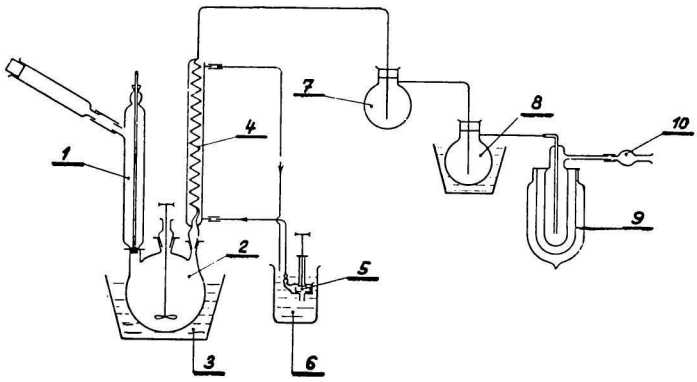
# DICYKLOHEXYLFLUOROFOSFÁT A DITETRAHYDROFURFURYL-FLUOROFOSFÁT

V. TICHÝ, Š. TRUCHLÍK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V rámci prípravy nových insekticídne účinných organických zlúčenín fosforu preskúšali sme prípravu dicyklohexylchlorofosfátu a dicyklohexylfluorofosfátu a pripravili sme i v literatúre dosiaľ neopísaný ditetrahydrofurfurylchlorofosfát a ditetrahydrofurfurylfluorofosfát.

Najprv sme preskúšali prípravu dicyklohexylfluorofosfátu metódou, ktorú opísali N. B. Chapman a B. C. Saunders [1]. Pri príprave $POCl_2F$ sme namiesto destilačnej kolóny s chladičom a Perkinovho trianglu použili parciálny deflegmátor, ktorý sme pri reakcii udržovali na konštantnej teplote 60 °C. Rovnakým spôsobom sme modifikovali dávkovacie zariadenie pre fluorid antimonitý (pozri obr. 1).

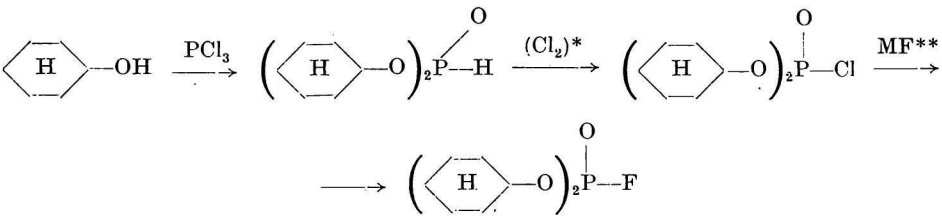



Obr. 1. Modifikovaná aparatúra pre prípravu $POCl_2F$.
1 — dávkovač pre jemne práškovitý fluorid antimonitý, 2 — reakčná banka s KPG miešadlom, 3 — vodný kúpeľ, 4 — parciálny deflegmátor, 5 — centrifugálne čerpadlo, 6 — vodný kúpeľ, 7 a 8 — predlohy, 9 — predloha chladená tuhým $CO_2$ v acetóne, 10 — chlórkalciový uzáver.

Keďže sme však už v prvom stupni, t. j. pri príprave $POCl_2F$ dosiahli veľmi nízke výťažky, upustili sme od ďalšieho prepracovania tohto spôsobu prípravy dicyklohexylfluorofosfátu.

Rovnako pokusy o priamu syntézu dicyklohexylchlorofosfátu z cyklohexanolu, resp. cyklohexanolátu sodného a $POCl_3$ v éterickom alebo benzénovom prostredí sa skončili negatívne.

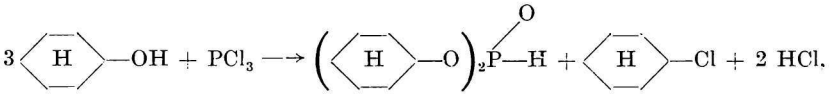
Vzhľadom na tieto neúspešné pokusy pripraviť dicyklohexylchlorofosfát, resp. dicyklohexylfluorofosfát rozhodli sme sa pre ďalší postup podľa schémy



* chlorácia s N-chlórsukcínimidom
** M značí K, Na alebo $NH_4$

Najprv sme preskúšali prípravu dicyklohexylfosfitu metódou, ktorú opísali H. G. Cook a spolupracovníci [2]. V úplnom súhlase s pozorovaním A. E. Arbuzova a F. G. Valitovovej [3] nepodarilo sa nám reprodukovať autormi opísaný spôsob prípravy.

Pokusy o prípravu dicyklohexylfosfitu, resp. dicyklohexylflucrofosfátu opísané H. Goldwhitom a B. C. Saundersom [4] sa nám tak isto nepodarilo reprodukovať. Reakcia 3 mólov cyklohexanolu s 1 mólom $PCl_3$ v tetrachlórmetánovom prostredí neprebieha podľa očakávanej rovnice



lebo z reakčnej zmesi sa po vypudení rozpusteného chlorovodíka a oddestilovaní tetrachlórmetánu nepodarilo rektifikáciou za zníženého tlaku vydestilovať očakávané reakčné produkty. Okrem nezreagovaného cyklohexanolu sa získalo značné množstvo cyklohexénu a veľký destilačný zvyšok.

Až metódou, ktorú opísali V. K. Kuskov a T. Ch. Gradis [5], podarilo sa nám pripraviť s pomerne dobrými výťažkami dicyklohexylfosfit i ditetrahydrofurfurylfosfit. Surové fosfity sme prečistili opakovanou destiláciou za zníženého tlaku a stanovili sme príslušné fyzikálne konštanty (pozri tab. 1).

Tabuľka 1

| Fosfit | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | B. v. mm Hg/°C | |
|---|---|---|---|---|
| Dicyklohexylfosfit* | 1,0802 | 1,4792 | 0,1—0,08 | 115—117 |
| Ditetrahydrofurfurylfosfit | 1,2046 | 1,4735 | 0,06 | 134—136 |

* A. E. Arbuzov a F. G. Valitovová [3] udávajú pre dicyklohexylfosfit tieto fyzikálne konštanty: $d_0^{20}$ = 1,0982, $n_D^{20}$ = 1,4800, b. v. 149—150 °C/1 mm Hg.

Chlorofosfáty sme pripravili chlorácioU príslušných fosfitov N-chlórsukcínimidom v tetrachlórmetánovom prostredí podľa G. W. Kennera a spolupra-

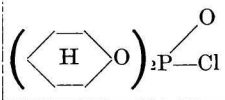
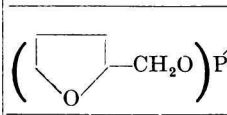
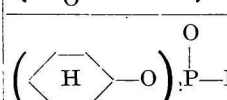
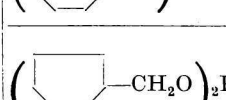
covníkov [6]. Potrebný N-chlórsukcínimid sme pripravili chloráciou sukcínimidu v prostredí vodného lúhu sodného [7].

Získali sme takto s dobrými výťažkami príslušné chlorofosfáty, ktoré mali vzhľad jasnožlto sfarbených nepáchnúcich kvapalín (fyzikálne konštanty pozri v tab. 2). Obidva pripravené surové chlorofosfáty sú nestále. Už po krátkom čase skladovania sa zistilo, že dochádza k odštiepovaniu chlorovodíka, k zmene sfarbenia a pri dlhšom státí k tvorbe živicovitých látok.

Fluoráciu príslušných chlorofosfátov sme uskutočňovali s $NH_4F$, KF a NaF v prostredí bezvodého benzénu, tetrachlórmetánu alebo acetónu. Najlepšie výťažky fluorofosfátov sme dosiahli s $NH_4F$ v acetónovom prostredí. V benzénovom alebo tetrachlórmetánovom prostredí prebieha reakcia s $NH_4F$ oveľa pomalšie. Fluorid draselný a fluorid sodný sa pre fluoráciu nehodia.

Fluórovaním dicyklohexylbromofosfátu (pripraveného bromáciou dicyklohexylfosfitu N-brómsukcínimidom) s $NH_4F$ v acetónovom prostredí získal sa menej čistý surový dicyklohexylfluorofosfát. Fyzikálne konštanty príslušných halogenofosfátov sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

| Fosfát | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | % Cl | | % P | | % F | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | vypoč. | zist. | vypoč. | zist. | vypoč. | zist. |
|  | 1,1691 | 1,4772 | 12,63 | 12,4 | — | — | — | — |
|  | 1,2672 | 1,4750 | 12,46 | 11,2 | 10,88 | 11,03 | — | — |
|  | 1,1268 | 1,4545 | — | 0,2 | — | — | 7,19 | 6,99 |
|  | 1,26,96 | 1,4495 | — | stopy | 11,95 | 11,95 | 7,08 | 6,87 |

* M. C. Monard a H. Jean [8] pre dicyklohexylfluorofosfát udávajú tieto fyzikálne konštanty: $d_4^{25} = 1{,}1245$, $n_D^{25} = 1{,}4532$.

## Experimentálna časť

### *Dicyklohexylfosfit*

Dicyklohexylfosfit sme pripravili podľa V. K. Kuskova a T. Ch. Gradisa [5]. Z 500,8 g cyklohexanolu, 4 g Na a 276,2 g dietylfosfitu sme získali 415,9 g dicyklohexylfosfitovej frakcie o b. v. 108—116 °C/0,1 mm Hg, $n_D^{20} = 1{,}4749$. Pritom vydestilovalo

144,1 g etylalkoholu. Surový produkt sme prečistili šesťnásobnou destiláciou za zníženého tlaku. Získali sme 178,4 g prečisteného produktu v podobe bezfarebnej olejovitej kvapaliny o b. v. 115—117 °C/0,1—0,08 mm Hg, $n_D^{20}$ = 1,4792 a $d_4^{20}$ = 1,0802, čo odpovedá 36,22 % z teoretických 492,56 g, počítané na východiskový dietylfosfit.

Pre $C_{12}H_{23}O_3P$ ($M$ = 246,28)

| | |
|---|---|
| vypočítané | P = 12,58 % |
| zistené | P = 12,90 % |

*Ditetrahydrofurfurylfosfit*

Pripravil sa tak isto podľa uvedenej metódy [5], a to zo 127,5 g tetrahydrofurfurylalkoholu (1,25 mólu), 69,05 g dietylfosfitu (0,5 mólu) a 1 g sodíka. Etylalkohol začal destilovať, keď reakčná zmes dosiahla 120 °C. Teplota ohrievacieho olejového kúpeľa sa potom postupne zvyšovala až na 170 °C, keď sa už prestal z reakčnej zmesi oddestilovávať etylalkohol. V predlohe sa zachytilo 26,3 g etylalkoholu. Z kvapalného olejovitého zvyšku (170 g) boli za zníženého tlaku najprv oddestilované nižšie vrúce podiely. Získalo sa 17 g kvapaliny o b. v. 65—75 °C/20 mm Hg (bližšie neidentifikovanej) a 34 g tetrahydrofurfurylalkoholu (b. v. 80—86 °C/20 mm Hg). Kvapalný olejovitý zvyšok v banke po oddestilovaní prvých podielov vážil 110,5 g. Trojnásobnou destiláciou za zníženého tlaku získalo sa nakoniec 55 g fosfitovej frakcie o b. v. 134—136 °C/0,06 mm Hg, $n_D^{20}$ = 1, 4735, $d_4^{20}$ = 1,2046, čo odpovedá 43,96 % z teoretických 125,12 g, počítané na dietylfosfit.

Pre $C_{10}H_{19}O_5P$ ($M$ = 250,23)

| | |
|---|---|
| vypočítané | P = 12,39 % |
| zistené | P = 12,91 % |

*Dicyklohexylchlorofosfát*

K 49,26 g dicyklohexylfosfitu (0,2 mólu) sa pridalo 300 ml tetrachlórmetánu a naraz za miešania 26,7 g N-chlórsukcínimidu (0,2 mólu) obsahujúceho 26,96 % Cl. Po pridaní N-chlórsukcínimidu vystúpila teplota na 30 °C. Reakčná zmes sa potom ešte ½ hod. zahrievala za stáleho miešania na teplotu 45—50 °C. Po ochladení reakčnej zmesi na —10 °C sa odfiltroval vylúčený sukcínimid. Takto sa získalo 19 g sukcínimidu. Po oddestilovaní tetrachlórmetánu z filtrátu sa získalo 53,4 g produktu v podobe jasnožlto sfarbeného oleja, $d_4^{20}$ = 1,1691 a $n_D^{20}$ = 1,4772, čo odpovedá 95,1 % z teoretických 56,15 g, počítané na východiskový dicyklohexylfosfit.

Pokus prečistiť takto získaný dicyklohexylchlorofosfát molekulovou destiláciou sa skončil negatívne. Pri teplote 80 °C a tlaku ca 0,005 mm Hg dochádzalo k pozorovateľnému rozkladu.

Pre $C_{12}H_{22}O_3ClP$ ($M$ = 280,73)

| | |
|---|---|
| vypočítané | Cl = 12,63 % |
| zistené | Cl = 12,4 % |

*Ditetrahydrofurfurylchlorofosfát*

K 13,4 g jemne práškovitého N-chlórsukcínimidu (0,1 mólu) obsahujúceho 26,6 % Cl v 150 ml tetrachlórmetánu naraz sa pridalo 25 g ditetrahydrofurfurylfosfitu (0,1 mólu). Reakčná zmes sa potom 1 hod. zahrievala za stáleho miešania na teplotu 45—50 °C. Po ochladení sa vylúčený sukcínimid odfiltroval. Regenerovalo sa 9,1 g sukcínimidu o b. t. 122—124 °C. Po oddestilovaní tetrachlórmetánu za zníženého tlaku sa získalo 28,3 g

chlorofosfátu vzhľadu olejovitej jasnožlto sfarbenej kvapaliny, $d_4^{20} = 1{,}1672$, $n_D^{20} = 1{,}4750$, čo odpovedá 99,41 % z teoretických 28,47 g, počítané na východiskový ditetrahydrofurfurylfosfit.

Pre $C_{10}H_{18}O_5ClP$ ($M = 284{,}68$)

| | | |
|---|---|---|
| vypočítané | Cl = 12,46 % | P = 10,88 % |
| zistené | Cl = 11,18 % | P = 11,03 % |

Surový produkt sa nečistil, ale sa priamo použil na prípravu ditetrahydrofurfurylfluorofosfátu.

*Dicyklohexylfluorofosfát*

K 146,0 g surového dicyklohexylchlorofosfátu (0,5 mólu) vzhľadu jasnožltozeleno sfarbeného oleja s $n_D^{20} = 1{,}4785$, pripraveného spôsobom opísaným v predchádzajúcich pokusoch zo 123,14 g dicyklohexylfosfitu (0,5 mólu) a 69,85 g N-chlórsukcínimidu 95,5 %-ného (0,5 mólu), pridalo sa 250 ml acetónu, 37,04 g fluoridu amónneho (1 mól) a zmes sa 3 hod. zahrievala do varu. Po ochladení na 20 °C sa reakčná zmes sfiltrovala a zvyšok na filtri sa premyl 100 ml acetónu (v tuhom odfiltrovanom zvyšku sa zistilo 23,81 g $NH_4Cl$). Z filtrátu sa oddestiloval acetón za zníženého tlaku a destilačný zvyšok (134 g) sa rozpustil v 150 ml benzénu. Benzénový roztok sa postupne pretrepal 2 × 50 ml vody, 1 × 50 ml 5 % roztoku sódy a nakoniec 2 × 50 ml vody, načo sa vysušil prídavkom bezvodého síranu sodného. Po oddestilovaní benzénu za zníženého tlaku sa získalo 124,9 g surového dicyklohexylfluorofosfátu v podobe hnedo sfarbenej olejovitej kvapaliny príjemného ovocného zápachu, čo odpovedá 94,52 % z teoretických 132,14 g, počítané na dicyklohexylchlorofosfát.

*Analýza surového produktu*

Pre $C_{12}H_{22}O_3FP$ ($M = 264{,}28$)

| | | |
|---|---|---|
| vypočítané | F = 7,19 % | |
| zistené | F = 6,72 % | Cl = 0,22 % |
| | 7,73 % | |

*Päťnásobnou destiláciou v čistenom produkte sa zistilo:

| | |
|---|---|
| F = 6,99 % | Cl = 0,2 % |
| 7,00 % | |

*Za účelom získania čistého dicyklohexylfluorofosfátu bez stôp chlóru vykonala sa päťnásobná destilácia vzorky surového produktu (23,3 g), pričom sa získalo 7,5 g destilovaného produktu vzhľadu bezfarebnej kvapaliny, b. v. 92 °C/0,003—0,005 mm Hg, $n_D^{20} = 1{,}4545$, $d_4^{20} = 1{,}1268$ o vyššie uvedenom obsahu fluóru a chlóru. Produkt ani po tejto operácii sa úplne nezbavil chlóru.

*Ditetrahydrofurfurylfluorofosfát*

K surovému ditetrahydrofurfurylchlorofosfátu, pripravenému z 36,8 g ditetrahydrofurfurylfosfitu (0,148 mólu) a 19,63 g N-chlórsukcínimidu (0,148 mólu) spôsobom uvedeným pri pokuse jeho prípravy, pridalo sa 150 ml acetónu a 11 g fluoridu amónneho (0,297 mólu). Obsah sa potom za miešania vyhrial do varu, pri ktorom sa zotrvalo 1 hod. Po ochladení sa reakčná zmes prefiltrovala a zvyšok na filtri sa premyl 30 ml acetónu (vo zvyšku sa zistilo 7,1 g $NH_4Cl$). Z filtrátu po oddestilovaní acetónu, nakoniec za zníženého tlaku, získalo sa 41,7 g jasnohnedo sfarbeného olejovitého zvyšku. K tomuto sa pridalo

100 ml benzénu a získaný roztok sa postupne pretrepal 50 ml vody, 50 ml 5 % roztoku sódy a 50 ml vody. Benzénový roztok po dosušení síranom sodným sa zbavil benzénu oddestilovaním za vákua. Získalo sa 24,9 g jasnožltohnedého olejovitého produktu, ktorý sa prečistil destiláciou za zníženého tlaku, čím sa získalo 21,5 g frakcie o b. v. 112—116 °C/0,005 mm Hg v podobe bezfarebného oleja, $d_4^{20}$ = 1,2496, $n_D^{20}$ = 1,4495, čo odpovedá 54,16 % výťažku ditetrahydrofurfurylfluorofosfátu, počítané na východiskové suroviny.

*Analýza destilovaného produktu*

Pre $C_{10}H_{18}O_5FP$ ($M$ = 268,22)

| | | |
|---|---|---|
| vypočítané | P = 11,55 % | F = 7,08 % |
| zistené | P = 11,95 % | F = 6,87 % |

*Ďakujeme spolupracovníkom J. Svrbickému za pomoc pri experimentálnej časti, A. Hankovej, V. Nvotovej a J. Čaplovičovi za vykonanie analýz.*

## Súhrn

Preskúšala sa príprava dicyklohexylchlorofosfátu a dicyklohexylfluorofosfátu.

Pripravil sa v literatúre dosiaľ neopísaný ditetrahydrofurfurylfosfit, ditetrahydrofurfurylchlorofosfát a ditetrahydrofurfurylfluorofosfát.

## ДИЦИКЛОГЕКСИЛФТОРФОСФАТ И ДИТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛФТОРФОСФАТ

В. ТИХИЙ, Ш. ТРУХЛИК

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместь

Выводы

Было проверено приготовление дициклогексилхлорфосфата и дициклогексилфторфосфата.

Далее были приготовлены в литературе до сих пор неописанные дитетрагидрофурфурилфосфит, дитетрагидрофурфурилхлорфосфат и дитетрагидрофурфурилфторфосфат.

Поступило в редакцию 13. 9. 1957 г

## DICYCLOHEXYLFLUORPHOSPHAT UND DITETRAHYDROFURFURYLFLUORPHOSPHAT

V. TICHÝ, Š. TRUCHLÍK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde die Synthese von Dicyclohexylchlorphosphat und Dicyclohexylfluorphosphat überprüft.

Ferner wurden folgende, in der Literatur bisher nicht beschriebene Verbindungen synthetisiert: Ditetrahydrofurfurylphosphit, Ditetrahydrofurfurylchlorphosphat und Ditetrahydrofurfurylfluorphosphat.

In die Redaktion eingelangt den 13. 9. 1957

## LITERATÚRA

1. Chapman N. B., Saunders B. C., J. Chem. Soc. *1948*, 1010. — 2. Cook H. G., Ilett J. D., Saunders B. C., Stacey G. J., Watson H. G., Wilding J. G. E., Woodcock S. J., J. Chem. Soc. *1949*, 2921. — 3. Arbuzov A. E., Valitova F. G., Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk *5*, 801 (1952). — 4. Goldwhite H., Saunders B. C., J. Chem. Soc. *1955*, 2040. — 5. Kuskov V. K., Gradis T. Ch., Dokl. Akad. nauk SSSR *92*, 323 (1953). — 6. Kenner G. W., Todd A. R., Weymouth F. J., J. Chem. Soc. *1952*, 3675. — 7. Hirst E. L., Macbeth A. K., J. Chem. Soc. *1922*, 2174. — 8. Monard M. C., Jean H., Bull. soc. chim. France *1952*, 544.

Došlo do redakcie 13. 9. 1957