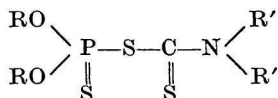


O,O-DIALKYL-S-(N,N-DIALKYLTIOKARBAMYL)-DITIOFOSFÁTY

Š. TRUČHLÍK, V. TICHÝ

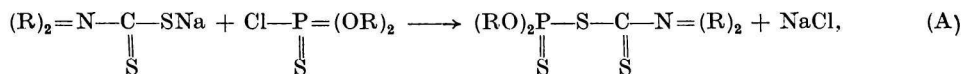
Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V ďalšom systematickom štúdiu v odbore organofosforových insekticídov venovali sme pozornosť príprave zmiešaných anhydridov dialkylditiofosforečných kyselín s N,N-dialkylditiokarbamínovými kyselinami všeobecného vzorca



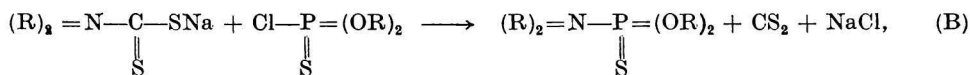
kde R = alkyl, R' = metyl alebo etyl.

Prípravu uvedeného typu zlúčenín kondenzáciou alkalických solí N,N-dialkylditiokarbamínových kyselín s príslušnými dialkylchlórtiofosfátmi opisali L. Ortner, R. Graf [1] a K. Szabó, G. Matolesy [2]. Možno ju vyjadriť rovnicou



kde R = alkyl.

Skutočný priebeh reakcie nezodpovedá však rovnici (A). Zistili sme, že prebieha aj konkurenčná reakcia, vyjadriteľná rovnicou

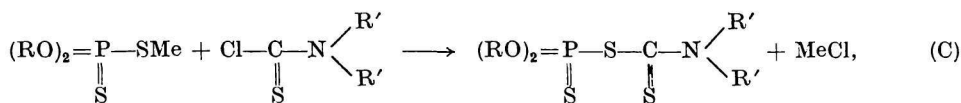


kde R = alkyl.

Ďalej sme zistili, že reakciou dialkylchlórtiofosfátov s alkalickými soľami N,N'-dialkylditiokarbamínových kyselín nemožno pripraviť v čistom stave zmiešané anhydridy vyššie uvedeného všeobecného vzorca. V experimentálnej časti podávame výsledky dosiahnuté pri príprave O,O-dietyl-S-(N,N-dimetyltiokarbamyl)-ditiofosfátu a O,O-dietyl-S-(N,N-dietylitiokarbamyl)-ditiofosfátu podľa rovnice (A).

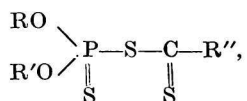
Podobne bezúspešné boli aj pokusy prípravy zmiešaných anhydridov zo striebornej a zinočnatej soli N,N-dimetylditiokarbamínovej kyseliny a dietylchlórtiofosfátu v prostredí toluénovom alebo xylénovom za varu rozpúšťadla.

Pripravili sme vo vysokých výtazkoch a čistote rad O,O-dialkyl-S-(N,N-dialkyltiokarbamyl)-ditiofosfátov kondenzáciou alkalických solí dialkylditiofosforečných kyselín s dialkyltiokarbamylechloridmi podľa rovnice



kde R = alkyl, R' = metyl alebo etyl a Me = K alebo Na.

Pracovný postup je detailne uvedený na príklade prípravy O,O-dietyl-S-(N,N-dietylthiokarbamyl)-ditiofosfátu v experimentálnej časti a možno ho bez ďalšieho použiť aj na prípravu iných ešte dosiaľ neopísaných zmiešaných anhydridov všeobecného vzorca



kde R a R' = alkyl, cykloalkyl, aryl; R'' = substituovaná NH₂ skupina.

Pripravené zmiešané anhydridy sú jasnožlté olejovité kvapaliny alebo kryštalické látky, bez zápachu, ktoré sa nedajú destilovať. Vystavené teplotám do 100 °C nevykazujú nijaké zmeny.

Potrebné alkalické soli dialkylditiofosforečných kyselín sme pripravovali z voľných kyselín podľa spôsobu, ktorý opísali W. E. Bacon a N. M. le Suer [3]. Ako rozpúšťadlo sme použili benzén. Dialkylthiokarbamylchloridy sme pripravovali chloráciou príslušných disulfidov [4].

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

Priebehom experimentálnych prác sme získali údaje o biologickej aktivite jednej zo syntetizovaných zlúčenín, a to O,O-dizopropyl-S-(N,N-dietylthiokarbamyl)-ditiofosfátu [5, 6, 7], ktorá pod názvom *Holcomb Compound 326* prešla v USA biologickými pokusmi. Ukázalo sa, že zlúčenina je vhodná pre boj s roztočmi *Tetranychus bimaculatus*, *Tetranychus atlanticus* a *Metatetranychus Ulmi*, a to vo všetkých štádiách ich vývoja. Ukazuje sa sľubnou aj na niektoré iné roztoče a vošky. Má len malú fytotoxicitu; toxicita voči teplokrvným je menšia ako pri DDT.

Všetky pripravené zlúčeniny vykázali v laboratórnych testoch, ktoré vykonal inž. S. Gahér z entomologického oddelenia VÚAgT na *Musca domestica*, *Calandra granaria* a *Acanthoscelides obtectus*, iba veľmi slabé kontaktné účinky v porovnaní s O,O-dimetyl-S-(1,2-dikarboetoxyetyl)-ditiofosfátom. Skúšky akaricídnej účinnosti zlúčenín sú rozpracované.

Experimentálna časť

Pokus prípravy O,O-dietyl-S-(N,N-dimetylthiokarbamyl)-ditiofosfátu podľa rovnice (A) [1, 2]

Do 150 ml banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom, teplomerom a prikvapkavacím lievikom sa vnieslo 19,73 g (0,1 mólu) 72,6%-ného dimetyldithiokarbamátu sodného

T a b u l k a 1

V z o r e c	B. t. (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	S (%)		P (%)		N (%)		Výťažok (%)*
				vypočítané	nájdene	vypočítané	nájdene	vypočítané	nájdene	
$(C_2H_5O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(C_2H_5)_2$ m. v. 301,42	—	1,5706	1,1737	31,91	31,99 31,82	10,28	10,29 10,06	4,65	4,87 4,68	92,70
$(n-C_3H_7O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(C_2H_5)_2$ m. v. 329,47	—	1,5580	1,1358	29,19	29,29 29,18	9,40	9,49 9,46	4,25	4,33 4,53	90,20
$(i-C_3H_7O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(C_2H_5)_2$ m. v. 329,47	—	1,5543	1,1278	29,19	29,75 29,73	9,40	10,17 10,02	4,25	4,25 4,44	85,80
$(n-C_4H_9O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(C_2H_5)_2$ m. v. 357,52	—	1,5462	1,1038	26,90	27,41	8,67	8,80 8,83	3,92	3,99 4,00	87,80
$(C_2H_5O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(CH_3)_2$ m. v. 273,37	—	1,5741	1,2138	35,18	34,91 34,89	11,33	11,68 11,61	5,12	—	93,90
$(n-C_3H_7O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(CH_3)_2$ m. v. 301,42	—	1,5719	1,1767	31,91	31,71	10,28	10,34 10,40	4,65	4,64 4,56	96,20
$(i-C_3H_7O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(CH_3)_2$ ** m. v. 301,42	334,5	—	—	31,91	31,82 31,72	10,28	10,59 10,74	4,65	4,56 4,59	92,4
$(n-C_4H_9O)_2P(=S)-S-C(=S)-N(CH_3)_2$ m. v. 329,47	—	1,5524	1,1269	29,19	28,60 28,63	9,40	9,94 9,82	4,25	4,1 4,39	94,07

* Výťažok pri všetkých zlúčeninách počítaný na príslušný dialkytiokarbamylchlorid.

** Produkt 2 krát kryštalovaný z etylalkoholu.

(ostatok do 100 % je kryštálová voda) a 100 ml acetónu. Potom sa za miešania vyhrial obsah banky po reflux a začalo sa s pridávaním 18,86 g (0,1 mólu) dietylchlórtiofosfátu, a to takou rýchlosťou, aby po prechodnom odstavení vodného kúpela reakčná zmes sa udržala pod refluxom. Po pridaní celého množstva dietylchlórtiofosfátu sa zmes zahrievala na vodnom kúpeli ešte 1/2 hod. tak, aby sa rozpúšťadlo udržalo vo vare. Reakčná zmes sa potom ochladila, chlorid sodný sa odfiltroval a premyl na filtri 25 ml acetónu. Acetónový roztok kondenzačného produktu sa vliadol do 1/2 litra vody. Olejovitý podiel sa oddelil a vodná vrstva sa vytrepala 3 krát 50 ml éteru. Éterové podiely sa spojili s oddelenou olejovitou látkou a získaný roztok sa vysušil síranom sodným. Suchý éterový roztok sa zbavil rozpúšťadla destiláciou, nakoniec za vákua (12 mm Hg). Zvyšok mal vzhľad žltého olejovitého produktu, slabo zapáchajúceho, vážil 16,5 g; $n_D^{20} = 1,4904$, $d_4^{20} = 1,0807$. Literatúra [2] udáva $n_D^{20} = 1,4814$. Ak by bola reakcia prebiehala podľa rovnice (A), malo vzniknúť 27,34 g produktu.

Analýza

Pre $C_7H_{16}O_2S_3NP$ (molekulová váha 273,37)

vypočítané S = 35,18 %	P = 11,33 %	
nájdené S = 21,38 %	P = 13,84 %	Cl = 2,45 %
21,65 %	13,73 %	2,55 %

Prípravená zlúčenina nie je očakávaný zmiešaný anhydrid.

Za účelom overenia priebehu reakcie zopakoval sa pokus prípravy O,O-dietyl-S-(N,N-dimetyltiokarbamyl)-ditiiofosfátu z rovnakých množstiev surovín a rovnakým spôsobom, ako sme už uviedli, ale po odfiltrovaní chloridu sodného získaný acetónový roztok sa vysušil a destiláciou sa zbavil nadbytočného acetónu. V acetóne sa potom stanovil obsah sírouhlika ako dimetylditiokarbamat níkelratý a zistilo sa, že 59,9% zo sírouhlika, počítané podľa rovnice (B), obsahoval oddestilovaný acetón. Surový produkt destiláciou pri tlaku 0,5—1 mm Hg poskytol 15,45 g olejovitej kvapaliny o b. v. 54—60 °C, ktorá podľa analýzy odpovedala nečistému O,O-dietylésteru dimetylamidoditiiofosforečnej kyseliny.

Analýza

Pre $C_6H_{16}O_2S_3NP$ (molekulová váha 197,24)

vypočítané S = 16,25 %	P = 15,77 %	N = 7,10 %
nájdené S = 18,93 %	P = 14,84 %	N = 7,12 %
18,87 %	14,79 %	7,00 %

Za rovnakých podmienok ako vyššie pokus prípravy O,O-dietyl-S-(N,N-dietyltiokarbamyl)-ditiiofosfátu, vychádzajúc z 0,1 molárnych množstiev surovín, poskytol 17,9 g žltého olejovitého produktu, ktorý mal $n_D^{20} = 1,5270$, $d_4^{20} = 1,0896$. Literatúra [2] udáva $n_D^{20} = 1,5029$.

Analýza

Pre $C_9H_{20}O_2S_3NP$ (molekulová váha 301,42)

vypočítané S = 31,91 %	P = 10,28 %	
nájdené S = 25,19 %	P = 7,83 %	Cl = 5,73 %
25,04 %	7,71 %	5,81 %

Pripravená zlúčenina nie je očakávaný zmiešaný anhydrid.

Pokus prípravy O,O-dietyl-S-(N,N-dietyltiokarbamyl)-ditiofosfátu podľa rovnice (C)

Pre vlastnú syntézu sa najprv pripravila draselná soľ dietylditiofosforečnej kyseliny týmto postupom [3]: Do pripravenej 1 l banky sa vnieslo 17,30 g (0,125 mólu) bezvodého uhličitanu draselného, 300 ml benzénu, 5 ml vody a 55,30 g (0,26 mólu) technickej 87,54 %-nej dietylditiofosforečnej kyseliny. Po pridaní kyseliny došlo k živému vývinu kyslíčnika uhličitého. Potom sa banka opatrla nástavcom pre azeotropické oddestilovanie zmesi benzén—voda a zahrieva sa tak dlho, až prestala destilovať voda. Nato sa obsah banky ochladil na 15 °C, draselná soľ kyseliny dietylditiofosforečnej sa odfiltrovala, premyla 100 ml čistého benzénu a vysušila pod infračervenou lampou. Získalo sa 50,9 g draselnej soli dietylditiofosforečnej kyseliny.

Analýza

Pre $C_4H_{10}O_2S_2PK$ (molekulová váha 224,32)

vypočítané P = 13,82 %

nájdené P = 13,94 %

Syntéza zmiešaného anhydridu: Do 1 l trojhrdlej banky opatrenej miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa vnieslo 34,76 g (0,155 mólu) draselnej soli dietylditiofosforečnej kyseliny, 300 ml benzénu a 22,75 g (0,15 mólu) dietyltiokarbamylchloridu. Reakčná zmes sa za miešania zahriala po reflux, pri ktorom sa udržiavala 4 hod. Potom sa obsah banky ochladil na 15 °C, preliat sa do oddeľovacieho lievika a pretrepal 3 krát 200 ml vody. Benzolový roztok sa vysušil bezvodým síranom sodným a nadbytočné rozpúšťadlo sa oddestilovalo za vakuu vodnej, nakoniec olejovej výevy (tlak 0,5 mm Hg), pri teplote kúpeľa nepresahujúcej 100 °C. Získalo sa 41,9 g látky, ktorá mala vzhľad jasnožltého oleja; $n_D^{20} = 1,5705$, $d_4^{20} = 1,1775$. Analýza produktu odpovedala O,O-dietyl-S-(N,N-dietyltiokarbamyl)-ditiofosfátu, t. j. výťažok bol 92,7 % teórie, počítané na dietyltiokarbamylchlorid vzatý do práce.

Analýza

Pre $C_9H_{20}O_2S_3NP$ (molekulová váha 301,42)

vypočítané S = 31,91 % P = 10,28 % N = 4,65 %

nájdené S = 31,77 % P = 10,44 % N = 4,65 % Cl = 0,056 %

31,72 % 10,43 % 4,65 %

* V čistenom produkte nájdené:

S = 31,99 % P = 10,29 % N = 4,87 %

31,82 % 10,06 % 4,68 %

Molekulová váha vypočítaná: 301,42.

Podľa Beckmanna stanovená: 294,50.

* Za účelom získania čistého produktu bez pozitívnej reakcie na chloridy prečistila sa 12,3 g vzorka produktu, pripraveného uvedeným spôsobom, filtráciou cez stĺpec Al_2O_3 (aktivity I podľa Beckmanna [8]). Vzorka bola pripravená v 40 cm trubici o priemere 2 cm zo 75 g neutrálneho Al_2O_3 spôsobom obvyklým v chromatografii, pričom sa ako rozpúšťadlo použil benzén. Získalo sa 9,9 g prečisteného produktu, ktorý neobsahoval

ani stopy chlóru; $n_D^{20} = 1,5706$, $d_4^{20} = 1,1737$. Medzi surovým a prečisteným produktom čo do analýzy neboli podstatné rozdiely.

Dakujeme spolupracovníkom J. Šurbickému za pomoc pri experimentálnej časti, A. Hankovej a J. Čaplovičovi za vykonanie analýz, V. Markovičovej a J. Micháľkovi za stanovenie fyzikálnych konštánt.

Súhrn

Pripravený bol rad dosiaľ neopísaných zmiešaných anhydridov dialkylditiiofosforečných kyselín s dialkylditiokarbamínovými kyselinami reakciou alkalických solí dialkylditiiofosforečných kyselín s dialkyltiokarbamylchloridmi.

Získané zlúčeniny nevykázali pozoruhodnejšie kontaktné insekticídne vlastnosti. Skúšky akaricídnej účinnosti látok sú predmetom ďalších pokusov.

O,O-ДИАЛКИЛ-S-(N,N-ДИАЛКИЛТИОКАРБАМИЛ)- ДИТИОФОСФАТЫ

Ш. ТРУХЛИК, В. ТИХИ

Исследовательский институт агрохимической технологии
в Братиславе-Предместье

Выводы

Был приготовлен ряд до сих пор не описанных смешанных ангидридов диалкилдитиофосфорных кислот с диалкилдитиокарбаминовыми кислотами, при помощи реакции щелочных солей диалкилдитиофосфорных кислот с диалкилдитиокарбамилхлоридами.

Приготовленные соединения не показали однако достопримечательных контактных инсектицидных особенностей. Исследование akaricídного действия веществ является предметом дальнейших испытаний.

Поступило в редакцию 27. 6. 1956 г.

O,O-DIALKYL-S-(N,N-DIALKYLTHIOCARBAMYL)- DITHIOPHOSPHATE

Š. TRUCHLÍK, V. TICHÝ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe bisher nicht beschriebener gemischter Anhydride von Dialkyldithiophosphorsäuren mit Dialkyldithiocarbaminsäuren hergestellt, u. zw. durch Reaktion von Alkalisalzen der Dialkyldithiophosphorsäuren mit Dialkylthiocarbamylchloriden.

Diese hergestellten Verbindungen wiesen keine beachtenswerteren kontaktinsektiziden Eigenschaften auf. Prüfungen der akariziden Wirkung dieser Stoffe sind Gegenstand weiterer biologischer Untersuchungen.

In die Redaktion eingelangt den 27. 6. 1956

LITERATÚRA

1. Ortner L., Graf R., Farbwerke Hoechst A. G., DBP 835 302, 31. 5. 1952 (Cl. 1202303); ref. C. A. 49, 15955 e (1955).
2. Szabó K., Matolcsy G., Magyar kém. Föl. 61, 80—84 (1955).
3. Bacon W. E., le Suer N. M., J. am. chem. Soc. 76, 670 (1954).
4. Ritter E. J., Sharples Chemicals Inc., USP 2 466 276 (5. 4. 1949).
5. Arg. Chemicals 9, 124 (1954).
6. Dan Lockard H., Proc. Indiana Acad. Sci. 63, 168—170 (1953); ref. C. A. 49, 2666 h (1955).
7. Armstrong T., *Eighty-fourth Annual Report of the Entomological Society of Ontario*, 1953, 35—45.
8. Brockmann H., Schoder H., Ber. 74, 73 (1941).

Došlo do redakcie 27. 6. 1956