

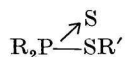
NIEKTORÉ DERIVÁTY DITIOFOSFÍNOVÝCH KYSELÍN A ICH INSEKTICÍDNA ÚČINNOSŤ

M. FURDÍK, J. MAŠEK, R. KAPASNÝ

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

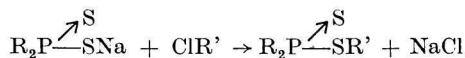
V snahe syntetizovať nové systémové insekticídy pripravili sme niektoré deriváty ditiofosfínových kyselín všeobecného vzorca:



kde R = -etyl, -fenyl a R' = $-C_2H_4SC_2H_5$, $-C_2H_4COOC_2H_5$,
 $-CH_2COOC_2H_5$, $-C_2H_4OH$, $-(CH_2)_3OH$.

Týmto zlúčeninám sa z hľadiska ich insekticídnej účinnosti nevenovala v literatúre nijaká pozornosť. Najmä nás zaujímalo pod zorným uhlom zásahu do štruktúry molekuly, ako sa prejaví účinnosť dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)-ditiofosfinátu $(C_2H_5)_2P \begin{array}{l} \nearrow S \\ \leftarrow SC_2H_4SC_2H_5 \end{array}$ v porovnaní s anologickými derivátmi kyseliny tiofosforečnej $(C_2H_5O)_2P \begin{array}{l} \nearrow S \\ \leftarrow OC_2H_4SC_2H_5 \end{array}$ (obchodný preparát „Systox“) a kyseliny ditiofosforečnej $(C_2H_5O)_2P \begin{array}{l} \nearrow S \\ \leftarrow SC_2H_4SC_2H_5 \end{array}$ (obchodný preparát „Disyston“), ktoré vykazujú výborný systémový insekticídny účinok.

Pri príprave sme vychádzali z alkalicých (sodných) solí dietylditiofosfínových, resp. difenylditiofosfínových kyselín, ktoré sme kondenzovali s príslušným halogenidom podľa reakčnej schémy:



Kondenzáciu sme uskutočnili vo vodnom prostredí. Surové produkty sme prečistili molekulovou filmovou destiláciou. Výťažky sa pohybovali zhruba v medziach 60—85 % teórie na východiskovú sodnú soľ príslušnej kyseliny ditiofosfínovej. Získané zlúčeniny sú olejovité kvapaliny charakteristického zápachu.

Východiskovú kyselinu dietylditiofosfínovú sme pripravili podľa metódy L. Malatestu a R. Pizzottiho [1] reakciou etylmagnéziumjodidu so sýrnikom fosforečným. Príprava a čistenie cez nikelnatú soľ sú pomerne obťažné,

Tabulka 1

		<i>M</i>	Vý- ťažky (%)	Teplota odpa- rovača pri mol. film. dest. °C/mm Hg	d_4^{20}	n_D^{20}	S %		P %	
							vypo- čítané	ziste- né	vypo- čítané	ziste- né
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{PS}_3$	242,39	84,0	121/0,0085	1,2495	1,5545	39,50	39,16 39,32	12,40	12,82 12,75
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PS}_3$	338,47	88,9	135—139/0,005	1,2994	1,6055	28,40	28,70 28,65	9,15	9,55 9,32
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SC}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{POS}_2$	294,36	56,0	115—120/0,001	1,3052	1,6085	32,70	32,33 32,55	10,55	10,87 10,92
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{POS}_2$	308,39	65,4	120—122/0,001	1,3155	1,6292	31,10	30,90 30,82	10,05	10,40 10,20
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{PO}_2\text{S}_2$	336,40	72,8	130—134/0,004	1,3263	1,6340	28,10	29,00 28,94	9,24	9,55 9,40
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \text{---} \text{SC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{PO}_2\text{S}_2$	350,42	81,1	135—140/0,004	1,3198	1,6150	27,40	27,30 27,25	8,85	9,02 9,15

takže sa dosahujú nízke výťažky (okolo 20—30 % teórie). Ďalšiu východiskovú zložku — kyselinu difenylditiofosfinovú — sme pripravili reakciou benzénu so sírnikom fosforečným, katalyzovanou bezvodým chloridom hlinitým [2]. Výťažky podľa tejto metódy dosahujú 75—85 % teórie.

Pripravené zlúčeniny sa testovali na systémovú insekticídnu účinnosť zálevovou metódou na testovacej rastline *Chrysanthemum indicum* s testovacím hmyzom *Macrosyphoniella Sanborni*. Účinnosť skúšaných látok sa porovnávala s účinnosťou známych obchodných preparátov „Metasystox“

a „Disyston“ $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5, \text{ resp. } (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5]$. Ukázalo sa, že zásah do štruktúry molekuly „Disystonu“, vyvolaný zámenou dvoch etoxy skupín za etylskupiny, nezhoršil systémovú insekticídnu účinnosť, keďže nami syntetizovaný dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)-ditiofosfinát vykazoval výbornú účinnosť, ktorá sa úplne vyrovnala účinnosti uvedených obchodných preparátov, a okrem toho vykazoval lepšiu reziduálnu účinnosť než „Metasystox“ a rýchlejšie účinkoval než „Disyston“. Deriváty kyseliny difenylditiofosfinovej sa ukázali ako veľmi slabo účinné systémové insekticídy.

V tab. 1 sú zachytené analytické údaje, fyzikálne konštanty a dosiahnuté výťažky syntetizovaných zlúčenín. Tab. 2 znázorňuje mortalitu vošiek vyjadrenú v percentách v určitých časových intervaloch podľa aplikovaných koncentrácií účinnej substancie v zálevoch.

Tabuľka 2

Substancia	Koncentrácia zálevu v %	% mortality vošiek za				
		2 hod.	4 hod.	8 hod.	24 hod.	48 hod.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$	0,05	48	52	67	100	100
Metasystox	0,05	58	79	91	100	100
Ekatin	0,05	9	21	55	97	100
Disyston	0,05	5	15	47	90	100
Reziduálny účinok po 10 dňoch*						
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$	0,05	15	73	85	100	100
Metasystox	0,05	9	36	58	94	100
Ekatin	0,05	15	61	79	100	100
Disyston	0,05	15	52	80	100	100

* Pri stanovení reziduálnych účinkov bol na rastliny nasadený nový hmyz.

Experimentálna časť

Dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)-ditiófosfinát a difenyl-S-(R)-ditiófosfinát

(R = —C₂H₄SC₂H₅, —C₂H₄OH, —(CH₂)₃OH, —CH₂COOC₂H₅ —C₂H₄COOC₂H₅)

Kondenzáciu vykonáme v trojhrdlej banke, opatrenej spätným chladičom, prikvap-kávácim lievikom a miešadlom. V 100 ml vody rozpustíme 4 g (0,1 mólu) lúhu sodného, načo pridáme 0,1 mólu buď kyseliny dietylditiófosfínovej, alebo kyseliny difenylditiófosfínovej. Vzniknutý roztok sodnej soli príslušnej kyseliny zahrejeme na 65 °C a za miešania prikvapkávame priebehom 10 minút 0,1 mólu príslušného halogénkomponentu (ClC₂H₄SC₂H₅, ClC₂H₄OH, Cl(CH₂)₃OH, ClCH₂COOC₂H₅, ClC₂H₄COOC₂H₅). Po stúpnutí teploty na 75—80 °C udržíme reakčnú zmes na tejto teplote po dobu dvoch hodín.

Po skončení reakcie sa obsah banky ochladí a vylúčená olejovitá vrstva sa po oddelení od vodnej vrstvy vytrepe do 150 ml benzénu. Získaný benzénový roztok sa premyje 50 ml 10 % vodného roztoku uhličitanu sodného, potom vodou do neutrálnej reakcie. Po vysušení bezvodým síranom sodným sa benzén oddestiluje (ku koncu za zníženého tlaku). Zvyšok v banke predstavujúci surový produkt sa predestiluje molekulovou filmovou destiláciou.

Výťažky, fyzikálne konštanty a analytické údaje jednotlivých zlúčenín uvádzame v tab. 1.

Ďakujeme J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé vykonanie analýz a J. Sirotovi z biologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé urobenie biologických testov.

Súhrn

Pripravili sa niektoré nové deriváty kyseliny ditiófosfínovej a vyskúšala sa ich insekticídna systémová účinnosť. Zistilo sa, že pripravený dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)-ditiófosfinát sa vyznačuje výbornou systémovou insekticídnu účinnosťou, ktorá sa vyrovná účinnosti štruktúrne odlišných substancií, ako sú O,O-dimetyl-O-(2-etylmerkaptóetyl)-tiofosfát a O,O-dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)-ditiófosfát (obchodné preparáty „Metasystox“ a „Di-syston“). Naproti tomu deriváty kyseliny difenylditiófosfínovej sa ukázali ako neúčinné.

НЕКОТОРЫЕ ДЕРИВАТЫ ДИТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ИНСЕКТИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ

М. ФУРДИК, И. МАШЕК, Р. КАПАСНИ

Кафедра органической химии и биохимии Естественного факультета Университета им. Коменского в Bratislave

Исследовательский институт агрохимической технологии в Bratislave-Предместье

Выводы

Были приготовлены некоторые новые дериваты дитиофосфиновой кислоты и было исследовано их инсектицидное системное действие. Было обнаружено, что приготовлен-

ный диэтил-S-(2-этилмеркаптоэтил)-дитиофосфинат характеризуется знаменитым системным инсектицидным действием, которое равняется действию структурно отличающихся субстанций как O,O-диметил-O-(2-этилмеркаптоэтил)-тиофосфат и O,O-диэтил-S-(2-этилмеркаптоэтил)-дитиофосфат (рыночные препараты «Метасистокс» и «Дисистон»). Дериваты дифенилдитиофосфиновой кислоты в противоположность к этому оказались как бездействующие.

Поступило в редакцию 15. 5. 1959 г.

EINIGE DERIVATE DER DITHIOPHOSPHINSÄUREN UND DEREN INSEKTIZIDE WIRKUNG

M. FURDÍK, J. MAŠEK, R. KAPASNÝ

Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Die Autoren stellten einige neue Derivate der Dithiophosphinsäure her und erprobten deren insektizide systemische Wirksamkeit. Dabei wurde festgestellt, dass das synthetisierte Diäthyl-S-(2-äthylmercaptoäthyl)-dithiophosphinat durch eine ausgezeichnete systemische Wirksamkeit charakterisiert ist, welche der Wirksamkeit der strukturell abweichenden Substanzen, wie dem O,O-Dimethyl-O-(2-äthylmercaptoäthyl)-thiophosphat und dem O,O-Diäthyl-S-(2-äthylmercaptoäthyl)-dithiophosphat (Handelspräparate „Metasystox“ und „Disyston“) gleichkommt. Derivate der Diphenyldithiophosphinsäure erwiesen sich demgegenüber als unwirksam.

In die Redaktion eingelangt den 15. 5. 1959

LITERATÚRA

1. Malatesta L., Pizzotti R., Gazz. chim. ital. 76, 167 (1946). — 2. Higgins Wm. A., J. Am. Chem. Soc. 77, 1864 (1955).

Došlo do redakcie 15. 5. 1959

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, prom. chemik Rudolf Kapasný, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského.

Inž. Jozef Mašek, Bratislava-Predmestie, Výskumný ústav agrochemickej technológie.