

56. Maria Ester ALESSANDRINI – Separazione del d. (p.fluorofenil)-tricloroetano dal Gix e preparazione del tetranitro-derivato.

Il di(p.fluorofenil)-tricloroetano è un prodotto che la proprietà insetticide analoghe e, secondo alcuni, anche superiori al di(p.clorofenil)-tricloroetano (D.D.T.). La sua azione sembra più rapida ma di più breve durata. E' attualmente poco usato a causa del suo costo elevato, molto superiore a quello del D.D.T., e dell'attrezzatura speciale che richiede la sua preparazione. Però, secondo quanto è stato riportato da Lowell B. Kilgore (1) e ricordato anche in una mia precedente Nota sul D.D.T. (2), tale prodotto, sotto il nome di « Fluorogesarol » o « Ho 2474 » è stato molto usato dai tedeschi durante la guerra, specialmente nel Nord Africa. Veniva fabbricato dalla I. G. Farbenindustrie, nella quantità di circa 40 tonn. al mese, condensando il fluorobenzene con tricloroacetale in presenza di acido clorosolfonico. Il costoso fluorobenzene si preparava, a sua volta, per azione dell'acido fluoridrico anidro sul diazobenzene.

Il di(p.fluorofenil)-tricloroetano costituisce la base di un prodotto concentrato brevettato dalla Bayer col nome di « Gix » che ne contiene circa il 60 %. Il Gix contiene inoltre il 20 % di « Lobauer Gasol » (una frazione del petrolio che bolle fra 240-360° C.) ed il 20 % di un emulsionante, Ho 2406 N (del tipo dei « polyhydroxyethylated iso-cotyl-phenol »). Il Gix addizionato all'acqua in proporzioni che variano dal 0,5 al 5 %, a seconda dei casi, dà emulsioni molto attive e stabilissime.

Avendo avuto occasione di studiare il Gix, fra l'altro, ho isolato, mediante distillazione frazionata a pressione ridotta, il di(p.fluorofenil)-tricloroetano. Ho pensato allora di preparare il suo tetranitroderivato, finora sconosciuto in letteratura, poichè, data l'analogia del prodotto col D.D.T., supponevo si sarebbe dovuto formare in condizioni analoghe. E ciò, anche allo scopo di osservare il suo comportamento con metilato sodico anidro, nelle condizioni stabilite da M. S. Schechter, S. B. Solovay, R. A. Hayes e H. L. Haller (3) per il tetranitroderivato del D.D.T. Sono infatti riuscita a prepararlo, sia nitrando fortemente il di(p.fluoro-

fenil)-tricloroetano isolato dal Gix, sia, ma con maggiore difficoltà, per forte e prolungata nitratura diretta del Gix.

Nella parte sperimentale della presente Nota sono indicati: le condizioni alle quali ho potuto isolare il di(p.fluorofenil)-tricloroetano dal Gix, i principali caratteri fisici di detto di(p.fluorofenil)-tricloroetano che, a quanto mi risulta, mancano a tutt'oggi in letteratura, le esatte condizioni di preparazione del suo tetranitroderivato, i principali caratteri fisici ed alcune proprietà chimiche di detto tetranitroderivato.

Mi riprometto di comunicare in una Nota successiva l'esatto comportamento al fotometro di Pulfrich del tetranitroderivato da me preparato, che sto attualmente studiando, di confronto con quello del tetranitroderivato del D.D.T., quando il prodotto, sciolto in benzolo, viene trattato con una soluzione anidra di metilato sodico secondo le indicazioni date dai sopra citati AA. (3).

PARTE SPERIMENTALE

Il Gix (*), si presenta come un liquido denso, oleoso, limpido, giallo-bruno, di densità 1,215, reazione neutra. Contiene F , Cl , e piccole quantità di N e S . Con acqua dà emulsioni bianche, stabilissime. E' completamente solubile nei principali solventi organici. A pressione ordinaria, bolle a temperatura molto elevata decomponendosi. A pressione ridotta (fra 10-15 mm) comincia a distillare intorno a 70° schiumeggiando. Fra i 160 ed i 170° distilla una sostanza densa, oleosa, che poi cristallizza, più o meno rapidamente e parzialmente, in bellissimi cristalli riuniti a ciuffi (vedi fotografia a 9 ingrandimenti).

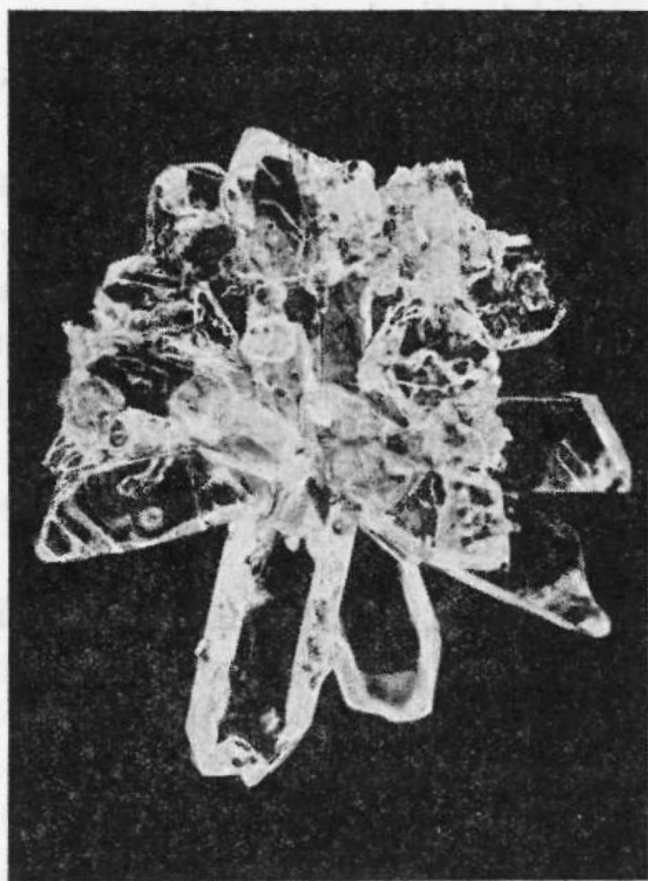
Se la temperatura aumenta ancora si decompone svolgendo acido cloridrico.

I cristalli, separati dalla massa oleosa distillata fra 160 e 170° , raccolti e ripetutamente ricristallizzati da alcole di 75° , fondono a $99-100^\circ$. Sono pressochè insolubili in acqua, abbastanza solubili in alcole, specialmente a caldo, molto solubili in etere, etere di petrolio, benzolo, acetone, cloroformio, tetracloruro di

(*) Preparato dalla Bayer e gentilmente fornitomi dall'Ing. F. W. KNIPE della Rockefeller Foundation, ospite dell'Istituto Superiore di Sanità, che vivamente ringrazio.

carbonio, benzina, discretamente solubili in petrolio. Negli olii e nei grassi il prodotto sembra più solubile del D.D.T.

Per ebollizione a ricadere con eccesso di potassa alcolica il prodotto elimina una molecola di acido cloridrico analogamente



al D.D.T.: ciò è stato accertato applicando il metodo di F. A. Gunther (4) per la determinazione del cloro labile nel D.D.T. Il cloro totale, invece, è stato determinato per ebollizione con sodio metallico ed alcole isopropilico secondo il metodo indicato, sempre per il D.D.T., da C. G. Donovan (5). Si sono ottenuti i seguenti risultati:

trov. % :	Cl labile	11,20;	Cl totale	33,00
per $C_{14}H_9Cl_3Fl_2$ calc. :		11,04;		33,12

Il prodotto è stato poi sottoposto a nitrurazione operando nel modo seguente:

a g 0,2, contenuti in un palloncino immerso in ghiaccio, si sono addizionati a piccole porzioni, cc 10 circa di una miscela solfonitrica, raffreddata con ghiaccio, formata di una parte di acido nitrico fumante e di una parte di acido solforico conc. Si è scaldato a b.m.

con refrigerante a ricadere per un'ora e più fino a nitratura completa, ciò che si riconosce facilmente perchè il prodotto che si forma è insolubile e si separa sotto forma di minuti cristallini. Si è versato il tutto in acqua ghiacciata; dopo separazione, il prodotto si è filtrato e si è lavato più volte con acqua. Si è cristallizzato ripetutamente da una miscela di alcole e di acetone. La purificazione è alquanto difficile perchè nella nitratura si formano sempre anche altri prodotti nitrati.

Più difficile poi è la preparazione del prodotto quando si nitra direttamente il Gix. Si deve far bollire molto più a lungo, aumentare la quantità di miscela nitrante e, non sempre, anche nelle stesse condizioni, si riesce ad ottenere il tetranitroderivato; più spesso si ottengono prodotti meno nitrati e, principalmente, una sostanza oleosa che poi cristallizza sia dall'acido acetico conc. che dall'alcole di 90° in bei cristalli, leggermente colorati in giallo, che fondono a 128-129°.

Il tetranitroderivato del di(p.fluorofenil)-tricloroetano che, quando è puro, fonde a 228-229°, si presenta sotto forma di minuti cristallini, leggermente colorati in giallo paglia. Contiene fluoro e dà all'analisi i seguenti risultati:

trov. % : N 11,08; Cl totale 21,24

per $C_{14}H_5Cl_3F_2(NO_2)_4$ calc. : 11,10; 21,34

Presumibilmente a motivo della presenza del fluoro nella molecola, la microanalisi ha dato per il C valori variabili ed un poco più elevati di quelli calcolati, tanto per il di(p.fluorofenil)-tricloroetano che per il tetranitroderivato.

Il tetranitroderivato è pressochè insolubile in acqua, difficilmente solubile in alcole, molto solubile in acetone ed etere, discretamente in benzolo. Sciolto in benzolo ed addizionato di una soluzione di metilato sodico anidro secondo le indicazioni date da M. S. Schechter, S. B. Solovay, R. A. Haes e H. L. Haller (3 loc. cit.) dà, analogamente al tetranitroderivato del D.D.T., una colorazione bleu intensa. Come ho già detto, sto studiando al fotometro di Pulfrich tale colorazione di confronto con quella del tetranitroderivato del D.D.T. Intanto in alcune prove preliminari eseguite con detto fotometro, su soluzioni dei due tetranitroderivati

alquanto più concentrate di quelle usate dai sopra citati AA., adoperando il filtro S 57 e vaschette da 10 mm., ho potuto già osservare, com'era da prevedersi, una sensibile differenza tra i rispettivi coefficienti di estinzione.

Il prodotto, anche trattato direttamente con potassa alcolica, dà colorazione bleu simile a quella ottenuta con metilato sodico. Per riscaldamento tale colorazione passa al rosso ed infine al giallo. Quando invece il prodotto si scioglie prima in benzolo e poi si aggiunge potassa alcolica si ottiene una colorazione bleu-verdastra: ho osservato che anche il tetranitroderivato del D.D.T. si comporta in modo analogo con potassa alcolica.

Roma - Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica, 2-8-1947.

RIASSUNTO

Sono descritti: la preparazione, i principali caratteri fisici ed alcune proprietà chimiche del tetranitroderivato del di(p.fluorofenil)-tricloroetano. Quest'ultimo, di cui sono pure descritte le principali proprietà fisiche, è stato, a sua volta, isolato dal Gix, prodotto concentrato di composizione complessa, di cui il di(p.fluorofenil)-tricloroetano costituisce il principale componente, molto usato dai tedeschi durante la guerra come insetticida.

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire on décrit la préparation, les principaux caractères physiques et quelques-unes des propriétés chimiques du dérivé tétranitré du di(p.fluorophényl)-trichloréthane. Ce dernier composé, dont on décrit aussi les plus importantes propriétés physiques, a été isolé, à son tour, du « Gix », un produit concentré de constitution complexe ayant le di(p.fluorophényl)-trichloréthane comme constituant principal et largement employé par les Allemands pendant la guerre comme insecticide.

SUMMARY

In this paper are described the preparation, the main physical characters and some chemical properties of the tetranitroderivative of di(p.fluorophenyl)-trichloroethane. The latter compound, of

which also the most important physical properties are described, has been in turn isolated from « Gix », a concentrated product of complex constitution, having the di(p. fluorophenyl)-trichloroethane as principal constituent and largely used by the Germans during the war as an insecticide.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden, die Darstellung, die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten des Tetranitroderivates des Di(p.fluorphenyl)-trichloräthans beschrieben. Letzteres wurde aus Gix, einem konzentrierten Produkt von komplexer Zusammensetzung isoliert. Das Di(p.fluorphenyl)-trichloräthan ist der Hauptbestandteil des Gix, es wurde während des Krieges von den Deutschen als Insektenbekämpfungsmittel viel verwendet. Seine physikalischen Eigenschaften werden ebenfalls beschrieben.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Soap. and Sanit. Chemic., 21, 12, 138 (1945).
- 2) Ann. chim. applicata, 36, 118 (1946).
- 3) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17, 704, (1945).
- 4) Ind. Eng. Chem. An. Ed., 17, 149 (1945).
- 5) Soap. and Sanit. Chemic., 22, 6, 165 (1946).

