

# Výskum insekticídnych a repellentných vlastností organických slúčenín

MIROSLAV ŽIKMUND

Objav toxických vlastností a odpudivého účinku niektorých organických slúčenín oproti mnohým druhom hmyzu vyvolal rozsiahle a intenzívne bádanie, ktorého cieľom je pripraviť účinné insekticídne, resp. odpudzujúce preparáty (tzv. „Insect repellents“) s dlhotrvajúcim účinkom, bez zápachu a bez toxických vlastností pre ľudí.

Veľkú pozornosť riešeniu týchto problémov venovali predovšetkým vo výskumných laboratóriách zdravotného ústavu amerického ministerstva námorníctva, kde sa aj podarilo pripraviť insekticídny a repellentný preparát NMRI-448, ktorý obsahuje 70% 2-fenylcyklohexanolu a 30% 2-cyklohexylcyklohexanolu. Keď sa aplikuje priamo na ľudskú pokožku, odpudzuje komáre a iný hmyz až niekoľko hodín. Preparát NMRI-201, obsahujúci 70% 2-fenylcyklohexanolu a 30% 1:2:3:4-tetrahydro-2-naftolu, je menej účinný a po čase spôsobuje podráždenie pokožky (1). Okrem týchto preparátov používa však armáda USA ešte viaceré iné látky s podobným účinkom, napr. (2):

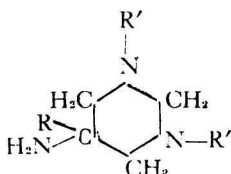
- |                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| I. dimetylfталát          | (ochranná doba 4 hod.), |
| II. 2-etyl-1,3-hexandiol  | ( „ 6 hod.),            |
| III. butylmeziyloxdoxalát | ( „ 3 hod.).            |

Preparát I. odpudzuje predovšetkým komáre *Anopheles quadrimaculatus*, preparát II. moskytov *Aedes aegypti*, zatiaľ čo preparát III. ochraňuje pred stajňovými muchami, napr. *Stomoxys calcitrans*. Smes, obsahujúca 60% I, 20% II a 20% III, odpudzuje väčšinu hmyzu, ktorý armádu v boji obvyčajne obťažuje.

Ďalšiu skupinu látok s odpudivými účinkami oproti komárom rodu *Anopheles*, *Aedes* a *Culex*, ako aj proti inému hmyzu, opisuje B. G. Wilkes (3). Odpudivý účinok jednotlivých preparátov porovnáva s odpudivým účinkom citronellového oleja (=100) oproti moskytom *Aedes aegypti*:

- |                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| 2-etyl-1,3-hexandiol          | 500 (= ca. 6 hod.). |
| 2-butyl-2-etyl-1,3-propandiol | 590 (= ca. 7 hod.). |
| 6-metyl-2,4-heptandiol        | 593 (= ca. 7 hod.). |
- di-propylénglykoléter 2-metyl-2,4-pentandiolu,

Repellentnými vlastnosťami slúčenín so všeobecným vzorcom:



kde R môže byť alkyl, aryl alebo hydroxymetyl, a R' môže byť alkyl, aryl, aalkyl, 2-hydroxyalkyl, dialkylaminoalkyl alebo 3,5-dioxacyklohexyl, sa zaoberal M. Senkus (4). Zistil, že napr. 50%-ný alkoholický roztok 5-amino-1,3-bis(2-metylheptyl)-5-metylhexahydropyrimidinu odpudzuje na voľnom priestranstve muchy asi 3 týždne. Na rovnako trvajúce odpudzovanie lariev molov stačí však už koncentrácia 3%-ná.

Odpudivý účinok hydroxyalkylových derivátov oproti larvám muchy *Lucillia sericata* skúmali E. S. Loeffler a M. V. Hoskins (5) na kalifornskej univerzite v Berkeley. Z ich pozorovaní vysvitá, že toxicita v tejto skupine látok klesá v poradí alkohol — acetát — tiokyanát — chlóracetát. Alkylsulfidy a disulfidy majú iba odpudivý účinok, nie sú však toxické. Zámenou alkylovej skupiny arylovou skupinou sa toxicita nezväčší.

Experimentálne skúmali menovaní bádatelia predovšetkým účinnosť derivátov dietylénglykolmonoetyléru (tzv. Carbitolu), ktorú porovnávali s odpudivým účinkom insekticídnych a repelentných prípravkov už predtým známych. Mierou účinnosti sú percentá odpudenia hmyzu a jeho rapidná resp. oneskorená mortalita po 12 hodinách od postriekania zahmyzeného objektu 5%-ným preparátom:

butyl-Carbitol-chlóracetát		71%	28%	0%
etyltioacetát		82%	10%	7%
metallyltiokyanát		85%	15%	34%
etylbenzylsulfid		70%	29%	7%
„	(2%-ný)	100%	0%	1%
butyldisulfid		94%	1%	0%
„	(2%-ný)	100%	0%	5%
metyletylioaketon		83%	6%	0%
N-brómacetamid		92%	6%	4%
dichlóretylftalát		84%	13%	9%
p-nitranilín		70%	24%	11%
difenylamín		84%	16%	63%
tiodifenylamín (fenotiazín)		8%	91%	7%
benzen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(100%-ný)	0%	100%	0%
tetrachlórmelan CCl <sub>4</sub>	(100%-ný)	0%	100%	0%
γ-hexachlórcyklohexan		0%	100%	0%
„	(0.1%-ný)	3%	97%	3%
DDT		36%	64%	36%

Za najvhodnejší repelentný preparát z tejto skupiny látok považujú autori butyl-Carbitol-chlóracetát a difenylamín.

Podobné pokusy robil aj H. L. Haller, (7) ktorý odporúča predovšetkým tieto organické slúčeniny:

dimetylftalát, 2-etyl-1,3-hexandiol, 2-fenylcyklohexanol, 1,2,3,4-tetrahydroaftol, N-sec-butylftalimid, metylbutylftalát, dimetyl-cis-bicyklo-(2.2.1)-5-hepten-2,3-dikarboxylát a pod.

Taktiež N. S. Newman, B. J. Magerlein a B. Wheatley (6) preskumali celý rad preparátov s odpudivým účinkom oproti hmyzu, z pomedzi ktorých za najúčinnnejšie považujú napr.:

etylénglykolmonovalerát , diallylbenzylidenmalonát  
etyl-2-acetoxy-1-hydroxycyklohexanacetát ,  
tetrahydrofurfuryl- $\beta$ -chlórpropionát , bis (2-acetoxyetyl) sulfon  
izo-propyl- $\beta$ -metyl- $\beta$ - (p-tolyl) glycidát , cyklohexylkanoacetát  
allyl- $\beta$ - (p-chlórbenzoyl) propionát , 2-p-tolylsulfoncyklohexanon  
 $\alpha$ -karbometoxy-N,N-dietyl-1, 2, 3, 6-tetrahydrobenzamid ,  
N-allyl-3-metyl-1, 2, 3, 6-tetrahydroftalimid , diallylmalonát .

Veľký význam môže mať aj objav B. V. Trávise a H. A. Jonesa (8), ktorí zistili, že odpudivý účinok p-izopropylfenyletanolu sa zväčší po pridaní ZnO. Podobný vplyv má ZnO aj na smes 36 v. dielov dimetylftalátu a 9 dielov 2-etyl-1,3-hexandiolu, ku ktorej sa pridajú 3 diely stearanu vápenatého, ktorý účinkuje ako stabilizátor.

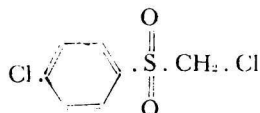
Nevýhodnou vlastnosťou mnohých veľmi účinných repelentných preparátov však je, že nie sú schopné hmyz usmrtiť. Veľká starostlivosť sa preto venuje tiež príprave kontaktných insekticídnych prípravkov, ktoré majú rozsiahle použitie nielen v preventívnej medicíne, ale predovšetkým v pôdohospodárstve, kde vyhubenie škodlivého hmyzu má prvoradý význam.

Neobyčajne rozsiahle pokusy, zamerané k tomuto cieľu, vykonali najmä C. C. Deonier, H. A. Jones a H. H. Incho (9). Preskúmali na larvách moskytov *Anopheles quadrimaculatus* toxicitu vyše 6000 organických látok, z ktorých vyhovovalo iba asi 20, a to:

1-trichlórmetyl-2,2'-metylénbis (4,6-dichlórphenylacetát) ,  
1-trichlórmetyl-2,2'-metylénbis (4-chlór-6-brómfenol) ,  
1-trichlórmetyl-2,2'-metylénbis (4-chlór-6-nitrofenol) ,  
2,4-bis (trichlórmetyl)-6-nitro-1,3-benzodioxan ,  
2,4-dinitro-6-cyklohexylfenylbenzoát , dioktýlsulfon ,  
prizobutoxyfenetylalkohol , piperonylcyklohexenon ,  
2-etylbutylfurylakrylát , difenylacetylén (tolan) ,  
chlórovaný difenyl (Aroclor 1242) , fluóracetát sodný ,  
3-(2-cyklohexylfenoxy) propyltiokyanát , distyrylfenol ,  
dipentenylmetyl- $\alpha$ -tiokyanátpropionát , butylnaftenát ,  
izobornyletylxantoacetát , allylsalicylát ,  
DDT , hexachlór-cyklohexan (Gammexane) .

Zhodnotenie skúseností menovaných bádateľov vzhľadom na závislosť medzi dipólovými momentami týchto slúčenín a ich insekticídny efektom (viď 1), nebolo dosiaľ v literatúre publikované.

Do tejto skupiny látok môžeme zaradiť aj *p*-chlór-fenylchlór-metylsulfon

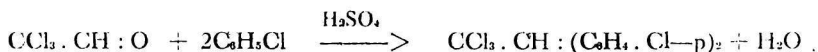
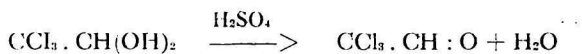


ktorý cez vojnu používali Nemci ako veľmi účinný kontaktný jed oproti všiam a ploščiciam pod menom *Lauseto-Neu*. Podľa údajov *Busrineho* (26) je účinnejší ako preparát DDT.

Výskum insekticídnych preparátov nesmeruje však iba do šírky, ale je zameraný aj do hĺbky. Skúmajú sa chemické, fyzikálne, biologické i fyziologické vlastnosti doteraz známych prípravkov a hľadajú sa stále nové možnosti ich praktického použitia. Najviac pozornosti sa pri tom venuje všestrannému prieskumu preparátu DDT a jeho analogónov, a tiež štúdiu vlastností  $\gamma$ -hexachlór-cyklohexanu (tzv. Gammexanu, skráteno HCH, resp. 666).

Dôležitou prednosťou preparátu DDT, ako aj všetkých ostatných syntetických insekticídnych a repellentných prípravkov je, že sa dajú vyrábať, na rozdiel od prípravkov rastlinných, v ľubovoľných množstvách a na ľubovoľnom mieste, nezávisle na klimatických podmienkach. Rentabilitnosť ich výroby ovplyvňuje nielen prístupnosť a cena surovín, ale aj jednoduchosť výrobného postupu a maximálny výťažok. Tieto podmienky sa dajú v optimálnej miere splniť práve pri príprave DDT, ktorý má tiež mnohé iné výhodné vlastnosti (pôsobí ako kontaktný jed, ktorý je prudko jedovatý pre hmyz, avšak neškodný pre ľudí. Jeho aplikácia je veľmi jednoduchá, jeho účinok dlhotrvajúci atď.).

Zdokonalením prípravy DDT, najmä klasickou syntézou *Zeidlerovou* (10), pri ktorej v podstate ide o kondenzáciu chloralu s monochlórbenzenom účinkom koncentrovanej  $H_2SO_4$ :

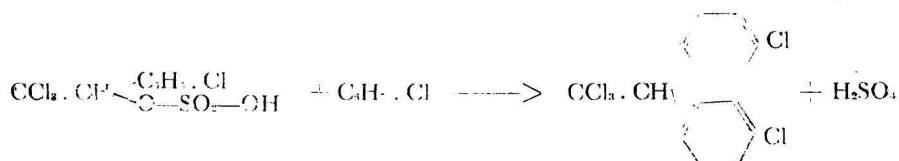
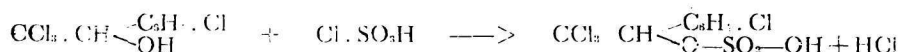
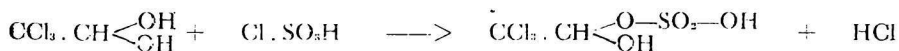


zaoberalo sa preto veľa bádateľov. Značných úspechov sa dopracovali napr. *H. S. Mosher*, *M. R. Cannon*, *E. A. Conroy*, *E. R. Van Strien* a *D. D. Spalding* (11), ktorí asi 5 hodín trvajúcou kondenzáciou 1 molu  $CCl_3 \cdot CH : O$  a 4 molov  $C_6H_5Cl$  pri  $15^\circ C$  účinkom 98—99%-nej  $H_2SO_4$  dosiahli výťažku až 98% DDT. Z ich výskumov tiež vyplýva, že pri reakcii prechodne vzniká  $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ , ktorej tvorba má na priebeh kondenzácie značný vplyv. Vyššia teplota a väčšie zriedenie kyseliny vznik sulfonačných reakcií podporujú, čo súhlasí aj s pozorovaniami *J. Giralu* a *M. R. Rangela* (12). Takýmto spôsobom pripravený technický DDT obsahoval 77% *p*-*p'*-DDT, 15% *o*-*p'*-DDT, 1,5% *p*- $C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ .

a ak sa používal technický chloral, zväčša aj značné množstvo DDD (b. t. 111<sup>o</sup>). Technický prípravok často obsahuje, ako to zistili K. Gützi a W. Stammbach (13), ešte tieto vedľajšie produkty: o',o'-DDT, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl . CH<sub>2</sub> . CCl<sub>3</sub>, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl . CHCl . CCl<sub>3</sub> a p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl . CH (OCH<sub>3</sub> . CCl<sub>3</sub>).

Podobnú metódu na prípravu DDT opisujú aj G. W. Gladden a W. W. Cocker (14), zatiaľ čo jednostupňovú metódu, pri ktorej sa pri 122<sup>o</sup> kondenzuje priamo chloralhydrát, vypracoval E. L. Bailes (15).

Hľadajú sa však aj nové spôsoby prípravy DDT, zpredmeti ktorých si zaslúži pozornosť napr. použitie bezvodného AlCl<sub>3</sub> a ZnCl<sub>2</sub> ako kondenzačných činidiel (16), a najmä jednostupňová metóda pre syntézu DDT z chloralhydrátu (1 mol), kyseliny chlór-sulfonovej Cl . SO<sub>3</sub>H (2.2 molu) a monochlórbenzenu (2.2 molu), ktorú vypracovali W. A. Cook, K. H. Cook, W. H. C. Ruggeberg a D. J. Torrans (17, 18). Počiatočná teplota — 10<sup>o</sup> C sa pri kondenzácii postupne zvyšuje až na + 20<sup>o</sup> C, pričom prebiehajú tieto chemické reakcie:



Celá príprava trvá asi 20 hodín, výťažky sú 35—77%.

Komerčné druhy preparátu DDT prichádzajú na trh predovšetkým vo dvoch formách. Prípravok 100%-ný sa po rozpustení vo vhodných rozpúšťadlách používa na postrekovanie a impregnovanie zamorených objektov. Preparát 5—10%-ný obsahuje rôzne plnidlá (rozomletý kremeň, vápenec, dolomit, sadru, masťenec, pyrofillit, apatit a iné) a používa sa vo forme práškovitej (25). Rozbor takýchto prípravkov metódami chemickými, kolorimetrickými i spektrofotometrickými je už prepracovaný do značnej dokonalosti, a má veľký význam nielen z hľadiska komerčného, ale aj preto, lebo toxicita preparátu DDT často veľmi závisí na jeho koncentrácii i na obsahu vedľajších produktov.

Imý, najmä v pôdohospodárstve dôležitá insekticídny prípravok je Gammexan, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>, ktorý sa vyrába usilovným niekoľko dní trvajúcim chlôrovaním benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> za prítomnosti 2% NaOH a pri súčasnom ožiarovaní reakčnej smesi ultrafialovými

lúčami (19). Takto pripravený preparát obsahuje 31.2%  $\alpha$ -izoméru (b. t. 153—4°), 0.96%  $\beta$ -izoméru (b. t. 295—297°), 41.7%  $\gamma$ -izoméru (b. t. 113°) a 5.7%  $\delta$ -izoméru (b. t. 140°). Obsah aktívneho  $\gamma$ -izoméru je tu teda značne vyšší, než v obvyklých komerčných prípravkoch, ktoré podľa rozboru chromatografickou metódou (20) obsahujú  $\alpha$  65—70%,  $\beta$  5—6%,  $\gamma$  13%,  $\delta$  6%, heptachlorcyklohexanu 4%, oktachlorcyklohexanu 0.6%.

Toxický účinok jednotlivých izomérov Gammexanu oproti mandelínke zemiakovej bol predmetom štúdia *M. J. Guilhona* (21), ktorý zistil, že po troch hodinách od 5 minút trvajúcej kontaminácie s jednotlivými izomérmí HCH zahynulo účinkom  $\alpha$ -izoméru 20%,  $\beta$  20%,  $\gamma$  100%,  $\delta$  40% a technického HCH 100% hmyzu. *E. Delvaux*, *S. Dormal* (22) a *J. R. Busvine* (23) porovnávali toxický účinok DDT a izomérov HCH oproti všiam (*Pediculus humanus*), plošticiam (*Cimex lectularius*) a veľkému škodcovi obilia v sýpkach, pilúsovi čiernemu (*Calandra granaria*). Smrtiacu dávku (LD 50), zodpovedajúcu 50%-nej mortalite pilúsa čierneho, vyjadrujú hodnoty:  $\alpha$  330,  $\beta$  2000,  $\gamma$  1,  $\delta$  330 p,p'-DDT 6.

Smrtiace koncentrácie (LC 50) oproti všiam a plošticiam boli:  $\gamma$  0.016% a 0.051%, p,p'-DDT 0.30% a 0.56%.

Vzhľadom na to, že preparát DDT nie je toxický pre hmidy vši a vajička hmyzu, venovali sa riešeniu tohto problému a príprave nových ovicídnych prípravkov okrem iných aj *G. W. Eddy* (24) a *J. R. Busvine* (23), ktorí stanovili tiež hodnoty LC 50 niektorých slúčenín oproti hnidám. Zo skúšaných prípravkov sa osvedčili napr. tzv. Lethane (smes 50%  $\beta$ -butoxy- $\beta'$ -tiokyanidietyléru a 50% petroleja), ktorého LC 50 je 6%, ďalej lauryltiokyanát (18%) a benzybenzoát (50%). *Busvine* tiež spozoroval, že aj *dinitrobenzen*, *difenylamin* a *laurylacetát* majú značný ovicídny účinok, avšak ich celková toxicita je menšia ako pri DDT a HCH.

Nie je teda zanedbaná ani jedna oblasť systematického prieskumu vlastností tejto novej skupiny látok, a je preto prirodzené, že takýto mohutný rozmach, ktorý prekonalo toto odvetvie chémie za posledných 8 rokov, zasiahol často veľmi hlboko aj do mnohých iných odborov ľudskej činnosti.

#### Literatúra:

1. *Jachowski, Pijoan*: Science **104**, 266 (1946) ref. Brit. Abstr. A. **III**. 164 (1947); vid tiež: *Zikmund*: Chem. zvesti **1**, 256 (1947).
2. *Travis, Morton, Cochran*: J. Econ. Entomol. **39**, 627 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 2207 (1947).
3. *Wilkes*: U. S. patent 2,407,205 (1946), ref. Amer. Abstr.: **41**; 1382 (1947).
4. *Senkus*: U. S. patent 2,415,047 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 3252 (1947).
5. *Loeffler, Hoskins*: J. Econ. Entomol. **39**, 589, (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 2526 (1947).
6. *Newman, Magerlein, Wheatley*: J. Am. Chem. Soc. **68**, 2112 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 394 (1967).
7. *Haller*: Ind. Eng. Chem. **39**, 467 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 5250 (1947).
8. *Travis, Jones*: U. S. patent 2,420,271 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 5254 (1947).
9. *Deonier, Jones, Incho*: J. Econ. Entomol. **39**, 459 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 1799 (1947).
10. *Zeidler*: Ber. **7**, 1181 (1874).
11. *Mosher, Cannon, Conroy, Van Strien, Spalding*: Ind. Eng. Chem. **38**, 916 (1946), ref. Brit. Abstr. B **II**, 1 (1946). 12

**Giral, Rangel:** ref. Amer. Abstr. **41** 2715 (1947). 13. **Gätzi, Stambach:** Experimentia **1**, 276 (1945), ref. Brit. Abstr. **B II**, 2 (1947). 14. **Gladden, Cocker:** Brit. patent 580,224, ref. Brit. Abstr. **B II**, 5 (1947). 15. **Balles:** J. Chem. Education **22**, 122 (1945), ref. Amer. Abstr. **41**, 3085 (1947). 16. **Gottlieb, de Morais:** Rev. quim. ind. **15**, 21 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 2715 (1947). 17. **Cock, Cock, Ruggeberg:** Ind. Eng. Chem. **39**, 868 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 5491 (1947). 18. **Ruggeberg, Torraus:** Ind. Eng. Chem. **38**, 211 (1946), ref. Bull. Soc. Chim. France **D**, 325 (1947). 19. **Gunther:** Chem. and Ind. **399** (1946), ref. Brit. Abstr. **A II**, 14 (1947). 20. **Ramsey, Patterson:** J. Assoc. Off. Agric. Chem. **29**, 337 (1946), ref. Brit. Abstr. **B II**, 1 (1947). 21. **Guilhon,** Compt. rend. acad. agr. France **22**, 754 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 5677 (1947). 22. **Delvaux, Dormal:** Agricultura **44**, 47 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 4606 (1947). 23. **Busvine:** Ann. Applied. Biol. **33**, 271 (1946), ref. Amer. Abstr. **41**, 2849 (1947). 24. **Eddy:** J. Econ. Entomol. **40**, 116 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 4885 (1947). 25. **Watkins, Norton:** J. Econ. Entomol. **40**, 211 (1947), ref. Amer. Abstr. **41**, 5674 (1947). 26. **Busvine:** Nature **158**, 22 (1946), ref. Chemie **3**, 142 (1947).

## Sušenie umelého hodvábu

VILIAM BESEDA

Výroba umelého hodvábu viskózovým spôsobom, po napradení nekonečného vlákna, prebieha ďalšími fyzikálnymi, fyzikálne-chemickými a mechanickými procesmi. Jedným z týchto procesov je práve sušenie hodvábu, dôležité pre jeho ďalšie spracovanie a uskladnenie.

Vzhľadom na kvalitu hodvábu je žiadúce, aby proces sušenia prebiehal rovnomerne. Doba sušenia sa nemá skracovať zvyšovaním teploty. Umelý hodváb sa suší v sušiacich zariadeniach, ktorými prúdi teplý vzduch. Sušenie v prúde teplého vzduchu je najhospodárnejšie, keď je teplota, pokiaľ možno, najvyššia. No nemožno ísť neobmedzene vysoko. Účinok tepla na vlákno prejaví sa navonok zmenou farby (vlákno zožltne). Podľa pozorovaní vlákna z hydrat-celulózy sú citlivejšie na vyššie teploty ako vlákna z natívnej celulózy. Slabé zafarbenie vlákna, ktoré môže nastať aj pri normálnych teplotách sušenia, môžu vyvolať menej kvalitné avivážne prostriedky. Tieto chyby však nerobia hodváb nepredajným, skôr narušujú jeho estetickú hodnotu.

Pri vyšších teplotách nastáva už po 5 hodinách vnútorné poškodenie vlákna, štiepenie celulózovej molekuly. Poškodzovaním celulózových molekúl klesá obsah  $\alpha$  celulózy a stúpa  $\beta$  — a  $\gamma$  — celulóza, stúpa číslo — Cu a číslo jódové. Tieto zmeny sa prejavujú vo fyzikálnych vlastnostiach vlákna (klesá pevnosť v ťahu a mení sa rozťaživosť vlákna). Pre tieto príčiny sa musí viesť sušiaci proces čo najopatrnejšie.

Pracuje sa protiprúdny systémom. Vzduch prichádza proti