

**PRÍSPEVOK K POLAROGRAFII INSEKTICÍDOV
POLAROGRAFICKÉ STANOVENIE O,O-DIALKYL-1-HYDROXYETYL-
FOSFONÁTOV ODVODENÝCH OD CHLORALU**

JOZEF KOVÁČ

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Z novej série organofosforových insekticídov pripravených kondenzáciou chloralu s dialkylfosfitom je zaujímavý O,O-dimetyl-2,2,2-trichlór-1-hydroxyetylfosfonát pre svoju insekticídnu účinnosť voči muchám rezistentným proti účinkom *DDT*. Vyrába sa v Nemecku a je známy pod značkou *Bayer L 13/59* a obchodným názvom *Dipterex*.

Príprava dialkyl-1-hydroxyetylfosfonátových zlúčenín prebieha podľa [1]:



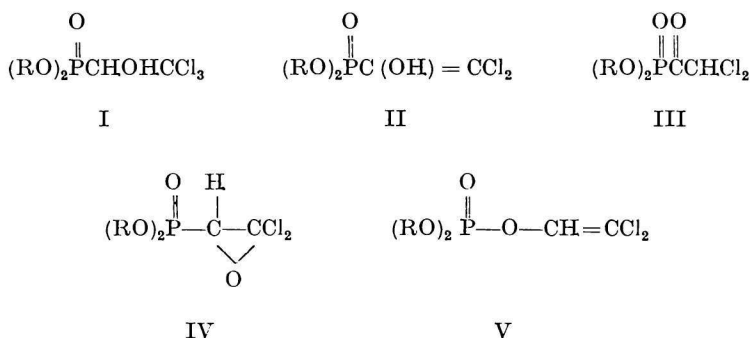
Na kvantitatívne stanovenie O,O-dimetyl-2,2,2-trichlór-1-hydroxyetylfosfonátu (ďalej *Dipterex*) bola vypracovaná kolorimetrická metóda [2]. Zakladá sa na termickom rozklade tejto zlúčeniny a na kolorimetrickom stanovení chloroformu. Chloroform sa absorbuje vo vodnom roztoku pyridínu a zahreje sa s alkáliami za vzniku červeného zafarbenia, ktoré opisuje K. Fujiwara [3]. Pretože uvedená metóda je zdĺhavá a okrem toho vyžaduje zložité zariadenie na pyrolýzu, bola vypracovaná polarografická metóda na stanovenie účinnej látky. Táto metóda sa vyznačuje rýchlosťou a jednoduchosťou.

Zistilo sa, že O,O-dimetyl-2,2,2-trichlór-1-hydroxyetylfosfonát je polarograficky aktívny, podobne ako kyselina trichlóroctová a chloroform [4], pretože obsahuje polarograficky účinnú skupinu $-CCl_3$. V prostredí fosfátového tlmiaceho roztoku pH 6,5 dáva vlnu s polvlnovým potenciálom $-1,08$ V oproti nasýtenej kalomelovej elektróde. Priebeh vlny je podobný ako pri ostatných polarograficky aktívnych chlórovaných zlúčeninách, napr. pri *DDT* [5] a γ -hexachlórcyklohexáne [6]. Pre kvantitatívne stanovenie treba voliť slabo kyslé alebo neutrálne prostredie, pretože v alkalickom prostredí nastáva dehydrochlorácia. Uvedený zjav bol zistený experimentálne pozorovaním prudkého poklesu limitného prúdu v alkalickom prostredí, odpovedajúceho kinetike dehydrochloračnej reakcie.

Podľa údajov A. M. Mattsona, J. T. Spillana a G. W. Pearcea dehydrochlorácia prebieha v alkalickom prostredí za vzniku insekticídne účinného esteru, pri ktorom predpokladajú enolickú štruktúru II.

Na základe infračervených spektier a tvorby osazónu s 2,4-dinitrofenylhydrazínom pripisovala sa mu ketoforma III [7]. W. F. Barthel, B. H. Alexander, P. A. Giang a S. A. Hall [8], ktorí pripravili dehydrochloračný pro-

dukt z I vo vodnom lúhu a súčasne synteticky pripravili produkt III, zistili markantný rozdiel vo fyzikálnych vlastnostiach medzi III a izomerickým dehydrochloračným produktom získaným z I. Tým sa vylúčila možnosť formy III. Podľa infračervených spektier chýba očakávanej forme II hydroxylová skupina, čím sa vylučuje možnosť formy II. Epoxydická forma IV je vylúčená, pretože adíciou jedného mólu chlóru sa netvorí chlorovodík. Perkow [9] pripravil produkt V synteticky. Zistilo sa, že medzi produktom V a dehydrochloračným produktom získaným z I nie je rozdiel vo fyzikálnych vlastnostiach a že infračervené spektrá oboidvoch látok sú rovnaké.



Pri polarografickom výskume látky I sme zistili, že v alkalickom prostredí sa rozkladá za vzniku polarograficky inaktívnych splodín. V neutrálnom a slabo alkalickom tlmivom roztoku je limitný prúd stály, koncentrácia účinnej látky sa nemení. Ďalej sa zistilo, že synteticky pripravený produkt V, o ktorom sa predpokladá, že vzniká dehydrochloráciou produktu I, je polarograficky inaktívny, čo zapríčiňuje náhly pokles limitného prúdu v alkalickom prostredí.

Možnosti polarografickej analýzy pri technickom produkte

V technickom produkte *Dipterex* mohla by sa predpokladať prítomnosť nezreagovaného dimetylfosfitu, prípadne dimetyl-2,2-dichlorovinylfosfátu V. Jeho prítomnosť dokázali A. M. Mattson, J. T. Spillane a G. W. Pearce [10]. Obe zložky nie sú v danom potenciálovom rozsahu polarograficky aktívne, a preto neskresľujú výsledky.

V surovom produkte *Dipterex* sa nezistil kvalitatívne chloral, chloroform, prípadne iné rozkladné produkty chloralu, obsahujúce $-\text{CCl}_3$ skupinu, ktorá je polarograficky aktívna a mohla by rušiť stanovenie účinnej zložky. Skúška sa vykonala Hoffmannovou izonitrilovou reakciou [11] v surovom produkte *Dipterex*.

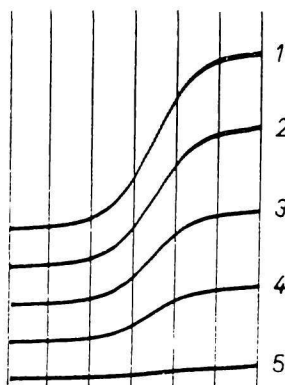
Experimentálna časť

Zariadenie

Heyrovského polarograf typ V 301. Pracovalo sa v nádobke podľa Lingana s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou ako anódou, s vymeniteľným katódovým priestorom.

Zloženie polarografovaného roztoku

Priamo do nádobky sa pipetovalo 2 ml etylalkoholového roztoku *Dipterex* (b. t. 79—81 °C) a 5 ml fosfátového tlmivého roztoku o pH 6,5 s obsahom 0,01 % želatíny. Lineárna súvislosť limitného prúdu *Dipterexu* je zrejmä z obr. 1.



Obr. 1. Závislosť limitného prúdu *Dipterexu* od koncentrácie.

Údaje sú v poradí č. krivky, konc. mg/l, i_d μA . (1) 286 mg/l, 3,95 μA ; (2) 214 mg/l, 3,10 μA ; (3) 143 mg/l, 1,97 μA ; (4) 71,5 mg/l, 1,03 μA ; (5) základný elektrolyt o zložení: 30 % obj. etylalkoholu, 70 % obj. fosfátového tlmivého roztoku o pH 6,5 s obsahom 0,01 % želatíny. Začiatok kriviek $-0,4$ V, $m = 2,4$ mg/s, $t = 1,5$ sek., anóda: oddelená nasýtená kalomelová elektróda.

Najprv sa Hoffmannovou izonitrilovou skúškou presvedčíme, či skúmaná vzorka neobsahuje chloral, ktorý by skresľoval výsledok.

Asi 0,05 g vzorky sa rozpustí v 96 % etylalkohole a doplní sa v 50 ml odmerke po značku. Priamo do polarografickej nádobky s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou sa pipetuje 2 ml etylalkoholového roztoku vzorky a 5 ml fosfátového tlmivého roztoku s obsahom 0,01 % želatíny. Polarografuje sa pri 4 V, začiatok krivky je $-0,4$ V.

Autor ďakuje inž. J. Drábkovi a inž. Š. Truchlíkovi za prípravu štandardných látok a za rady týkajúce sa nečistôt možných v technickom produkte.

Súhrn

Vypracovala sa polarografická metóda na stanovenie O-O-dimetyl-2,2,2-trichlór-1-hydroxyetylfosfonátu, známeho insekticídu, účinného voči muchám rezistentným proti účinku DDT. V základnom elektrolyte obsahujúcom 30 % obj. etylalkoholu a 70 % fosfátového tlmivého roztoku o pH 6,5 s obsahom 0,01 % želatíny dáva vlnu s $E_{1/2} = -1,08$ V oproti nasýtenej kalomelovej elektróde.

V alkalickom prostredí limitný prúd klesá, pretože nastáva dehydrochlorácia za vzniku polarograficky inaktívneho dimetyl-2,2-dichlorovinylfosfátu. V porovnaní s kolorimetrickým stanovením sa metóda vyznačuje rýchlosťou a jednoduchosťou. Prítomnosť chloralu, ktorý by mohol skresľovať výsledky, nezistila sa v surovom produkte *Diptera*: Hoffmannovou izonitrilovou reakciou.

ЗАМЕТКА К ПОЛЯРОГРАФИИ ИНСЕКТИЦИДОВ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ О,О-ДИАЛКИЛ-1-ГИДРО-
КСИЭТИЛФОСФОНАТОВ, ПРОИЗВЕДЕННЫХ ИЗ ХЛОРАЛА

ИОСИФ КОВАЧ

Исследовательский институт агрохимической технологии Братислава-Предместье

Выводы

Был проработан полярографический метод определения О,О-диметил-2,2,2-три-хлор-л-гидроксиэтилфосфоната, известного инсектицида, действующего на мух, которые являются неуязвимыми при действии DDT. В основном электролите, содержащем 30 % объём этилового спирта и 70 % объём фосфорного раствора регулятора с рН 6,5 и 0,01 % желатини, даёт волну $E_{1/2} = 1,08$ В в отношении насыщ. К. Э.

В щелочной среде лимитный ток уменьшается, потому что наступает дегидро-хлорация, при чем получается полярографически инактивный диметил 2,2-дихлорвинилфосфат. Метод отличается от колориметрического определения тем, что является быстрым и простым. Присутствие хлората, который бы мог исказить результаты, не было обнаружено в продукте Диптерекса при помощи Гоффманновой изонитриловой реакции

Поступило в редакцию 27. IX. 1955 г.

BEITRAG ZUR POLAROGRAPHIE VON INSEKTIZIDEN
POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON O,O-DIALKYL-1-HYDRO-
XYÄTHYLPHOSPHONATEN, ABGELEITET VON
CHLORAL

JOZEF KOVÁČ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde eine polarographische Methode ausgearbeitet zur Bestimmung von O,O-Dimethyl-2,2,2-trichlor-1-hydroxyäthylphosphonat, des bekannten Insektizids, das auch gegenüber Fliegen wirksam ist, die resistent gegenüber der Wirkung von DDT sind. Im Grundelektrolyt, enthaltend 30 Vol.-% Äthylalkohol und 70 Vol.-% Phosphatpuffer-

lösung vom pH 6,5 mit 0,01 % Gelatine, erhält man eine Stufe mit $E_{1/2}$ —1,08 V gegenüber gesättigter K. E.

Im alkalischen Medium fällt der Grenzstrom, weil eine Dehydrochlorierung eintritt, usw. unter Bildung des polarographisch inaktiven Dimethyl-2,2-dichlorvinylphosphats. Gegenüber der kolorimetrischen Bestimmung zeichnet sich diese Methode durch Schnelligkeit und Einfachheit aus. Die Anwesenheit von Chloral, welches die Ergebnisse verzeichnen könnte, wurde im Rohprodukt Dipterox durch die Hoffmann'sche Isonitrilreaktion nicht festgestellt.

In die Redaktion eingelangt den 27. IX. 1955

LITERATÚRA

1. Barthel W. F., Giang P. A., Hall S. A., J. am. chem. Soc. 76, 4186 (1954).
2. Giang P. A., Barthel W. F., Hall S. A., J. agric. Food Chem. 2, 1281 (1954).
3. Fujiwara K., STB. Abh. Naturforsch. Ges. Rostock 6, 33 (1916).
4. Stackelberg M. von, Stracke W., Z. Elektrochem. 53, 118—125 (1949).
5. Keller H., Hochweber M., Halban H. von, Helv. chim. Acta 29, 761—770 (1946).
6. Schwabe K., Z. naturforsch. Med. Dtsch. 3 b, 217 (1948).
7. Mattson A. M., Spillane J. T., Pearce G. W., *Abstract of paper for presentation at the 126 the Meeting of the American Chem. Society*, New York 1954, 12—17.
8. Barthel W. F., Alexander B. H., Giang P. A., Hall S. A., J. am. chem. Soc. 77, 2424 (1955).
9. Perkow W., Ber. 87, 755 (1954); Perkow W., Utterich K., Mayer Fr., Naturwissenschaften 39, 353 (1952).
10. Mattson A. M., Spillane J. T., Pearce G. W., J. agric. Food Chem. 3, 319 (1955).
11. Křepelka J., *Kvalitativní chemická analýza*, Praha 1947, 273.

Došlo do redakcie 27. IX. 1955