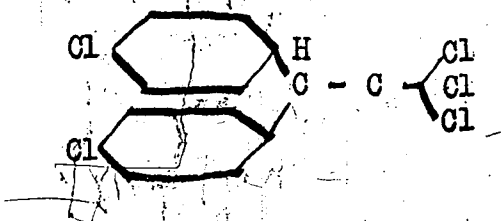


3379

Versuche zur Herstellung von Gesarol oder DDT

(Dichlor-diphenyl-Trichloräthan)



Die obige Verbindung wurde zum ersten Male von O. Zeidler (Ber. 7, 1180 (1874)) dargestellt. Die Synthese erfolgte im Verlauf von Arbeiten über die Darstellung aromatischer Verbindungen durch Wasserentziehung. Ein besonders technischer Zweck wurde mit der damaligen Arbeit nicht verfolgt, so dass es Zeidler auch unbekannt blieb, dass er zum ersten Male eines der wirksamsten insektiziden Mittel dargestellt hatte. Erst 1940 erkannte die Firma Geigy die besondere Wirkung und liess sich die Anwendung patentieren. Es wurde in einer 5 - 10 %-igen Mischung mit Talkum unter dem Namen "Gesarol" als Pflanzenschutzmittel in den Handel gebracht. Es wirkt sowohl auf fressende, als auch auf saugende Insekten. Die amerikanische Industrie stellte im Verlauf des letzten Krieges ausserordentlich grosse Mengen des gleichen Produktes unter dem Namen DDT her. In Deutschland wurde das DDT durch die verschiedentlich stattfindenden Entlausungen bekannt.

Da wir uns mit dem Gedanken trugen, das Gesarol technisch herzustellen, wurden die Synthesebedingungen genauer untersucht.

Zunächst wurde nach der Originalvorschrift von Zeidler gearbeitet, die wie folgt lautet:

1 Teil Chlorbenzol und 2 Teile Chloralanhydrid werden mit dem 4 -

5 fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln digeriert, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Wenn die Ausscheidung einer weissen kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Öl, welches an der Luft kristallinisch erstarrt, stark mit Wasser gewaschen und aus heissem Äther-Alkohol umkristallisiert. Der Körper ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in heissem Alkohol, in Chloroform und Äther leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 105° . Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C Cl_3 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_4 Cl)_2$.

Bei einem Einsatz von 137 g Chloral (2 Teile), 68,5 g Monochlorbenzol (1 Teil) und 800 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure erhielten wir 38,5 g Kristallisat. Das sind 34,4 % der Theorie, bezogen auf Chlorbenzol. Aus der Mutterlauge waren keine Kristalle mehr zu gewinnen. Nach Verdampfen des Alkohols erhielten wir 78,6 g eines nicht mehr kristallisierbaren Öles. (Versuch-Nr. 1).

Die Wiederholung des Versuches mit 13,7 g Chloral (2 Teile), 8,8 g Chlorbenzol (1,2 Teile) und 80 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure für die Dauer von vier Stunden bei 50° ergab 7,0 g Kristallisat. Das sind 48,4 % der Theorie. Auch diesmal wurde der Rest als nicht mehr kristallisierbares Öl gefunden. (Versuch-Nr. 8).

Diese schlechten Ausbeuten veranlassten uns, die Reaktion genauer zu studieren.

Theoretisch werden für die Reaktion auf 2 Mole Chlorbenzol 1 Mol Chloral gebraucht, In der Vorschrift von Zeidler werden 3 Mole

Chloral zu 2 Molen Chlorbenzol angewandt. Dieser Überschuss erschien uns zu hoch, so daß wir den Überschuß auf 0,2 bis 0,5 Mole herabsetzten. Bei einer praktischen Durchführung der Synthese würden die hohen Chloralmengen diese unnötig verteuern, da sich das Chloral nicht mehr zurückgewinnen lässt. Ein Versuch mit diesen herabgesetzten Chloralmengen ergab eine Ausbeute von 51,2 %, bezogen auf Chlorbenzol. (Versuch-Nr. 3). Auch hierbei wurde eine erhebliche Menge des nicht mehr kristallisierbaren Öles erhalten. Jedenfalls wurde dabei festgestellt, dass die hohen Chloralüberschüsse nicht notwendig sind. Das umgekehrte Verfahren, das Chlorbenzol im Überschuss zu verwenden, (0,1 Mol Chloral, 0,4 Mole Chlorbenzol) erbrachte zwar eine Ausbeute von 72,2 %, bezogen auf Chloral (Versuch-Nr. 10), jedoch ist die Aufarbeitung durch die überschüssigen Chlorbenzoldmengen sehr erschwert. Das fertige Gesarol löst sich erheblich im überschüssigen Chlorbenzol, wodurch die Aufarbeitung sehr schwierig wird. Es wurde daher von einer weiteren Verfolgung dieser Arbeitsweise abgesehen.

Bei einem weiteren Versuch wurde beobachtet, dass beim Rühren des Gemisches nach einiger Zeit eine deutliche Reaktionswärme auftritt. Bei einer Wasserbadtemperatur von 45° betrug die Temperatur im Kolben 50° . Diese Temperatur wurde bei den folgenden Versuchen nicht überschritten. Bei den vorhergehenden Versuchen betrug die Temperatur immer $70 - 80^{\circ}$. Aber auch die Temperaturniedrigung brachte keine höheren Ausbeuten an kristallisiertem Produkt. Die Ergebnisse von 4 Versuchen erbrachten Ausbeuten von 33 - 46 % (Siehe Tabelle).

Nr.	g Ausbeute			% Ausbeute		
	Kristallinat	Öl	Gesamt	Kristallinat	Öl	Gesamt
25	19,9	4,7	24,6	54,8	13,0	67,8
27	12,2	13,8	26,0	33,6	38,0	71,6
28	25,0	2,8	27,8	68,9	8,0	76,9
29	21,6	9,0	30,6	59,6	22,8	84,4
30	20,0	4,7	24,7	55,1	13,9	69,0

Die Gesamtausbeuten zeigen immerhin eine zufriedenstellende Höhe. Es bleibt nunmehr noch zu untersuchen, unter welchen Bedingungen die höchste Gesamtausbeute bei niedrigstem Ölanfall erreicht werden kann.

In Tabelle 3 sind die verschiedensten Versuchsbedingungen und die dabei erzielten Ergebnisse aufgeschrieben. Dabei ist es störend, dass die Werte recht stark streuen. Im grossen und ganzen aber kann man sagen, dass die Versuche bei 20 - 35° wohl die günstigsten sind. Die Gesamtausbeute ist mit 70 - 80 % zufriedenstellend und der Anfall an öligen Bestandteilen ist erträglich. Die bei diesen niedrigen Temperaturen erhaltenen Kristalle zeichnen sich durch besondere Schönheit aus. Besonders auffallend ist die fast rein weisse Farbe, während die Produkte aus Versuchen mit höheren Temperaturen sehr stark verfärbt sind.

Tabelle 3.

Molverhältnis 2 Chlorbenzol : 1,5 Chloral

Art der Behandlung	% Krist.	% Öl	% Gesamt			
Alle Komponenten gemischt, dann auf 50° erwärmt, 6 Std.	33,1	49,5	82,6			
alle Komponenten gemischt, dann auf 50° erwärmt..... 3 Std.	52,3	28,4	80,7			
Chloral, Chlorbenzol vermischt, H ₂ SO ₄ zugegeben bei 50°.....	33,1	29,4	62,5			
Chloral, Schwefelsäure vermischt, Chlorbenzol langsam zugegeben bei 50°.....	24,9	33,6	58,5			
Schwefelsäure schnell zugegeben 10 Min. 20°....	33,6	35,6	69,2			
Schwefelsäure langsam zugegeben 30 " 20°....	53,2	11,1	64,3			
Schwefelsäure sehr langsam zugegeben 1 Std. 20°	54,8	13,0	67,8			
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 0°.....	} unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit	keine Reaktion				
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 14°.....		} 33,6	} 38,0	} 74,6		
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 22°.....						
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 35°.....						
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 35°.....					68,9	8,0
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 35°.....	59,6				22,8	84,4
Schwefelsäure langsam zugegeben bei 35°.....	55,1	13,9	69,0			

Die Gesamtausbeuten erreichen in keinem Fall den theoretischen Wert. Unverändertes Chlorbenzol wird aber auch nicht wiedergefunden. Es ist nun naheliegend, dass das Chlorbenzol durch die grossen Mengen Schwefelsäure sulfuriert wird und als leicht lösliche Chlorbenzolsulfonsäure in die wässrige Lösung geht. Versuche bestätigten, dass das Chlorbenzol sich sehr leicht sulfurieren lässt. Rührt man einen Ansatz ohne Chloral bei 40 - 50°, so ist das gesamte Chlorbenzol nach 3 Stunden in Lösung gegangen. Die verdünnte Schwefelsäure eines Versuches wurde mit Baryt behandelt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Bariumsulfates wurde die Lösung eingedampft. Dabei verflüchtigte sich das Chloral. Als Rückstand verblieb das Bariumsalz der Chlorbenzolsulfonsäure. Die Menge entsprach annähernd dem an der Ausbeute fehlenden Chlorbenzol.

Da bei der Chloralherstellung das Alkoholat eventuell als leichter erhältliches Zwischenprodukt anfällt, wurden auch zwei Versuche mit Chloralalkoholat durchgeführt.

Bei dem ersten Versuch mit einem Molverhältnis von Chloral : Chlorbenzol = 3 : 2 wurde eine Ausbeute von etwa 35 % Kristallinat erhalten.

Bei Abänderung des Molverhältnisses auf 1 : 2 wurde eine Ausbeute von 85,5 % Rohprodukt erzielt.

Das durch die Amerikaner in Deutschland unter der Bezeichnung DDT eingeführte Produkt wurde von uns untersucht. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhielten wir 9,6 % des Kondensationsproduktes im Gemisch mit Talkum. Der Schmelzpunkt betrug 102° , was den Angaben der Literatur entspricht. Die Cl-Bestimmung ergab 49,2 %, ein Wert, der ebenfalls mit dem theoretischen gut übereinstimmt.

In der letzten Zeit wurde von der I.G. ein Produkt unter dem Namen "Lucex") in den Handel gebracht.

Die Untersuchung ergab folgendes Bild.

In Schwefelkohlenstoff löslich	2,1 %
darin Chlor	34,3 %
Schmelzpunkt	117°
Unlösliche Anteile:	Talkum

Beim Lucex handelt es sich demnach nicht um Gessrol. Eine genauere Untersuchung des wirksamen Produktes wurden nicht durchgeführt.

Das von uns hergestellte Produkt wurde mit Aluminiumoxyd zu einem ca. 5 %-igen Pulver vermischt. Dieses Gemisch zeigte gute Erfolge bei der Bekämpfung von Erdflöhen im Freiland und Saatbeet.

schwarzen Blattläusen an Puffbohnen und grünen Blattläusen an Johannisbeersträuchern. Die Pflanzen zeigten keinerlei Schädigung.

Herstellung von Chloral.

Durch absoluten Alkohol wird unter Zusatz von 10 % Eisenchlorid als Katalysator in drei Stufen ein mässiger Cl₂-Strom geschickt.

1. Stufe. Eiskühlung

Nach 24 Stunden soll die Dichte bei 15° 1,205 betragen.

2. Stufe Aufheizen auf 50°.

Nach 24 Stunden soll die Dichte bei 15° 1,320 betragen

3. Stufe Aufheizen auf 95°.

Nach etwa 48 Stunden ist die vorgeschriebene Dichte von $D^{15} = 1,52$ erreicht.

Das abgekühlte Gemisch wird unter Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure abdestilliert.

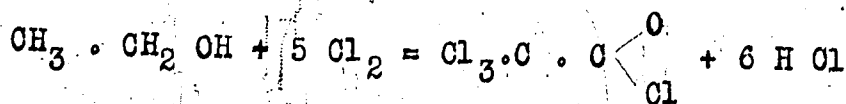
Das Rohchloral enthält noch H Cl, die sich durch Schütteln mit Ca CO₃-Stücken entfernen lässt.

Nach erneuter Destillation unter Zusatz von H₂SO₄ erhielt man reines Chloral.

Einsatz:	400 g Alkohol (9 Mole)	
theoretische Ausbeute:	1280 g Chloral	
Rohausbeute:	750 g	= 58,6 %
gereinigtes Produkt:	600 g	= 46,9 %

Die schlechte Ausbeute ist verständlich, wenn man folgendes überlegt:

Nach der Gleichung



werden auf 1 Mol Alkohol 6 Mole H Cl entwickelt. Bei einem Einsatz von 9 Molen sind dies 54 Mole H Cl oder rund 1210 l H Cl.

Der Partialdampfdruck des Alkohols beträgt etwa 20 mm Hg. Das entspricht 31,8 l Alkoholdampf oder 1,42 Mole oder 65,3 g Alkohol. 16,4 % des Alkohols werden also, trotz bester Kühlung, mit der H Cl herausgetragen. Ein weiterer Teil des Alkoholes wird zu Chloräthyl verestert, so dass sich die schlechte Ausbeute erklärt. Der Dampfdruck des Chlorals bei 10 - 20° ist nicht bekannt, aber sicherlich so gross, dass auch ein Teil des Chlorals durch den Chlorwasserstoff herausgetragen wird.

Setzt man dem Chloral vorsichtig Wasser zu, so lässt sich das Hydrat in schönen Kristallen gewinnen. Durch Auswaschen mit Benzol wird die Substanz gut gereinigt.

gez. Dr. Campen.