

# 0 synergetikách pyretra (XI)

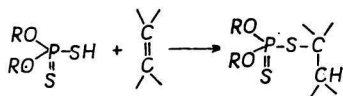
## Adícia kyselín *O,O*-dialkylditiofosforečných na dvojité väzby diénových aduktov *N*-substituovaných maleínimidov s fulvénmi

V. SUTORIS

*Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

V doterajších prácach [1—3] sa skúmal vplyv štruktúrnych zmien na *endo*-mostíku v skelete cyklohexéndikarboximidov na insekticídno-synergetickú účinnosť (na pyretrum). V tejto práci sa uskutočnili adície kyselín dialkylditiofosforečných na dvojité väzby *endo-cis-N*-substituovaných 7-izopropylidén-(-difenylnetylén, -metylfenylnetylén, -furylnetylén)bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidov a *exo-cis*-monoalylamidu kyseliny 7-izopropylidén-bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarbónovej. Predovšetkým sa zistilo, ako sa vyvolaná zmena štruktúry prejaví na pôvodnej synergetickej účinnosti východiskovej látky, prípadne či sa zlúčeniny neukážu ako insekticídy vzhľadom na to, že niektoré neutrálne estery kyselín dialkylditiofosforečných sú veľmi dobrými insekticídmi.

Kyseliny dialkylditiofosforečné reagujú s olefinmi za vzniku adičného produktu podľa schémy:



Adičná reakcia kyselín dialkylditiofosforečných neprebíha jednoznačne a závisí od reagujúceho olefinu. Nižšie olefiny reagujú za normálnych podmienok veľmi ťažko a dostatočná reakčná rýchlosť sa dosiahne len za tlaku a zvýšenej teploty [4]. S vyššími olefinmi a s olefinmi substituovanými elektrofilnými skupinami prebieha reakcia hladko, niekedy už pri normálnej teplote alebo pri miernom zahriatí s veľmi dobrými výťažkami [5—9]. Adícia surových kyselín dialkylditiofosforečných na olefiny prebieha podľa Markovnikovovho pravidla, zatiaľ čo väčšina adičných reakcií merkaptánov, kyselín tiokarbónových a tiofenolov prebieha proti Markovnikovovmu pravidlu. Zistilo sa, že čistá kyselina *O,O*-dietylditiofosforečná sa aduje na obchodný styrén proti Markovnikovovmu pravidlu a s obchodným 1-okténom vzniká zmes normálneho a abnormálneho adičného produktu. Ďalej sa zistilo, že adícia čistej kyseliny dietylditiofosforečnej na 1-oktén prebieha v prítomnosti napríklad kuménhydroperoxydu len za vzniku abnormálneho adičného produktu. Surové kyseliny dialkylditiofosforečné musia obsahovať alebo špecifický katalyzátor pre normálnu adíciu, alebo redukčné činidlo schopné eliminovať peroxydy prítom-



Tento poznatok je v súlade s výsledkami, ktoré získali M. Furdík a J. Drábek [11] pri zlúčeninách *endo*-metylénového typu. Rozdiel medzi adovanou kyselinou diizopropyliditiofosforečnou a kyselinou dietylditiofosforečnou na tú istú zlúčeninu sa pri biologickom vyhodnocovaní výraznejšie neprejavil (pozri tab. 4). Osobitnú pozornosť si zasluhujú zlúčeniny typu *N*-alylmonoamidokyselín, pri ktorých po adícii kyseliny dietylditiofosforečnej a kyseliny diizopropyliditiofosforečnej stúpne synergetická účinnosť o 50—100 %. Toto zvýšenie je obzvlášť názorné v porovnaní s podobnými molekulami (tab. 3), ktoré nemajú na svojich dvojitých väzbách adovanú kyselinu dialkylditiofosforečnú a pritom obsahujú približne rovnako aktívne skupiny (izopropyl, etyl, alyl).

Porovnávané zlúčeniny č. 1, 5 sú *endo*-izoméry a ostatné sú *exo*-izoméry. Treba pripomenúť, že biologická účinnosť medzi *exo*-izomérmi a *endo*-izomérmi *N*-substituovaných 7-izopropylidénbicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidov [1] nie je taká veľmi rozdielna, ako sa ukázala v tomto prípade. Uvedený typ zlúčenín sa tiež skúšal na insekticídnu účinnosť, či zvýšenie synergetickej účinnosti nie je spôsobené insekticídnu vlastnosťou adovanej zložky. Biologické testovanie v tomto smere bolo negatívne. Prehľad pripravených a testovaných zlúčenín na synergetickú účinnosť pre pyretrum pri zachovaní *N*-etylovej a *N*-izopropyllovej skupiny a pri zmene *endo*-mostíka, prípadne po adícii kyselín dialkylditiofosforečných uvádza tab. 4.

Biologicky najúčinnějšími sú *N*-substituované bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidy, ktoré adíciou kyselín dialkylditiofosforečných strácajú 30—35 % svojej účinnosti. Z hľadiska biologickej účinnosti a štruktúrnych zmien molekuly bude potrebné pripraviť príslušné amidokyseliny adované kyselinami dietyl- a diizopropyliditiofosforečnými. Zistila sa zákonitosť klesania biologickej aktivity pri zachovaní *N*-etylovej a *N*-izopropyllovej skupiny a pri zmene *endo*-mostíka. Najvyššia synergetická účinnosť je pri *endo*-metylénových, nižšia pri *endoxo*-metylénových a najnižšia pri *endo*-etylénových derivátoch.

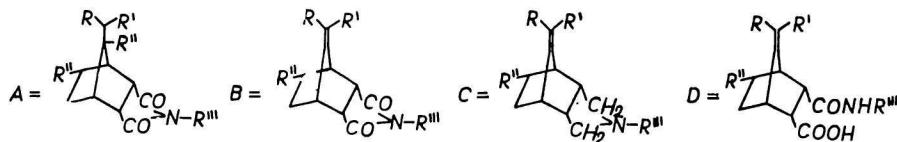
### Experimentálna časť

Analytické údaje o syntetizovaných zlúčeninách sú uvedené v tab. 1.

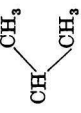
*Endo-cis-N-alkyl-S-5-(O,O-dialkylditiofosfáto)-7-izopropylidén(-difenylmetylén, -metylfenylmetylén)bicyklo[1,2,2]heptán-2,3-dikarboximid*

0,022 mólu kyseliny dietylditiofosforečnej alebo kyseliny diizopropyliditiofosforečnej sa zmiešalo s 0,02 mólu príslušného *endo-cis-N*-substituovaného 7-izopropylidén(metylfenylmetylén)bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidu a reakčná zmes sa 4 až 6 hodín zahrievala na vodnom kúpeli na teplotu 60—70 °C. Po ochladení sa reakčná zmes

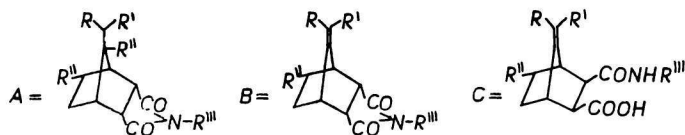
Tabuľka 1



| Č. | A, B,<br>C, D | R                             | R'                                         | R''                                                                | R'''                               | Sumárny vzorec                                                                 | M      | B. t. °C<br>(Kofler)<br>$n_D^{20}$ | Analýza         |         |                 |         |
|----|---------------|-------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------|-----------------|---------|-----------------|---------|
|    |               |                               |                                            |                                                                    |                                    |                                                                                |        |                                    | % N             |         | % S             |         |
|    |               |                               |                                            |                                                                    |                                    |                                                                                |        |                                    | vypoči-<br>tané | zistené | vypoči-<br>tané | zistené |
| 1  | A             | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | C <sub>22</sub> H <sub>39</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 603,73 | (79)                               | 2,31            | 2,53    | 21,23           | 20,91   |
| 2  | A             | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | C <sub>31</sub> H <sub>49</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 721,90 | 1,5571                             | 1,91            | 2,17    | 16,37           | 16,48   |
| 3  | A             | H                             | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O<br>(furyl) | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O <sub>7</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 709,85 | (38,5)                             | 1,97            | 2,16    | 19,47           | 19,22   |
| 4  | A             | H                             | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O<br>(furyl) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>37</sub> O <sub>7</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 653,75 | 1,5679                             | 2,14            | 2,19    | 19,45           | 19,50   |
| 5  | A             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | C <sub>36</sub> H <sub>51</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 783,98 | (104)                              | 1,78            | 1,96    | 16,35           | 16,71   |
| 6  | A             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | C <sub>32</sub> H <sub>43</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 716,78 | (34)                               | 1,81            | 2,21    | 19,27           | 19,05   |

|    |   |                               |                               |                                                                    |                                                                                   |                                                                                |        |        |      |      |       |       |
|----|---|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|------|------|-------|-------|
| 7  | A | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>3</sub>                                                                   | C <sub>33</sub> H <sub>49</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 769,95 | (125)  | 1,84 | 1,91 | 16,65 | 16,32 |
| 8  | A | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>3</sub>                                                                   | C <sub>31</sub> H <sub>41</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub> P <sub>2</sub> N | 713,84 | (54,5) | 1,96 | 2,18 | 17,96 | 18,20 |
| 9  | B | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                     | C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 493,59 | (125)  | 2,83 | 2,80 | 13,00 | 13,31 |
| 10 | B | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S |  | C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 459,58 | (109)  | 3,04 | 2,90 | 13,96 | 13,74 |
| 11 | B | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>3</sub>                                                                   | C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 403,46 | 1,5375 | 3,47 | 3,27 | 15,91 | 16,10 |
| 12 | B | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                   | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 445,55 | 1,5360 | 3,14 | 3,01 | 14,40 | 14,61 |
| 13 | B | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                   | C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 479,57 | 1,5691 | 2,91 | 3,20 | 13,39 | 13,40 |
| 14 | C | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                                     | C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> PN               | 465,64 | (84)   | 3,00 | 3,00 | 13,78 | 13,57 |
| 15 | D | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                | C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> PN               | 475,58 | (63)   | 2,92 | 2,91 | 13,49 | 13,61 |
| 16 | D | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                                                | C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> PN               | 447,53 | (83)   | 3,12 | 2,90 | 14,34 | 14,54 |

Tabuľka 2



| Č. | A<br>B<br>C | R                             | R'                                         | R''                                                                | R'''                               | *IT <sub>50</sub><br>pre<br><i>Musca</i><br><i>domestica</i> | IT <sub>50</sub> zlučenin<br>pred adiciou<br>kyselin d'al-<br>kylditiofos-<br>forečných |
|----|-------------|-------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | A           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | 267                                                          | 318,4                                                                                   |
| 2  | A           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | 190                                                          | 210                                                                                     |
| 3  | A           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | 218                                                          | 220                                                                                     |
| 4  | A           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>3</sub>                    | 200                                                          | 164                                                                                     |
|    | A           | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>              | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | 229                                                          | —                                                                                       |
| 6  | A           | H                             | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O<br>(furyl) | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 204                                                          | 204                                                                                     |
| 7  | A           | H                             | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O<br>(furyl) | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 323                                                          | 204                                                                                     |
| 8  | B           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S |                                    | 188                                                          | 318,4                                                                                   |
| 9  | B           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | 318                                                          | 318,4                                                                                   |
| 10 | C           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | izo-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 632                                                          | —                                                                                       |
| 11 | C           | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                            | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S     | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | 428                                                          | —                                                                                       |

\* Index toxicity podľa Yun-Pei Suna [12] v zmesi obsahujúcej jednu váhovou časť pyretra a 10 váhových častí synergetika, vypočítaný podľa vzorca

$$\frac{\text{LD}_{50} \text{ pyretra}}{\text{LD}_{50} \text{ pyretra} + \text{synerg. látok}} \quad 100.$$

rozpustila v 50 ml benzénu a benzénový roztok sa 2 krát pretrepal 30 ml 10 % roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Po oddestilovaní benzénu bol izolovaný reakčný produkt dostatočne čistý. Reakcia prebieha kvantitatívne.

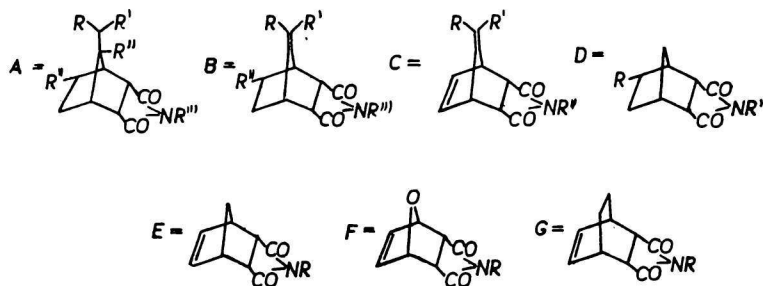
*Endo-cis-N-alkyl-S,S-5,7-bis(O,O-diizopropyllditiofosfato-, O,O-dietylditiofosfato)-7-izopropylmetyl(-difenylmetyl, -metylphenylmetyl, -furylmetyl, difenylmetyl, -metylphenylmetyl, -furylmetyl)bicyklo[1,2,2]heptán-2,3-dikarboximid*

Reakcia sa uskutočnila rovnakou metódou ako pri príprave *endo-cis-N-alkyl-S-5-(O,O-dialkylditiofosfato)-7-izopropylidén(-difenylmetylén, -metylphenylmetylén)bicyklo-[1,2,2]heptán-2,3-dikarboximidu* s tým rozdielom, že kyselina dialkylditiofosforečná sa pridala v nadbytku (0,1 mólu). Reakcia prebieha kvantitatívne.

TABUĽKA 3

| Č. | IZOMÉR | ZLÚČENINA | $t_{50}$ |
|----|--------|-----------|----------|
| 1  | ENDO   |           | 204      |
| 2  | EXO    |           | 197      |
| 3  | EXO    |           | 305      |
| 4  | EXO    |           | 387      |
| 5  | ENDO   |           | 189      |
| 6  | EXO    |           | 632      |
| 7  | EXO    |           | 482      |

Tabuľka 4



| Č. | A, B,<br>C, D,<br>E | R                             | R'                            | R''                                                                                                                | R'''                                                                                                               | IT <sub>50</sub> |
|----|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1  | A                   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    | 267              |
| 2  | A                   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | izo·(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                 | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    | 229              |
| 3  | A                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                     | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    | 218              |
| 4  | A                   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | izo·(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                 | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    | 190              |
| 5  | B                   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo·(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                 | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    | 318              |
| 6  | B                   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | izo·(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>2</sub> P—S—<br>  <br>S                                                 | $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ | 188              |
| 7  | C                   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                                                                    |                                                                                                                    | 318              |
| 8  | C                   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ |                                                                                                                    | 419              |
| 9  | C                   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | $\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ |                                                                                                                    | 318              |

Pokračovanie tab. 4

|    |   | R                                     | R'                                                | IT <sub>50</sub> |  | Č. | E, F,<br>G | R                                                 | IT <sub>50</sub> |
|----|---|---------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|--|----|------------|---------------------------------------------------|------------------|
| 10 | D | $(C_2H_5O)_2P-S-$<br>$\parallel$<br>S | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   | 550              |  | 15 | E          | $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ | 722              |
| 11 | D | $(CH_3O)_2P-S-$<br>$\parallel$<br>S   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   | 373              |  | 16 | F          | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   | 437              |
| 12 | D | $(CH_3O)_2P-S-$<br>$\parallel$<br>S   | $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ | 535              |  | 17 | F          | $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ | 395              |
| 13 | D | $(C_2H_5O)_2P-S-$<br>$\parallel$<br>S | $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ | 529              |  | 18 | G          | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   | 210              |
| 14 | E | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>       |                                                   | 562              |  | 19 | G          | $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{array}$ | 213              |

*Exo-cis-N-allyl-S-5-(O,O-dietyl-, diizopropylditiofosfáto)-7-izopropylidén-2-karbamido-3-karboxybicyklo[1,2,2]heptán*

Syntéza sa uskutočnila ako pri príprave *endo-cis-N-alkyl-S,S-5,7-bis(O,O diizopropylditiofosfáto)-7-izopropylmetylbicyklo[1,2,2]heptánu*. Reakcia prebieha kvantitatívne.

Ďakujem J. Grňárovej z Laboratória chémie Prírodovedeckej fakulty UK za vykonanie analýz a kolektívu Biologického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za starostlivé preskúvanie synergetickej účinnosti.

### Súhrn

Opisuje sa adícia kyselín dialkylditiofosforečných na dvojité väzby *endo-cis-N*-substituovaných 7-izopropylidén(-difenylmetylén, -metylfenylmetylén, -furylmetylén)bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidov a *exo-cis*-monoallylamidu kyseliny 7-izopropylidénbicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarbónovej. Biologickým testovaním na *Musca domestica* sa zistilo, že po adícii kyseliny dietyl- alebo diizopropylditiofosforečnej na *exo-cis*-monoallylamid kyseliny 7-izopropylidénbicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarbónovej sa synergetická účinnosť na pyretrum zvýši o 50—100 % vzhľadom na východiskovú látku. Biologická účinnosť po adícii kyseliny dietyl- alebo diizopropylditiofosforečnej

na *endo-cis-N*-substituované 7-izopropylidén(-difenylmetylén, -metylfenylmetylén, -furylmetylén)bicyklo[1,2,2]heptén-(5)-2,3-dikarboximidy klesá pri testovaných látkach v priemere o 7 %.

О СИНЕРГЕТИКАХ ПИРЕТРА (XI)  
АДИЦИЯ *O,O*-ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ  
НА ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ ДИЕНОВЫХ АДУКТОВ  
N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИНИМИДОВ С ФУЛЬВЕНАМИ

В. Суторис

Кафедра органической химии и биохимии  
Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Описанна адияция диалкилдитиофосфорных кислот на двойные связи *эндо-цис-N*-замещенных 7-изопропилиден(-дифенилметилén, -метилфенилметилén, -фурилметилén)-бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимидов и *экзо-цис*-моноалиламида 7-изопропилиденбицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоновой кислоты. Биологическими тестами на *Musca domestica* было определено, что после адияции диэтил или диизопропилдитиофосфорной кислоты на *экзо-цис*-моноалиламид 7-изопропилиденбицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоновой кислоты синергетическое действие на пиретрум повышается на 50 — 100 % относительно исходного материала. Биологическое действие после адияции диэтил или диизопропилдитиофосфорной кислоты на *эндо-цис-N*-замещенные 7-изопропилиден(-дифенилметилén, -метилфенилметилén, -фурилметилén)бицикло[1,2,2]гептен-(5)-2,3-дикарбоксимиды понижается в подопытном материале в среднем на 7 %.

ÜBER SYNERGISTEN DES PYRETHRUMS (XI)  
ADDITION DER *O,O*-DIALKYLDITHIOPHOSPHORSÄUREN AN DIE  
DOPPELBINDUNGEN VON DIEN-ADDUKTEN *N*-SUBSTITUIERTER  
MALEINIMIDE MIT FULVENEN

V Sutoris

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

Es wird die Addition von Dialkyldithiophosphorsäuren an die Doppelbindungen von *endo-cis-N*-substituierten 7-Isopropyliden(-Diphenylmethylen, -Methylphenylmethylen, -Furfurylmethylen)bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximiden und an das *Exo-cis*-monoallylamid der 7-Isopropylidenbicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarbonsäure beschrieben. Durch biologische Testung auf *Musca domestica* wurde festgestellt, dass sich nach der Addition der Diäthyl- oder Diisopropyldithiophosphorsäure an das *Exo-cis*-monoallylamid der 7-Isopropylidenbicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarbonsäure die synergistische Wirksamkeit auf Pyrethrum um 50 — 100 %, bezogen auf den Ausgangsstoff, erhöht. Die biologische Wirksamkeit nach der Addition der Diäthyl- oder Diisopropyldithiophosphorsäure an *endo-cis-N*-substituierte 7-Isopropyliden(-Diphenylmethylen, -Methylphenylmethylen, -Furfurylmethylen)bicyclo[1,2,2]hepten-(5)-2,3-dicarboximide sinkt bei den getesteten Stoffen im Durchschnitt um 7 %.

## LITERATÚRA

1. Furdík M., Sutoris V., *Chem. zvesti* **14**, 564 (1960).
2. Furdík M., Sutoris V., *Chem. zvesti* **15**, 173 (1961).
3. Sutoris V., *Chem. zvesti* **15**, 807 (1961).
4. Norman G. R., Le Suer W. M., Mastin T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 161 (1952).
5. Vladimirova I. L., Melnikov N. N., *Ž. obšč. chim.* **26**, 2569 (1956).
6. Gar K. A., Melnikov N. N., Fadejev J. N., Švecová-Šilovskaja K. D., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **94**, 241 (1954).
7. Matriukova T. A., Priležajeva E. N., Uvareva N. I., Šostakovskij M. E., Kabačnik M. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, otd. chim. nauk* **1956**, 443.
8. Cassaday J. I., U. S. pat. 2 578 658 (1951).
9. Melnikov N. N., Švecová-Šilovskaja K. D., *Ž. obšč. chim.* **23**, 1357 (1953).
10. Bacon W. E., Le Suer W. M., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 670 (1954).
11. Furdík M., Drábek J., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae*, Tom. III, fasc. II — III (Chimia).
12. Yun-Pei-Sun, *J. Econ. Entomol.* **43**, 45 (1950).

Do redakcie došlo 4. 6. 1962

V revidovanej podobe 8. 2. 1963

*Adresa autora:*

*Prom. chemik Viktor Sutoris, C. Sc., Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.*