

SYNTHESE EINIGER ALKALOIDDERRIVATE, VI

L. DÚBRAVKOVÁ, I. JEŽO, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

Institut für Chemische Technologie organischer Stoffe an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren haben die Synthese des racemischen 2,6-Bis-n- α -hydroxy-propyl-piperidins aus dem Dichlorid der Dipicolinsäure über deren Ester, Amid, Nitril und 2,6-Bis-propionyl-pyridin beschrieben.

In die Redaktion eingelangt den 29. XII. 1954

LITERATÚRA

1. Meyer H., Monatsh. Chem. 24, 207 (1903). 2. Turnau J., Monatsh. Chem. 29, 850 (1908). 3. Graf R., J. prakt. Chem. 146, 88—104 (1936).

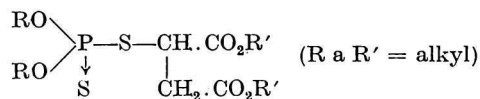
Došlo do redakcie 29. XII. 1954

PRÍPRAVA A INSEKTICÍDNA ÚČINNOSŤ NIEKTORÝCH ESTEROV KYSELINY TIOFOSFOREČNEJ A DITIOFOSFOREČNEJ

J. DRÁBEK, V. TICHÝ

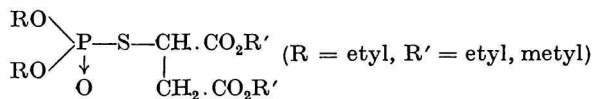
Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V súvislosti so štúdiom organofosforových insekticidov sme zisťovali vplyv niektorých chemických zmien v známych zlúčeninách [1, 2] typu

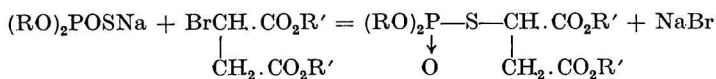


na insekticídnu účinnosť.

Náhradou atómu semipolárne viazanej síry atómom kyslíka sa získali látky všeobecného vzorca:



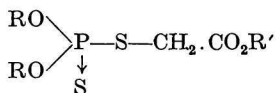
Látky tohto typu sa pripravili kondenzáciou sodnej soli kyseliny dietyltiofosforečnej s alkylestermi kyseliny monobromjantárovej podľa rovnice:



Potrebný bromjantáran alkylnatý sa pripravil adíciou bromovočička na maleinan alkylnatý.

Sodná soľ kyseliny dietyltiofosforečnej sa pripravila adíciou síry na sodnú soľ kyseliny dietylfosforitej v prostredí toluénu.

Náhradou 1,2-(dikarbalkoxy)-etyl skupiny karbalkoxymetyl skupinou vznikli látky všeobecného vzorca:



V jednej z týchto látok sa opäť nahradil atóm semipolárne viazanej síry atómom kyslíka.

Ditiofosforečné estery tohto typu sa pripravili kondenzáciou sodnej soli príslušnej kyseliny dialkylditiofosforečnej s chlóractanom etylnatým v prostredí acetónu [4].

O,O-dietyl-S-(karbetoxymetyl)-tiofosfát sa pripravil kondenzáciou sodnej soli kyseliny dietyltiofosforečnej s chlóractanom etylnatým v prostredí zmesi acetónu a toluénu.

Príslušné O,O-dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-ditiofosfáty potrebné na porovnanie insekticídnej účinnosti uvedených látok sa pripravili adíciou dialkylditiofosforečných kyselín na maleinan alkylnatý [5, 6].

Poloha atómu kyslíka v látkach so skupinou P(→O)-S- sa nezistovala [(teoreticky je možné aj zoskupenie P(→S)-O-)], ale na základe určenia štruktúry látok podobného typu sa predpokladá v prv naznačenom zoskupení [4, 7].

Pokusy o prípravu dietyl-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-fosfátu a dietyl-(karbetoxymetyl)-fosfátu zo sodnej a striebornej soli kyseliny dietylfosforečnej a chlóractanu, resp. bromjantáranu etylnatého za reakčných podmienok, použitých na prípravu príslušných tiofosforečných esterov, skončili sa negatívne.

Insekticídna účinnosť všetkých v tabuľke uvedených zlúčenín sa nezistila naraz, preto lepší obraz o vzájomnom pomere ich účinnosti než LD₅₀ dávky dáva index toxicity (RT) [11], ktorý sa vypočítal z LD₅₀ dávky príslušnej látky a LD₅₀ štandardu. LD₅₀ je vyjadrená v mg účinnej látky na 100 cm² poprášenej plochy.

Tabuľka 1

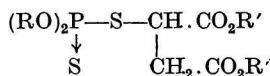
označenie zlúčeniny	názov zlúčeniny	výťažok v %	b. v. °C/mm	n_D^{20}	analýza	
					vypoč. P nájđ.	vypoč. S nájđ.
I	O,O-dietyl-S-[1,2- (dikarbetoxy)-etyl]- ditiofosfát	91	*	1,4910	8,64 9,03	17,88 18,16
II	O,O-dietyl-S-[1,2- (dikarbetoxy)-etyl]- tiofosfát	56	143—8/0,03	1,4635	9,05 9,37	9,36 9,21
III	O,O-dietyl-S-(karb- etoxymetyl)-ditiofosfát	82	110/0,05	1,5002	11,40 11,83	23,55 23,37
IV	O,O-dietyl-S-(karb- etoxymetyl)-tiofosfát	60	98—100/0,04	1,4630	12,09 12,51	12,51 12,83
V	O,O-dietyl-S-[1,2- (dikarbmetoxy)-etyl]- ditiofosfát	80	*	1,4990	9,40 9,44	19,41 19,47
VI	O,O-dietyl-S-[1,2- (dikarbmetoxy)-etyl]- tiofosfát	52	127—9/0,08	1,4689	9,86 10,35	10,20 10,20
VII	O,O-dimetyl-S-[1,2- (dikarbmetoxy)-etyl]- ditiofosfát	92	*	1,4995	9,41 9,70	19,41 19,70
VIII	O,O-dimetyl-S-(karb- etoxymetyl)-ditiofosfát	84	118/0,4	1,5110	12,69 13,27	26,25 26,43
IX	O,O-di- <i>n</i> -propyl-S- -[1,2-(dikarbetoxy)- etyl]-ditiofosfát	70	* *	1,4868	8,00 8,90	16,57 16,90
X	O,O-di- <i>n</i> -propyl-S- (karbmetoxymetyl)-di- tiofosfát	71	114/0,05	1,4935	10,31 10,51	21,34 21,62

* Čistené kryštalizáciou za nízkej teploty (—30 °C).

** Surový reakčný produkt.

Všetky uvedené body varu sú nekorigované. Výťažky sa vzťahujú na príslušný ester kyseliny halogénkarbónovej, použitý na reakciu.

Všetky zmeny v molekule



viedli k zníženiu insekticídnej účinnosti týchto látok. Je však zaujímavé, že kým náhrada atómu semipolárne viazanej síry v molekule O,O-dietyl-S-(karbetoxymetyl)-ditiofosfátu atómom kyslíka viedla k zvýšeniu insekticídnej účinnosti, tá istá zmena viedla v molekule O,O-dietyl-S-[(1,2-dikarbetoxy)-etyl]-tiofosfátu k zníženiu insekticídnej účinnosti.

Výťažky, fyzikálne vlastnosti a analýzy pripravených zlúčenín sú uvedené v tab. 1. Insekticídne vlastnosti týchto látok sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

zlúčenina	LD ₅₀		RT	
	<i>Calandra granaria</i> L.	<i>Acanthoscelides</i> <i>obtectus</i> Say	<i>Calandra</i> <i>granaria</i> L.	<i>Acanthosceli-</i> <i>des obtectus</i> Say
I	2,02 · 10 ⁻²	4,19 · 10 ⁻²	6,3	12,1
II	6,09 · 10 ⁻²	5,09 · 10 ⁻²	1,9	2,2
III	nemer. hodnota	1,77 · 10 ⁻¹	—	4,3
IV	2,0 · 10 ⁻²	1,8 · 10 ⁻²	7,5	7,2
V	5,8 · 10 ⁻³	5,0 · 10 ⁻³	25,8	26,0
VI	1,61 · 10 ⁻²	1,33 · 10 ⁻²	7,2	8,3
VII	8,19 · 10 ⁻³	1,88 · 10 ⁻²	20,7	27,9
VIII	6,88 · 10 ⁻²	3,39 · 10 ⁻¹	1,9	0,8
IX	nemer. hodnota	nemer. hodnota	—	—
X	nemer. hodnota	nemer. hodnota	—	—
štandard— poprašok <i>E 605 Bayer</i>	1,3—1,7 · 10 ⁻³	0,9—5,2 · 10 ⁻³	100	100

Experimentálna časť

Priprava brómjantáranu etylnatého

Do trojhrdlej 250 cm³ banky sa navážilo 86,1 g (0,5 mólu) maleínanu etylnatého. Banka sa opatrla miešadlom, teplomerom, trubicou na privádzanie bromovodíka a spojila sa s okolitým vzduchom pomocou trubice s chloridom vápenatým. Za miešania a chladenia (teplota 10—20 °C) sa do maleínanu etylnatého privádzal bromovodík (pripravený z brómu a tetralínu) tak dlho, až váha reakčnej zmesi vzrástla o 40 g (asi 2 hodiny). Reakčná zmes sa potom vyhriala na 80 °C a na tejto teplote sa udržiavala 30 minút. Potom sa destilovala vo vákuu.

Brómjantáran etylnatý sa získal v 80,5 %-nom výťažku (b. v. 130—135 °C/17 mm). Podobným spôsobom sa pripravil aj brómjantáran metylnatý (b. v. 98—102 °C/17 mm) v 67 %-nom výťažku.



CHEMICKÉ ZVESTI

ROČNÍK IX, ČÍSLO 5
1955

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA

Príprava O,O-dietyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-tiofosfátov a O,O-dietyl-S-(karbetoxyetyl)-tiofosfátu

Do suspenzie sodnej soli kyseliny O,O-dietyltiofosforečnej (pripravenej z 0,2 mólu dietylfosfitu, 0,2 gramatému sodíka a 0,2 gramatému síry) v toluéne (70 ml) sa pridalo 50 ml acetónu. Vznikol tak číry roztok, ktorý sa vyhrial na 60 °C. Za miešania sa do tohto roztoku pridávalo po kvapkách (priebehom asi 10 minút) 0,2 mólu esteru príslušnej halogenokyseliny. Reakčná zmes sa za miešania zahrieva 2 hodiny na 60—70 °C. Po ochladení sa trikrát pretrepala po 100 ml vody, toluénový roztok produktu sa vysušil síranom sodným, toluén sa oddestiloval a produkt sa predestiloval vo vákuu.

Príprava O,O-dialkyl-S-(karbetoxyetyl)-ditiofosfátov

K 0,2 mólu sodnej soli kyseliny O,O-dialkylditiofosforečnej (prípravu pozri [4]), rozpustenej v 100 ml acetónu, prikvapkávalo sa priebehom 10 minút 0,2 mólu chlóracetanu etylnatého. Reakčná zmes sa vyhriala na 58—62 °C a pri tejto teplote sa udržiavala 2 hodiny. Po ochladení sa odfiltroval vylúčený chlorid sodný a acetón sa oddestiloval. Surový produkt sa rozpustil v 150 ml benzénu. Benzénový roztok produktu sa premyl trikrát po 100 ml vody a vysušil bezvodým síranom sodným. Benzén sa z produktu vydestiloval a produkt sa predestiloval vo vákuu.

Biologické testy

Insekticídna účinnosť sa stanovila pomocou práškovitých prípravkov (riedidlo talkum) rozličnej koncentrácie od 0,1 až do 10 % vo vertikálnom toximetri metódou, ktorú opísal V. Koula a M. Durasová [8, 9]. Testy sa vyhodnotili graficky. Počet zahynutých jedincov vyjadrených v percentách sa korigoval podľa Abbottovho vzorca [10].

Testovaný hmyz bol 4 hodiny v dotyku s popraškom v Petriho miskách. Potom po zbavení nadbytku poprašku pomocou sita sa premiestil do tzv. rekreačných misiek. Vyhodnotenie sa vykonalo po uplynutí 48 hodín od prvého dotyku hmyzu s popraškom. Pri vyhodnotení testu sa ťažko poškodené jedince počítali medzi mŕtve.

Ďakujeme J. Krskovi a A. Hankovej za vykonanie analýz a inž. J. Pelikánovi, V. Deptovi, L. Švatarákovej a PhMg. M. Černému za vykonanie biologických testov.

Súhrn

Zisťoval sa vplyv niektorých chemických zmien v molekule O,O-dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-ditiofosfátov na insekticídnu účinnosť. Náhradou atómu semipolárne viazanej síry atómom kyslíka sa získali zlúčeniny typu O,O-dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-tiofosfátov. Náhradou 1,2-(dikarbalkoxy)-etyl skupiny karbalkoxyetyl skupinou sa získali zlúčeniny typu O,O-dialkyl-S-(karbalkoxyetyl)-ditiofosfátov a tiofosfátov. Všetky zmeny v molekule O,O-dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-etyl]-ditiofosfátov viedli k zníženiu insekticídnej účinnosti voči *Calandra granaria* L. a *Acanthoscelides obtectus* Say. Ako štandard sa použil poprašok *E 605 Bayer*.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИНСЕКТИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ЭСТЕРОВ ТИОФОСФОРНОЙ И ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

Я. ДРАБЕК, В. ТИХИ

Исследовательский институт агрохимической технологии.
Братислава-Предместье

Выводы

Было исследовано влияние некоторых химических изменений в молекуле 0,0-диалкил-S-(1,2-дикарбалкокси)-этил-/дитиофосфатов на инсектицидное действие. Замещением атома семиполярной вязаной серы атомом кислорода были получены соединения типа 0,0-диалкил-S-(1,2-дикарбалкокси)-этил-/тиофосфатов.

Замещением (1,2-дикарбалкокси)-этил группы карбалкоксиметил-группной были найдены соединения типа 0,0-диалкил-S-(карбалкоксиметил)-дитио и тио-фосфатов. Все изменения, проведенные в молекуле 0,0-диалкил-S-/1,2-дикарбалкокси)-этил-/дитиофосфатов вели к снижению инсектицидного действия в отношении *Calandra granaria* L. а *Acanthoscelides obtectus* Say. Как стандарт был применен порошок E605 Баера.

Поступило в редакцию 16/XII. 1954

HERSTELLUNG UND INSEKTIZIDE WIRKUNG EINIGER THIOPHOSPHORSÄURE- UND DITHIOPHOSPHORSÄUREESTER

J. DRÁBEK, V. TICHÝ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss einiger chemischer Änderungen im Moleküle der O,O-Dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-äthyl]-dithiophosphate auf die insektizide Wirkung festgestellt. Durch den Ersatz des Atoms des semipolargebundenen Schwefels durch ein Sauerstoffatom wurden Verbindungen des Typs der O,O-Dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-äthyl]-thiophosphate erhalten.

Durch den Austausch der 1,2-(Dikarbalkoxy)-äthylgruppe durch die Karbalkoxymethylgruppe wurden Verbindungen des Typs der O,O-Dialkyl-S-(karbalkoxymethyl)-dithio- und thiophosphate gewonnen. Alle im Moleküle der O,O-Dialkyl-S-[(1,2-dikarbalkoxy)-äthyl]-dithiophosphate durchgeführten Änderungen führten zur Erniedrigung der insektiziden Wirksamkeit gegen *Calandra granaria* L. und *Acanthoscelides obtectus* Say. Als Standard wurde das Original-Stäubemittel E 605 Bayer verwendet.

In die Redaktion eingelangt den 16. XII. 1954

LITERATÚRA

1. Gar K. A., Melnikov N. N., Fadejev Ju. M., Švecova-Šilovskaja K. D., Dokl. Akad. Nauk SSSR 94, 241—244 (1954).
2. Johnson G. A., Fletcher J. H., Nolan K. G., Cassaday J. T., J. Econ. Entomol. 45, 279—283 (1952).
3. Nem. pat. D. B. P. 830 262.
4. Hoegberg E. I., Cassaday J. T., J. am. chem. Soc. 73, 557—559 (1951).
5. Melnikov N. N., Švecova-Šilovskaja K. D., Ž. obšč. Chim. 23, 1352 (1953).
6. USA pat. 2 578 652.
7. Schrader G., Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen II, Weinheim 1952, 72.
8. Koula V., Durasová M., Sborník Čs. akad. zeměděl. věd A, XXVII, 2, 97—106 (1954).
9. Koula V., Durasová M., Zool. entomol. Listy III (XVII), 47—54 (1954).
10. Abbott W. S., J. Econ. Entomol. 18, 265—287 (1925).
11. Yun-Pei-Sun, J. Econ. Entomol. 43, 45—52 (1950).

Došlo do redakcie 16. XII. 1954