

5,6,8-Trichloro-2,4-di-trichloromethyl-benzo-1,3-dioxane

의 합성과 殺虫能에 관하여

慶北大學校 文理科大學 化學科

李 大 秀

(1966. 6. 3 受理)

The Effects for insecticide and synthesis of

5,6,8-trichloro-2,4-di-trichloro methyl benzo-1,3-dioxane

by

Dae Soo Lee

Dept. of Chemistry Kyung Pook National University

(Received, June 3, 1966)

Abstract

An insecticide was obtained from condensation of chloral hydrate with 2,4,5-trichloro phenol. The structure of the insecticide was found to be 5,6,8-trichloro 2,4-di-trichloro methyl benzo 1,3-dioxane. The best conditions of the condensation were as follows:

- 1) The sulfuric acid concentration; 97%.
- 2) The mole ratio of sulfuric acid to 2,4,5-trichloro phenol; 14.2.
- 3) The mole ratio of chloral hydrate to 2,4,5-trichloro phenol; 2.4.
- 4) The reaction time & reaction temperature; 15hrs & 50-55°C.

The insecticidal effects of T. D. B against the Citrus Red Mite and Green Peach Aphid were the same of Mydran.

要 約

Chloral hydrate 와 置換 benzene 類의 縮合에 依한 殺虫劑로는 1,1,1-trichloro-2,2-bis (*p*-chloro phenyl) ethane, 1,1,1-trichloro-2,2-bis (*p*-methoxy phenyl) ethane, 1,1-di chloro-2,2-bis (*p*-chloro phenyl) ethane 等 주로 bis compounds가 實用化되고 있다.

그러나 置換 phenol 類에 있어서는 chloral hydrate 의 mol 比를 높이면 dioxane 型의 化合物이 生成되고 上記한 bis compounds 처럼 殺虫能을 가졌으리라고 豫測되므로 2,4,5-trichloro phenol 과 chloral hydrate 를 縮合하여 生成物의 構造를 檢討하였던바 5,6,8-trichloro-2,4-di-trichloro methyl-benzo-1,3-dioxane 일을 確認하였으며 反應條件과 「꿀응애」 및 「복숭아 흑진딧물」에 대한 殺虫能을 檢討하였다.

緒 言

Phenol 과 aldehyde 사이의 縮合反應은 多縮合으로

인한 樹脂狀物質을 쉽게 生成하므로 合成樹脂를 目的으로하는 研究以外는 報文이 稀少하다.

1926年 Chottoway 는 各種 phenol 과 chloral hydrate

의 縮合에 관한 研究^{(1), (2)}를 하였으나 모두가 樹脂狀物質을 얻었을 뿐이었다. 그후 1932年 Harden 과 Reid⁽²⁾에 의하여 殺菌劑를 目的으로한 *p*-nitro phenol과 chloral hydrate의 縮合으로 6-nitro-2, 4-trichloro methyl-benzo-1, 3-dioxane의 合成에 성공하였다. 本人은 chlorophenol과 chloral hydrate의 縮合^{(4), (5)}에 의하여 各種 benzo-1, 3-dioxane을 研究中 2, 4, 5-trichlorophenol (이하 T. C. P.라 命名함)과 chloral hydrate의 縮合으로 얻은 5, 6, 8-trichloro-2, 4-di-trichloromethyl-benzo-1, 3-dioxane (이하 T. D. B.라 命名함)이 「글루에」와 「복숭아 흑진딧물」에 滿足할만한 殺虫能을 나타내었으므로 이에 報告하는 바이다.

實 驗

1. 試藥 ; T. C. P. (C₁₃H₇O₂)는 Matheson Co.製 m. p. 61°C, chloral hydrate (CCl₃CHO·H₂O)는 日本米山藥品 Co.製 一級試藥, 黃酸은 Merck製 試藥을 사용하였다.

2. 方法 ; 300ml 4口 flask에 還流冷却器, 溫度計, 滴下漏斗, 氣密攪拌器 등을 水浴中에 裝置하여 2, 4, 5-trichloro phenol과 chloral hydrate의 所定量을 넣고 일정한 溫度를 유지하면서 滴下漏斗를 통하여 一定量の 黃酸을 滴加했다. 15時間 反應시킨 후 反應生成物을 氷水에 注加하여 黃酸을 稀釋시켜 冷却하면 粗結晶이 生成된다. 이 粗結晶을 濾過하여 蒸溜水로 충분히 洗滌

하고 benzene에 溶解하여 5% NaOH 水溶液으로 未反應의 T. C. P.를 除去한 다음 benzene-ethanol 混合溶劑로 再結晶했다.

確 認

a. 性狀은 無色 針狀結晶이었다.

b. m. p.는 160~161°C

分子量은 [理論值 : 474.237]
[實測值 : 468]이었다.

c. Solubilities, at 25°C

solvent	solubility (g/100cc)	solvent	solubility (g/100cc)
Ethanol	1.21	CS ₂	18.77
Acetone	13.63	CCl ₄	18.97
Benzene	24.46	Petroleum Ether	1.72
Chloroform	24.46	Ether	11.95

d. 元素分析 ;

分析值 {C:25.8%, H:0.69%, Cl:65.8% O:7.3%
[C₁₀H₃O₂Cl₉로서의

計算值 {C:25.3% H:0.64% Cl:67.3%
[O:6.8%

e. OH基의 檢出 ; T. C. P.는 FeCl₃와의 反應에 陽性이나 T. D. B는 陰性이므로 OH基는 存在하지 않음을 확인했다.

f. tri-chloromethyl基의 定量⁽⁶⁾ ; 두개의 trichloro-

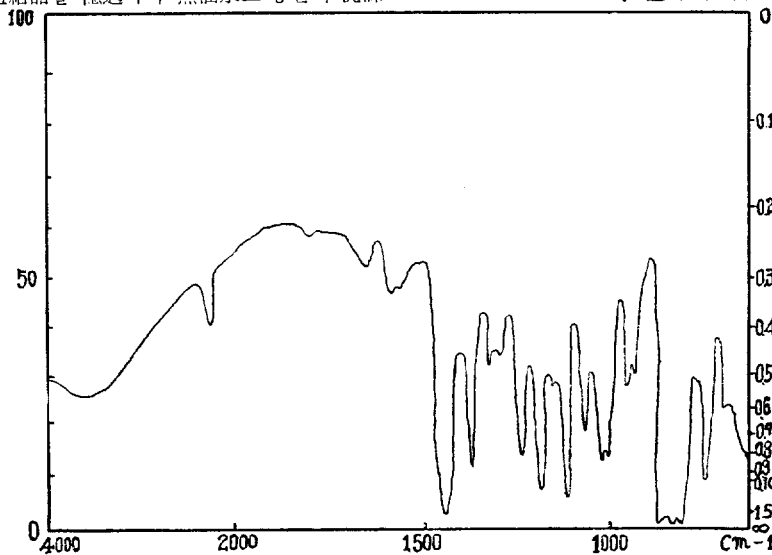
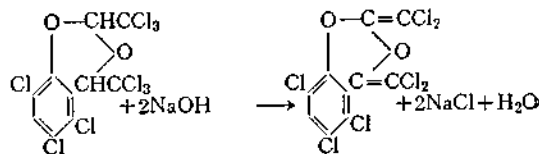


Fig. The I. R. spectra of T. D. B.

methyl基는 다음과 같이 脫鹽酸反應을 일으킬 것이며 이 反應을 이용한 定量値는 다음과 같다.

C₁₀H₃O₂Cl₉에 대한 定量値 : 15.3%

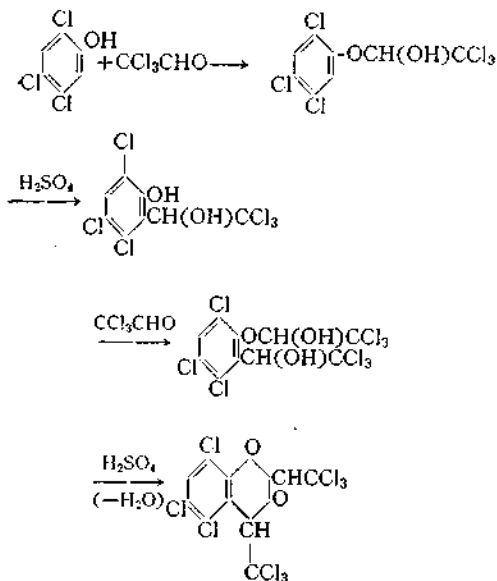
" " 計算値 : 14.7%



g. 赤外線吸收스펙트럼; 約 1mg의 試料과 100mg의 충분히 乾燥한 부름과칼륨의 均一混合物을 眞空加壓하여 製造한 錠劑의 赤外線吸收스펙트럼은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 波數 714cm⁻¹에 나타난 吸收帶는 benzene核에 결합된 鹽素에 의한 것이고 波數 780cm⁻¹에 나타난 強한 吸收帶는 tri-chloro methyl基에 의한 것이며 波數 1130cm⁻¹의 吸收帶는 -CH₂-O-CH₂-結合에 의한 것이고 波數 1205cm⁻¹에 나타난 吸收帶는 Ar-O-CH₂-結合에 의한 것이라고 推測된다.⁽⁸⁾

이상의 結果를 總括하여 本反應生成物의 構造는 5, 6, 8-trichloro-2,4-di-trichloro-methyl-benzo-1, 3-dioxane 이라고 推測할 수 있다. 즉 分子量의 實測值가 理論值에 가깝고 元素分析值도 計算值과 大體의으로 一致되며 -OH基를 가지지 않았으며 두개의 -CCl₃基를 가진點과 赤外線吸收스펙트럼의 各吸收帶를 종합하여 檢討하여 本結果 2, 4, 5-tri-chloro-phenol과 chloral hydrate의 縮合生成物의 構造는 5, 6, 8-trichloro-2, 4-ditrichloro-methyl-benzo-1, 3-dioxane이다. 따라서 本縮合生成物의 構造가 T. D. B.인 것으로 보아 다음 式과 같은 過程을 거쳐서 反應이 進行한다고 推測할 수 있다.⁽⁹⁾



結果 및 考察

1) T. D. B의 合成; T. C. P. 10gr(0.05 mol), chloral hydrate 20gr (0.12mol), 黃酸의 濃度 96.7%, 反應溫度 50~55°C, 反應時間 15時間의 條件下에 T. C. P에 대한 黃酸의 量을 變化시켰던 바 Table I과 같은 結果를

얻었다.

Table I The effects of H₂SO₄ concentration on the yield of T. D. B.

No	H ₂ SO ₄ (mol)	product(gr)	yield(%)
1	17.2	12.3	52.0
2	14.2	13.4	56.7
3	13.2	12.9	54.7
4	11.3	8.6	36.3

Table II The effects of H₂SO₄ concentration on the yield of T. D. B.

No	H ₂ SO ₄ (%)	H ₂ SO ₄ (gr)	product (gr)	yield(%)
1	10(tumic)	62.4	10.4	43.8
2	97	66.5	12.8	54.2
3	95	70.0	2.8	11.7
4	90	74.0	0	0

T. C. P. 10gr chloral hydrate; 20gr, reaction temp. 50~55°C, reaction time 15hrs.

Table III The effects of reaction temperature on the yield of T. D. B.

No	Temp. (°C)	product (gr)	yield(%)
1	40~45	11.4	48.0
2	50~55	13.7	57.8
3	70~75	12.2	51.5
4	90~95	6.6	27.7

T. C. P.: 10gr, Chloral hydrate; 20gr, 97% H₂SO₄ 68.6 gr, reaction time 15hrs.

Table IV. The effects of chloralhydrate concentration on the yield of T. D. B.

No	T. C. P. (mol)	Chloralhydrate (mol)	product (gr)	yield(%)
1	1	1.8	10.1	42.4
2	1	2.0	13.0	54.6
3	1	2.2	13.3	56.2
4	1	2.4	13.6	57.1
5	1	2.6	13.5	57.0

T. C. P.: 10gr, 97% H₂SO₄ 68.6gr. reaction temp. 50~55°C, reaction time: 15hrs.

T. C. P.에 대한 黃酸의 mol比가 14.2(mole)일 境遇 收率이 가장 良好하다는 事實은 中間體 methylol phenol

이 高溫에서 쉽게 —CH₂—bond를 形成하는 데 대하여 —CH₂—O—CH₂—를 形成하기 위해서는 低溫에서 多量の 黃酸을 사용해야하는 一般的인 反應傾向에 合致된다(7).

2) T. D. B.의 殺虫能 ;

i) Citrus Red Mite(글응애)에 대한 T. D. B.와 他 mite cide의 殺虫效果試驗 ; 本試驗에 使用한 citrus Red Mite는 大邱市 山格洞에 所在한 탕자나무에서 採集한 成虫이며 이 탕자나무는 過去 사과園의 올타리로 심은 것으로서 1945年 이후 内部의 사과나무는 제거되고 탕자나무만 남았으며 그 후 農藥의 使用은 전혀 없었다. 특히 現今에 使用하는 acaricide를 使用한 일은 전혀없고 供試藥劑의 어느 것에나 resistance가 생겨졌다고 볼 수 없으며 이 탕자나무 주위에는 相當한 距離內에 藥劑를 使用할 만한 果樹園 其他 立木이 없다.

供試藥

T. D. B; m. p 160~161°의 純品

Mydran; 日本曹達製 50% 水和劑

p-chlorophenyl-p-chlorobenzene sulfonate; 25%

1, 1-bis (p-chloro phenyl) ethanol; 25%

礦物質微粉 其他 ; 50%

Tedion; Holland, Duphar Co.製, Tedion V-18.

2, 4, 5, 4-tetrachlorodiphenyl Sulfone ; 8%

Peregal 0; B. A. S. F.製 nonion surface active agent

方法

T. D. B는 1gr를 20cc benzene에 溶解하고 peregal 0. 9% 溶液 80cc를 가하여 充分히 混合하였고 各藥劑는 蒸溜水로 所定의 濃度로 稀釋하여 使用하였다. 前記 供試虫採集地에서 採集한 탕자나무 잎을 크기와 生氣가 均일한 두 葉式을 所定의 藥劑에 30秒間 dipping하여 吸收시킨 후 脫脂綿을 間 直徑 9cm share內에 位置시켜 뚜껑을 하여 20°C incubator內에서 20時間 후의 殺虫數를 調査하였다. 10 마리式 50 마리를 1區의 供試虫數로 하였다. 供試虫은 成虫만을 使用하였다. 使用한 탕자나무 잎은 使用直前に 부드러운 霧으로 던지나 Predator mite (捕食性응애) 등을 제거하여 使用하였다. 모든 供試虫은 採集하여 24時間 飼育室에 두었다. 其中 健全한 것만 選擲하여 使用하였다.

Table V. The insecticidal effects of T. D. B and other insecticides against citrus Red Mite by the dipping leaf of trifoliolate orange.

Chemicals and concentration	Replication					Total No. of treated	No of Dead	Percentage* mortality
	1.	2.	3.	4.	5			
T. D. B. 0. 1%	5	4	5	6	5	50	25	48. 9%
Mydran 0. 1%	8	10	10	8	7	50	43	85. 7%
Tedion 0. 1%	3	3	3	4	3	50	16	30. 6%
Peregal. 0	1	50	1	---
Control(D. W.)	.	.	.	1	.	50	1	---
L. S. D. at 5%	Level						5. 65	

* Corrected by Abbot formula

** Between chemicals F=35. 34, Between replications F=0. 15

Table VI. The insecticidal effects of T. D. B and other insecticides against Green Peach aphid by soaking method.

Chemicals and Concentration	Replications					Total No. of treated	No of Dead	Percentage* mortality
	1.	2.	3.	4.	5			
T. D. B ×1000	8	9	8	9	9	50	43	85. 4%
×2000	5	5	4	6	5	50	25	47. 9 "
Mydran ×1000	10	9	10	8	8	50	45	89. 5 "
Dimecron × 1/4	7	8	6	7	7	50	35	68. 7 "
Fassol × 250	10	10	10	10	10	50	50	100 "
Control(D. W)	.	.	1	.	1	50	2	---
L. S. D at 5% Level	Level						5. 837	

* Corrected by Abbot formula

** Between chemicals F=103. 519, Between replications F=0. 138

ii) 복숭아혹진딧물 (Green peach aphid)에 對한 T. D. B. 와 其他藥劑와의 殺虫效果試驗; 供試虫인 Green peach aphid 는 慶北大學校 農科大學 園藝學科溫室內 배추에서 採集한 無翅 成虫을 飼育室에서 試驗前 5 日間 飼育한 것을 사용하였다.

供試藥

T. D. B; 前記한 바와 같다.

Mydran; " "

Dimecron; Dichloro-diethyl-carbonyl-methyl-vinyl dimethyl phosphate 50%

Fussol; 日本三共製 mono fluoro acetamide 50%

方 法

供試虫이 寄生해 있는 배추잎체로 所定의 藥液에 30 秒間 soaking 하여 餘分의 藥液을 filter paper 로 제거한 후 東洋濾紙 No. 2 filter paper 를 直徑 9cm Share 內에 넣어 뚜껑을 닫고 20°C incubator 에서 20 時間 후의 殺虫數를 조사하였다.

結 論

1. 分子量, 元素分析結果 trichloro-methyl 基에 對한 脫鹽酸反應 T. C. P. 1 mol 에 대하여 chloral hydrate 2.4 mol 使用하였을 때 收率이 가장 좋은 點 등과 I. R. spectra 를 檢討한 結果生成物의 構造는 5,6,8-trichloro-2,4-di-trichloro methyl benzo-1,3-dioxane 임을 알았다.

2. 最適反應條件은 黃酸의 mol 比가 T. C. P. 에 對하여 14.2, 黃酸의 濃度는 97%, 反應溫度 50~55°C, T. C. P. 에 對하여 2.4 倍의 chloral 을 使用하였을 境遇이

다.

3. T. D. B.의 殺虫能은 「굴용에」에 對하여는 Mydran 보다 弱하고 Tedion 보다는 強하다. 「복숭아혹진딧물」에 對한 殺虫能은 Fussol 에는 未及하나 Mydran 과 同等하다. Fussol 이 人畜에 有毒性인데 對하여 T. D. B. 는 毒性이 적으므로 滿足할만한 殺虫能을 가졌다고 結論지을 수 있다.

Reference

1. F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2720~2727.
2. W. C. Harden and E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**. 4325~4334(1932).
3. Chattaway and Co-Workers, *Chem. Abstracts*. **21**. 1980 (1927), **22**. 1965 (1928) **23**. 599 (1929).
4. H. S. Mosher, et al. *Ind. Eng. Chem.*, **38**; 916 (1946).
5. H. L. Haller, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**. 1591 (1945).
6. Gunther, F. A. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**. 149 (1945).
7. T. S. Carswell; *phenoplasts*. p 30 (1947).
8. Robert M. Silverstein and G. Clayton Bassler; p56~72 (1963) *Spectrometric Identification of org. Compounds*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
9. T. S. Carswell; *Pheno plast* p48. (1947).