

Príspevok k výskumu insekticídnej účinnosti derivátov *O,O*-dimetyl-*O*-fenyltiofosfátu, resp. *O,O*-dietyl-*O*-fenyltiofosfátu a *N*-metyl-fenylkarbamátu z aspektu vplyvu substituentov a ich polohy na benzénovom jadre

M. FURDÍK, J. DRÁBEK, I. LOCIGOVÁ, J. ONDREJKA

Katedra organickej chémie a biochémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava

Opisuje sa syntéza radu nových derivátov *O,O*-dimetyl-*O*-fenyltiofosfátu, resp. *O,O*-dietyl-*O*-fenyltiofosfátu a *N*-metyl-fenylkarbamátu, ktoré sa skúmali na insekticídnu účinnosť z aspektu vplyvu substituentov na benzénovom jadre, najmä ich Hammettovej σ konštanty na hydrolyzovateľnosť finálnych látok uvedených typov. V súlade s teoretickými predpokladmi sa zistilo, že substituenty s vyššou σ konštantou pri tiofosfátoch vyvolávajú v dôsledku ľahšej hydrolyzovateľnosti vyššiu insekticídnu účinnosť, zatiaľ čo pri *N*-metyl-fenylkarbamáte naopak nižšiu účinnosť, čím sa potvrdil predpoklad, že *N*-metyl-fenylkarbamáty na rozdiel od organofosfátov prejavujú účinnosť celkovou stavbou nehydrolyzovanej molekuly finálnej látky. Týmto sa vysvetlila aj zdanlivá anomália pri *m*-acetylaminoderiváte *N*-metyl-fenylkarbamátu (látka *XI*).

V predchádzajúcej práci [1] sme sa zamerali na skúmanie vplyvu substituentov, najmä halogénov a nitroskupiny v rozličných polohách na benzénovom jadre *O,O*-dimetyl-*O*-fenyltiofosfátu, resp. *O,O*-dietyl-*O*-fenyltiofosfátu na insekticídnu účinnosť vo vzťahu k hodnote Hammettovej σ konštanty substituentov. Nadväzujúc na túto prácu, pokračujeme v predmetnom výskume skúmaním vplyvu ďalších substituentov pri týchto fosfátoch a porovnávame ich s účinnosťou *N*-metyl-fenylkarbamátov substituovaných podobným spôsobom.

Experimentálna časť

Analytické a fyzikálne údaje, ako aj výtázky syntetizovaných finálnych látok uvádzame v tab. 1 a 2.

O,O-Dialkyl-*O*-aryltiofosfáty (*I*—*IX*)

I. dialkyl = dimetyl, aryl = *p*-acetylaminofenyl; *II.* dialkyl = dimetyl, aryl = *m*-acetylaminofenyl; *III.* dialkyl = dietyl, aryl = *p*-acetylaminofenyl; *IV.* dialkyl = dietyl, aryl = *m*-acetylaminofenyl; *V.* dialkyl = dimetyl, aryl = *p*-kyánfenyl; *VI.* dialkyl = dimetyl, aryl = *m*-kyánfenyl; *VII.* dialkyl = dietyl, aryl = *m*-kyánfenyl; *VIII.* dialkyl = dimetyl, aryl = *o*-alylfenyl; *IX.* dialkyl = dietyl, aryl = *o*-alylfenyl.)

Do reakčnej banky so spätným chladičom sme dali 0,07 mólu príslušného substituova-

ného fenolu, 0,09 mólu práškovitého uhličitanu draselného, 0,29 g práškovitej medi, 65 ml toluénu a za stáleho miešania sme pridávali 0,07 mólu príslušného *O,O*-dialkylchlór-tiofosfátu (bud *O,O*-dimetylchlórtiofosfátu, alebo *O,O*-dietylchlórtiofosfátu), pričom teplotu reakčnej zmesi sme 6 hodín udržiavali na 80–90 °C. Vylúčený chlorid sodný sme odfiltrovali a filtrát sme pretrepali trikrát 60 ml 5 % vodného roztoku sódy. Z oddelenej organickej vrstvy po predhádžajúcom prečistení aktívnym uhlím sme vákuove oddestilovali toluén; ostávajúci žltkastý olejovitý destilačný zvyšok po ochladení stuhol na kryštalický produkt pri látkach *I–IV*. Ako rozpúšťadlo na prekryštalizovanie sme použili zmes heptán–benzén (9 : 1). Pri látkach *V–IX* ostávajúci destilačný zvyšok nestuhol, čistý produkt sme získali frakčnou vákuovou destiláciou.

N-Metyl-arylkarbamáty (*X–XII*)

(*X*. aryl = *p*-acetylaminofenyl; *XI*. aryl = *m*-acetylaminofenyl; *XII*. aryl = *m*-kyánfenyl.)

Rozpustili sme 0,1 mólu príslušnej fenolickej zložky (*p*-acetylaminofenol alebo *m*-acetylaminofenol, resp. *m*-kyánfenol) v 50 ml dioxánu. Do roztoku sme pridali 3 kvapky trietylamínu a 0,11 mólu metylizokyanátu. Reakčnú zmes sme miešali v banke so spätným chladičom. Po ukončení exotermickej reakcie sme zmes za miešania udržiavali tri hodiny na teplote 50–60 °C, načo sme ju nechali 24 hodín stáť pri laboratornej teplote. Vylúčený kryštalický produkt sme pri látke *X* prekryštalizovali z dioxánu a pri látke *XI* zo zmesi benzén–metylalkohol (9 : 1). Pri látke *XII* sa z reakčnej zmesi po pridaní *n*-hexánu (ca 300 ml) vylúčil kryštalický produkt, ktorý sme potom prekryštalizovali z *n*-heptánu.

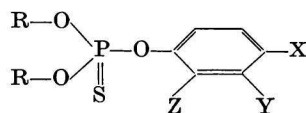
Výsledky a diskusia

Skupiny, ktorými sme substituovali benzénové jadro *O,O*-dimetyl-*O*-fenyliotiofosfátu, resp. *O,O*-dietyl-*O*-fenyliotiofosfátu, ako aj *N*-metyl-fenylkarbamátu, boli: kyánskupina a acetylaminoskupina buď v polohe *para*, alebo *meta*. Okrem toho pri dvoch tiofosfátoch sme orientačne skúmali vplyv substitúcie alylovou skupinou.

Keďže inhibícia cholinesterázy, spôsobená jej fosforyláciou, čiže insekticídna účinnosť organofosfátov (pri organotiofosfátoch len *in vivo* po premene tiofosfátu na fosfát) je priamo úmerná hydrolyzovateľnosti väzby P—O—aryl [2], zvolili sme v tejto práci spomínané substituenty preto, lebo sa vyznačujú značne rozdielnou hodnotou Hammettovej σ konštanty a v dôsledku toho predpokladaným výrazne odlišným vplyvom na hydrolyzovateľnosť príslušných tiofosfátov. Z tab. 3 vidieť, že sú značné rozdiely v hodnotách σ konštanty kyánskupiny podľa polohy [3].

Z toho dôvodu sme na konfrontáciu vplyvu skupín —CN a —NHCOCH₃ na insekticídnu účinnosť zvolili okrem zmienených tiofosfátov ako nosný substrát fenylester kyseliny *N*-metylkarbamínovej, keďže táto látka a jej deriváty pôsobia silne inhibične na cholinesterázu ako celok. To znamená, že silnejšími inhibítormi sú tie deriváty *N*-metyl-fenylkarbamátu, ktoré sú stabilnejšie voči

Tabuľka 1



Látka	R	X	Y	Z	Vzorec
I	CH ₃	—NH—CO—CH ₃	H	H	C ₁₀ H ₁₄ NO ₄ PS
II	CH ₃	H	—NH—CO—CH ₃	H	C ₁₀ H ₁₄ NO ₄ PS
III	C ₂ H ₅	—NH—CO—CH ₃	H	H	C ₁₂ H ₁₈ NO ₄ PS
IV	C ₂ H ₅	H	—NH—CO—CH ₃	H	C ₁₂ H ₁₈ NO ₄ PS
V	CH ₃	—CN	H	H	C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS
VI	CH ₃	H	—CN	H	C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS
VII	C ₂ H ₅	H	—CN	H	C ₁₁ H ₁₄ NO ₃ PS
VIII	CH ₃	H	H	—CH ₂ —CH=CH ₂	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ PS
IX	C ₂ H ₅	H	H	—CH ₂ —CH=CH ₂	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ PS

hydrolyze. Preto sme predpokladali, že poradie vplyvu uvedených substituentov bude pri nich opačné než pri tiofosfátoch, t. j. substituenty s vyššou hodnotou σ konštanty budú síce zvyšovať náklonnosť k hydrolyzovateľnosti príslušného karbamátu, ale práve v dôsledku tejto skutočnosti budú zoslabovať jeho účinnosť (schéma 1a, 1b).

O syntéze vybraných finálnych látok sa zmieňujeme nižšie. Fenolické reakčné zložky, ako aj chlórthiofosfáty, potrebné pre posledný stupeň syntézy, pripravili sme známymi metódami [4—12].

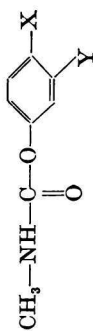
Posledný stupeň syntézy finálnych tiofosfátov, t. j. kondenzačné reakcie

Pokračovanie tab. 1

M	B. v. °C/torr	B. t. °C (Kofler)	Analýza			Výťažok %	Literatúra
			% P	% S	% N		
			vypočítané zistené	vypočítané zistené	vypočítané zistené		
275,27	—	93—95	11,25 11,48	—	5,08 5,29	71,5	
275,27	—	63—65	11,25 11,26	—	5,08 5,10	70,3	
303,33	—	75—77	10,21 9,97	10,57 10,75	4,61 4,63	76,07	
303,33	—	43—44	10,21 10,09	10,57 10,61	4,61 4,37	78,00	
243,22	120—140/ /0,04	—	—	—	—	65,3	[18]
243,22	127/0,03	—	12,72 12,10	13,15 12,91	—	63,7	
271,28	112/0,02	—	11,68 11,36	11,82 12,18	—	70,1	[18]
258,28	100/0,10	—	11,99 11,25	12,42 10,63	—	70,49	
286,34	110/0,10	—	10,81 10,73	11,19 10,99	—	80,09	[19]

príslušných derivátov fenolu s *O,O*-dimetylchlórtiofosfátom, resp. s *O,O*-dietyl-analógom sme uskutočnili v princípe podľa postupu uvedeného v literatúre [13, 14] s tým rozdielom, že sme reakčnú dobu modifikovali predĺžením z jednej hodiny na 5 až 6 hodín, pretože sme pri pôvodne predpísanej reakčnej dobe zistili nízke výťažky. Kondenzácie sme vykonali v prostredí metyletylketónu pri reakčnej teplote 70—72 °C za prítomnosti práškovitej medi ako katalyzátora. Výťažok finálnych tiofosfátov sa pohyboval v rozmedzí 65—80 % (látky I—IX). Z pripravených deviatich látok šesť je nových dosiaľ neopísaných (látky I—IV, VI a VIII).

Tabulka 2



Látka	X	Y	Vzorec	M	B. t. °C (Kofler)	Analýza				Výtazok %	Literatura
						% C	% H	% N	vypo- čítané zistené		
X	—NH—CO—CH ₃	H	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃	208,22	191—193	57,68 57,36	5,80 5,69	13,45 13,59	86,53		
XI	H	—NH—CO—CH ₃	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃	208,22	157—159	—	—	13,45 13,40	73,07		
XII	H	—CN	C ₉ H ₈ N ₂ O ₂	176,17	115—117	61,35 61,28	4,57 4,66	15,90 15,82	84,74	[15]	

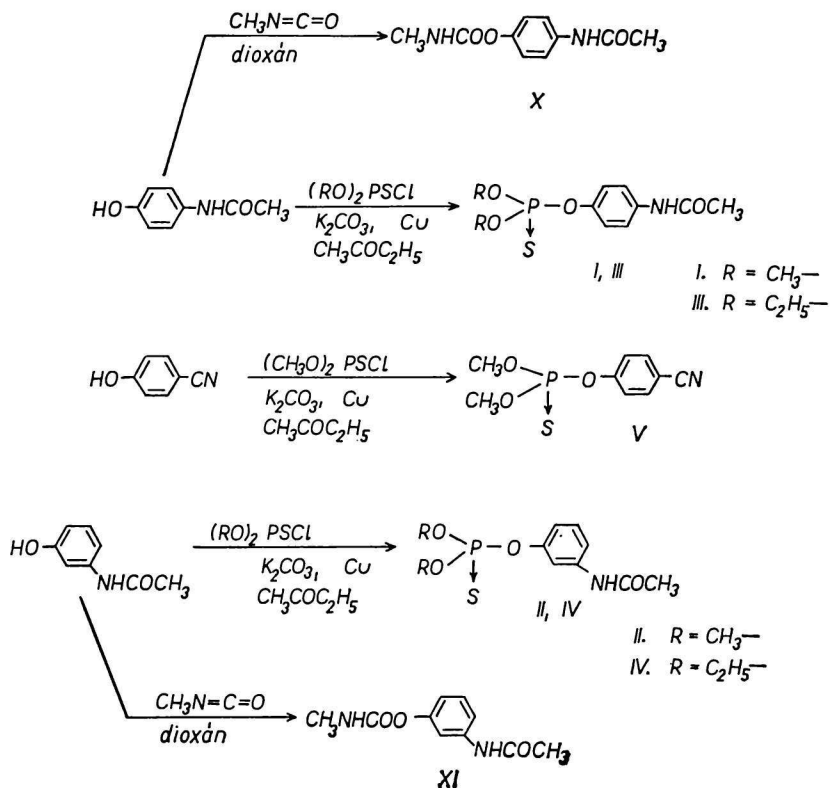


Schéma 1a.

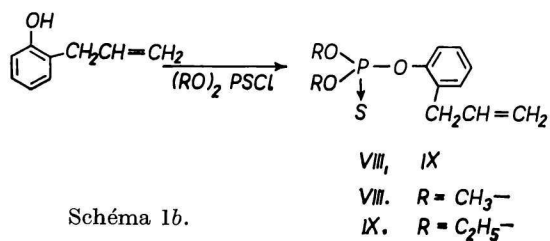
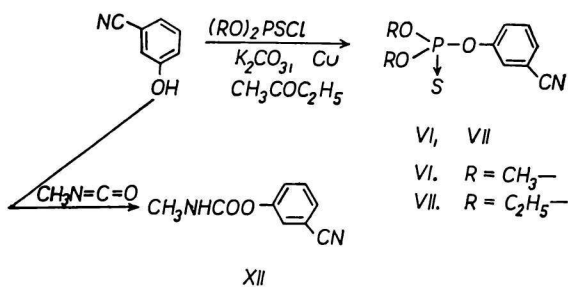


Schéma 1b.

Tabuľka 3

Substituent	σ_m	σ_p
—NHCOCH ₃	+0,19	—0,015
—CN	+0,678	+1,000

Finálne *N*-metyl-fenylkarbamáty sme pripravili známou metódou, a to pôsobením metylizokyanátu na príslušné deriváty fenolu v prostredí dioxánu, pričom sme získali výťažky 73—86 % (látky *X—XII*). Tieto látky sme zosyntetizovali ako nové neopísané. Dodatočne pri spísaní práce sme sa dozvedeli, že príprava látky *XII* je predmetom francúzskeho patentu [15]. Získané tiofosfáty a karbamáty sme testovali na insekticídnu, akaricídnu a akaricídne-ovicídnu účinnosť. Ako vidieť z tab. 4, všetky tiofosfáty substituované acetylaminoskupinou (látky *I—IV*) a alylovou skupinou (látky *VIII* a *IX*), t. j. so substituentmi s nízkou kladnou alebo negatívnou hodnotou σ konštanty (ťažšie hydrolyzovateľné fosfáty) podľa očakávania ukázali veľmi slabý insekticídny účinok, zatiaľ čo tiofosfáty s kyánskupinou, vyznačujúcou sa vysokou kladnou hodnotou σ konštanty (látky *V—VII*), čiže tiofosfáty ľahšie hydrolyzovateľné podľa očakávania prejavili veľmi dobrú insekticídnu účinnosť na *Musca domestica*, ba v účinnosti prevyšovali porovnávací štandard Fosfotion 5,5—18,3 krát podľa metódy otočného stola LC-50 [1]. Tieto tri látky (*V—VII*) sa v časových testoch účinku na *Musca domestica* vyrovnali Fosfotyonu. Všetky ostatné látky vykázali veľmi slabý účinok a pri niektorých nebolo možné stanoviť účinnosť ani LT-50 metódou Petriho misiek [17].

V dávkových pokusoch, kde sme topikálnou metódou zisťovali LD-50 v $\mu\text{g/g}$ živej váhy *Musca domestica* [17], podobne ako v časových testoch sme dosiahli pozoruhodnejšie výsledky tiež len s uvedenými látkami *V—VII*, ktoré prevyšovali štandard Fosfotion v účinku na *Musca domestica* 4—11,2 krát. Ostatné zlúčeniny vykázali v týchto pokusoch veľmi slabý insekticídny účinok.

Pri zisťovaní LC-50 metódou Petriho misiek [1] na *Calandra granaria* sa nám však výsledky dosiahnuté na *Musca domestica* v časových a dávkových testoch nepotvrdili a všetky skúšané zlúčeniny okrem *O,O*-dimetyl-*O-p*-kyánfenyltiofosfátu, čiže látky *V*, vykázali podstatne slabší účinok než Fosfotion, prípadne i nemerateľný. Jedine látka *V* sa v účinku na *Calandra granaria* vyrovnala Fosfotyonu. Vysvetlenie možno vidieť v tom, že kyánskupina v polohe *para* v dôsledku svojho —M efektu a —I efektu prejavuje značnejší elektrónakceptórny vplyv na fosfátový kyslík, na ktorý je benzénové jadro s kyánskupinou viazané, zatiaľ čo kyánskupina v polohe *meta* pri látkach *VI* a *VII* prejavuje elektrónakceptórny vplyv len svojím —I efektom. Táto okolnosť je aj v súlade

Tabuľka 4

Insekticídna, akaricídna a akaricídne-ovicídna účinnosť skúšaných zlúčenín

Látka	<i>Musca domestica</i>				Samice <i>Musca domestica</i>			Samice <i>Tetra- nychus urticae</i>		Vajíčka <i>Tetra- nychus urticae</i>		<i>Calandra granaria</i>	
	LC ₅₀		LT ₅₀		LD ₅₀ µg/g živej váhy			LC ₅₀		LC ₅₀		LC ₅₀	
	10.6.	16.6.	26.5.	1.6.	24.6.	6.7.	15.7.	17.6.	8.7.	11.6.	21.6.	15.7.	28.7.
<i>I</i>	> 0,1	> 0,1	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,021	0,028
<i>II</i>	> 0,1	> 0,1	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	—	—	—	—	> 0,1	> 0,1
<i>III</i>	> 0,1	> 0,1	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>IV</i>	> 0,1	> 0,1	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>V</i>	0,0034	0,0012	15	11,9	2,038	3,248	3,120	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,00025	0,00021
<i>VI</i>	0,0040	0,0040	14,05	13,25	2,866	3,311	7,641	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,007	0,0095
<i>VII</i>	0,0051	0,0014	12,4	13,55	4,458	6,05	6,686	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,0020	0,0016
<i>VIII</i>	> 0,1	> 0,1	83	37,5	61,133	> 100	—	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>IX</i>	> 0,1	> 0,1	—	—	—	—	—	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>X</i>	0,16	0,08	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 0,1	> 0,079	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>XI</i>	0,024	0,018	> 100	> 100	56,038	> 100	—	0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1
<i>XII</i>	0,12	0,15	63	59,5	47,76	> 100	—	> 0,1	> 0,1	> 0,1	> 0,1	0,021	0,026
Fos- fotion	0,030	0,022	16	15,—	22,925	24,20	30,566	0,0084	0,0054	—	—	0,00021	0,00024
Te- dion	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0020	0,0028	—	—

so značne nižšou hodnotou Hammettovej σ konštanty ($para = +1,000$; $meta = +0,678$) pre m -kyánskupinu, svedčiacou o výrazne ťažšej hydrolyzovateľnosti fosfátov s m -kyánskupinou oproti fosfátom s p -kyánskupinou (schéma 2).



Schéma 2.

Zo syntetizovaných troch derivátov N -metyl-fenylkarbamátu (látky X až XII) ukázali dve látky, a to X a XII veľmi slabú insekticídnu účinnosť podľa metódy otočného stola LC-50 na *Musca domestica*, avšak látka XI , t. j. N -metyl- m -acetylaminofenylkarbamát sa pri tomto teste vyrovnal svojím účinkom Fosfotionu. Pri látke $XIII$ s m -kyánskupinou na benzénovom jadre očakávali sme tento veľmi slabý insekticídny účinok, avšak pri látkach X a XI skôr vyšší účinok, najmä pri látke X , zatiaľ čo testovanie ukázalo, ako sme sa zmienili vyššie, oproti očakávaniu silnejšiu účinnosť látky XI . Túto zdanlivú anomáliu možno vysvetliť jedine tým, že pri N -metyl-acetylaminofenylkarbamátoch, pôsobiacich ako celok na inhibíciu cholinesterázy, dominantnejšou je celková priestorová stavba molekuly, včítane polohy substituenta než pomerne slabý elektrónový efekt acetylaminoskupiny, pôsobiaci na hydrolyzovateľnosť karbamátu. Pri m -acetylaminoderiváte (látka XI) prevažuje priaznivý vplyv acetylaminoskupiny na spomenutú priestorovú stavbu molekuly nad slabším vplyvom $-I$ efektu tejto skupiny z $meta$ polohy, vyvolávajúcím trochu zvýšenú hydrolyzovateľnosť oproti látke X , pri ktorej predpokladáme opačný jav (síce o niečo zoslabenú hydrolyzovateľnosť v dôsledku mierneho $+M$ efektu p -acetylaminoskupiny, no menej priaznivú polohu substituenta v $para$ polohe z aspektu celkovej stavby molekuly) (schéma 3).



Schéma 3.

Predpokladáme, že $-I_p + M_p = +A$ a $-I_m$ vyvolané acetylaminoskupinou sú nízke hodnoty. Pri ostatných insekticídnych testoch však všetky pripravené karbamáty, včítane látky XI ukázali veľmi slabú, resp. nijakú účinnosť.

V pokusoch, v ktorých sme stanovovali akaricídny a akaricídne-ovicídny účinok LC-50 metódou Petriho misiek vo vertikálnom toximetri [1, 16] na sa-

miciach a vajíčkach *Tetranychus urticae*, nezistili sme ani pri jednej zo skúšaných zlúčenín pozoruhodnejší akaricídny a akaricídne-ovicídny účinok. Všetky zlúčeniny tiofosfátového, ako aj karbamátového typu vykázali podstatne slabší účinok než štandard Fosfotion, resp. Tedion.

Ďakujeme inž. J. Krskovi z analytického oddelenia Výskumného ústavu agrochemickej technológie v Bratislave za vykonanie analýz.

ЗАМЕТКА К ИССЛЕДОВАНИЮ ИНСЕКТИЦИДНОГО ДЕЙСТВИЯ
ПРОИЗВОДНЫХ *O,O*-ДИМЕТИЛ- ИЛИ *O,O*-ДИЭТИЛ-*O*-ФЕНИЛТИОФОСФАТОВ
И *N*-МЕТИЛ-ФЕНИЛКАРБАМАТА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ВЛИЯНИЯ
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И ИХ ПОЛОЖЕНИЯ В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

М. Фурдик, Й. Драбек, И. Лоцигова, Я. Ондрейка

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

Исследовательский институт агрохимической технологии,
Bratislava

Описан синтез ряда новых неописанных производных *O,O*-диметил- или *O,O*-диэтил-*O*-фенилтиофосфатов и *N*-метил-фенилкарбамата, у которых изучалось инсектицидное действие с точки зрения влияния заместителей в бензольном кольце, особенно их σ -константы по Гамметту, на гидролизуемость конечных веществ приведенных типов. В согласии с теоретическими предположениями показалось, что заместители с высшей σ -константой в случае тиофосфатов вызывают вследствие более легкой гидролизуемости высшую инсектицидную деятельность, а в случае *N*-метил-фенилкарбамата низшую деятельность, чем было подтверждено предположение, что *N*-метил-фенилкарбаматы проявляют свою деятельность, в различие от органофосфатов, общим строением не гидролизующей молекулы конечного вещества. Этим фактом также объяснилось кажущееся несогласие в случае *m*-ацетиламино-производного *N*-метил-фенилкарбамата (вещество XI).

Preložil M. Fedoroňko

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DER INSEKTIZIDEN WIRKUNG
VON DERIVATEN DER *O,O*-DIMETHYL- BZW.
O,O-DIÄTHYL-*O*-PHENYLTHIOPHOSPHATE UND
DES *N*-METHYL-PHENYLKARBAMATS IN HINSICHT AUF DEN EINFLUSS
DER SUBSTITUENTEN UND DERER STELLUNG IM BENZOLKERN

M. Furdík, J. Drábek, I. Locigová, J. Ondrejka

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

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,
Bratislava

Es wird eine Reihe bisher nicht beschriebener Derivate der *O,O*-Dimethyl- bzw. *O,O*-Diäthyl-*O*-phenylthiophosphate und des *N*-Methyl-phenylkarbamats beschrieben

und derer insektizide Wirkung untersucht, u. zw. im Hinblick auf den Einfluß der Substituenten im Benzolkern — besonders derer Hammettschen σ -Konstante — auf die Hydrolysierbarkeit von Finalstoffen des angeführten Typs. Es konnte im Einklang mit den theoretischen Voraussetzungen festgestellt werden, daß bei Thiophosphaten durch Substituenten mit höherem Wert der σ -Konstante, infolge leichterer Hydrolysierbarkeit eine höhere insektizide Wirkung, während bei *N*-Methyl-phenylkarbamate eine niedrigere insektizide Wirkung hervorgerufen wird. Dadurch wurde die Voraussetzung bestätigt, wonach bei *N*-Methyl-phenylkarbamaten, im Gegensatz zu den Organophosphaten, die insektizide Wirkung durch den Gesamtbau des nichthydrolysierten Moleküls bestimmt wird. Durch diese Tatsache konnte auch die scheinbare Anomalie beim *m*-Acetylamino-derivat des *N*-Methyl-phenylkarbamats erklärt werden (der Stoff XI).

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Drábek J., Furdík M., Gahér S., Macášková L., Pastorek I., *Agrochémia* **5**, 24 (1965).
2. Schrader G., *Z. Naturforsch.* **18 b**, 965 (1963).
3. Jaffé H. H., *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953).
4. Friedlaender P., *Ber.* **26**, 178 (1893).
5. Ahrens F., *Ber.* **20**, 2954 (1887).
6. Ahrens F., *Ber.* **20**, 2953 (1887).
7. Goldberg A. A., Wragg A. H., *J. Chem. Soc.* **1958**, 4232.
8. *Organic Reactions II*, 26 (1944).
9. *Organic Reactions II*, 27 (1944).
10. Topley B., *Chem. Ind.* **1950**, 859.
11. Delépine M., *Bull. Soc. chim. France* **11**, 577 (1912).
12. Hall S. A., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2768 (1950).
13. Schrader G., *Nem. pat.* (NSR) 921 870 (1954).
14. Razumov A. J., *Uspechi chim.* **26**, 975 (1957).
15. Francúz. pat. 1 381 740, Ciba (2. 11. 1964).
16. Gahér S., *Problematika roztočov a vývoj akaricídnych a akaricídne-ovicídnych látok v ČSSR*. Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1964.
17. Šály A., Ondrejka J., Gahér S., *Polnohospodárstvo* **9**, 129 (1962).
18. Tamura S., Takai M., *Agr. Biol. Chem.* **25**, 773 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 7748 c (1962).
19. *Nem. pat.* (NSR) 887 814, Bayer A. G. (27. 8. 1953); *Chem. Abstr.* **52**, 13 792 b (1958).

Do redakcie došlo 10. 2. 1966

Adresa autorov:

Prof. inž. Mikuláš Furdík, Katedra organickej chémie a biochémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Inž. Jozef Drábek, CSc., inž. Ján Ondrejka, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava-Predmestie.

Irena Locigová, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava, Jánska 1.