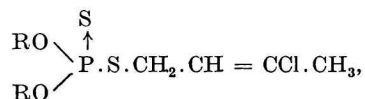


# O,O-DIALKYL-S-[3-CHLÓRBUTEN-(2)-YL-(1)]DITIOFOSFÁTY

VILIAM TICHÝ

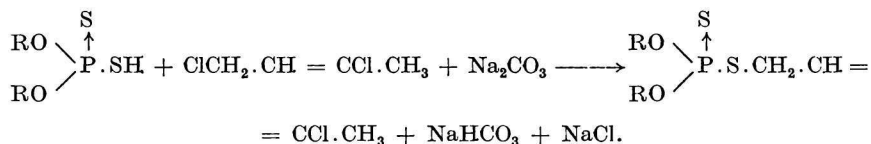
*Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave*

Kondenzáciou O,O-dialkylditiofosforečných kyselín s 1,3-dichlórbuténom-2 sa pripravilo celkom päť nových, v literatúre dosiaľ neopísaných O,O-dialkyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfátov všeobecného vzorca [7]:

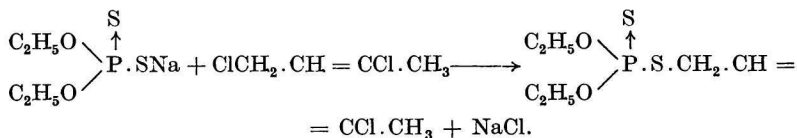


kde R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> a C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Väčšina O,O-dialkyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfátov sa pripravila kondenzáciou príslušnej O,O-dialkylditiofosforečnej kyseliny s 1,3-dichlórbuténom-2 za prídania stechiometrického množstva bezvodého Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v prostredí CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> podľa rovnice:



Príslušný O,O-dietyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfát sa pripravil aj kondenzáciou sodnej soli O,O-dietylditiofosforečnej kyseliny s 1,3-dichlórbuténom-2 v prostredí CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> podľa rovnice:



Surové kondenzačné produkty sa prečistili jednak destiláciou za zníženého tlaku a jednak tým spôsobom, že surový kondenzát po oddestilovaní CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sa rozpustil v C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> a získaný benzénový roztok sa niekoľkokrát vytrepal vodou a vysušil prídavkom bezvodého Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po odfiltrovaní Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sa z filtrátu oddestiloval C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> za zníženého tlaku. Po oddestilovaní všetkého C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> sa zvyšok udržoval po dobu ca 4 hodín na teplote 100 °C pri tlaku okolo 1 mm Hg. Prehľad výťažkov a vlastností pripravených produktov je zostavený v tab. 1 a 2.

Tab. 1. Prehľad konštant a analýz produktov redestilovaných vo vákuu  
(RO)<sub>2</sub>P(S).S.CH<sub>2</sub>.CH = CCl.CH<sub>3</sub>

R	b. varu		$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D^*$		obsah v %		
	°C	mm Hg			vypoč.	nájd.	v. P n.	v. S n.	v. Cl n.
CH <sub>3</sub>	118—121	2,5	1,2605	1,5437	61,58	61,79	12,57	25,99	14,30
							12,77	25,79	14,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117—120	1,0—1,2	1,1898	1,5284	70,81	71,15	11,29	23,34	12,91
							11,72	23,67	12,96
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	138—141	1,5	1,1417	1,5184	80,05	80,34	10,70	21,18	11,71
							10,73	21,14	11,96
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141—142	2,0	1,1308	1,5132	80,05	80,46	10,70	21,18	11,71
							10,70	21,45	11,73
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> **	—	—	1,1068	1,5129	89,29	89,82	9,38	19,38	10,72
							10,12	19,83	9,87

\* Pre výpočet  $MR_D$  sa vzali hodnoty, uverejnené M. I. Kabačnikom a T. A. Mastrjukovou [1] a W. J. Jonesom a spol. [2].

\*\* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(S).S.CH<sub>2</sub>.CH = CCl.CH<sub>3</sub> nedestilovaný.

Tab. 2. Prehľad výťažkov, konštant a analýz prečistených, nedestilovaných  
(RO)<sub>2</sub>P(S).S.CH<sub>2</sub>.CH = CCl.CH<sub>3</sub>

R	výťažok v %*	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	obsah v %		
				v. P n.	v. S n.	v. Cl n.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78,4	1,1888	1,5284	11,29	23,34	12,91
				11,80	23,40	12,50
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	91,1	1,1404	1,5176	10,70	21,18	11,71
				10,86	21,25	10,92
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95,1	1,1299	1,5127	10,70	21,18	11,71
				10,83	21,80	11,24
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	83,2	1,1068	1,5129	9,38	19,38	10,72
				10,12	19,83	9,87

\* Výťažok počítaný na 100% O,O-dialkylditiofosforečnú kyselinu, použitú pri pokusoch.

Pripravené O,O-dialkyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfáty sa preskúšali v práškových prípravkoch s talkom na insekticídnu účinnosť v porovnaní s O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátom, O,O-dimetyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátom a O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátom. Prehľad výsledkov biologických testov na *Calandra granaria* a *Acanthoscelides obtectus* Say uvádzame v tab. 3.

Tabuľka 3.

zlúčenina	$LD_{50}$ v mg/100 cm <sup>2</sup>		index toxicity*	
	<i>Acanthoscelides obtectus</i> Say	<i>Calandra granaria</i>	<i>Acanthoscelides obtectus</i> Say	<i>Calandra granaria</i>
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{-3}$	100,0	100,0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-1}$	4,3	2,0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} - \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$	$3,44 \cdot 10^{-1}$	$4,50 \cdot 10^{-1}$	1,3	1,07
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$	$1,607 \cdot 10^{-1}$	44,1	3,0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$	$6,62 \cdot 10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	67,5	4,1

\* $LD_{50}$  štandardu  
 $LD_{50}$  test. látky .100.

Tabuľka 4.

zlúčenina	čas v min.	% morbidných a mŕtvych múch
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$	40	84
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagup \text{P} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \diagdown \end{array}$	40	88
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \end{array}$	40	50
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagup \text{P} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} \diagdown \end{array}$	40	35
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3\text{O} \diagup \text{P} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3\text{O} \diagdown \end{array}$	40	100

Pri aplikácii v podobe práškovitých prípravkov s talkom, obsahujúcich 2% aktívnej látky v koncentrácii, odpovedajúcej 25 kg/ha na *Musca domestica L.* v Lang-Welteho zvonoch (na základňu Lang-Welteho zvona o  $\varnothing$  23 cm pripadlo 0,10375 g poprašku, t. j. 3,66  $\nu$ /cm<sup>2</sup> aktívnej látky — pri tomto výpočte sa odhliadlo od toho, že časť poprašku prilipne na stenách zvona), vykázali sa pri porovnávaní so štandardným práškovitým prípravkom *E 605-Staub* originál Bayer (tento prípravok obsahuje 2% O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátu) nižšie insekticídne účinky (pozri tab. 4).

### Experimentálna časť

#### *O,O-dimetyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfát*

Do 1 l trojhrdlej banky opatrenej spätným chladičom, miešadlom, kvapkacím lievikom a teplomerom sa navážilo 123,1 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $n_D^{20} = 1,4737$ ) a 104,5 g bezvodého Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a rozmiešalo sa v 500 ml bezvodého CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Potom sa za stáleho miešania počas 1½ hodiny prikvapkávalo 189,54 g (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PSSH (82,3%) ( $n_D^{20} = 1,5284$ ). Pribehom prikvapkávania stúpala teplota z pôvodných 20 °C na 45 °C. Po skončení prikvapkávania sa zahrievalo na vodnom kúpeli za stáleho miešania po dobu 4½ hodiny do varu. Po ochladení sa vylúčená kryštalická zrazenina odfiltrovala a premyla na filtri ca 100 ml CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Z filtrátu sa oddestiloval metyletylketón a nezragovaný 1,3-dichlórbutén-2 za zníženého tlaku. Získalo sa 253,4 g svetložltá zafarbená olejovitá kvapalina, ktorá sa po 24-hodinovom stáťi pri teplote 20 °C mliekovite zakalila a vylúčila väčšie množstvo bielej amorfnej zrazeniny. Táto sa odfiltrovala a získalo sa 192,5 g filtrátu v podobe svetložltá zafarbená olejovitá kvapalina ( $n_D^{20} = 1,5370$ ). Rektifikáciou tohto surového produktu sa získalo 112,61 g frakcie b. v. 118—125 °C/2,5 mm,  $n_D^{20} = 1,5368$ —1,5450. Opakovanou rektifikáciou za zníženého tlaku sa získal takmer bezfarebný destilát b. v. 118—121 °C/2,5 mm,  $n_D^{20} = 1,5437$ ,  $d_4^{20} = 1,2605$ .

#### Analýza:

Pre C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>PO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl (246, 69) vypočítané: 12,57% P, 25,99% S, 14,37% Cl  
 nájdené: 12,77% P, 25,79% S, 14,20% Cl

#### *O,O-dietyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfát*

Do suspenzie 56,27 g bezvodého Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v 66,34 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $d_{20}^{20} = 1,1548$ ,  $n_D^{20} = 1,4737$ ) a 400 ml CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sa prikvapkávalo priebehom 70 minút za stáleho miešania 102,32 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PSSH 96,62%-nej. Po skončení prikvapkávania sa zahrievalo do varu pod spätným chladičom po dobu 4½ hodiny. Po ochladení na teplotu 20 °C sa kryštalická zrazenina odfiltrovala a premyla na filtri 150 ml CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Po oddestilovaní rozpúšťadla za zníženého tlaku získalo sa 148,9 g kvapalného olejovitého produktu, svetlo žltohnedo zafarbeného ( $n_D^{20} = 1,5250$ ). Destiláciou za zníženého tlaku sa získalo 118,82 g frakcie b. v. 117—121 °C/1—1,5 mm,  $n_D^{20} = 1,5276$ —1,5290. Opakovanou rektifikáciou vo vákuu sa získal produkt b. v. 117—120 °C/1—1,2 mm,  $n_D^{20} = 1,5284$  a  $d_4^{20} = 1,1898$ .

#### Analýza:

Pre C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>PO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl (274, 75) vypočítané: 11,29% P, 23,34% S, 12,91% Cl  
 nájdené: 11,72% P, 23,67% S, 12,96% Cl

*O,O-dietyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiiofosfát*

Do trojhrdlej banky obsahu 1 l opatrenej kvapkacím lievikom, spätným chladičom, miešadlom a teplomerom sa odmeralo 350 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  a rozmiešalo sa 86,45 g  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSNa}$ . Do získaného slabo zakaleného roztoku sa počas 1 hodiny za stáleho miešania pri teplote okolo 20 °C prikvpkávalo 60,09 g 1,3-dichlórbuténu-2. Po skončenom prikvpkávaní sa zahrievalo 4 hodiny do varu. Po ochladiení na teplotu miestnosti sa vylúčená kryštalická zrazenina odsala a na filtri premyla 100 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . Z červenohnedo zafarbeného filtrátu sa oddestiloval za zníženého tlaku  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  a nezreagovaný 1,3-dichlórbutén-2. Získalo sa 107,8 g surového kondenzačného produktu v podobe hnedo-žlto zafarbenej olejovitej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5235$ ,  $d_4^{20} = 1,1795$ ).

41,57 g tohto produktu sa rozpustilo v 100 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  a benzénový roztok sa trikrát za sebou pretrepal 100 ml vody. Prepraný benzénový roztok sa vysušil  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a po filtrácii sa oddestiloval z filtrátu za zníženého tlaku  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Získalo sa 36,28 g červenohnedo zafarbeného olejovitého produktu, ktorý sa zahrieval 4 hodiny na teplotu 100 °C (vrúci vodný kúpeľ) pri tlaku  $\sim 1$  mm. Vo vymrazovačke sa zachytilo 1,7 g nízkovrúcej kvapaliny, ktorá sa bližšie neidentifikovala. Získalo sa 34,48 g produktu,  $n_D^{20} = 1,5284$ ,  $d_4^{20} = 1,1888$ .

*Analýza:*

Pre  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{PO}_2\text{S}_2\text{Cl}$  (274,75) vypočítané: 11,29% P, 23,34% S, 12,91% Cl  
nájdené: 11,80% P, 23,40% S, 12,50% Cl

*O,O-di-n-propyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiiofosfát*

61,91 g ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>2</sub>PSSH (96,4%) sa prikvpkávalo po dobu 70 minút za stáleho miešania do suspenzie 29,53 g bezvodého  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v 34,81 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $d_4^{20} = 1,1597$ ,  $n_D^{20} = 1,4694$ ) a 300 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . Potom sa priebehom 4½ hodiny zahrievalo do varu pod spätným chladičom. Po ochladiení na teplotu miestnosti sa odfiltrovala jemne kryštalická zrazenina, ktorá sa na filtri premyla 100 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . Z filtrátu sa za zníženého tlaku oddestilovalo  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  a nezreagovaný 1,3-dichlórbutén-2. Získalo sa 95,10 g surového kondenzátu v podobe hnedožlto zafarbenej olejovitej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5120$ ). Rektifikáciou tohto produktu za zníženého tlaku sa získalo 81,88 g frakcie b. v. 135 až 142 °C/1,5 mm,  $n_D^{20} = 1,5190$ —1,5192. Opakovanou rektifikáciou vo vákuu sa získal produkt b. v. 138—141 °C/1,5 mm,  $n_D^{20} = 1,5184$  a  $d_4^{20} = 1,1417$ .

*Analýza:*

Pre  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{PO}_2\text{S}_2\text{Cl}$  (302,76) vypočítané: 10,70% O, 21,18% S, 11,71% Cl  
nájdené: 10,73% P, 21,14% S, 11,96% Cl

*O,O-di-n-propyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiiofosfát*

Do suspenzie 48,0 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v 350 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  a 55,34 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $n_D^{20} = 1,4737$ ) sa za miešania pri teplote miestnosti prikvpkávalo jednu hodinu 102,2 g ( $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>2</sub>PSSH (92,97%,  $n_D^{20} = 1,4994$ ,  $d_4^{20} = 1,1152$ ). Po skončenom prikvpkávaní sa počas 4 hodín za stáleho miešania zahrievalo do varu pod spätným chladičom. Po ochladiení sa jemne kryštalická zrazenina odfiltrovala a premyla na filtri 60 ml  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ . Získal sa číry, červenohnedo zafarbený filtrát, z ktorého sa za vákuu oddestiloval  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  a nezreagovaný 1,3-dichlórbuten-2. Na filtri zachytená zrazenina po vysušení vážila 51,15 g. Podľa analýzy obsahovala 46,50% NaCl, 24,04%  $\text{NaHCO}_3$  a 29,4%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Po oddestilovaní sa získalo 132,75 g surového kondenzačného produktu v podobe hnedo-žlto zafarbenej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5140$ ,  $d_4^{20} = 1,1330$ ).

58,1 g tohto produktu sa rozpustilo v 120 ml  $C_6H_6$  a benzénový roztok sa pretrepal postupne vodou, 5% roztokom sódy a nakoniec dvakrát vodou. Prečistený benzénový roztok sa vysušil a po filtrácii sa oddestiloval z filtrátu  $C_6H_6$  za zníženého tlaku. Po oddestilovaní  $C_6H_6$  sa zvyšok zahrieval po dobu  $3\frac{1}{2}$  hodiny na teplotu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (vo vriacom vodnom kúpeli) pri tlaku 1 mm. Získalo sa 53,58 g svetlo červenohnedo zafarbenej olejovitej kvapaliny,  $n_D^{20} = 1,5176$  a  $d_4^{20} = 1,1404$ .

#### Analýza:

Pre  $C_{10}H_{20}PO_2S_2Cl$  (302, 76) vypočítané: 10,70% P, 21,18% S, 11,71% Cl  
nájdené: 10,86% P, 21,25% S, 10,92% Cl

#### *O,O-di-i-propyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiiofosfát*

Do suspenzie 66,33 g bezvodého  $Na_2CO_3$  v 450 ml  $CH_3COC_2H_5$  a 78,2 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $d_{20}^{20} = 1,1548$ ,  $n_D^{20} = 1,4737$ ) sa počas  $1\frac{1}{2}$  hodiny prikvapkávalo za stáleho miešania 135,2 g ( $i-C_3H_7O$ )<sub>2</sub>PSSH ( $d_4^{20} = 1,1000$ ,  $n_D^{20} = 1,4920$ , 99,1%). Potom sa po dobu  $4\frac{1}{2}$  hodiny za miešania zahrievalo vo vodnom kúpeli do varu pod spätným chladičom. Po ochladení sa odfiltrovala kryštalická zrazenina, ktorá sa na filtri premyla 150 ml  $CH_3COC_2H_5$ . Po oddestilovaní rozpúšťadla za zníženého tlaku sa získalo 189,55 g kondenzačného produktu v podobe žltozeleno zafarbenej olejovitej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5117$ ). Rektifikáciu tohto produktu vo vákuu sa zachytilo 100,91 g frakcie b. v.  $127-142\text{ }^\circ\text{C}/1,5-2\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} = 1,5130-1,5139$ . Opakovanou rektifikáciou sa získal svetložlto zafarbený destilát b. v.  $141-142\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ mm}$ ,  $n_D^{20} = 1,5132$  a  $d_4^{20} = 1,1308$ .

#### Analýza:

Pre  $C_{10}H_{20}PO_2S_2Cl$  (302, 76) vypočítané: 10,70% P, 21,18% S, 11,71% Cl  
nájdené: 10,70% P, 21,45% S, 11,73% Cl

#### *O,O-di-n-butyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiiofosfát*

Kondenzácia sa vykonala v trojhrdlej banke, opatrenej spätným chladičom, miešadlom a kvapkacím lievikom. Do suspenzie 28,61 g bezvodého  $Na_2CO_3$  (97%) v 350 ml  $CH_3COC_2H_5$  a 32,72 g 1,3-dichlórbuténu-2 ( $n_D^{20} = 1,4737$ ,  $d_4^{20} = 1,1548$ ) sa prikvapkalo 70,82 g ( $C_4H_9O$ )<sub>2</sub>PSSH (89,57%). Po skončení prikvapkávania sa zahrievalo do varu po dobu  $4\frac{1}{2}$  hod. Po ochladení sa kryštalická zrazenina odfiltrovala a na filtri premyla 100 ml  $CH_2COC_2H_5$ . Z filtrátu sa za zníženého tlaku oddestiloval  $CH_3COC_2H_5$  a nezreagovaný 1,3-dichlórbutén-2. Získalo sa 91,4 g surového kondenzačného produktu v podobe červenohnedo zafarbenej olejovitej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5086$ ,  $d_4^{20} = 1,1185$ ). 18,26 g tohto produktu sa rozpustilo v 100 ml  $C_6H_6$  a získaný benzénový roztok sa postupne vytrepal vodou, 5% roztokom sódy a nakoniec dvakrát vodou. Po vysušení  $Na_2SO_4$  a filtrácii sa oddestiloval z roztoku benzén za zníženého tlaku. Po oddestilovaní  $C_6H_6$  sa zvyšok zahrieval  $3\frac{1}{2}$  hodiny pri tlaku  $\sim 0,5\text{ mm}$  na teplotu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (na vriacom vodnom kúpeli). Získalo sa 14,4 g produktu v podobe hnedožltej olejovitej kvapaliny ( $n_D^{20} = 1,5129$  a  $d_4^{20} = 1,1068$ , výťažok 83,2%).

#### Analýza:

Pre  $C_{12}H_{24}PS_2O_2Cl$  (330,79) vypočítané: 9,38% P, 19,38% S, 10,79% Cl  
nájdené: 10,12% P, 19,83% S, 9,87% Cl

Insekticídna účinnosť sa stanovila s práškovitými prípravkami rozličnej koncentrácie od 0,1—5% vo vertikálnom toximetri metódou, ktorú opísal V. Koula a M. Durasová [3, 4]. Testy sa vyhodnotili graficky (stanovenie LD<sub>50</sub> v mg/100 cm<sup>2</sup>). Počet zahynutých jedincov vyjadrených v % (mortalita m v %) sa vypočítal podľa Abbottovho vzorca [5]:

$$m = \frac{100 (K - P)}{K},$$

kde K = % živých jedincov v kontrolnom pokuse a P = % živých jedincov pri vlastnom pokuse, čím je eliminovaná prirodzená úmrtnosť, ktorá nesmie presahovať 15%. Ináč treba pokus anulovať.

Pretože LD<sub>50</sub>, ako sa zistilo opakovaním testov, niekedy sa dost značne mení, na vyjadrenie účinnosti relatívnej hodnoty sa použil tzv. index toxicity (I), ktorý je definovaný ako pomer LD<sub>50</sub> štandardu a skúšanej vzorky, násobený 100 [6]:

$$I = \frac{LD_{50} \text{ štandardu}}{LD_{50} \text{ test. vzorky}} \cdot 100.$$

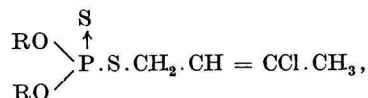
Na rozdiel od mortality vyjadrenej v % alebo LD<sub>50</sub> ostáva index toxicity približne konštantný.

Testovaný hmyz bol v dotyku s popraškom v Petriho miskách počas 4 hodín. Potom po zbavení nadbytku poprašku pomocou sita sa premiestil do tzv. rekreačných Petriho misiek za účelom ďalšieho pozorovania. Po uplynutí 48 hodín od prvého dotyku testovaného hmyzu s popraškom sa urobilo vyhodnotenie, t. j. stanovenie počtu živých a mŕtvych jedincov, pričom poškodení jedinci sa zahrnuli do počtu mŕtvych. Pri každom pokuse sa súčasne vykonala kontrola nezaprášeného hmyzu (chovná kontrola), prípadne i kontrola talkom popráseného hmyzu (talková kontrola).

Biologické testy vykonali: inž. Pelikán, Debta, Švataráková a Černý v entomologickom oddelení tunajšieho ústavu.

## Súhrn

Kondenzáciou O,O-dialkylditiofosforečných kyselín s 1,3-dichlór-buténom-2 sa pripravilo celkom päť nových, v literatúre dosiaľ neopísaných O,O-dialkyl-S-[3-chlórbuten-(2)-yl-(1)]ditiofosfátov všeobecného vzorca:



kde R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> a *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

Surové kondenzačné produkty sa prečistili jednak destiláciou za zníženého tlaku a jednak tým spôsobom, že sa po oddestilovaní CH<sub>3</sub>CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> rozpustili v benzéne a získané benzénové roztoky sa pretrepali vodou a po vysušení za zníženého tlaku sa oddestiloval benzén.

Pripravené ditiofosfáty sa preskúšali v práškovitých prípravkoch s talkom na insekticídnu účinnosť v porovnaní s O,O-dimetyl-O,*p*-nitrofenyltiofosfátom (štandard), O,O-dimetyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátom a O,O-dietyl-S,*p*-nitrofenyltiofosfátom na *Calandra granaria* a *Acanthoscelides obtectus* Say. Insekticídne

testy sa vykonali vo vertikálnom toximetri metódou, ktorú vypracoval V. Koula a M. Durasová [3]. Všetky preparáty vykázali podstatne nižšiu insekticídnu účinnosť v porovnaní s O,O-dimetyl-O,p-nitrofenyltiofosfátom (štandardom). Práve tak 2% práškovité prípravky s talkom vykázali v porovnaní s O,O-dimetyl-O,p-nitrofenyltiofosfátom nižšiu insekticídnu účinnosť na *Musca domestica L.*

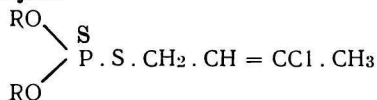
### 0,0-ДИАЛКИЛ-S-Н-3-ХЛОР(2)БУТЕНИЛ(1)/ДИТИОФОСФАТЫ

ВИЛИАМ ТИХИЙ

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии, Братислава

#### Выводы

Путём конденсации 0,0-диалкилдитиофосфорных кислот с 1,3-дихлорбутаном-2 получено всего пять новых, до сих пор не описанных, 0,0-диалкил-S-н-3-хлор(2)бутенил(1)/дितिофосфатов общей формулы:



(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> и nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

Сырые продукты конденсации очищены путём перегонки под разрежением и таким образом, что после отгонки CH<sub>3</sub>COС<sub>2</sub>H<sub>5</sub> они растворялись в бензоле и получаемые бензольные растворы взбалтывались с водой и после сушки под разрежением отгонялся бензол.

Получаемые дитиофосфаты испытаны в порошкообразных препаратах с тальком и сравнено их инсектицидное действие с 0,0-диметил-0,п-нитрофенилтиофосфатом (в качестве стандарта), 0,0-диметил-S,п-нитрофенилтиофосфатом и 0,0-диэтил-S-п-нитрофенилтиофосфатом на *Calandra granaria* и *Acanthoscelides obtectus* Say.

Инсектицидные испытания исполнены в вертикальном токсиметре по методу, который разработали В. Коула и М. Дурасова (*Sborník Československé akademie zemědělských věd*, 1954). Все препараты обладают существенно меньшим инсектицидным действием, чем 0,0-диметил-0,п-нитрофенилтиофосфат (стандарт). Подобно 2% порошкообразные с тальком оказались в сравнении с 0,0-диметил-0,п-нитрофенилтиофосфатом менее инсектицидно действительными на *Musca domestica L.*

Получено в редакции 17-го сентября 1954 г.

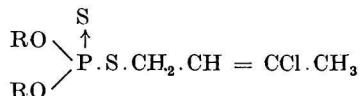
### 0,0-DIALKYL-S-[3-CHLORBUTEN-(2)-YL-(1)]-DITHIOPHOSPHAT

VILIAM TICHÝ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava

#### Zusammenfassung

Durch Kondensation von O,O-Dialkyldithiophosphorsäure und 1,3-Dichlorbuten-2 wurden im Ganzen fünf neue, in der Literatur bisher nicht beschriebene O,O-Dialkyl-S-[3-chlorbuten-(2)-yl-(1)]-dithiophosphate hergestellt, bzw. der allgemeinen Formel:



(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, nC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)



Die rohen Kondensationsprodukte wurden gereinigt, einerseits durch Destillation bei vermindertem Druck, andererseits auf diese Weise, dass sie nach dem Abdestillieren des  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  in Benzol gelöst wurden, worauf die erhaltene Benzollösung mit Wasser ausgeschüttelt wurde und nach dem Trocknen sodann das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert wurde.

Die so hergestellten Dithiophosphate wurden in Form von pulverförmigen Präparaten in Mischung mit Talkum auf ihre insektizide Wirkung im Vergleich mit dem Standard O,O-Dimethyl-O,p-nitrophenylthiophosphat, weiters mit O,O-Dimethyl-S,p-nitrophenylthiophosphat und O,O-Diäthyl-S,p-nitrophenylthiophosphat gegen *Calandra granaria* und *Acanthoscelides obtectus* Say geprüft. Diese biologischen Teste der insektiziden Wirkung wurden in einem vertikalen Toximeter nach einer Methode ausgeführt, die von V. Koula und M. Durasová ausgearbeitet wurde (siehe Sammelwerk der Tschechoslowakischen Akademie für landwirtschaftliche Wissenschaften, 1954). Sämtliche Präparate wiesen eine wesentlich niedrigere insektizide Wirkung im Vergleich zum Standard O,O-Dimethyl-O,p-nitrophenylthiophosphat auf. Ebenso wiesen auch 2%ige pulverförmige talkumhaltige Präparate im Vergleich zum O,O-Dimethyl-O,p-nitrophenylthiophosphat eine niedrigere insektizide Wirkung gegenüber *Musca domestica* L. auf.

In die Redaktion eingelangt am 17. IX. 1954

#### LITERATÚRA

1. Kabačnik M. I., Mastrjukova T. A., *Izv. Akad. Nauk, odd. chim. Nauk* 4, 727 (1952).
2. Jones W. J., Davies W. C., Dyke W. J. C., *Refractivities of liquid compounds of phosphorus*, *J. phys. Chem.* 37, 583—596 (1933).
3. Koula V., Durasová M., *Vertikální toximetry pro laboratorní studium insekticidních poprašků a postřiků* (manuskript); *Výzkum insekticidních vlastností olejů*, Sborník Československé akademie zemědělských věd A, XXVII, 2, 97—106 (1954).
4. Koula V., Durasová M., *Studium chlorovaných uhlovodíků organických sloučenin fosforu a anorganických sloučenin arsenu proti imagům mandelinky bramborové*, *Zool. a entomol. listy III (XVII)*, 47—54 (1954).
5. Abbott W. S., *A method of computing the effectiveness of an insecticide*, *J. Econ. Entomol.* 18, 265—287 (1925).
6. Yun-Pei-Sun, *Toxicity index an improved method of comparing the relative toxicity of insecticides*, *J. Econ. Entomol.* 43, 45—52 (1950).
7. Tichý V., *Čs. pat.* 83, 955 (1945).

Došlo do redakcie 17. IX. 1954