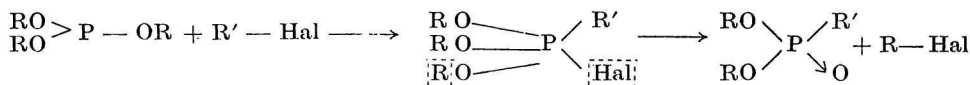


## IZOMERIZÁCIA INSEKTICÍDNYCH ORGANOTIOFOSFÁTOV A ORGANOSELENOFOSFÁTOV\*

VILIAM TICHÝ

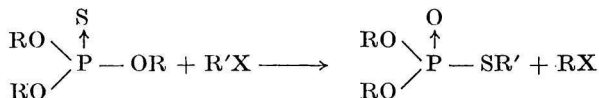
*Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave*

Terciárne estery kyseliny tiofosforečnej, obsahujúce semipolárne viazanú síru, podliehajú obdobným izomerizačným a transformačným reakciám, ktoré sa zistili už predtým pri esteroch kyseliny fosforitej. Je to známa reakcia, objavená r. 1905 ruským chemikom A. E. Arbuzovom [1]. Toto dnes všeobecne známe tzv. „Arbuzovovské prešmykovanie“ prebieha podľa tejto reakčnej schémy:

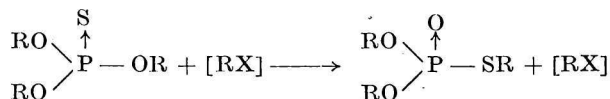


V prípade, že  $\text{R} = \text{R}'$ , hovoríme o izomerizácii fosfitov. Ak je R alifatický radikál, adičný produkt je nestálou látkou, ktorá ľahko odštiepuje alkylhalogenid a prechádza na ester kyseliny fosfínovej. Ak je R arylový radikál, dá sa adičný medziprodukt izolovať v čistom stave [2].

Spoločným znakom izomerizačných a transformačných reakcií terciárnych tionoesterov je premena semipolárne viazanej síry v divalentný stav za súčasného vytvorenia semipolárnej väzby na kyslíku.



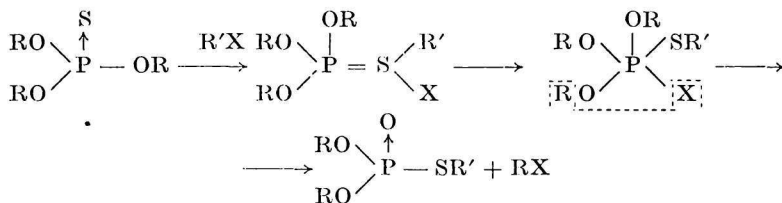
Ak je opäť  $\text{R} = \text{R}'$ , ide o izomerizáciu:



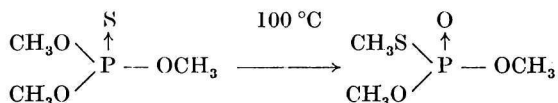
Pravdepodobný mechanizmus tejto izomerizácie zahrnuje predchádzajúcu adíciu alkylhalogenidu na semipolárne viazaný atóm síry za vzniku sulfóniovej

\* Prednesené na chemickom sjazde v Banskej Štiavnici v júli 1954.

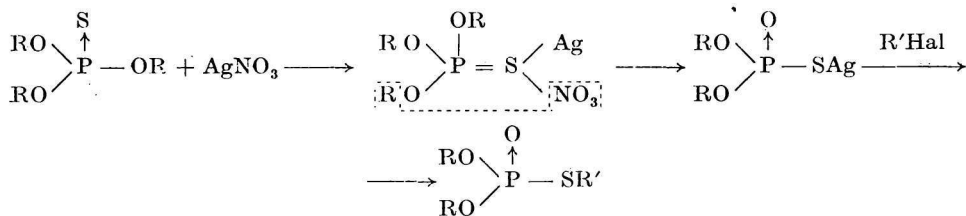
štruktúry, ktorá sa prešmykuje na quasi-fosfóniovú, ktorá sa za zvýšenej teploty rozkladá za odštiepenia alkylhalogenidu, čím vzniká príslušný S-izomér.



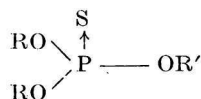
Teplnú izomerizáciu tionofosfátov opísali ako prví r. 1911 W. G. Emmet a H. O. Jones [3]. Tak získali zahrievaním O,O,O-trimetyltiofosfátu v zatavenejej rúrke na 100 °C O,O,S-trimetyltiofosfát.



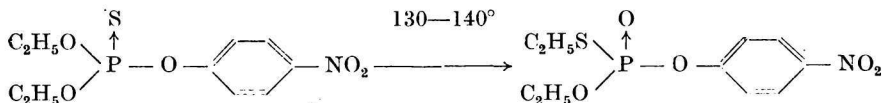
Prípravu týchto S-izomérov opísal aj ruský chemik P. J. Piščimuka [4], ktorý pôsobením rôznych anorganických solí (napr. AgNO<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> a pod.) alebo Na-alkoxydov pripravil soli dialkyltiofosforečných kyselín, ktoré potom reakciou s alkylhalogenidmi poskytli príslušné S-izoméry podľa reakčnej schémy:



R. 1952 A. E. Arbuzov a O. M. Šapšinskaja [5] reprodukovali pôvodné práce Piščimuka. Vo všetkých prípadoch však získali tionoestery, pri ktorých potvrdili štruktúru:



G. Schrader zistil, že k rovnakej izomerizácii, objavenej Emmetom a Jonesom pri trialkyltiofosfátoch, dochádza aj pri zahrievaní O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu (paratiónu, E 605, Niuif 100 a pod.) na teplotu 130–140 °C.

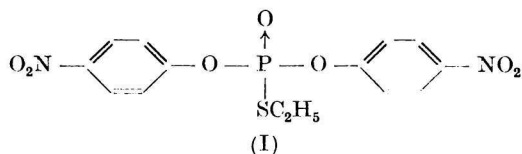


Prvé vzorky O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu, ktoré pripravil G. Schrader zahrievaním O,O-dietylchlórtiofosfátu s bezvodým *p*-nitrofenolátom sodným v xyléne na refluxnú teplotu, obsahovali 5—20% O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu.

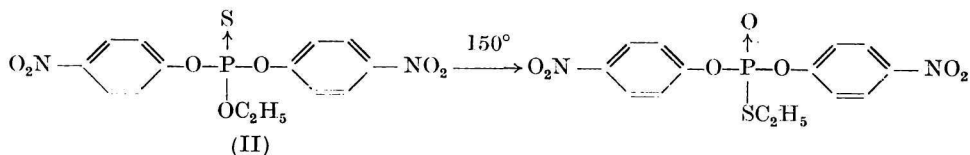
Tepelnú izomerizáciu paratiónu podrobne študoval P. R. Carter [6], ktorý bezpečne dokázal, že táto prebieha výlučne na jednej z etylskupín. Rýchlosť izomerizácie pri teplote 136 °C je asi 1% za 1 hod. Je teda asi 15-krát rýchlejšia ako napr. izomerizácia O,O,O-trietylthiofosfátu. Pri dlhotrvajúcom zahrievaní dochádza však k autokatalytickému rozkladu za tvorby látok kyslej povahy.

Stupeň izomerizácie možno podľa G. Schradera ľahko stanoviť kvantitatívne, lebo tiono-síra sa veľmi ľahko oxyduje 55% kyselinou dusičnou.

D. Woodcock a A. S. Stringer [7] získali zahrievaním ca 80% paratiónu počas 24 hodín na teplotu 130—140 °C viskóznú tmavú kvapalinu, ktorá po ochladení vylúčila kryštalickú látku o b. t. 100—106 °C, málo rozpustnú v alkohole. Prekryštalovaním tejto látky z metanolu stúpol b. t. na 111—111,5 °C. Analýza a stanovená molekulárna váha poukazovali na zlúčeninu vzorca C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>PS. Oxydáciou 55% HNO<sub>3</sub> sa nezistila prítomnosť väzby ≡ P → S. Stanovené infračervené spektrum uprednostňovalo štruktúru:



Správnosť tejto štruktúry sa potvrdila izoláciou identickej zlúčeniny, ktorá sa získala 5-hodinovým zahrievaním O-etyl O, O-bis-(*p*-nitrofenyl)tiofosfátu (II) na teplotu 150 °C.



Pretože Woodcock a Stringer nezískali produkt (I) zahrievaním čistého O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu, usúdili, že vznik S-etyl-O, O-bis-(*p*-nitrofenyl)tiofosfátu v predchádzajúcich pokusoch bol v priamej súvislosti s prítomnosťou zlúčeniny (II) v technickom paratióne.

N. F. Bright a spolupracovníci [8] pripravili O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát zahrievaním technického paratiónu na teplotu 130—140 °C, a to tak

dlho, až sa pri oxydácii 55%  $\text{HNO}_3$  nedokázala prítomnosť tiono-síry. Destiláciou tohto produktu za zníženého tlaku (0,02 mm Hg), pri teplote kúpeľa 160—170 °C získali žltú kvapalinu, pre ktorú neudali nijaké analytické údaje ani fyzikálne konštanty. K tejto destilácii je zaujímavé poznamenať, že G. Schrader naopak udáva, že O,S-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfát sa nedá za zníženého tlaku predestilovať.

R. 1952 patentoval H. L. Morrill [9] prípravu O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu zahrievaním O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu za prítomnosti  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS}$  alebo  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$  na teplotu 160—170 °C, pri tlaku 10 mm Hg. Po oddestilovaní vzniknutých prechavých splodín získal surový O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát, pre ktorý udáva b. t. —36 °C. Podľa Morrilla je údajne O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát účinnejším insekticídnom než O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát.

R. L. Metcalf a R. B. March [10] získali zahrievaním čistého paratiónu (99,8%, b. t. 6 °C,  $n_D^{20} = 1,5384$ ) na teplotu 150 °C produkt, ktorý podľa stanoveného obsahu tiono-síry sa izomerizoval na 80 až 94%. Refrakcia pôvodného produktu stúpila na  $n_D^{20} = 1,5444$  a pôvodne takmer bezfarebný produkt sa zafarbil oranžovočerveno. Pomocou chromatografie na papieri s obrátením fáz rozdelili autori zahrievaný paratión na 8 oddelených škvŕn, z ktorých sa päť identifikovalo a kvantitatívne stanovilo. Škvŕny sa vyvolali alkoholickým KOH a množstvo hydrolýzou vzniknutého *p*-nitrofenolátu sa stanovilo fotokolorimetricky.

Zahrievaním čistého kryštalického O,O-dimetyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu na teplotu 150 °C počas 3,30 hod. získali Metcalf a March svetložltú viskóznú kvapalinu merkaptánového zápachu. Analýzou sa zistilo, že izomerizácia prebiehala na 83%. Po 6,30 hod. zahrievaní postúpila izomerizácia až na 91%. Produkt izomerizácie bol viac ako 1000-krát účinnejším inhibítorom mozgovej cholinesterázy múch a 80-krát účinnejším inhibítorom mozgovej cholinesterázy myši než pôvodná vzorka. Naproti tomu zistená toxicita pre muchy a myši bola oveľa nižšia. Po ďalšom zohrievaní došlo k čiastočnému rozkladu a rozdeleniu na prehavú pohyblivú kvapalinu a pevnú látku kašovitej konzistencie.

Reverznou papierovou chromatografiou metylparatiónu, zahrievaného 6 hodín na teplotu 150 °C, vyvolali sa po pôsobení alkoholického KOH 4 škvŕny. Nájdene priemerné RF hodnoty boli 0,0, 0,25, 0,54 a 0,86. Identita dvoch dolných škvŕn bola neistá, ale horné 2 škvŕny sa identifikovali ako O,S-dimetyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát a dimetyl-*p*-nitrofenylfosfát.

Naše pokusy izomerizácie O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu sme robili so vzorkami čistej látky, ktorá podľa polarografickej a spektrografickej analýzy obsahovala 98—100% O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu a mala  $n_D^{20} = 1,5360$ — $1,5380$ .

Izomerizáciu týchto vzoriek paratiónu sme robili zahrievaním na teplotu 140—175 °C počas 10—24 hodín. Podľa teploty a času zahrievania prebiehala izomerizácia na 60—92% (počít. podľa zisteného obsahu tiono-síry). Vzorky, zahrievané na nižšiu teplotu obsahovali väčší podiel rozpustný v petroléteri. Vzorky, vystavené vyššej teplote, boli oveľa viskóznejšie a obsah látok, rozpustných v petroléteri, bol oveľa menší. Podobný vplyv na premenu mal i čas zahrievania. V každom prípade sa zahrievaním čistého, takmer bezfarebného paratiónu získali tmavšie zafarbené látky s jasným merkaptánovým zápachom. Prehľad pokusov tepelnej izomerizácie O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu je v tab. 1.

Tabuľka 1

pôvodný paratión		zahrievané		zahrievaný paratión				
g	$n_D^{25}$	hod.	°C	g	$n_D^{25}$	g†	% celk. S	% tiono-síry
3,66	1,5365	23	145—155	3,66*	1,5547	—	10,95	2,03
12,23	1,5380	20	140—160	12,23*	1,5633	—	11,08	2,14
15,51	1,5360	10	160—167	15,51*	1,5439	11,3	11,18	3,13
21,05	1,5360	13	165	21,05*	1,5485	10,6	11,18	1,80
13,60	1,5360	10	165—175	12,90**	1,5481	9,3	10,87	1,70
51,47	1,5361	20	165—175	42,60***	—	—	—	—
72,11	1,5360	10	160—170	67,30**	1,5455	40,2	10,85	0,94
77,42	1,5370	10	170—175	71,30**	—	5,0	10,75	0,70
58,30	1,5360	14	155—165	56,26**	1,5421	44,73	11,68	1,70
57,20	1,5340	18	150	55,15**	—	—	—	4,80

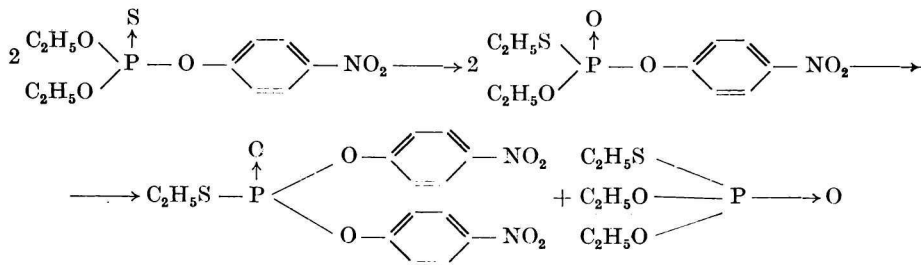
\* — zahrievané v zatavenej trubici,

\*\* — zahrievané pri tlaku 15—20 mm Hg za odsávania,

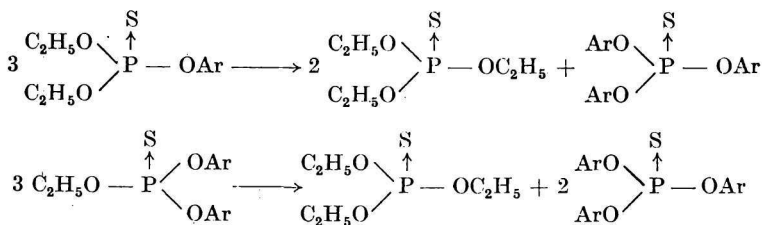
\*\*\* — produkt bol úplne spolymerizovaný, a preto sa od ďalšieho spracovania upustilo,

† — v petroléteri sa rozpustilo množstvo v g.

Látka, ktorá vznikne zahrievaním O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu, nie je jednotný produkt. Prejavuje sa to najmä tým, že je nerozpustná v petroléteri. Z podielu nerozpustného v petroléteri sa po pridaní etanolu vylúčili v každom pokuse kryštálky o b. t. 104—107 °C, ktoré po prekryštalovaní z etanolu alebo benzénu mali b. t. 112 °C. Ná rozdiel od Stringera a Woodcoeka [17] sme bezpečne dokázali, že k vzniku kryštal. produktu b. t. 112 °C, t. j. S-etyl-O, O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfátu nie je treba, aby v pôvodnej vzorke paratiónu bol prítomný izomér O-etyl-O, O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát. S-etyl-O, O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát sa tvorí pravdepodobne tak, že izomerizáciou paratiónu vzniknutý O,S-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfát sa preskupí pri ďalšom zahrievaní podľa schémy:



Symetrické preskupovanie zistili nedávno N. N. Meľnikov a D. N. Chochlov [11] pri niektorých O, O-dietyl-O-aryltiofosfátoch a O-etyl-O, O-bis-aryltiofosfátoch.



Tvorba S-etyl-O, O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfátu stúpa s rastúcim časom zahrievania. Tak sa získalo 18-hodinovým zahrievaním veľmi čistého O,O-dietyl-O, *p*-nitrofenyltiofosfátu na teplotu 160—170 °C 10% kryštalického produktu b. t. 106—109 °C. Po cca 20-hodinovom zahrievaní sa izolovalo 22% kryštalického produktu b. t. 106 °C.

O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát sa nám podarilo izolovať zo surového produktu, získaného zahrievaním, opakovanou extrakciou petroléterom.

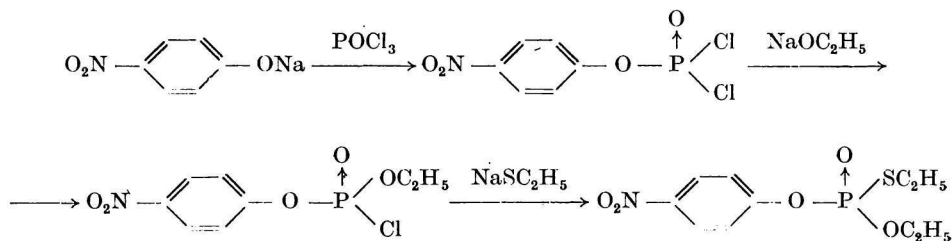
Pri pokusoch izomerizácie O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu sme použili niekoľkokrát prekryštalovaný čistý produkt b. t. 37,5 °C. Zahrievaním na teplotu 150 °C počas 3—6 hodín sme získali veľmi viskóznou žltú kvapalinu, ktorá podľa analýzy neobsahovala nijakú tiono-síru. Získaný produkt bol nerozpustný v petroléteri a po rozpustení v metanole vypadli stáťím z roztoku žlto zafarbené kryštáliky b. t. 100—103 °C. Po prekryštalovaní z metanolu stúpol b. t. izolovaného kryštalického produktu na 109 °C.

Podľa výsledkov analýzy sa izolovaný kryštalický produkt identifikoval ako S-metyl-O,O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát.

Izolovaný surový S-etyl-O,O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát, ako aj S-metyl-O,O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát obsahovali podľa analýzy menšie množstvo etyl-bis(*p*-nitrofenyl)fosfátu, resp. metyl-bis(*p*-nitrofenyl)fosfátu.

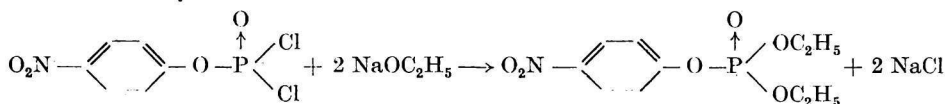
Prítomnosť etyl-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfátu v zahrievanom čistom paratióne dokázali chromatograficky aj Metcalf a March [10].

O priamej syntéze O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu sa zmienil len J. C. Gage [12], ktorý pre prípravu udáva túto reakčnú schému:

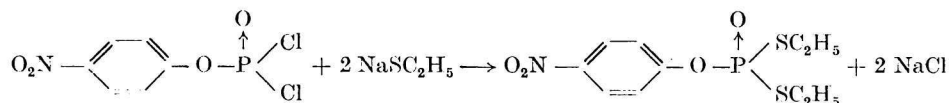


Gage však, žiaľ, neudáva nijaké podrobnosti o spôsobe prípravy a vlastnostiach jednotlivých medziproduktov a hore naznačeným výrobným postupom sa mu nepodarilo pripraviť čistý O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát. Obsah paratiónu, resp. zlúčeniny s podobnými vlastnosťami, počítaný ako paratión, bol 2,5% a obsah *p*-nitrofenolu bol 3,7%. Gage stanovuje obsah O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu v surovom reakčnom produkte kolorimetricky. Robí redukcii práškovitým zinkom v toluénovom prostredí za prítomnosti kyseliny benzoovej. Príslušný aminoderivát extrahuje N/5 HCl a hydrolyzuje lúhom sodným a vzniknutý *p*-aminofenol nechá reagovať s *o*-krezolom za vzniku indofenolového farbiva, ktorého intenzitu stanovuje kolorimetricky. Množstvo prítomného O,S-dietyl-O,*p*-nitro-fenyltiofosfátu určuje potom z kalibračnej krivky, stanovenej zvlášť pre túto zlúčeninu.

Gageom naznačeným postupom sa nám síce podarilo pripraviť produkt, ktorý neobsahoval nijakú tiono-síru (oxydáciou 55% HNO<sub>3</sub>), ale analýzou sa zistil vyšší obsah fosforu a najmä síry, než odpovedá O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu. Ako vedľajšie produkty prichádzajú do úvahy najmä dietyl-*p*-nitrofenylfosfát a S,S-dietyl-O,*p*-nitrofenylfosfát. Dietyl-*p*-nitrofenylfosfát môže vzniknúť kondenzáciou etylátu sodného s prítomným *p*-nitrofenyldichlórfosfátom, ktorý sa nepodarilo úplne odstrániť z medziproduktu etyl-*p*-nitrofenylchlórfosfátu, podľa rovnice:



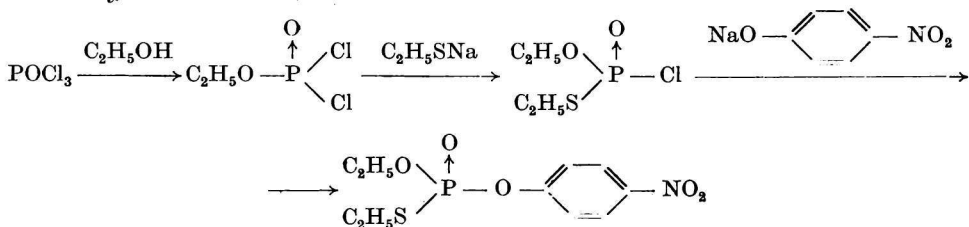
S,S-dietyl-O,*p*-nitrofenylditiofosfát môže potom vzniknúť pôsobením C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SNa na prítomný *p*-nitrofenyldichlórfosfát, podľa rovnice:



Okrem toho môže obsahovať surový O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát ešte nezreagovaný *p*-nitrofenyldichlórfosfát a etyl-*p*-nitrofenylchlórfosfát, prípadne ešte iné látky.

Vzhľadom k značnej chemickej príbuznosti a vysokej citlivosti prítomných látok na teplotu (izomerizácia) nepodarilo sa nám oddeliť čistý O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát od ostatných nečistôt, ktoré sú obsiahnuté v surovom reakčnom produkte.

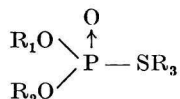
Práve tak príprava, vychádzajúca z etyldichlórfosfátu cez predpokladaný O,S-dietylchlórtiofosfát, nevedla k cieľu.



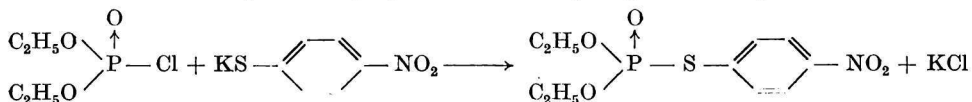
W. N. Aldridge a A. N. Davison [13] správne poznamenávajú, že neexistuje zatiaľ nijaká spoľahlivá analytická metóda na priame stanovenie O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu a jeho čistota sa musí nevyhnutne odvodiť nepriamo z iných meraní.

M. Schönamsgruber [14] stanoví O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát vedľa O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu potenciometricky. Stanovenie sa zakladá na pozorovaní, že O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát sa hydrolyzuje už za studena v 50% vodnom roztoku dioxánu alebo acetónu N/10 lúhom sodným. Za týchto podmienok je O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfát stály.

Ďalším z izomérov paratiónu je O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfát, ktorého prítomnosť v techn. paratióne, vyrobenom obvyklým spôsobom, je málo pravdepodobná. R. 1951 patentovali G. Schrader a W. Lorenz [15] použitie insekticídne účinných esterov kyseliny tiofosforečnej, všeobecného vzorca:



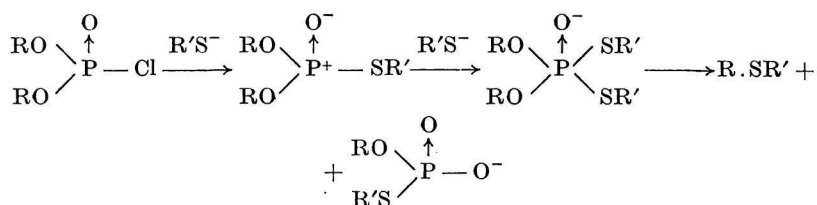
v ktorom R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> znamenajú alkyly a R<sub>3</sub> aryl, ako napr. *p*-nitrofenyl a pod. Tieto estery možno podľa menovaných autorov ľahko pripraviť kondenzáciou príslušných dialkylchlórfosfátov a tiofenolátmi. Kondenzáciou (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POCl s bezvodým *p*-nitrotiofenolátom draselným v acetónovom prostredí pri teplote okolo 20 °C sa nám podarilo pripraviť O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfát.



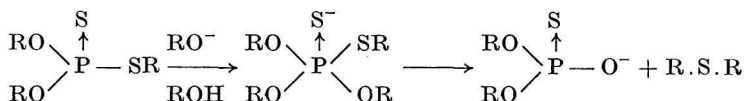
Po prečistení surového reakčného produktu a po 5-násobnej rekryštalizácii z petroléteru sa nám podarilo izolovať kryštalický produkt v podobe bielych ihličiek b. t. 42 °C. Rovnakým spôsobom sme pripravili s pomerne nízkym výťažkom príslušný O,O-dimetyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfát b. t. 59 °C.

Ak sme však kondenzáciu (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>POCl, resp. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>POCl s *p*-nitrotiofenolátom sodným alebo draselným urobili pri vyššej teplote (napr. refluxáciou v acetóne alebo toluéne), alebo použité rozpúšťadlo sme oddestilovali pri zvýšenej teplote, získali sme síce kryštalické produkty, ale tie neobsahovali nijaký fosfor. Okrem hlavného podielu metyl-*p*-nitrofenylsulfidu b. t. 68—70 °C, resp. etyl-*p*-nitrofenylsulfidu b. t. 43—44 °C sa izoloval aj *p,p'*-dinitrodifenyl-disulfid b. t. 179 °C.

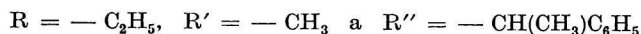
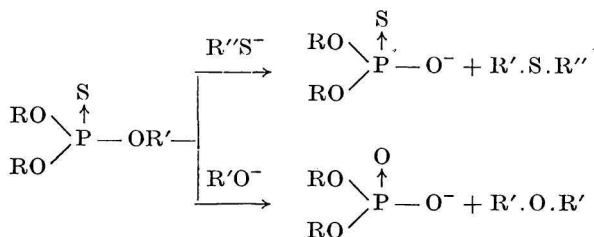
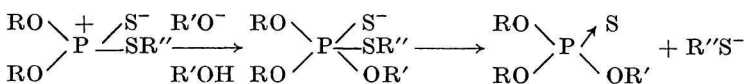
Vznik zmiešaného monosulfidu za zvýšenej teploty si možno vysvetliť touto reakčnou schémou:



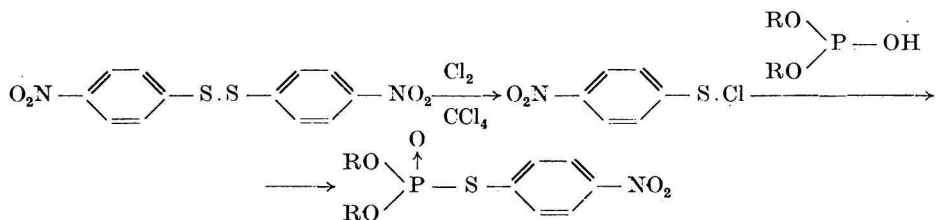
Podobnú tvorbu monosulfidov zistili W. E. Bacon a W. M. Le Suer [16] pri pôsobení alkoxydov v prostredí príslušného alkoholu na O,O,S-trialkyliditiofosfáty:



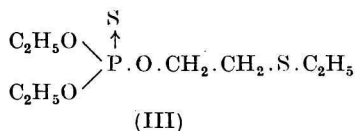
V niektorých prípadoch však môže dôjsť okrem monosulfidov aj k tvorbe príslušného dialkyléteru podľa schémy:



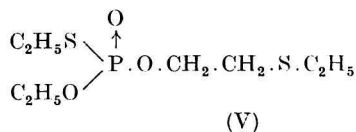
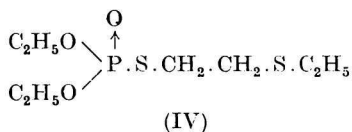
C. Lutter a E. Cauer [17] patentovali prípravu O,O-dialkyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátov kondenzáciou príslušných dialkylfosfitov s *p*-nitrofenylsulfenylchloridom. Týmto spôsobom sme pripravili O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfát (b. t. 42 °C, výťažok 5-krát prekryštal. produktu 19,8%, počít. na použitý dietylfosfit) a O,O-dimetyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfát (b. t. 59 °C, výťažok 5-krát prekryštal. produktu 13,2%, počít. na použitý dimetylfosfit). Chloráciou *p,p'*-dinitrodifenylsulfidu v CCl<sub>4</sub> za katalytického prídavku jódu sa pripravil roztok *p*-nitrofenylsulfenylchloridu, z ktorého sa tento neizoloval, ale priamo sa v roztoku kondenzoval s príslušným dialkylfosfitom podľa schémy:



Podobne ako pri paratióne, stretávame sa s prípadom existencie izomérov pri systémovom insekticide, známom pod obchodným názvom „systox“. Podľa údajov Schradera a Farbenfabriken Bayer-Leverkusen obsahuje kvapalnú prípravku používanú v ochrane rastlín 50% aktívnej látky, t. j. O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu (III) a 50% hodnotného emulgátora.



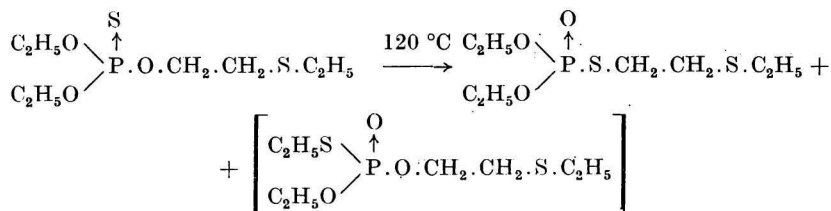
Podľa výsledkov analýz, uverejnených v dostupnej literatúre, obsahuje aktívna látka obchodných preparátov týchto systémových insekticídov (systoxu, Bayer 8169, demetonu a pod.) okrem O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu (III) izomér O,O-dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu (IV), tzv. izosystox. Prítomnosť ďalšieho izoméru, t. j. O,S-dietyl-O-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu (V) sa v technických produktoch doteraz nedokázala [10, 18, 19].



Podľa výsledkov analýz urobených K. Gardnerom a D. F. Heathom [19] obsahuje obchodný prípravok Bayer 8169 15% O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu a 15% O,O-dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfátu a preparát

systox 18% O,O-dietyl-O-(2-etylmerkptoetyl)tiofosfátu a 30% O,O-dietyl-S-(2-etylmerkptoetyl)tiofosfátu. Borgmann [20] udáva zloženie obchodného preparátu: 30% systoxu (III), 20% izosystoxu (IV) a 50% zmáčadla (emulgátora). Metcalf [18] udáva, že pomer obidvoch izomérov III : IV v obchodných preparátoch sa pohybuje okolo 65 : 35.

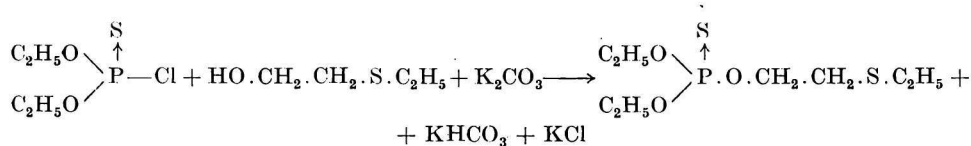
Rovnako ako pri O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfáte (paratióne) dochádza pri O,O-dietyl-O-(2-etylmerkptoetyl)tiofosfáte pri vyššej teplote k izomerizácii [63]. Podľa oznámenia R. L. Metcalfa [18] izomerizuje sa systox (III) temer kvantitatívne pri zahrievaní na teplotu 120 °C počas 4 hodín podľa schémy:



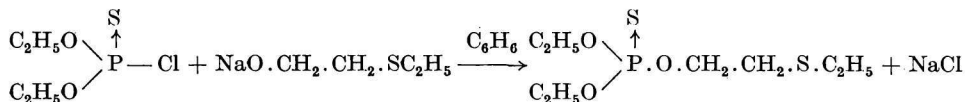
K. Gardnerovi a D. F. Heathovi [19] sa podarilo oddeliť oba izoméry systoxu rozdeľovacou chromatografiou na kremelinovom stĺpci napojenom metanolom, keď ako mobilnú fázu použili izooktán, nasýtený metanolom. Metcalf [18] rozdelil oba izoméry so značkovacím P<sup>32</sup> pomocou reverznej papierovej chromatografie, pri ktorej použil zmes rozpúšťadiel: CHCl<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + H<sub>2</sub>O. Pozícia oboch izomérov III a IV na papieri sa potom stanovila autorádiograficky použitím filmu pre lúče X. Hisayoshi Koike [22] oddelil oba izoméry III a IV papierovou chromatografiou a na vyvolanie chromatogramu použil zmes fenolu a vody v pomere 4 : 1.

#### Príprava systoxu (III) a izosystoxu (IV)

O,O-dietyl-O-(2-etylmerkptoetyl)tiofosfát možno pripraviť kondenzáciou (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(S)Cl s beta-etylmerkptoetanolom za prítomnosti látok, ktoré viažu pri kondenzácii vniknutý HCl (napr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a pod.), a prídavku práškovej medi ako katalyzátora v prostredí vhodného rozpúšťadla, napr. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, toluénu, acetónu a podobne [21, 23, 24]. Túto kondenzáciu možno podľa G. Schradera urobiť aj v pyridínovom prostredí [21].



O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfát možno pripraviť aj kondenzáciou  $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$  s alkoholátom beta-hydroxyetyletylsulfidu podľa rovnice [25]:



O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfát tvorí v čistom stave ľahko pohyblivú, bezfarebnú, olejovitú kvapalinu príjemného esterového zápachu. Technické produkty majú charakteristický zápach, pripomínajúci organické sírne zlúčeniny. G. Schrader [21] udáva pre čistý O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfát tieto fyzikálne konštanty:

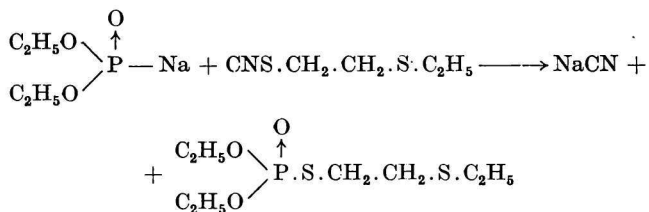
b. v. = 138 °C/2,5 mm Hg;  $d_4^{21} = 1,119$ ;  $n_D^{18} = 1,4900$ . N. N. Meľnikov [25] udal pre čistý O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfát tieto konštanty:

$$b. v. = 134 \text{ °C}/2 \text{ mm Hg}; d_4^{20} = 1,1183; n_D^{20} = 1,4875.$$

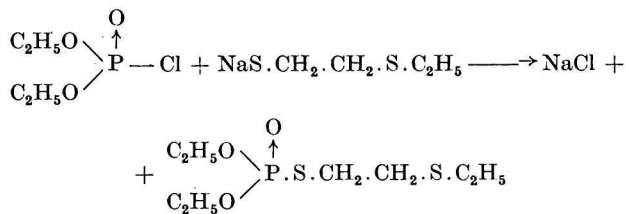
$MR_D$  vypočítaná z hodnôt udaných Meľnikovom veľmi dobre súhlasí s  $MR_D$  vypočítanou teoreticky: nájdené  $MR_D = 66,41$ ; vypočítaná  $MR_D = 66,51$ .

Izomér O,O-dietyl-S-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfát, ktorý ľahko vzniká pri tepelnej izomerizácii O,O-dietyl-O-(2-etylmerkaptetoetyl)tiofosfátu, možno pripraviť mnohými inými spôsobmi [21, 19, 26]:

a) Kondenzáciou beta-ročanetyletylsulfidu s dietylfosfitom sodným:

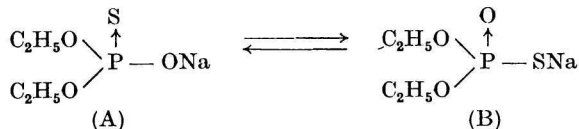


b) Kondenzáciou  $(C_2H_5O)_2POCl$  so sodnou soľou beta-etyl-merkaptetoetylmerkaptánu:

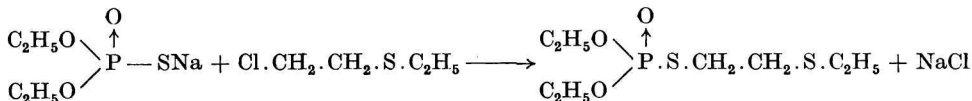


c) Reakciou beta-chlóretyletylsulfidu s alkalickými soľami dietylfosforečnej

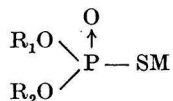
kyseliny. Alkalické soli dietyltiofosforečnej kyseliny reagujú v tautomérnej forme A alebo B, podľa okolností:



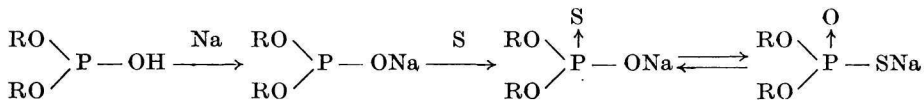
Napr. chloridy kyselín reagujú s formou A, kým alkylhalogenidy s formou B a vznikajú príslušné O,O,S-trialkyltiofosfáty podľa rovnice:



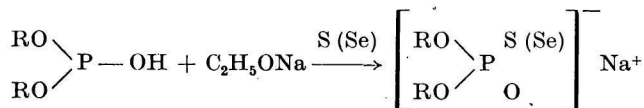
Alkalické O,O-dialkyltiofosfáty všeobecného vzorca:



v ktorom  $R_1$  a  $R_2$  značí alkyl, napr.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_5$  a pod., a M alkalický, napr. Na, K, pripravujú sa adíciou síry na alkalické dialkylfosforitany. Je zaujímavé, že dialkylfosforité kyseliny neadujú síru, kým alkalické dialkylfosfity veľmi ochotne prijímajú síru alebo selén za vzniku príslušných O,O-dialkyltiofosfátov, resp. O,O-dialkylselenofosfátov. Reakcia sa robí napr. zahrievaním dialkylfosforitej kyseliny so sodíkom v toluéne a na vzniknutý dialkylfosfit sodný sa pôsobí sírou za vyššej teploty [27].

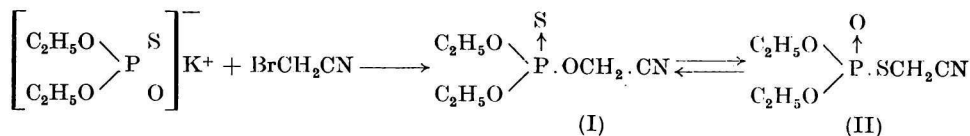


O. Foss [28, 29] pripravuje O,O-dialkyltiofosfáty a O,O-dialkylselenofosfáty adíciou síry, resp. selénu na príslušný dialkylfosforitan sodný alebo draselný v alkoholicko-éterickom roztoku.



T. W. Mastin [30] a spolupracovníci pripravili O,O-dietyltiofosfát draselný hydrolýzou O,O-dietylchlórtiofosfátu alebo pôsobením alkoholického KSH na dietylchlórfosfát. Predpokladaná merkaptoštruktúra týchto O,O-dialkyl-

tiofosfátov sa zistila napr. pri estere, ktorý sa pripravil kondenzáciou O,O-dietyltiofosforečnanu draselného s alfa-brómacetónitriľom.



Podľa stanovených infračervených spektier sa uprednostňuje merkaptotštruktúra (II) oproti tiónovej štruktúre (I).

G. Schrader udáva pre O,O-dietyl-S-(2-etylmerkaptóetyl)tiofosfát (izosystox) tieto fyzikálne konštanty:

$$b. v. = 128^\circ\text{C}/1 \text{ mm Hg}; d_4^{21} = 1,132; n_D^{18} = 1,5000.$$

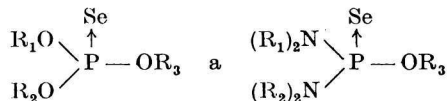
### *Insekticídne organické zlúčeniny obsahujúce P a Se*

Niektoré jednoduché anorganické a organické zlúčeniny selénu (napr.  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{KSeCN}$ , organické selénové zlúčeniny a pod.) vyznačujú sa pomerne vysokou toxicitou [31, 32, 33].

Ch. B. Gnadinger [34, 35] patentoval použitie alkalických selenosulfidov na ničenie roztočov a svilušiek.

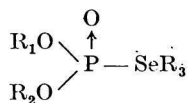
Rád selénových zlúčenín, napr.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2)_2\text{Se}$  sa odporúča na ničenie molí [36, 37, 38, 39, 40, 41].

O,O,O-trialkylselenofosfáty a O-alkyl-bis(dialkylamido)selenofosfáty všeobecných vzorcov:



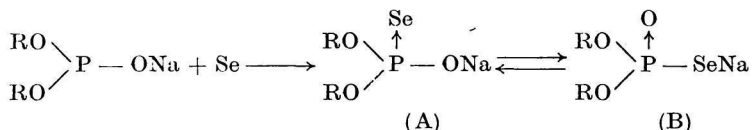
v ktorých  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  značia alkyly, sú vysoko toxické pre teplokrvné živočíchy, avšak prakticky vykazujú pomerne malé kontaktné insekticídne účinky. Možno ich ľahko pripraviť adíciou selénu na príslušné estery alebo amidy fosforitej kyseliny pri pomerne nízkej teplote (30—40 °C).

Vysoké insekticídne účinky sa zistili pri niektorých O,O, Se-esteroch kyseliny selenofosforečnej všeobecného vzorca:

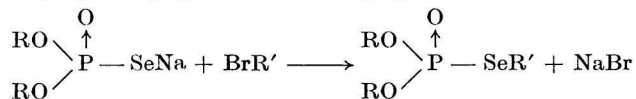


v ktorom  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  sú alifatické alebo aromatické zvyšky, napr.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{ClC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$  a podobne. Pripravu týchto esterov opísal G. Schrader [21].

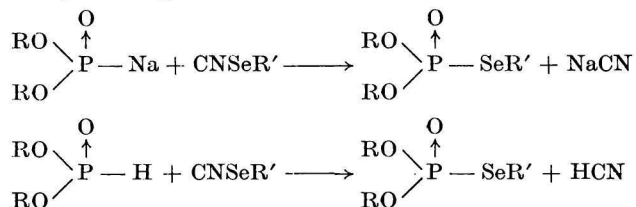
Alkalické soli dialkylfosfitov adujú ľahko Se, pričom sa tvoria alkalické soli dialkylselenofosforečných kyselín, ktoré môžu reagovať podľa okolností v oboch tautomérnych formách A a B [28]:



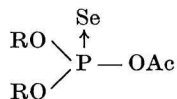
Tak reaguje forma (B) s alkylhalogenidmi za tvorby príslušných triesterov selenofosforečnej kyseliny, podľa rovnice [42]:



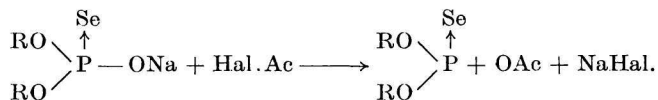
Ľahšiu metódu na prípravu týchto esterov selenofosforečnej kyseliny vypracovali G. Schrader a W. Lorenz [43, 44]. Tak pripravili celý rad týchto esterov pôsobením alkylselenokyanidov na alkalické soli dialkylfosfitov alebo voľnú dialkylfosforitú kyselinu podľa rovnice:



G. Schrader pripravil aj rad acylderivátov kyseliny O,O-dialkylselenofosforečnej všeobecného vzorca:



Alkalické soli O,O-dialkylselenofosforečnej kyseliny reagujú v tautomérnej forme (A) s príslušným acylhalogenidom podľa rovnice [45]:



Niektoré z týchto Se-zlúčenín vykázali podľa testovania na hmyze, ktoré vykonal G. Unterstenhöfer, znateľné systémové tyčinky, podobné systoxu a pestoxu. Avšak všetky opísané organické zlúčeniny selénu nedosiahli praktické upotrebenie. Vyznačujú sa veľmi nepríjemnými zápachmi a predovšetkým značne vysokou toxicitou pre teplotkrvné živočchy.

Pokusy prípravy izomérov vykonal kolektív VŮAgT v zložení: Viliam Tichý, Jozef Drábek, Albert Jarás.

## Сúhrn

Podrobnejšie sa preberal mechanizmus izomerizácie organických esterov kyseliny tiofosforečnej, najmä O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu, O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu a O,O-dietyl-O-(2-etylmerkптоetyl)tiofosfátu. Uvádzajú sa výsledky pokusov priamej syntézy O,S-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu a O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátu. Bezpečne sa dokázalo, že pri zahrievaní čistého O,O-dietyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu, ako aj O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu vzniká S-etyl-O,O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát, resp. S-metyl-O,O-bis(*p*-nitrofenyl)tiofosfát. Pri kondenzácii  $(C_2H_5O)_2POCl$ , resp.  $(CH_3O)_2POCl$  s *p*-nitrotiofenolom za vyššej teploty zistila sa tvorba etyl-*p*-nitrofenylsulfidu, resp. metyl-*p*-nitrofenylsulfidu.

Podrobnejšie sa opísali vlastnosti, príprava a chromatografické delenie obochizomerických dietyl-2-etylmerkптоetyl-tiofosfátov (systoxu a izosystoxu). Zároveň sa stručne uviedli vlastnosti a príprava O,O,O-trialkylselenofosfátov, O-alkyl-bis(dialkylamido)-selenofosfátov, O,O,Se-trialkyl(aryl)selenofosfátov a acylderivátov kyseliny O,O-dialkylselenofosforečnej.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ИНСЕКТИЦИДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТИОФОСФАТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СЕЛЕНОФОСФАТОВ

ВИЛИАМ ТИХИЙ

*Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,  
Братислава*

### Выводы

Болеe подробно разобран механизм изомеризации органических эфиров тиофосфорной кислоты, именно O,O-диэтил-O,*p*-нитрофенилтиофосфата, O,O-диметил-O,*p*-нитрофенилтиофосфата и O,O-диэтил-O-(2-этилmerkптоэтил)тиофосфата. Приведены результаты опытов над прямым синтезом O,S-диэтил-O,*p*-нитрофенилтиофосфата, и O,O-диэтил-S,*p*-нитрофенилтиофосфата. Доказано, что при нагреве чистого O,O-диэтил-O,*p*-нитрофенилтиофосфата и O,O-диметил-O,*p*-нитрофенилтиофосфата получается S-этил-O,O-бис(*p*-нитрофенил)тиофосфат или же S-метил O,O-бис(*p*-нитрофенил)тиофосфат. При конденсации  $(C_2H_5O)_2POCl$  или же  $(CH_3O)_2POCl$  с *p*-нитротioфенолатом при повышенной температуре определено образование этил-*p*-нитрофенилсульфида или же метил-*p*-нитрофенилсульфида.

Описаны свойства, получение и хроматографическое разделение обоих изомерических диэтил-2-этилmerkптоэтил-тиофосфатов (систокса и изосистокса). Кратко рассмотрены свойства и способ получения O,O,O-триалкилсelenофосфатов, O-алкил-бис(диалкиламидо)сelenофосфатов, O,O,Se-триалкил(арил)сelenофосфатов и ацильных производных O,O-диалкилсelenофосфорной кислоты.

# ISOMERISATION INSEKTIZIDER ORGANOTHIOPHOSPHATE UND ORGANOSELENOPHOSPHATE

VILIAM TICHÝ

*Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava*

## Zusammenfassung

Der Mechanismus der Isomerisation organischer Ester der Thiophosphorsäure wird ins Einzelne gehend durchgenommen, namentlich das O,O-Diäthyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphat, das O,O-Dimethyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphat, und das O,O-Diäthyl-O-(2-äthylmercaptoäthyl)-thiophosphat. Es werden die Ergebnisse von Versuchen der direkten Synthese von O,S-Diäthyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphat und O,O-Diäthyl-S,*p*-nitrophenylthiophosphat angegeben. Es wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dass beim Erhitzen reinen O,O-Diäthyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphates und ebenso auch des O,O-Dimethyl-O,*p*-nitrophenylthiophosphates das S-Äthyl-O,O-bis(*p*-nitrophenyl)-thiophosphat, bzw. das S-Methyl-O,O-bis(*p*-nitrophenyl)-thiophosphat entsteht. Bei der Kondensation von  $(C_2H_5O)_2POCl$  bzw.  $(CH_3O)_2POCl$  mit *p*-Nitrothiophenolat bei höherer Temperatur wurde die Bildung von Äthyl-*p*-nitrophenylsulfid bzw. Methyl-*p*-nitrophenylsulfid festgestellt.

Es werden genauer beschrieben die Eigenschaften, die Herstellung und chromatographische Trennung beider isomerer Diäthyl-2-äthylmercaptoäthyl-thiophosphate (Systox und Isosystox). Zugleich werden kurz angeführt die Eigenschaften und Herstellung des O,O,O-Trialkylselenophosphates, des O-Alkyl-bis(dialkylamido)-selenophosphates, des O,O,Se-Trialkyl(aryl)-selenophosphates und der Acylderivate der O,O-Dialkylselenophosphorsäure.

## LITERATÚRA

1. Arbuzov A. E., Uspechi chim. 20, 5, 521 (1951).
2. Arbuzov A. E., Nesterov L. V., DAN SSSR 92, 57 (1953).
3. Emmet W. G., Jones H. O., Chem. Soc. 99, 713 (1911).
4. Piščimuka P. J., ŽRCHO 44, 1406 (1912), B. 41, 3854 (1908), C. 1580 (1913).
5. Arbuzov A. E., Šapšinskaja O. M., Izv. AN SSSR, 5, 842 (1952).
6. Topley B., Chem. & Ind. 53, 862 (1950).
7. Woodcock D., Stringer A. S., Ann. Applied. Biol. 33, 111 (1951).
8. Bright N. F. H., Cuthill J. C., Woodbury N. H., J. Sci. Food Agr., 344 (1950).
9. Morrill H. L., U. S. P. 2,601,219 (jún 17, 1952); C. A. 46, 8322c (1952).
10. Metcalf R. L., March B. B., J. Econ. Entomol. 46, 288 (1953).
11. Melnikov N. N., Chochlov D. N., ŽOCH 23, 8, 1357 (1953).
12. Gage J. C., Analyst 77, 123 (1952).
13. Aldridge W. N., Davison A. N., Biochem. J. 52, 663 (1952).
14. Schönamsgruber M., Z. analyt. Chem. 135, 23 (1952).
15. Schrader G., Lorenz W., DBP 817.057 (okt. 15, 1951).
16. Bacon W. E., Le Suer W. M., J. Amer. Chem. Soc. 76, 760 (1954).
17. Lutter C., Cauer E., F. P. 994479.
18. Metcalf R. L., Agric. Chem. Vol. 9, 3, 33 (1954).
19. Gardner K., Heath D. F., Analyt. Chem. 12, 1849 (1953).
20. Borgmann, Chemische Technik 6, 4, 241 (1954).
21. Schrader G., *Die Entwicklung neuer Insekticide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen*, Verlag Chemie, 2 vyd. Weinheim (1952).
22. Hisayoshi Koike, Oyo-Kontyu 9, 77 (1953), C. A. 48, 3618 (1954).
23. Schrader G., U. S. P. 2,571,989 (okt. 16, 1951), DBP 836.349 (april 10, 1952), C. A. 46, 3066 (1952).
24. Schrader G., Höfchen Briefe 5, 4, 161 (1952).
25. Melnikov N. N., Uspechi chim. 22, 3, 253 (1953).
26. Schrader G., DBP 830.508 (jan. 3, 1952), DBP 818.352 (sept. 6, 1951), DBP 830.509 (jan. 3, 1952), DBP 850.677 (sept. 25, 1952), Argent. P. 78639 (jan. 15, 1951), F. P. 998.052 (sept. 19, 1951).
27. Schrader G., DBP 830.509 (jan. 3, 1952), C. 123, 8037 (1953).
28. Foss O., Acta Chemica Scandinavica 1, 8 (1947).

29. Kosolapoff G. M., *Organophosphorus Compounds*, N. Y. 236 (1950).
30. Mastin J. W. a spol., *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 1662 (1945).
31. Doloque R., Giroux G., Mougnaud P., *Bl. Pharmac. Sud. Est.* 42, 248, 285, 367 (1938).
32. Dudley H. C., *Amer. J. Hygiene* 23, 169, 181 (1936).
33. Dudley H. C., Miller J. W., *Public. Health Rep.* 52, 1217 (1937).
34. Gnadinger Ch. B., *U. S. P. 2*, 017.594 (1935), *U. S. P. 2*, 017.595 (1935), *Ind. Eng. Chem.* 25, 633 (1933).
35. Boyce A. M., *J. Econ. Entomol.* 29, 125 (1936), Hoskins W. M., Boyce A. M., Lamiman J. F., *Hilgardia* 12, 113 (1938).
36. I. G. Farbenindustrie A. G., B. P. 340.318 (1938), *DRP* 524.590 (1931), *U. S. P. 2*, 130.435 (1938), Roark R. C., *A Second Index of Patented Mothproofing Materials*, U. S. D. A. Bur. Chem. and Soils, Inseketicide Div. Mimeo. Pub. 109 (1933), *Ann. Applied Biol.* 14, 331 (1929).
37. I. G. Farbenindustrie, B. P. 366.090 (1932), *DRP* 541.279 (1932).
38. I. G. Farbenindustrie, F. P. 700.870, A. P. 123.423 (1931).
39. Hurd—Karrer A. M., *Science* 84, 252 (1936), Welton E. M., Hurd—Karrer A. M., Robinson W. O., *Science* 78, 124 (1933).
40. I. G. Farbenindustrie, B. P. 366.090 (1932), Lennox F. G., Webber L. G., *Coun. Sci. Ind. Research (Aust.) Pamph.* 101 (1940), Trelease S. F., Trelease H. M., *Am. J. Botany* 24, 448 (1937).
41. I. G. Farbenindustrie A. G., A. P. 123.423 (1931), F. P. 700.870 (1931), *DRP* 450.418 (1927), *DRP* 524.590 (1931).
42. Liebigs *Ann. Chem.* 250, 296 (1888), *Ber.* 66, 717 (1933).
43. Schrader G., Lorenz W., *DBP* 824.046 (sept. 7, 1949).
44. Schrader G., *DBP* 830.262, 10. 10 (1949).
45. Schrader G., *DBP* 818.046, 15. 10 (1949), F. P. 998.726.

## STANOVENÍ SUŠÍČÍCH KOVŮ V SIKATIVECH

J. POKORNÝ, J. PŘIBYL

*Chemia OZ XI, Pragolak*

Jednou z obtížných a časově nákladných analys v průmyslu barev a laků je analytická kvantitativní kontrola sikativů. Moderní analytické poznatky do tohoto oboru nijak zvlášť nepronikly.

Chelatometrie, kterou u nás rozvinul R. Přibil se svými spolupracovníky, byla s úspěchem použita při vypracování metod stanovení některých elementů ve zmíněných již sikativech. O základních teoretických a experimentálních poznatech se zde již nebudeme zmiňovat, jelikož jsou uvedeny v původních sděleních jmenovaných autorů. Použitím těchto poznatků a jejich aplikací na analytické problémy sikativů vznikly nové metody vyhovující co do rychlosti, jednoduchosti v provedení, nákladnosti i přesnosti.

Byla věnována pozornost hlavně otázce kobaltu, zinku, olova, manganu, mědi a vápníku. Tyto sikativy přicházejí k dalšímu výrobnímu zpracování v organické basi — sloučeniny kovů s organickými kyselinami. Organická složka je zde zastoupena kyselinami pryskyřičnými, lněnoolejovými (linoleáty) a naftenovými (naftenáty), které se získávají při zpracování některých druhů ropy. Poslední druh jmenovaných sikativů v porovnání s resináty a linoleáty