

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 45 (7)

IZDAN 1 DECEMBRA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12703

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen-I. G. Werk, Nemačka.

Sredstvo za uništavanje štetočina.

Prijava od 6 februara 1936.

Važi od 1 maja 1936.

Pronađeno je, da organska živina jedinjenja, u kojima je jedna valencija žive vezana na azot, a druga na ugljenični atom nekog alkoksialkilnog ostatka, predstavljaju dragocena sredstva za uništavanje štetočina, i naročito sredstava za pršenje semenja. Pred drugim organskim živinim jedinjenjima, odlikuju se ova naročito time, što ne izazivaju nadražaje kože. Ispred sviju pokazali su se kao najpogodniji alkoksialkil-živin karbacol i alkoksialkil-živine barbiturske kiseline, koji se mogu i lako izraditi.

Do pomenutih organskih živino-azotnih jedinjenja može se doći na pr. na taj način, što se alkoksialkil-živina jedinjenja dovode u reakciju sa azotnim jedinjenjima, koja sadrže na azotu vezan jedan vodonik zamenljiv nekim alkalnim metalom, ili već zamenjen njime. Pogodna azotna jedinjenja su u prvom redu kiselinski derivati, na pr. amidi karbonskih kiselina i sulfonske kiseline, cijanamid, dicijandiamid, acoimid i slična jedinjenja. Amidna grupa može da je vezana primarno, ili sekundarno i ciklički. Druga pogodna azotna jedinjenja su na pr. amonijak, kao i amini sa vodonikom sposobnim za reakciju.

Izrada novih živinih jedinjenja vrši se na pr. na taj način, što se alkoksialkil-živina jedinjenja u vodi ili organskim rastvornim sredstvima stavljaju u dejstvo na azotna jedinjenja. Ako se alkoksialkil-ži-

vina jedinjenja upotrebljuju u obliku njihovih soli, reakcija se vrši probitačno sa metalnim na pr. alkalnim jedinjenjima azotnih jedinjenja, ili uz dodatak sredstava koja vezuju kiseline, kao što su alkalijske i sl. Reakcija se može sprovesti i tako, da se u jednom radnom hodu izvrši vezivanje žive s jedne strane sa ugljeničnim ostatkom i s druge strane sa azotnim ostatkom. Ako se na pr. neka živina so istovremeno pusti u dejstvo na neko nezasićeno organsko jedinjenje sa dvostrukom vezom sposobnom za adiciju i na azotno jedinjenje sa vodonikom sposobnim za reakciju.

Na opisani način može se, zavisno od izbora ishodnog materijala, dospeti do jedinjenja, koja sadrže živu jednom ili više puta vezanu u molekulu.

Nova jedinjenja treba da se primene u tehničke i farmaceutske svrhe. Usled njihovih fungicidnih i baktericidnih svojstava, mogu se u datom slučaju upotrebljavati u mešavini sa pogodnim sredstvima za razređivanje kao sredstva za konzervisanje drveta, za premaz paroborskih podova, za dezinfekciju i uništavanje štetočina, a naročito kao sredstva za zaprašivanje semenja.

Sredstvo za razređivanje može se živinim jedinjenjima u toku njihove izrade dodavati na taj način, što se njihova sinteza vrši u prisustvu željenog sredstva za razređivanje.

Pri primeni može se, mesto da se po-
de od gotovih živinih jedinjenja, upotre-
biti i jedna mešavina komponenata u pri-
stupu vode ili zemljine vlage.

Sledeći primeri pokazuju način pri-
mene nekolicine organskih živino-azot-
nih jedinjenja i njihov način izrade.

Primer 1.

29.5 težinskih delova metoksietil-živinog
hlorida rastvori se u 500 težinskih delova
vruće vode. Tome se doda jedan rastvor od
18.5 tež. delova ftalimidkalijuma u 100 tež.
delova vode. Taloži se jedna kristalna ka-
ša, koja se oceduje i suši. N-metoksietil-
živin-ftalimid, predstavlja skoro bezbojne
kristale, koji su u hladnoj vodi teško, u
toploj vodi lako rastvorljivi i u alkoholu i
acetonu lako rastvorljivi. Tačka topljenja
leži kod 89–90°.

Pomoću razblaženja sa nekom inert-
nom dopunskom materijom, na pr. sa kre-
dom, podesi se reakcioni proizvod na sa-
držinu žive od 1.5% i upotrebljuje se kao
sredstvo za zaprašivanje semenja.

Primer 2.

29.5 tež. delova metoksietil-živinog
hlorida rastvori se u 1000 tež. delova vode
i tome se doda rastvor od 23 tež. dela
p-toluolsulfohloramidnatrijuma u peto-
struko količini vode. Reakcija počinje od-
mah uz zamućivanje i uskoro se taloži
znatna količina kristala.

Dobiveni N-metoksietil-živin-p-toluol-
sulfohloramid, predstavlja beo kristalinični
prašak, koji je rastvorljiv u alkoholu i vo-
di. Pri zagrevanju supstancija počinje na
oko 70° da sinteruje, tačna tačka topljenja
ne može se utvrditi, pošto pri temperaturi
od preko 100° počinje raspadanje.

Pomoću mešanja sa nekim inertnim
materijalom, na pr. sa škrljčanim bra-
šnom, podesava se reakcioni proizvod na
sadržinu od 1.5% žive i upotrebljuje se
kao sredstvo za zaprašivanje semenja.

Mesto N-metoksietil-živinog-p-toluol-
sulfohloramida, može se upotrebiti i di-
metilanilin-živin-p-toluolsulfohloramid.

Primer 3.

29.5 tež. delova metoksietil-živinog
hlorida, rastvori se u 1000 tež. delova vode
i pomeša se sa vodenim rastvorom od 20.6
tež. delova natrijumove soli 5,5-dietilbar-
biturske kiseline. Prvo nastaje mlečno za-
mućivanje, a zatim se vrši taloženje jed-
nog ulja, koje se naposljetku kristalinično
ščvršnjava. Kristali se ocede i prečišćavaju
se pomoću prekrystalisanja iz tople
vode. N-metoksietil-živina-5,5-dietilbarbi-
turska kiselina predstavlja bezbojne kri-

stale, koji se rastvaraju u vodi i alkoholu.
Tačka topljenja leži kod 121–122°.

Ako se u gornjem primeru zameni
29.5 tež. delova metoksietil-živinog hloriga
sa 33.9 delova metoksietil-živinog bromi-
da, ali se isto postupa kao i gore, dobiva
se isti proizvod sa tačkom topljenja na
121–122°.

Isti proizvod dobiva se na sledeći
način:

36.8 tež. delova 5,5-dietilbarbiturske
kiseline pomeša se sa 55.2 tež. dela metok-
sietil-živinog hidroksida, pri čemu nastu-
pa povišenje temperature. U datom slučaju
zagreva se kratko vreme na parnom ku-
patilu, do završetka reakcije. Uskoro po
skidanju sa vodenog kupatila, ščvršnjava
se masa kristalino. Prečišćava se pomoću
prekrystalisanja iz alkohola ili vode.

I sledeći način izrade uspešan je:

16 tež. delova živinog acetata rastvori
se u 100 tež. delova metilalkohola i tome
se doda, posle uvođenja etilena, jedan ras-
tvor od 10.4 tež. natrijeve soli 5,5-dietil-
barbiturske kiseline u 50 tež. dela n-natri-
jeve lužine. Rastvor se pri smanjenom pri-
tisku malo zagusti i po rashlađivanju se
dobiva znatan talog kristala. Zatim se pre-
krystalize iz vode.

Preparat dobiven prema gornjem pri-
meru, nasuprot mnogim poznatim živinim
derivatima, skoro ne nagrizi životinjsku
kožu. Za praktičnu primenu kao fungicid-
no ili baktericidno sredstvo, podesava se
mešanjem sa kalcijevom solju naftolkat-
ransulfonske kiseline na sadržinu žive od
1.3%.

Primer 4.

Rastvor od 29.5 tež. delova metoksi-
etil-živinog hloriga u 500 tež. delova vru-
će vode pomeša se sa 1000 tež. delova tal-
kuma i tome se pažljivo doda rastvor od
20.6 tež. delova natrijumove soli 5,5-die-
tilbarbiturske kiseline u 100 tež. delova
vode. Reakcioni proizvod suši se uz me-
šanje. Dobiva se prašak pogodan kao sred-
stvo za zaprašivanje semenja. Ako se to
želi, isto se može i dalje razrediti.

Primer 5.

31.8 tež. delova metoksietil-živinog
acetata rastvori se u malo vode (rastvor
iznosi oko 50 tež. delova). Tome se doda
rastvor od 25.4 tež. dela natrijumove soli
5-fenil-5-etilbarbiturske kiseline u 100 tež.
delova vode. Reakcija se vrši odmah uz
taloženje jedne guste, bele, žilave mase,
koja čak i posle višerasovnog stajanja u
vodi ili natrijum hlorigu ne gubi sasvim
smolasto svojstvo. Metoksietil-živina-5-

fenil-5-etilbarbiturna kiselina je u vodi skoro nerastvorljiva, a lako je rastvorljiva u alkoholu i acetonu. Pri prelivanju sa hlorovodoničnom kiselinom supstanca se skoro potpuno rastvara uz razvijanje gasa. Taj hlorovodonični rastvor taloži pri dodatku natrijeve lužine žuti živin oksid, a pri dodatku amonijaka i sumpornog amonijaka taloži crni živin sulfid.

Isto jedinjenje postaje pri reakciji ekvivalentnih količina metoksietil-živinog bromida sa natrijumovom soli 5-fenil-5-etilbarbiturske kiseline, ili pri zagrevanju metoksietil-živinog hidroksida sa kiselinom. Za uništavanje štetočina upotrebljava se to jedinjenje probitačno u mešavini sa inertnim sredstvima za razređivanje, pri čemu mogu biti prisutna još i druga fungicidna i baktericidna sredstva. Sadržina žive u mešavini namenjenoj upotrebi treba da iznosi oko 1.5%.

Primer 6.

27.6 tež. delova metoksietil-živinog hidroksida pomeša se sa 18.3 tež. dela o-sulfimida benzoe-kiseline, pri čemu odmah nastupa reakcija uz povišenje temperature. U datom slučaju reakcija se može završiti uz blago zagrevanje. Reakcioni proizvod ščvršnjava se u čvrstu masu, koja se može prekrystalisati iz metilalkohola. N-metoksietil-živin-o-sulfimid benzoe-kiseline pretstavlja bezbojne kristale, koji se nešto rastvaraju u vodi i u etru, a lako su rastvorljivi u metil-, etilalkoholu i acetonu. Tačka topljenja leži na 123—124°. Reakcioni proizvod upotrebljuje se na sličan način, kao što je to opisano u prethodnim primerima.

Mesto N-metoksietil-živinog-o-sulfimida benzoe-kiseline može se upotrebiti i N-metoksietil-živin-p-toluolsulfamid, koji se izrađuje na sledeći način:

27.6 tež. delova metoksietil-živinog hidroksida pomeša se sa 17.1 tež. dela p-toluolsulfamida. Reakcija počinje odmah i privodi se kraju pomoću kratkog zagrevanja na parnom kupatilu. Metoksietil-živin-p-toluolsulfamid pretstavlja jednu bezbojnu sirupastu masu, koja je lako rastvorljiva u alkoholima, a u etru i vodi vrlo teško rastvorljiva. Pri dodatku hlorovodonične kiseline, taloži se uz razvijanje gasa p-toluolsulfamid, dok se iz filtrata hlorovodoničnog rastvora pri dodatku amonijaka i sumpornog amonijuma u prisustvu žive, taloži živin sulfid.

Primer 7.

11 tež. delova metoksietil-živinog

hidroksida rastvori se u 35 tež. delova etra i pomeša se sa eternim rastvorom od 0.85 tež. delova cijanamida. Reakcija počinje odmah. Metoksietil-živin cijanamid taloži se u vidu skoro bezbojne sirupaste mase. Ona se rastvara u vodi i u alkoholu, a u etru je skoro nerastvorljiva. Pri dodatku hlorovodonične kiseline nastupa raspadanje, uz razvijanje gasa stvara se jedan hlorovodonični rastvor iz koga se pri dodatku amonijaka i sumpornog amonijuma taloži crni živin sulfid. Preparat se pomoću talkuma i gipsa podešava na koncentraciju žive od 1.3% i može se takav upotrebiti kao sredstvo za zaprašivanje semenja.

Mesto metoksietil-živinog cijanamida, može se upotrebiti i metoksietil-živin dicijandiamid. Poslednji se izrađuje na sledeći način:

8.3 tež. dela metoksietil-živinog hidroksida pomeša se sa 2.5 tež. delova dicijandiamida, pri čemu nastupa malo povišenje temperature. Reakcija se dovršava pomoću zagrevanja od još 30 minuta na parnom kupatilu. Pomoću višetrnog ekstrahiranja reakcionog proizvoda sa etrom dobiva se lužina, koja po oddestiliranju etra, praktički ne ostavlja nikakav talog, što je dokaz, da je celokupni metoksietil-živin hidroksid vezan na dicijandiamid. Metoksietil-živin-dicijandiamid pretstavlja jednu skoro bezbojnu sirupastu masu, koja je u vodi i u alkoholu lako rastvorljiva, a u etru skoro nerastvorljiva.

Primer 8.

2.8 tež. delova metoksietil-živinog hidroksida rastvori se u 20 tež. delova etra i tome se doda eterni rastvor od 0.43 tež. dela azotnovodonične kiseline (acomid). Posle izvesnog vremena taloži se znatna kristalna masa, koja se odvaja od etra. Metoksietil-živin acid pretstavlja bezbojne kristalne lštiće, koji su u vodi i alkoholu lako, a u etru vrlo teško rastvorljivi. Tačka topljenja leži na 65—66°. Pri višoj temperaturi supstanca praska. Pri prelivanju sa hlorovodoničnom kiselinom supstanca se rastvara uz razvijanje etilena. Iz rastvora se pri dodatku amonijaka i sumpornog amonijuma taloži živin sulfid.

Gornji acid može se izraditi i iz metoksietil-živinih soli i metalacida u vodenom rastvoru, ako se radi vrlo koncentrisano. Tako na pr. daje rastvor od 3.18 tež. delova metoksietil-živinog acetata u istoj količini vode, pri dodatku koncentrisanog vodenog rastvora od 0.65 tež. delova na-

trijevog acida znatan talog kristalisanog metoksietil-živinog acida. Isti se prerađuje kao što je napred opisano i upotrebljuje kao suvo sredstvo za zaprašivanje semenja.

Mesto metoksietil-živinog acida može se upotrebiti metoksietil-živin karbapol. Isti se izrađuje na sledeći način:

55.5 tež. delova metoksietil-živinog hidroksida razmeša se sa 33.5 tež. delova karbapola i posle kratkog stajanja zagreva se na parnom kupatilu da bi se završila reakcija. Proizvod, koji se pri zahlađivanju ščvršnjava, prekrystalise se iz metilalkohola.

Metoksietil-živin karbapol pretstavlja žućkaste kristale, lako rastvorljive u acetonu, prilično lako rastvorljive u alkoholu, skoro nerastvorljive u vodi. Tačka topljenja leži na 131—133°.

Zatim se može upotrebiti metoksietil-živin amid, koji se izrađuje na sledeći način:

U rastvoru od 147 tež. delova metoksietil-živinog hlorida u 700 tež. delova benzola, unese se pažljivo 20 tež. delova istucanog natrijevog amida, i to postepeno. Reakcija nastupa odmah, uz razvijanje toplote. Pošto je reakcija završena, odvoji se rastvor benzola od natrijevog hlorida i oslobodi se pod smanjenim pritiskom od rastvorenog sredstva. Dobiva se jedan sirupasti, uskoro kristalinično ščvrsnuti ostatak, koji se posle rastvaranja u alkoholu i dodatku etra prekrystalise. Supstanca pretstavlja bezbojne kristale, lako rastvorljive u vodi i alkoholu, a skoro nerastvorljive u etru. Pri zagrevanju nastupa po prethodnom sinterovanju topljenje na 90—92° (koje se ne da naročito tačno utvrditi). Pri prelivanju sa hlorovodoničnom

kiselinom doviva se uz razvijanje etilena jedan rastvor, iz koga se po dodatku natrijeve lužine taloži žuti živin oksid.

Primer 9.

9.4 tež. delova anilina prevede se u natrijevo jedinjenje pomoću 4 tež. dela natrijevog amida (vidi Journal of the chem. Soc. 71 str. 464), prelije se sa 85 tež. delova benzola i meša se u toku od 3 časa pri sobnoj temperaturi sa rastvorom od 29.4 dela metoksietil-živinog hlorida u 130 tež. delova benzola. Zatim se odfiltrira od taloženog natrijevog hlorida i benzol se otpari u vakuumu. Reakcioni proizvod ostaje kao mrko ulje, koje se po rashlađivanju ščvršne. Preliveno sa hlorovodoničnom kiselinom, raspada se jedinjenje uz razvijanje etilena. U tako dobivenom rastvoru može se dokazati anilin i živin jon pomoću uobičajenih reagencija. Reakcioni proizvod razblažuje se pomoću gipsa i krede na sadržinu žive od 1.6% i upotrebljuje se kao sredstvo za uništavanje štetočina.

Patentni zahtevi:

1.) Sredstva za uništavanje štetočina, naznačena time, što sadrže jedinjenja žive sa sadržinom azota, u kojima je živa s jedne strane vezana na ugljenični atom nekog alkoksialkilog ostatka, a s druge strane na azot.

2.) Sredstva za uništavanje štetočina prema zahtevu 1, naznačena time, što sadrže alkoksialkil-živine barbiturske kiseline.