okrem 3,7 % *p*-nitrofenolu obsahoval aj 2,5 % látok podobných paratiónu (pravdepodobne predovšetkým paraoxónu — pozn. autora). V našom ústave sme sa snažili zreprodukovať tento postup,

avšak v súhlase so spomínanou prácou sa nám nepodarilo pripraviť čistú látku.

Objavenie reakcie trialkylfosfitov so sulfenylhalogenidmi [5] nás priviedlo na možnosť syntézy O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu. D. C. Morrison opísal prípravu trialkyltiofosfátov podľa schémy



Ak sa vychádza z dietyl-*p*-nitrofenylfosfitu, možno reakciou s etánsulfenylchloridom pripraviť O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát a celý priebeh možno znázorniť reakciami:



O,S-dietyl-O-p-nitrofenyltiofosfát

Týmto postupom sme získali v dobrom výťažku veľmi čistý produkt, ktorý okrem malého množstva *p*-nitrofenolu a stôp paraoxónu neobsahoval nijaké aktívne nečistoty, ako sme sa presvedčili kontrolou papierovou chromatografiou.

Experimentálna časť

Udané body varu sú nekorigované.

Dietylchlorfosfit sa podľa postupu H. G. Cooka a spolupracovníkov [6] pripravil reakciou chloridu fosforitého s etanolom v petroléteri za prítomnosti dietylanilínu.

Dietyldisulfid sa zo sulfokyanatanu draselného pripravil reakciou s dietylsulfátom a lúhom podľa H. Brintzinger a spolupracovníkov [7]. Pôsobením sulfurylchloridu v toluéne sa previedol na etánsulfenylchlorid a bez predchádzajúcej izolácie sa použil pre ďalšiu prácu.

Príprava dietyl-p-nitrofenylfosfitu

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom a spätným chladičom s chlóralkalicovou rúrkou sa navážilo 100,0 g (0,638 mólu) dietylchlórfosfitu a pridalo sa 400 ml suchého benzénu. Obsah sa ochladil na 0 °C a pri tejto teplote sa priebehom jednej hodiny pridalo za miešania tretím hrdlom banky v malých dávkach 103,0 g (0,638 mólu) suchého *p*-nitrofenolátu sodného. Po pridaní *p*-nitrofenolátu sodného sa chladenie zastavilo, obsah sa počas 1/2 hodiny zahrieval do varu a varil sa ešte 1 hodinu. Potom sa miešanie a zahrievanie prerušilo a obsah banky sa nechal vychladnúť. Vylúčený chlorid sodný sa odfiltroval a premyl na filtri 50 ml suchého benzénu. Z filtrátu sa oddestiloval benzén za zníženého tlaku. V banke zostal hnedočervený olejovitý surový produkt, ktorý vážil 139,0 g. Surový produkt sa vákuove predestiloval. Zachytila sa frakcia o b. v. 0,25-0,4121—128 °C, o váhe 90,0 g; n_D^{20} 1,5295, d_4^{20} 1,2060 (t. j. výťažok 56,6 % teórie, počítané na dietylchlórfosfit). Takto získaný dietyl-*p*-nitrofenylfosfit, ktorý obsahoval určité množstvo voľného *p*-nitrofenolu, použil sa na ďalšiu prípravu.

Príprava O,S-dietyl-O-p-nitrofenyltiofosfátu

Do trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, teplomerom, chlóralkalicovou rúrkou a kvapacím lievikom tak isto opatreným chlóralkalicovou rúrkou sa navážilo 11,8 g dietyl-disulfidu a pridalo sa 100 ml bezvodého toluénu. Obsah banky sa ochladil na -30 °C a pri tejto teplote sa za miešania pridalo priebehom 35 minút 13,0 g sulfurylchloridu v 50 ml bezvodého toluénu. Po pridaní sulfurylchloridu sa chladenie zastavilo a teplota sa počas 45 minút nechala vystúpiť na 0 °C. Potom sa znovu ochladilo na -30 °C a v priebehu ďalších 75 minút sa pri tejto teplote za dobrého miešania prikvapkalo z kvapkacieho lievika 50,0 g dietyl-*p*-nitrofenylfosfitu v 50 ml bezvodého toluénu. Chladenie sa odstavilo a obsah sa nechal ohriať za miešania na teplotu miestnosti. Surový reakčný produkt sa pretrepal 300 ml vody, ďalej trikrát 300 ml 1 % vodného roztoku kyslého uhličitanu sodného a napokon dvakrát 300 ml vody. Po konečnom oddelení sa toluénová vrstva vysušila bezvodým síranom sodným stáťim cez noc. Na druhý deň sa síran sodný odfiltroval, premyl na filtri 30 ml bezvodého toluénu a nakoniec sa toluén oddestiloval za zníženého tlaku. V banke zostala žltá olejovitá kvapalina (49,0 g) — surový O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát. Surový produkt sa extrahoval petroléterom v kvapalinovom extraktore. Z petroléterového roztoku sa znovu vylúčil vo forme žltej olejovitej látky (40 g), ktorá sa po oddelení v oddeľovacom lieviku rozpustila v 250 ml bezvodého benzénu. Benzénový roztok sa odfarbil adsorpciou na stĺpci z aktívnej hlinky a filtračnej kremeliny (1 : 3) a benzén sa oddestiloval za zníženého tlaku. V banke zostalo 39,5 g bleďožltého oleja (70,2 % teórie, počítané na dietyl-*p*-nitrofenylfosfit). Identifikácia produktu sa urobila pomocou papierovej chromatografie. Okrem malého množstva *p*-nitrofenolu sa získala jediná škvrna patriaca O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu. Z takto pripravenej látky sa odobralo 14,0 g a vákuove sa predestilovalo. Zachytila sa frakcia o b. v. 0,01-0,025 140—148 °C, o váhe 10,4 g vo forme slabo žltozeleného oleja; n_D^{20} 1,5495, d_4^{20} 1,2945.

Pre C₁₀H₁₄O₅NPS (molekulová váha 291,26)

vypočítané	10,63 % P, 11,00 % S, 4,80 % N,
nájdené	10,45 % P, 10,86 % S, 4,72 % N.

Pri skúške čistoty papierovou chromatografiou destilovaný produkt obsahoval okrem O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu malé množstvo voľného *p*-nitrofenolu a stopy paraoxónu.

Analýzu pripraveného O,S-dietyl-O-p-nitrofenyltiofosfátu urobilo analytické oddelenie Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí, za čo vyslovujem srdečnú vďaku J. Krskovi a J. Čaplovičovi. Inž. V Bátorovi dakujem za kontrolu čistoty látky papierovou chromatografiou.

Súhrn

Dôležitosť O,S-dietyl-O-p-nitrofenyltiofosfátu pre štúdium biologickej činnosti paratiónu, známeho insekticídneho prostriedku, dala podnet k jeho syntetickej príprave. Ukázalo sa, že reakciou etánsulfenylchloridu s dietyl-p-nitrofenylfosfitom možno pripraviť O,S-dietyl-O-p-nitrofenyltiofosfát v dobrom výťažku a čistej forme. Takto získaný preparát je omnoho vhodnejší pre štúdium biologických vlastností ako doteraz používané menej čisté produkty, získané termickou izomerizáciou paratiónu.

СИНТЕТИЧЕСКОЕ ПРИГОТОВЛЕНИЕ O,S-ДИЭТИЛ-О-П-НИТРОФЕНИЛТИОФОСФАТА

АЛЬБЕРТ ЯРАС

Исследовательский институт неорганической технологии в Bratislave-Predmest'ye

Выводы

Важность O,S-диэтил-О-п-нитрофенилтиофосфата при изучении биологического действия паратиона, известного инсектицидного средства, дала повод к его синтетическому приготовлению. Оказалось, что при реакции этансульфенилхлорида и диэтил-п-нитрофенилфосфида можно извлечь O,S-диэтил-О-п-нитрофенилтиофосфат в достаточном количестве и в чистом виде. Таким образом полученный препарат является более пригодным для изучения биологических особенностей, чем до сего времени употребляемые менее чистые препараты, полученные термической изоляцией паратиона.

Поступило в редакцию 3. IV. 1956 г.

SYNTHETISCHE HERSTELLUNG VON O,S-DIÄTHYL-O-P-NITROPHENYLTHIOPHOSPHAT

ALBERT JARÁS

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Die Wichtigkeit des O,S-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphats für das Studium der biologischen Wirksamkeit des Parathions, des bekannten insektiziden Mittels, gab Veranlassung zu dessen synthetischer Herstellung. Es hat sich gezeigt, dass sich durch die Reaktion von Äthansulfenylchlorid mit Diäthyl-p-nitrophenylphosphit das O,S-Diäthyl-O-p-nitrophenylthiophosphat in guter Ausbeute und reiner Form herstellen lässt. Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist für das Studium der biologischen Eigenschaften um vieles vorteilhafter als bisher verwendete weniger reine Produkte, die durch thermische Isomerisation des Parathions gewonnen wurden.

In die Redaktion eingelangt den 3. IV. 1956

LITERATÚRA

1. Metcalf R. L., March R. B., *J. Econ. Entomol.* *46*, 288—294 (1953).
2. Martin H., *Manufact. Chemist* *20*, 158—165 (1949).
3. Schrader G., *Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen*. Monographien zu *Angew. Chem.* No 62, Weinheim 1951.
4. Gage J. C., *Analyst* *77*, 125—126 (1952).
5. Morrison D. C., *J. am. chem. Soc.* *77*, 181—182 (1955).
6. Cook H. G., Ilett J. D., Saunders B. C., Stacey G. J., Watson H. G., Wilding I. G. E., Woodcock S. J., *J. chem. Soc.* *1949*, 2921—2927.
7. Brintzinger H., Koddebusch H., Kling K. E., Jung G., *Ber.* *85*, 455—457 (1952).

Došlo do redakcie 3. IV. 1956