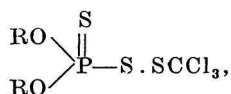


O,O-DIALKYL(ARYL)-S-TRICHLÓRMETÁNSULFENYLDITIOFOSFÁTY

Š. TRUHLÍK, V. TICHÝ

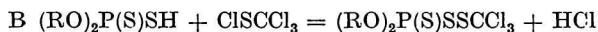
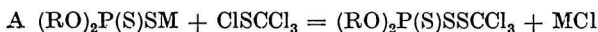
Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Pred mestí

Organofosforové zlúčeniny, ktoré majú stále väčšie a väčšie použitie ako insekticídy v ochrane rastlín, ostávajú aj naďalej predmetom pozornosti chemikov. V snahe syntetizovať nové insekticídne účinné látky pokúsili sme sa z pomerne dostupných surovín pripraviť rad dosiaľ neopísaných derivátov ditiofosforečných kyselín, a to zmiešané anhydridy trichlórmetánsulfénovej kyseliny s dialkylditiofosforečnými, resp. diarylditiofosforečnými kyselinami všeobecného vzorca



kde R = alkyl, aryl alebo substituovaný aryl.

Pri príprave sme vychádzali z alkalickej soli ditiofosforečnej kyseliny, prípadne voľných kyselín, ktoré sme kondenzovali s trichlórmetánsulfenylchloridom:



Ako inertné rozpúšťadlo sme použili benzén, toluén alebo xylén, čo však nie je potrebné, ak sme vychádzali z voľných kyselín. Výťažky surových produktov presahujú pri prvom spôsobe 86% z teórie, kým pri druhom sa blížia teoretickým. Obidva postupy sú detailne opísané v experimentálnej časti na príkladoch prípravy O,O-di-*n*-propyl-S-trichlórmetánsulfenyl-ditiofosfátu a O,O-di-*izo*-butyl-S-trichlórmetánsulfenyl-ditiofosfátu. Pripravené zlúčeniny sú olejovité kvapaliny, destilovateľné za vákua, alebo kryštalické látky. K stabilite produktov je potrebné dodať, že vákuovou destiláciou čistené produkty po 3—4 mesačnom skladovaní ukazujú známky rozkladu, čo sa prejaví zmenou fyzikálnych konštánt, zakalením a štiplavým zápachom. Produkty čistené molekulovou filmovou destiláciou alebo surové produkty zbavené zvyšku trichlórmetánsulfenylchloridu či už destiláciou so xylénom alebo filtráciou cez stĺpec Al₂O₃ nevykázali zmeny ani po jednoročnom skladovaní.

Pre prípravu potrebných dialkylditiofosforečných, resp. diarylditiofosforečných kyselín volili sme všeobecne známy spôsob ich prípravy z alkoholov, resp. fenolov a zo sírnika fosforečného [1, 2]. Trichlórmetánsulfenylchlorid sme pripravili chloráciou sírouhlika, prečistením reakčného produktu destiláciou s vodnou parou a vákuovou rektifikáciou podľa tak isto známeho spôsobu [3].

Získané zlúčeniny a ich vlastnosti sú uvedené v tab. 1.

Všetky pripravené zlúčeniny vykázali v laboratórnych testoch, ktoré urobil inž. S. Gahér z entomologického oddelenia VÚAgT na *Musca domestica*, *Calandra granaria* a *Acanthoscelides obtectus*, iba veľmi slabé kontaktné insekticídne účinky v porovnaní s O,O-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátom. Na základe výsledkov orientačných fungicídnych testov (klíčením spór na podložných sklíčkach v kvapkách suspenzie spór s pridaným fungicídom), ktoré na *Sclerotinia fructicola* urobil dr. M. Toman z biologického oddelenia VÚAgT, boli niektoré z pripravených ditiofosfátov účinné; ich účinnosť bola však zhruba asi o jeden rád alebo viac nižšia než účinnosť N-trichlórmetyltiocyclohexén-4-yl-1,2-dikarboximidu (kaptánu).

Experimentálna časť

Kondenzácie sme uskutočňovali v trojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom, prikvapávacím lievikom a miešadlom.

Príprava O,O-di-n-propyl-S-trichlórmetánsulfenyl-ditiofosfátu

Do suspenzie 25,3 g dražejšej soli di-*n*-propyl-ditiofosforečnej kyseliny (0,1 mólu) v 135 ml benzénu sa za miešania z prikvapávacieho lievika pridá priebehom 5 minút 18,6 g trichlórmetánsulfenylchloridu (0,1 mólu), pričom teplota reakčnej zmesi stúpa až na 50 °C. Keď teplota reakčnej zmesi začne klesať, vyhrej sa obsah ešte na 1 hodinu na 80 °C pod spätným chladičom. Po ochladení na 20 °C sa reakčná zmes pretrepe 3 krát 50 ml vody. Benzénový roztok sa oddelí, vysuší 7 g bezvodého síranu sodného, nadbytočný benzén sa za vákuu vodnej výevy, nakoniec za použitia olejovej výevy oddestiluje, až pokiaľ tlak v aparátuve neklesne pod 1 mm Hg, pri teplote kúpeľa 80 °C. Surový destilačný zvyšok má vzhľad slabo žltého zafarbeného oleja, páchne po trichlórmetánsulfenylchloride a váži 35,15 g. Teoreticky počítané na východiskové suroviny má sa získať 36,37 g O,O-di-*n*-propyl-S-trichlórmetánsulfenyl-ditiofosfátu. Surový produkt sa zbaví zápachu prefiltrovaním cez stĺpec Al₂O₃ (aktivity I podľa Brockmanna [4]) v trubici o priemere 3 cm a výške 40 cm, pri výške stĺpca Al₂O₃ 20 cm, za použitia benzénu ako eluovadla.

Po vákuovom oddestilovaní benzénu sa získa 32,3 g takmer bezfarebného oleja, bez zápachu; $n_D^{20} = 1,5575$, $d_4^{20} = 1,3591$.

Analýza

Pre C₇H₁₄O₂S₃Cl₃P (molekulová váha 363,71)

vypočítané	Cl = 29,25 %	S = 26,44 %	P = 8,52 %
nájdené	Cl = 28,46 %	S = 27,12 %	P = 9,13 %

Po prečistení vákuovou destiláciou*:

nájdené	Cl = 29,17 %	S = 26,82 %	P = 9,10 %
	29,08 %	27,09 %	9,02 %

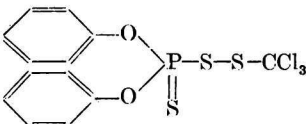
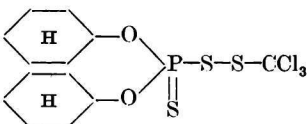
* Vákuovou destiláciou 20,4 g vzorky pri tlaku 0,0085—0,01 mm Hg sa získali frakcie:

- I. b. v. do 116 °C, 0,9 g, $n_D^{20} = 1,5346$,
- II. b. v. 116—117 °C, 18,5 g, $n_D^{20} = 1,5565$, $d_4^{20} = 1,3639$;
žltkavý olej bez zápachu,

Tabulka I

V z o r e c	Moleku- lová váha	Bod varu při tlaku (v mm Hg)	d_4^{20}	n_D^{20}	Cl (%)		S (%)		P (%)	
					vypo- čítané	náj- dené	vypo- čítané	náj- dené	vypo- čítané	náj- dené
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{S} - \text{SCCl}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	307,61	97—98 °C (0,04—0,02)	1,5563	1,5949	34,58	34,04 33,80	31,27	31,37 31,55	10,5 10,55	
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{S} - \text{SCCl}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	335,66	102—105 °C (0,02—0,025)	1,4431	1,5723	31,69	31,46 31,49	28,65	29,20 29,16	9,73 9,87	
$\begin{array}{c} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{S} - \text{SCCl}_3 \\ \diagup \\ n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	363,71	116—117 °C (0,0085)	1,3639	1,5565	29,25	29,17 29,08	26,44	26,82 27,09	8,52 9,01 9,02	
$\begin{array}{c} i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} - \text{S} - \text{SCCl}_3 \\ \diagup \\ i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	363,71	111—112 °C (0,02)	1,3432	1,5490	29,25	28,62 28,66	26,44	26,65 26,63	8,52 8,99 8,91	

Pokračovanie tab. 1

$\begin{array}{c} n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right. \text{—S—S—CCl}_3$	391,76	105—110 °C (0,001)	*	1,3061	1,5472	27,15	27,32 27,33	24,55	25,13 25,14	7,91	8,30 8,35
$\begin{array}{c} i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \\ i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right. \text{—S—S—CCl}_3$	391,76	105—110 °C (0,001)	*	1,2902	1,5405	27,15	26,90 26,93	24,55	24,40 24,23	7,91	8,42 8,43
$\begin{array}{c} i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \\ \\ i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right. \text{—S—S—CCl}_3$	419,81	105—110 °C (0,001)	*	1,2461	1,5339	25,34	24,86 24,97	22,91	22,75 22,59	7,38	7,98 7,94
	431,74	b. t. 61—63 °C	**	—	—	24,64	24,84 24,63	22,28	22,93 22,71	7,18	7,63 7,63
	443,84	—	***	1,3347	1,5718	23,98	23,85 23,83	21,68	22,00 21,93	6,99	7,40 7,33

*Zlúčeniny boli izolované molekulovou filmovou destiláciou pri teplote odparovača 105—110 °C.

**Produkt prečistený trojnásobnou kryštalizáciou zo zmesi metanol: acetón (2 : 1).

***Surový produkt; nedal sa predestilovať ani molekulovou destiláciou.

III. destilačný zvyšok, 0,7 g, žltohnedý olej.

Molekulová váha frakcie II bola stanovená podľa Beckmanna.

Pre $C_7H_{14}O_2S_3Cl_3P$ je molekulová váha vypočítaná 363,71
 nájdená 360,80

Príprava O,O-di-izo-butyl-S-trichlórmétánsulfenyl-ditiofosfátu

K 25,00 g di-izo-butyl-ditiofosforečnej kyseliny 98,7 %-nej (0,1 mólu) sa za miešania priebehom 10 minút z oddeľovacieho lievika prikvapká 18,6 g trichlórmétánsulfenylchloridu (0,1 mólu) pri teplote 40—50 °C. Po pridaní celého množstva sa obsah banky ešte 1 hodinu mieša pri teplote 40—50 °C. Po skončení reakcie sa zvyšok trichlórmétánsulfenylchloridu spolu s prchavejšími podielmi odstráni vákuovou destiláciou so xylénom, ktorého sa pridá 3 krát 30 ml, napokon destiláciou za použitia olejovej vývevy (pod 1 mm Hg) pri teplote vodného kúpela maximálne 90 °C. Zostatok v destilačnej banke má vzhľad slabo žltó zafarbeného oleja, je temer bez zápachu po trichlórmétánsulfenylchloride a váži 38,8 g, $n_D^{20} = 1,5386$, $d_4^{20} = 1,2886$.

Teoretický výťažok, počítané na východiskové suroviny, je 39,2 g.

Analýza

Pre $C_9H_{18}O_2S_3Cl_3P$ (molekulová váha 391,76)

vypočítané	Cl = 27,14 %	S = 24,55 %	P = 7,91 %
nájdené	Cl = 27,04 %		P = 8,58 %
	26,83 %		8,65 %

Po prečistení molekulovou filmovou destiláciou*

nájdené	Cl = 26,90 %	S = 24,40 %	P = 8,42 %
	27,06 %	24,23 %	8,43 %

* Molekulovou filmovou destiláciou 14,7 g vzorky sa získali frakcie:

- I. pri teplote odparovača 80 °C 1,9 g, $n_D^{20} = 1,5391$,
- II. pri teplote odparovača 105 °C 12,1 g, $n_D^{20} = 1,5405$, $d_4^{20} = 1,2902$; žltkastý olej bez zápachu, očakávaný produkt,
- III. destilačný zvyšok 0,5 g, žltohnedý olej.

Molekulová váha frakcie II bola stanovená podľa Beckmanna.

Pre $C_9H_{18}O_2S_3Cl_3P$ je molekulová váha vypočítaná 391,76
 nájdená 387,18

Autori ďakujú spolupracovníkom J. Svrbickému za pomoc pri experimentálnej časti, J. Čaplovičovi a A. Hankovej za starostlivé vykonanie analýz a V. Markovičovej za stanovenie fyzikálnych konštánt.

Súhrn

Pripravený bol nový rad organofosforových zlúčenín reakciou dialkylditiofosforečných kyselín, resp. diarylditiofosforečných kyselín alebo ich alkalickej solí s trichlórmétánsulfenylchloridom. Z výsledkov vykonaných pokusov dá sa usudzovať, že bude možné aj ďalšie zlúčeniny pripraviť obdobnými reakciami medzi príslušnými ditiofosforečnými kyselinami a sulfenylchloridmi. Pripravené zlúčeniny nevykázali pozoruhodnejšie insekticídne vlastnosti.

O,O-ДИАЛКИЛ(АРИЛ)-S-ТРИХЛОРМЕТАНСУЛЬФЕНИЛ-ДИТИОФОСФАТЫ

Ш. ТРУХЛИК, В. ТИХИ

Исследовательский институт агрохимической технологии
в Братиславе-Предместье

Выводы

Был приготовлен новый ряд органофосфорных соединений при помощи реакции диалкилдитиофосфорных или же диарилдитиофосфорных кислот или же их щелочных солей с трихлорметансульфенилхлоридом. На основании полученных результатов можно судить, что будет возможно приготовить и дальнейшие соединения подобными реакциями между соответствующими дитиофосфорными кислотами и сульфенилхлоридами. Приготовленные соединения не показали однако достоипримечательные инсектицидные особенности.

Поступило в редакцию 12. 5. 1956 г.

O,O-DIALKYL(ARYL)-S-TRICHLORMETHANSULFENYLDITHIO-
PHOSPHATE

Š. TRUČHLÍK, V. TICHÝ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Reihe von Organophosphorverbindungen hergestellt, u. zw. durch Reaktion von Dialkyldithiophosphorsäuren bzw. Diaryldithiophosphorsäuren oder ihrer Alkalisalze mit Trichloräthansulfenylchlorid. Aus den Ergebnissen der durchgeführten Versuche kann gefolgert werden, dass auch die Herstellung weiterer Verbindungen durch ähnliche Reaktionen zwischen entsprechenden Dithiophosphorsäuren und Sulfenylchloriden möglich sein wird. Die synthetisierten Verbindungen wiesen keine beachtenswerteren insektiziden Eigenschaften auf.

In die Redaktion eingelangt den 12. 5. 1956

LITERATÚRA

1. Flechtner J. H. a spol., J. am. chem. Soc. 72, 2461 (1950). 2. Cambi I. L., Chim. Ind. (Italy) 26, 97 (1944). 3. Dyson G. M., Org. Synth., Coll Vol. I, 506 (1948). 4. Brockmann H., Schodder H., Ber. 74, 73 (1941).

Došlo do redakcie 12. 5. 1956