Zur Kenntnis der Umsetzung von ^3H -Trichlorphon zu DDVP

W. DEDEK, H. KOCH, G. UHLENHUT und F. BRÖSE *

Institut für Biophysik, Berlin-Buch, Abteilung Chemische Toxikologie, Leipzig, und Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforschg. **24 b**, 663—664 [1969]; eingegangen am 13. Dezember 1968)

Aus ^3H -markiertem Chloral wird C_1 - ^3H -markiertes Trichlorphon hergestellt und im wäßrig-alkalischen Medium zu DDVP umgesetzt, wobei $(83 \pm 6)\%$ Prozent der im Trichlorphon eingesetzten ^3H -Aktivität im DDVP wiedergefunden werden. Die Umlagerungsreaktion beginnt daher bevorzugt mit der Ablösung des Protons an der OH-Gruppe des Trichlorphons.

Die Entstehung von DDVP aus Trichlorphon durch HCl-Abspaltung in wäßrig-alkalischer Lösung wurde 1954 durch Arbeiten von SCHRADER und Mitarbb. erstmalig bekannt¹. Diese Reaktion war sowohl für praktische Zwecke als auch für theoretische Betrachtungen von Interesse, da hierbei eine Umlagerung eines Phosphorsäureesters in einen Phosphorsäureester stattfindet. Zum Mechanismus dieser Reaktion äußerten METCALF et al.² und SOHR et al.³ Vermutungen, die durch unterschiedliche experimentelle Befunde verursacht wurden (s. Reaktionsschema unter 2).

Wir versuchen, diese Frage unter Verwendung von selektiv ^3H -markiertem Trichlorphon zu klären:

Wird Trichlorphon am C_1 mit Tritium markiert, so sollte die Verteilung der Aktivität in den Reaktionsprodukten Rückschlüsse auf den Reaktionsweg zulassen. Zur Herstellung von C_1 - ^3H -markiertem Trichlorphon wird ^3H -markiertes Chloral benötigt, über dessen Darstellung wir bereits berichtet hatten⁴. Da die zur Trichlormethylgruppe α -ständigen H-Atome stark aktiviert und daher sehr reaktionsfähig sind, gewinnen ähnliche Fragestellungen zum Metabolismus von Insektiziden auf Chloralbasis, z. B. DDT, für neuere Arbeiten in zunehmendem Maße Bedeutung und die Darstellung selektiv D- oder T-mar-

kierter Verbindungen wird notwendig. (Über C_2 -D-markiertes DDT l. c.⁵.)

Material und Methoden

^3H -markiertes Chloral wurde nach WILZBACH auf dem bereits früher von uns beschriebenem Wege hergestellt⁴. Um höhere spezifische Aktivitäten zu erhalten, wurden außerdem nach einem modifizierten WILZBACH-Verfahren⁶ 2 g Chloralhydrat auf 50 g BaSO_4 gleichmäßig aufgetragen und in einem 500-ml-Kolben unter Verwendung beweglicher Elektroden 30 min bei 12 mm Hg einer Tesla-Entladung ausgesetzt. Bei Verwendung von 13 Ci Tritium (Isotopenreinheit 85%) erhielten wir nach der Reinigung des Chloralhydrats mit P_2O_5 ⁴ ein Präparat mit der spezifischen Aktivität 2,4 mCi/g.

Das gereinigte ^3H -markierte Chloral wurde auf bekannte Weise^{1,7} mit Dimethylphosphit zu ^3H -Trichlorphon umgesetzt, das nach dem Umkristallisieren noch ca. 90% der im Chloral eingesetzten molaren Tritiumaktivität enthielt. Im Hinblick auf eine möglicherweise ablaufende intramolekulare Isotopen-Austauschreaktion zwischen dem ^3H am C_1 und dem H der OH-Gruppe des Trichlorphons wurde ^3H -Trichlorphon mit Buttersäure zum *O,O*-Dimethyl-1-butyryloxy-2,2,2-trichloräthylphosphonat acyliert. $(91 \pm 2)\%$ Prozent der im ^3H -Trichlorphon eingesetzten molaren Tritiumaktivität konnten in der acylierten Verbindung wiedergefunden werden; somit befindet sich der markierte Wasserstoff wie in Gl. (1) angegeben in C_1 -Stellung. Ein intramolekularer Isotopenaustausch findet also unter den hier geprüften Bedingungen nicht statt.

Die Umsetzung von ^3H -Trichlorphon zu DDVP durch HCl-Abspaltung in wäßrig-alkalischer Lösung erfolgte auf bekanntem Wege^{1,7}. DDVP wurde kolorimetrisch bestimmt⁸⁻¹⁰; die Aktivitätsmessung der ^3H -markier-

* Anschrift der Verfasser: Dr. habil. W. DEDEK, Prof. Dr. H. KOCH, Dr. G.-J. UHLENHUT und Dr. F. BRÖSE, X 705 Leipzig, Permoserstr. 15.

¹ G. SCHRADER, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1963.

² R. L. METCALF, T. R. FUKUTO, and R. B. MARCH, J. econ. Entomol. **52**, 44 [1959].

³ H. SOHR u. KH. LOHS, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **7**, 708 [1965].

⁴ W. DEDEK, H. KOCH u. K.-D. WENZEL, Atompraxis **13**, 256 [1967].

⁵ B. ZIMMERMANN, Diss. Abstracts **B 28** (10), 4081 [1968].

⁶ G. UHLENHUT u. H. KOCH, Kernenergie **7**, 504 [1964].

⁷ W. DEDEK, Isotopentechnik **2**, 182 [1962].

⁸ M. GEIGER u. R. FÜRER, Z. analyt. Chem. **174**, 401 [1960].

⁹ W. BÜCHLER u. W. HEIZLER, Z. analyt. Chem. **194**, 422 [1963].

¹⁰ W. BÜCHLER, W. HEIZLER u. R. FÜRER, Z. analyt. Chem. **213**, 28 [1965].

ten Verbindungen erfolgte in einer Ionisationskammer mit Schwingkondensator-Elektrometer nach vorheriger katalytischer Reduktion¹¹.

Messungen des kinetischen Isotopieffektes der untersuchten Reaktion wurden nicht durchgeführt, da uns Analysenverfahren ausreichender Genauigkeit nicht zur Verfügung standen.

Ergebnisse und Diskussion

METCALF et al.² schlugen folgenden Reaktionsmechanismus für die Abspaltung von HCl aus Trichlorphon vor:

Die Reaktion wird durch Ablösung des Protons an der OH-Gruppe des Trichlorphons eingeleitet. Demgegenüber kamen SOHR et al.³ zu dem Schluß, daß infolge der starken Aktivierung des H-Atoms am C₁ des Trichlorphons auch ein anderer Weg möglich sein könnte:

Wir stellten fest, daß während der Umsetzung von C₁- ^3H -markiertem Trichlorphon zu DDVP mit wäßriger NaOH der größere Teil der eingesetzten Tritiumaktivität im DDVP auftritt und eine Änderung der spezifischen Aktivität mit der Reaktionszeit innerhalb der Fehlergrenzen der verwendeten Meßverfahren nicht stattfindet (pH-Werte zwischen 7 und 11, Zeit 5–200 min, t 20° und 40 °C).

Nach Reindarstellung des DDVP konnten (83 ± 6) Prozent der eingesetzten Tritiumaktivität im DDVP wiedergefunden werden:

Damit kann festgestellt werden, daß die Umlagerung von Trichlorphon bevorzugt mit der Ablösung des Protons an der OH-Gruppe beginnt ($K_1 > K_2$); berücksichtigt man den bei einer eventuellen Spaltung der C–T-Bindung auftretenden Isotopieeffekt (l. c.¹²), so könnte auch der in Gl. (3) wiedergegebene Mechanismus in geringerem Umfange am Reaktionsablauf beteiligt sein.

¹¹ F. BRÖSE, Diplomarbeit, Leipzig 1968.

¹² H.-R. SCHÜTTE, Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.