

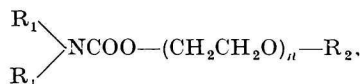
ALIFATICKÉ ESTERY KYSELINY KARBAMIDOVEJ

J. MACKO, S. GAHÉR

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Všetky údaje literatúry o insekticídoch odvodených od kyseliny karbamidovej sa zhodujú v tom, že tieto zlúčeniny majú estericky viazané skupiny utvorené od cyklických a prevažne hyterocyklických štruktúr. Povaha týchto štruktúr je taká nápadná, že v súvislosti s tým sme si položili otázku aktivity alifatických zlúčenín. Nevedeli sme, či zprávy o alifatických esteroch sa v literatúre neobjavili v dôsledku zistenia ich neúčinnosti, alebo preto, že tieto látky sa ešte nepreskúmali. Rozhodli sme sa preto v rámci prípravy nových možných insekticídov sledovať niektoré alifatické N,N-disubstituované deriváty kyseliny karbamidovej a presvedčiť sa o ich insekticídnej aktivite.

Pracovný postup sme si rozdelili do dvoch etáp. V prvej etape sme pripravili nízke alifatické chlórované estery a v druhej nechlórované N,N-disubstituované estery typu



kde

R₁ = metyl, etyl.R₂ = alkyl,

n = 1, 2,

pri ktorých sme chceli sledovať vplyv predlžujúceho sa reťazca zloženého z lipofilných skupín —OCH₂CH₂— na insekticídnu účinnosť. Podobná štruktúra je aj v molekule známeho tiokyanátu „Lethan 384“ (β-butoxy-β'-tio-kyanodietyléter) [1] a v iných insekticídne účinných látkach.

Zlúčeniny zhrnuté v tab. 2 a 3 sme pripravili reakciou chlórnmravčanu s dialkylaminom alebo reakciou alkoholu s dialkylkarbamylechloridom v pyridínovom prostredí. Východiskové estery kyseliny chlórnmravčej, s výnimkou chlórnmravčanu α-chlór-β,β-trichlóretylnatého a chlórnmravčanu perchlóretylnatého, sme pripravili reakciou alkoholu s fosgénom podľa W Hentschela [2].

Syntetizované látky sme upravili na 10 % alkoholické roztoky a z nich sme pripravili nižšie koncentrované roztoky potrebné pre laboratórne testy. Insekticídnu účinnosť látok sme s účinnosťou DDT porovnávali pomocou upravenej metódy otočného stola pre hodnotenie látok v postreku, ktorú opísali V. Koula a M. Durasová [11]. Ako testovací hmyz sme použili *Musca domestica* L. Látky, s ktorými sme ani pri 10 % koncentrácii nedosiahli merateľné výsledky, označujeme ako látky s nemerateľnou insekticídnu účinnosťou. Dosiahnuté hodnoty LD₅₀ a It sú uvedené v tab. 4.

Vyhodnocovaním testov sme zistili, že skúmané látky majú veľmi slabú insekticídnu účinnosť, ktorá sa nedá porovnať s účinnosťou *DDT*. Výsledky testov na testovacom hmyze *Musca domestica L.* spomínanou metódou nepotvrdili jednoznačne výsledky prác H. Gysina [12] a M. J. Kolbezena [13], podľa ktorých účinnejšie sú metylderiváty kyseliny karbamidovej. Pri testovanej sérii alifatických disubstituovaných derivátov kyseliny karbamidovej, najmä chlórovaných, dietylanalógy vykázali mierne zvýšenú toxicitu, ako ukazujú výsledky dosiahnuté s látkami *III* a *IV*. Z chlórovaných látok *I—IX* najlepšie výsledky sa dosiahli s látkou *IV*, ktorá obsahuje v molekule 50 % Cl.

Z dosiahnutých výsledkov možno uzatvárať, že ani chloráciou ani predĺžovaním reťazca v molekule podľa uvedenej schémy nedosiahne sa pri alifatických N,N-disubstituovaných esteroch kyseliny karbamidovej prenikavé zvýšenie insekticídneho účinku.

Experimentálna časť

Ako vzor prípravy esterov kyseliny chlórnmravčej zhrnutých v tab. 1 opíšeme prípravu jedného z nich.

Chlórnmravčan β -metoxyetylnatý

Do trojhrdlej banky s guľatým dnom, opatrenej miešadlom, oddeľovacím lievikom a odvzdušením s chlórkalciovou rúrkou, schladenej na -5°C , vleje sa 297 g (3 móly) fosgény.

Z oddeľovacieho lievika sa za miešania pridáva 114 g (1,5 mólu) monometylglykoléru tak, aby teplota neprestúpila $+3^{\circ}\text{C}$. Po pridaní celého množstva monometylglykoléru sa prestane chladit a v miešaní sa pokračuje dovtedy, kým sa teplota v banke vyrovná s laboratórnou teplotou. Potom sa banka zahreje na teplotu $+30$ až 40°C , pri ktorej sa obsah banky mieša ešte 1 hodinu. Surový produkt sa pretrepe s ľadovou vodou a cez noc sa vysuší chloridom vápenatým. Po rektifikácii, ktorú predchádza obyčajná destilácia, získame 167 g čistej látky s b. v. $56\text{—}57^{\circ}\text{C}$ pri 15 mm Hg, čo odpovedá 80,3 % teórie.

Chlórnmravčan α -chlór- β,β,β -trichlóretylnatý

Túto látku sme pripravili adíciou fosgény na chloral v prítomnosti dimetylanilínu [3]. Získali sme ju v 50,2 % výťažku. B. v. = $74\text{—}76^{\circ}\text{C}$ pri 15 mm Hg.

Chlórnmravčan perchlóretylnatý

Pripravil sa chlórovaním chlórnmravčanu etylnatého v kremennej trubici v ultrafialovom svetle po dobu, pokiaľ priberal na váhe (asi 60 hodín) [4].

V tab. 1 sú uvedené fyzikálne konštanty východiskových chlórnmravčanov. Z nich posledné dva — chlórnmravčan 2-(etoxetyoxy)-etylnatý a chlórnmravčan 2-(butoxyetoxetyoxy)-etylnatý — neboli dosiaľ v literatúre opísané.

1,3-Dichlórpropanol-(2)

B. v. = $70\text{—}73^{\circ}\text{C}/14$ mm Hg; $n_{\text{D}}^{16,9} = 1,4821$, $d_4^{17} = 1,3643$. Pripravil sa pôsobením HCl na glycerín [5].*

* Za dodanú vzorku ďakujeme prom. chem. P. Kluchovi.

Tabulka 1

Zlúčenina	B. v. °C (mm Hg)	n_D^{20}		d_4^{20}		Výťažok %	Literatúra
		Literatúra	zistené	Literatúra	zistené		
<chem>ClCH2CH2OCOCi</chem>	151—153	1,4465	1,4462	1,3825	1,3836	58,3	[6]
<chem>Cl3CCiHCOCOCi</chem>	74—76 (15)	—	1,4812	—	1,6405	50,2	[3]
<chem>Cl3CCl2COCOCi</chem>	95—99 (20)	—	—	1,7370 ^a	1,7460 ^a	79,6	[4]
<chem>ClCH2 > CHOCOCi</chem> <chem>CH3 ></chem>	53—55 (12)	1,44619 ^b	1,4421	1,1610 ^b	1,2840	43,0	[7]
<chem>CH3OCH2CH2OCOCi</chem>	56—57 (15)	1,4163 ^c	1,4165 ^c	1,1905 ^c	1,1972 ^c	80,3	[8]
<chem>CH3CH2OCH2CH2OCOCi</chem>	64—65 (14)	1,4169 ^c	1,4110 ^c	1,1341 ^c	1,1368 ^c	57,3	[8]
<chem>CH3 > CHOCH2CH2OCOCi</chem> <chem>CH3 ></chem>	65—66 (11)	1,4156 ^c	1,4154 ^c	1,0820 ^c	1,0836 ^c	57,8	[8]
<chem>CH3(CH2)3O(CH2)2OCOCi</chem>	86—87 (11)	1,4241 ^c	1,4245 ^c	1,0696 ^c	1,0730	77,3	[8]
<chem>C2H5O(CH2)2O(CH2)2OCOCi</chem>	103—107 (12)	—	1,4348	—	1,1748	71,6	—
<chem>CH3(CH2)3O(CH2)2O(CH2)2OCOCi</chem>	130—134 (12)	—	1,4352	—	1,2152	67,0	—

a = d_4^{25} ; b = n_D^{18} , d_4^{18} c = n_D^{25} , d_{abs}^{25} .

Tabuľka 2

Číslo	Zlúčenina	Sum. vzorec mol. váha	B. v. °C (mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Vypočítané % Cl N	Zistené % Cl N	Výťažok %	Lite- ratúra
I	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 151,5	97—101 (19)	1,4485	1,1578	23,39	23,80	73,3	[9]
II	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 179,6	100—102 (10)	1,4470	1,0823	19,73	19,82	76,6	[9]
III	$\text{Cl}_3\text{CCHCOCON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}_2$ 254,9	117—118 (9)	1,4880	1,4618	55,63	55,17	72,0	—
IV	$\text{Cl}_3\text{CCHCOCON} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{NO}_2$ 282,9	110—111 (2)	1,4805	1,3518	50,09	49,94	62,3	—
V	$\text{Cl}_3\text{CCl}_2\text{COCON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_6\text{NO}_2$ 289,3	67—68 (21)	—	—	—	—	18,2	—
VI	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHOCON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 165,6	70—74 (0,35)	1,4458	1,1101	21,40	22,06	84,8	—
VII	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHOCON} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ 193,6	101—104 (12)	1,4443	1,0500	18,30	18,34	66,5	—
VIII	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{ClCH}_2 \end{array} \text{CHOCON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ 200,0	119—124 (11)	1,4710	1,2515	35,46	35,89	28,0	—
IX	$\begin{array}{l} \text{ClCH}_2 \\ \text{ClCH}_2 \end{array} \text{CHOCON} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ 228,1	130—134 (11)	1,4660	1,1622	31,09	30,64	32,4	[10]

Tabulka 3

Číslo	Zlúčenina	Sum. vzorec mol. váha	B. v. °C (mm Hg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Vypočítané %			Zistené %			Výťažok %	Literatúra
						C	H	N	C	H	N		
X	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$ 147,1	98—101,5 (21)	1,4295	1,0376	48,96	8,90	9,51	49,49	8,37	9,49	72,2	—
XI	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 161,1	97—101 (11)	1,4292	1,0054	52,15	9,38	8,69	52,64	9,36	8,72	81,5	—
XII	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$ 175,2	100—102 (11)	1,4280	0,9789	54,83	9,77	7,99	55,34	9,76	7,97	81,4	—
XIII	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 189,2	116—121 (12)	1,4330	0,97792	57,11	10,11	7,40	56,43	9,59	6,91	49,3	—
XIV	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_4$ 205,2	101—104 (0,09)	1,4420	1,0661	—	—	6,82	—	—	6,33	57,1	—
XV	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ 233,3	114—117 (0,09)	1,4400	0,9986	—	—	6,00	—	—	5,87	66,5	—
XVI	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_3$ 175,2	99—101 (12)	1,4308	0,9882	54,83	9,77	7,99	54,82	9,65	8,09	74,8	—
XVII	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3$ 189,2	106—110 (12)	1,4305	0,9679	57,11	10,12	7,40	57,15	9,61	7,18	78,6	—

Pokračovanie tab. 3

XVIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OCON} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \\ 203,2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 115,5\text{—}116,5 \\ (13) \end{array}$	1,4290	0,9484	59,08	10,41	6,89	59,27	9,99	6,95	85,5	—
XIX	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_3 \\ 217,3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 129\text{—}132 \\ (11) \end{array}$	1,4338	0,9462	60,79	10,66	6,44	60,94	10,29	6,34	66,1	—
XX	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}_4 \\ 233,3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 100\text{—}104 \\ (0,15) \end{array}$	1,4390	1,019	—	—	6,00	—	—	5,82	41,4	—
XXI	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCON} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_4 \\ 261,3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 119\text{—}123 \\ (0,06) \end{array}$	1,4398	0,9834	—	—	5,35	—	—	5,05	64,0	—

Dimetylkarbamylchlorid

B. v. = 165—167 °C, $n_D^{22,1} = 1,4525$, $d_4^{20} = 1,1705$.

Dietylkarbamylchlorid

B. v. = 186—190 °C, $n_D^{20} = 1,4490$, $d_4^{20} = 1,0669$. Uvedené látky sme pripravili bežnou metódou z fosgénu a dialkylamínu.

Zlúčeniny v tab. 2 a 3 sa pripravili dvoma spomínanými spôsobmi. Pri príprave z chlórmravčanu sa postupovalo týmito spôsobmi:

 *β -Chlóretyl-*N,N*-dimetylkarbamát (I)*

42,8 g (0,3 mólu) chlórmravčanu β -chlóretylnatého spolu s 250 ml bezvodého benzénu sa vleje do 750 ml trojhrdej banky, opatrenej miešadlom, oddeľovacím lievikom, teplomerom a odzdušením chráneným chlóralkalicovou rúrkou. Obsah banky sa schladí na teplotu —5 °C a pri tejto teplote sa začne z oddeľovacieho lievika pridávať roztok 27,5 g (0,6 mólu) dimetylamínu v 200 ml bezvodého benzénu tak, aby teplota neprestúpila 0 °C. Po pridaní celého množstva dimetylamínového roztoku sa prestane chladit a obsah banky sa mieša dovtedy, kým sa teplota v banke vyrovná s laboratórnou teplotou (asi 1 hodinu). Dimetylamínhydrochlorid sa odsaje, na filtri premyje trikrát 50 ml benzénu a filtrát sa pretrepe s ľadovou vodou. Po vysušení chloridom vápenatým a po oddestilovaní benzénu látka sa niekoľkokrát vákuove predestiluje. Po druhej destilácii získame frakciu s b. v. 97—101 °C/19 mm Hg. Váži 33,3 g, t. j. 73,3 % teórie.

Pre $C_5H_{10}ClNO_2$ ($M = 151,5$)

vypočítané	Cl = 23,39 %	N = 9,24 %
zistené	Cl = 23,80 %	N = 9,33 %
	$n_D^{20} = 1,4485$	
	$d_4^{20} = 1,1578$	

Pri príprave zlúčenín VIII a IX z 1,3-dichlórpropylalkoholu-(2) a dialkylkarbamylchloridu sme použili tento postup:

*1,3-Dichlórpropyl-(2)-*N,N*-dimetylkarbamát (VIII)*

Do 250 ml dvojhrdej banky s guľatým dnom, opatrenej spätným chladičom s chlóralkalicovou rúrkou a oddeľovacím lievikom, umiesti sa roztok 12,9 g (0,1 mólu) 1,3-dichlórpropylalkoholu-(2), 7,9 g (0,1 mólu) čerstvo destilovaného pyridínu v 150 ml bezvodého xylénu a zahreje sa na reflux. Pri tejto teplote sa z oddeľovacieho lievika pridá roztok 10,7 g (0,1 mólu) dimetylkarbamylchloridu v 50 ml bezvodého xylénu tak, aby sa nepretrusil reflux. Po pridaní celého množstva sa obsah banky pri teplote refluxu zahrieva ešte 8 hodín. Po schladení sa obsah banky pretrepe trikrát 70 ml ľadovej vody a po vysušení roztoku sa xylén oddestiluje. Zvyšok sa vákuove frakciuje. Po tretej destilácii sme získali 5,6 g čistej látky s b. v. 119—124 °C/11 mm Hg, čo je 28 % teórie.

Pre $C_6H_{11}Cl_2NO_2$ ($M = 200,0$)

vypočítané	Cl = 35,46 %	N = 7,0 %
zistené	Cl = 35,89 %	N = 7,04 %
	$n_D^{20} = 1,4710$	
	$d_4^{20} = 1,2515$	

T a b u l k a 4

Číslo	LD ₅₀ v teste číslo			It v teste číslo		
	1	2	3	1	2	3
I	nemerateľné			0	0	0
II	8	—	—	0,42	—	—
III	3,2	2,6	2,69	1,06	1,20	1,15
IV	1,89	1,91	1,96	1,79	1,63	1,59
V	netestované			—	—	—
VI	nemerateľné			0	0	0
VII	8,04	—	—	0,42	—	—
VIII	nemerateľné			0	0	0
IX	nemerateľné			0	0	0
X	nemerateľné			0	0	0
XI	nemerateľné			0	0	0
XII	nemerateľné			0	0	0
XIII	6,3	—	—	0,53	—	—
XIV	nemerateľné			0	0	0
XV	7,3	—	—	0,46	—	—
XVI	10,0	10,0	9,8	0,34	0,31	0,32
XVII	nemerateľné			0	0	0
XVIII	8,95	9,0	8,9	0,37	0,34	0,35
XIX	7,15	7,35	7,0	0,46	0,42	0,44
XX	7,0	—	—	0,48	—	—
XXI	6,0	—	—	0,56	—	—
XXII*	0,034	0,031	0,031	100	100	100

* 2,2-Bis-(*p*-chlórphenyl)-1,1,1-trichlóretán.

Ďakujeme dr. inž. R. Smržovi za záujem, s ktorým sledoval našu prácu. Za spoluprácu ďakujeme aj L. Černej a za analytickú časť kolektívu J. Krška.

Súhrn

Pre overenie rozsahu insekticídneho účinku N,N-disubstituovaných alifatických esterov kyseliny karbamidovej pripravili sme niektoré jej deriváty. Zlúčeniny uvedené v tab. 2 a 3 vykázali počas biologického vyhodnocovania (skúšal sa kontaktný účinok na *Musca domestica* L.) len malú účinnosť. Najlepšie výsledky sa dosiahli s látkami III a IV (tab. 4).

V podmienkach našich testov sa nám nepodarilo potvrdiť výsledky H. Gysina [12] a M. J. Kolbezena [13], podľa ktorých N-metylkarbamáty sú účinnejšie než im odpovedajúce N-etylkarbamáty.

Zo získaných výsledkov vyplýva, že ani chloráciou ani predlžovaním reťazca podľa uvedenej schémy nedosiahli sme v prípade alifatických N,N-disubstituovaných esterov kyseliny karbamidovej podstatné zvýšenie insekticídneho účinku.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

И. МАЦКО, С. ГАХЕР

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

Для того чтобы удостовериться об инсектицидной сфере действия N,N -дисубституированных алифатических эфиров карбаминовой кислоты, мы приготовили некоторые дериваты упомянутой кислоты. Соединения, приведенные в таб. 2 и 3 указали в течении биологической оценки (было исследовано контактное действие на *Musca domestica L.*) весьма малое действие. Наилучшие результаты были получены на веществах *III* и *IV* (таб. 4).

В условиях наших испытаний нам не удалось подтвердить результаты Г Г и з и н а [12] и М. И. К о л б е з е н а [13], на основании которых N -метилкарбаматы оказывают большее действие, чем им соответствующие N -этилкарбаматы.

Полученные результаты показывают, что хлорированием и продолжением цепи на основании приведенной схемы, нам не удалось при применении алифатических N,N -дисубституированных эфиров карбаминовой кислоты значительно увеличить инсектицидное действие.

Поступило в редакцию 24. 10. 1958 г.

ALIPHATIC ESTERS OF CARBAMIC ACID

J. MACKO, S. GAHER

Research Institute of Agrochemical Technology Bratislava-Predmestie

Summary

In order to convince ourselves of the extent of the insecticidal effect of N,N -disubstituted aliphatic esters of carbamic acid, we prepared some derivatives of the afore-mentioned acid. The compounds contained in tab. 2 and 3 during biological evaluation (as contact insecticides to the housefly *Musca domestica L.*), showed only a slight effect. The best results were obtained from substances *III* and *IV* (tab. 4).

Under our testing conditions we were not able to confirm the results obtained by H. Gysin [12] and M. J. Kolbezen [13], according to which tests N -methylcarbamates are more effective than N -ethylcarbamates.

Of the results obtained, it can be said that neither by chlorination, nor by the extension of the chain of molecules according to the afore-mentioned scheme, do we achieve in the case of aliphatic N,N -disubstituted esters of carbamic acid, an increased insecticidal effect.

Received, October 24th, 1958

LITERATÚRA

1. US patent 1 808 893. — 2. Hentschel W., Chem. Ber. 18, 1177 (1885). — 3. DR patent 121 223. — 4. Anschütz, Emery, A. 273, 61 (1893). — 5. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I, 292. — 6. Nekrasov V., Komisarov J., J. prakt. Chem. (2) 123, 163 (1929). — 7. Malinovskij M. S., Medjanceva N. M., Ž. obšč. chim. 23, 221—223 (1953). — 8. Ashburn H. G. a spolupracovníci, J. Am. Chem. Soc. 60, 2933 (1938). — 9. Sprinson D. B., J. Am. Chem. Soc. 63, 2249 (1941). — 10. Lumiere A. a L., Perrin F., Bl (3), 690 (1904).

11. Koula V., Durasová M., *Sbornik ČSAZV XXVII*, 2, 97 (1954). — 12. Gysin H., *Chimia* 8, 205—220 (1954). — 13. Kolbezen M. J., Metcalf R. L., Fukuto T. R., *J. Agr. Food. Chem.* 2, 864 (1954).

Došlo do redakcie 24. 10. 1958

Adresa autorov:

Inž. Jozef Macko, inž. Stanislav Gahér, Bratislava-Predmestie, Výskumný ústav agrochemickej technológie.