

czy zbieżność ta ma charakter przypadkowy, czy wynika ze zmiany systemu dozowania (różna wilgotność powietrza).

Wnioski

1. Zaciemnienie papieru ozalidowego, poddanego działaniu amoniaku, zależy od rodzaju użytego papieru.

2. Dla każdego papieru, zależnie od badanego zakresu liczb Re , należy dobrać optymalne warunki (czas ekspozycji, stężenie NH_3 w strumieniu), przy których zaciemnienie papieru odpowiadające najniższej liczbie Re z tego zakresu, będzie możliwe do sfotometrowania; zaciemnienie odpowiadające najwyższej liczbie Re będzie mniejsze od zaciemnienia granicznego.

3. Dla każdego papieru należy sporządzić indywidualną skalę zaciemnień. Przed sporządzeniem skali należy zbadać jednorodność papieru światłoczułego w różnych częściach rolki (kontrolę jednorodności papieru należy prowadzić systematycznie podczas wykonywania pomiarów).

4. Papier ozalidowy, przechowywany w niehermetycznym opakowaniu, traci z biegiem czasu zdolność do reagowania z amoniakiem.

Znaczenie stosowanych symboli

C_{NH_3}	— stężenie NH_3 w strumieniu powietrza w % obj.
$C_{NH_3, aq}$	— stężenie NH_3 w roztworze w desorberach w % obj.
D	— stopień zaciemnienia papieru ozalidowego
i_0	— natężenie światła rozproszonego przez papier nieeksponowany, nieświeżony
i	— natężenie światła rozproszonego przez papier eksponowany, naświeżony
Re	— liczba Reynoldsa
τ	— czas ekspozycji, w sek
v_{pow}	— szybkość objętościowa przepływu powietrza, w Nl/min
$v_{NH_3, aq}$	— objętość roztworu NH_3 w desorberach w ml .

Otrzymano 13.I.60

Краткое изложение

В статье говорится о проведенных экспериментах над изменениями в затемнении озалидной бумаги под воздействием смеси воздуха с аммиаком в зависимо-

сти от скорости течения газа над поверхностью бумаги. Принимая, что количество элемента (аммиака), который диффундирует изнутри газообразной фазы на исследуемую поверхность, обуславливается толщиной диффузионного слоя над этой поверхностью и в свою очередь толщина диффузионного слоя есть идентичная функция числа Рейнольдса, — в реакторе кругового сечения, при различных числах Рейнольдса, определена степень затемнения озалидной бумаги и составлена для двух родов родов бумаги шкала заменяющих чисел Рейнольдса порядка (300 — 30 000).

Summary

The changes have been studied of ozalid paper darkening under the influence of a mixture of air with ammonia in dependence on the velocity of gas flow over the paper surface. It was assumed that the quantity of the agent (ammonia) which diffuses from the inside of the gas phase to the surface examined depends on the thickness of the boundary layer over this surface, the thickness of the boundary layer being a definite function of the Reynolds number. Then the degree of darkening of ozalid paper, at various Reynolds numbers, was determined in a cylindrical reactor, and a scale of substituted Reynolds numbers (in the range 300—30000) was prepared for two papers.

Literatura

1. Hele-Shaw, *Nature* 58, 34 (1898).
2. Hele-Shaw, *Roy. Inst. Proc.*, 16, 40 (1899).
3. Bruno Eck, *Technische Stromungslehre*, Berlin 1949.
4. F. Prasil, *Technische Hydrodynamik*, Berlin 1936.
5. L. Prandtl, *Dynamika przepływów*, Warszawa 1956.
6. H. Thoma, *Hochleistungskessel*, Berlin 1921.
7. R. Penckhforst, D. Holder, *Technika eksperymentu w aerodynamice trubach*, Moskwa 1952.
8. R. W. Ladenburg, *Physical Measurements in Gas Dynamics and Combustion*, London 1955.
9. S. Koncar, Djurdjević, *Glasnik Chem. Drustwa*, 14, 4 (1949), *Nature*, 172, 858 (1953); *Chim. Ind. Genie Chim.*, 75, 5 (1956); 77, 5 (1957).
10. S. Koncar, S. Joksimovic, *Glasnik Chem. Drustwa*, 17, 369 (1952).
11. S. Bretsznajder, L. Leśniewicz, I. Mościcka, *Przem. Chem.*, 39, 75 (1960).
12. S. Bretsznajder, L. Leśniewicz, D. Chomicz, *Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej*, 30, 81 (1957).
13. S. Bretsznajder, L. Leśniewicz, I. Mościcka, *Przem. Chem.*, 39, (1960).
14. S. Bretsznajder, L. Leśniewicz, I. Mościcka, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 7, 8 (1959).

O aktywności biologicznej pewnych haloidków alkilo- i arylortęciowych*)

Elżbieta Czerwińska,
Zygmunt Eckstein,
Bogumił Hetnarski,
Romuald Kowalik
i Tadeusz Urbański

Zakład Syntezy Organicznej
PAN oraz Instytut Przemysłu
Organicznego, Warszawa

Przyrządzono szereg haloidków alkilo-, alkoksyal kilo- i arylortęciowych o mieszanych i jednolitych anionach. Zbadano ich aktywność w stosunku do trzech szczepów grzybów: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*. Określono wpływ przyrządzonych związków na siłę kiełkowania ziarna oraz na następujące bakterie glebowe wiążące azot: *Rhizobium phaseoli*, *R. trifolii*, *R. lupini* i *Azotobacter chroococcum*.

Związki rtęcioorganiczne mają ustaloną pozycję jako chemiczne środki grzybobójcze stosowane do zaprawiania ziarna siewnego. W grupie tych związków szczególnie wysoką aktywnością odznaczają się haloidki alkilo- i arylortęciowe. Niektóre z nich mimo wysokiej toksyczności dla ludzi i zwierząt, są obecnie stosowane w praktyce rolniczej, jak np. chlorek etylortęciowy w ZSRR pod nazwą NIUIF-2 lub *Granosan*.

Istnieje stosunkowo niewielka liczba prac zajmujących się zagadnieniem zależności między aktywnością biologiczną a budową chemiczną związków rtęcioorganicznych. Z pionierskich badań Klagesa¹⁾ wynika, że na aktyw-

ność danego związku rtęcioorganicznego wpływa nie tylko grupa alkilortęciowa, ale również rodzaj chlorowca z nią związanego. Natomiast Gassner²⁾ a później Mielnikow i współpracownicy³⁾ wysuwają twierdzenie, że rodzaj reszty kwasowej związanej z ugrupowaniem alkilortęciowym nie wywiera zasadniczego wpływu na czynność grzybobójczą.

Z uwagi na małą liczbę prac w tym zakresie oraz na brak danych odnośnie aktywności w stosunku do stosowanych przez nas szczepów grzybów, zbadaliśmy aktywność szeregu haloidków alkilo- i arylortęciowych. Zagadnienie to wydawało się nam również interesujące ze względu na to, że większość stosowanych przez nas preparatów była mieszaniną dwóch różnych haloidków takiej samej reszty alkilortęciowej. Tego typu mieszaniny

*) Praca V z zakresu poszukiwań środków grzybobójczych zawierających metale ciężkie.

tworzą się w wyniku określonej metody otrzymywania, która polega na działaniu na reagent Grignarda odpowiednią solą nieorganiczną rtęci.

Pracę tę podjęliśmy również dlatego, aby mieć możliwość porównania aktywności grzybobójczej wyżej wymienionych związków mieszanych z aktywnością soli alkilortęciowych o jednolitym anionie, otrzymywanych metodą stanowiącą przedmiot patentu Ecksteina, Dahliga, Hetnarskiego i Pasynkiewicza⁴⁾ a polegającą na reakcji związków chlorowcoalkiloglinowych lub trójalkiloglinowych z solami rtęciowymi.

W większości dotychczas publikowanych prac zwykle pomijano kwestię oddziaływania zapraw rtęciowych na bakterie wiążące azot, zajmując się tylko sporadycznie ich wpływem na zdolność kiełkowania nasion zboża siewnego. W związku z tym wydawało nam się celowe zbadać wpływ na biocenozę gleby (przynajmniej na bakterie wiążące azot) przyrządzonych przez nas związków rtęcioorganicznych.

Badane przez nas substancje można wyrazić ogólnym wzorem $RHgX(Y)$, gdzie R oznacza resztę organiczną, X i Y są chlorowcami. Związki te zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Związki rtęcioorganiczne o wzorze ogólnym $R-Hg-X(Y)$

Związek	R	X	Y	RHgX w %	Odnosniki do literatury
I	CH_3	Cl	J	26,8	5,6
II	CH_3	Cl	—	100	4
III	C_2H_5	Cl	Br	40	7
IV	C_2H_5	Cl	—	100	4
V	$n-C_4H_9$	Cl	Br	50	5
VI	$n-C_4H_9$	Cl	Br	50	5
VII	$n-C_4H_9$	Cl	Br	—	—
VIII	$CH_3OC_2H_5$	Cl	—	100	8
IX	$p-ClC_6H_4$	Cl	—	100	9
X	$p-CH_3C_6H_4$	Cl	—	100	9

Tabela 2. Działanie grzybobójcze związków rtęcioorganicznych

Związek	Stężenie substancji badanej wyrażone w procentach wagowych w stosunku do objętości pożywki agarowej hamujące całkowicie wzrost grzybów		
	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Alternaria tenuis</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
I	1.10^{-4}	1.10^{-5}	1.10^{-5}
II	5.10^{-4}	5.10^{-5}	5.10^{-5}
III	5.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-4}
IV	5.10^{-4}	5.10^{-5}	5.10^{-5}
V	1.10^{-4}	1.10^{-5}	1.10^{-6}
VI	1.10^{-5}	1.10^{-6}	1.10^{-6}
VII	1.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-3}
VIII	5.10^{-4}	5.10^{-4}	5.10^{-5}
IX	1.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-3}
X	1.10^{-3}	5.10^{-4}	5.10^{-4}
F	5.10^{-4}	5.10^{-4}	5.10^{-4}
C	1.10^{-4}	5.10^{-5}	5.10^{-5}

Pochodna metylortęciowa o mieszanym anionie (I), stosowana przez nas w badaniach, jest związkiem cząsteczkowym o wzorze $CH_3HgCl \cdot 2CH_3HgJ$. Związek ten otrzymano z reakcji między jodkiem metylomagnezowym a sublimatem w środowisku eteru etylowego. Chlorek metylortęciowy (II) otrzymano w reakcji trójmetyloglinu z sublimatem. Haloidki etylortęciowe (III) przyrządzono z bromku etylomagnezowego i sublimatu. Chlorek etylortęciowy (IV) syntetyzowano z trójetyloglinu i sublimatu.

Działając na odpowiednie bromki alkilomagnezowe sublimatem otrzymano pochodne propylo-, butylo- i amylortęciowe. Chlorek metoksyetylortęciowy (VIII) przyrządzono metodą przemysłową⁸⁾ przystosowaną przez nas do celów laboratoryjnych. Metoda ta polega na wprowadzeniu etylenu do metanolowego roztworu octanu rtęciowego i następnym zadaniu mieszaniny poreakcyjnej wodnym roztworem chlorku sodowego. Pozostałe dwa związki: chlorek p-chlorofenylortęciowy (IX) i chlorek p-tolilortęciowy (X) przyrządzono metodą Niesmiejanova.

Wymienione w tabeli 1 substancje zbadać na aktywność grzybobójczą na trzech szczepach grzybów: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*. Badania przeprowadzono stosując jako podłoże agar ziemniaczany, zawierający związek rtęcioorganiczny o odpowiednim stężeniu. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Aktywności badanych substancji porównano ze znanymi środkami grzybobójczymi: octanem fenylortęciowym (F) i N-etylortęcio-p-tolilosulfanilidem (C) — substancją czynną Ceresanu M, preparatu służącego do zaprawiania ziarna.

Z tabeli 2 widać, że aktywności haloidków alkilortęciowych są, poza dwoma przypadkami, wyższe od czynności octanu fenylortęciowego (F). Niektóre z tych związków przewyższają aktywnością grzybobójczą N-etylortęcio-p-tolilosulfanilid (C).

Aktywność chlorku metoksyetylortęciowego (VIII), który jest stosowany w praktyce rolniczej pod nazwą Ceresanu U-564 do zaprawiania ziarna, jest zasadniczo równa czynności substancji (C).

Interesujące jest, że aktywności równocząsteczkowych mieszanin chlorku i bromku propylortęciowego (V) oraz chlorku i bromku butylortęciowego (VI) są wyższe od czynności substancji składającej się z 60% bromku i 40% chlorku etylortęciowego (III).

Szczególnie istotne jest stwierdzenie, że CH_3HgCl (II) jest mniej aktywny od $CH_3HgCl \cdot 2CH_3HgJ$ (I) w stosunku do trzech szczepów grzybów, a C_2H_5HgCl (IV) i $C_2H_5HgCl(Br)$ (III) wykazują równą aktywność w stosunku do *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*, natomiast w przypadku *Fusarium culmorum* związek (III) okazał się bardziej czynny od związku (IV).

Poza tym czynności substancji (V) i (VI), o jednakowym składzie jakościowym i ilościowym anionów, mimo różnych reszt organicznych są równe. Ogólnie bowiem przy danym anionie aktywność związku rtęcioorganicznego maleje ze wzrostem ciężaru grupy alkilowej.

Chlorek metoksyetylortęciowy (VIII) okazał się bardziej czynny od chlorku p-chlorofenylortęciowego (IX) w stosunku do trzech szczepów grzybów i od chlorku p-tolilortęciowego (X) w stosunku do *Fusarium culmorum*. Związek (IX) jest mniej aktywny od substancji (X). Zjawisko uaktywnienia aromatycznego związku rtęcioorganicznego przez grupę metylową w pozycji para do rtęci było już obserwowane w innym przypadku¹⁰⁾.

Większość związków wymienionych w tabeli 1 badano również na aktywność metodą Wolfa-Winkelmann i Sethofera¹¹⁾. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wpływ związków rtęcioorganicznych na zdolność kiełkowania ziarna żyta

Związek	0,1 g zw. rtęcioorg. na kg ziarna w ciągu 7 dni		0,05 g związku rtęcioorganicznego na kg ziarna w ciągu 7 dni		
	Ilość nasion kiełkujących w %	Srednia długość kiełków w mm	Ilość nasion kiełkujących w %	Srednia długość kiełków w mm	Porażenie przez <i>Fusarium culmorum</i> w %
I	97	16	99	25	1,55
III	96	19	96	20	0
V	98	17	97	15	0
VI	100	7,9	93	5	0
VII	94	33	97	20	10,3
IX	98	32	97	25	6,2
X	98	55	100	20	100

Z ostatniego zestawienia widać, że badane związki rtęcioorganiczne nie mają większego wpływu na ilość kiełkującego ziarna zarówno w stężeniu 0,05 g/kg ziarna jak i 0,1 g/kg ziarna, natomiast silnie oddziałują na długość kiełków.

Haloidki alkilortęciowe są przyczyną występowania kiełków krótszych, w stosunku do kontroli, od około 5 do 1,6 raza przy stężeniu 0,1 g badanej substancji na kg ziarna. Najbardziej działała pochodne butylortęciowe. Kiełki są najkrótsze, nabrzmięte i silnie zdegenerowane. Przy stężeniu 0,05 g badanej substancji na kg ziarna wyraźny wpływ negatywny widoczny jest tylko dla pochodnych

butylortęciowych. Kielki są wówczas czterokrotnie krótsze od długości kielków w kontroli.

Działanie pochodnych etylo-, propylo- i butylortęciowych korzystnie chroni ziarno przed infekcją *Fusarium culmorum*.

Wyniki otrzymane przez nas w tej pracy różnią się od wyników podanych w poprzedniej naszej publikacji dla innych związków rtęcioorganicznych¹²⁾, co wskazuje na wyraźną zależność między budową chemiczną a działaniem grzybobójczym związków rtęcioorganicznych.

Przeprowadzono również badania wpływu wielkości wymienionych w tablicy 1 związków na bakterie wiążące azot. Do badań stosowano następujące szczepy tych bakterii: *Rhizobium phaseoli*, *R. trifolii*, *R. lupini* i *Azotobacter chroococcum*. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4. Wpływ związków rtęcioorganicznych na bakterie asymilujące azot

Bakterie wiążące azot	<i>Rhizobium phaseoli</i>		<i>Rhizobium trifolii</i>		<i>Rhizobium lupini</i>		<i>Azotobacter chroococcum</i>	
Stężenie w % Związki	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0001
I	—	—	—	—	—	—	—	—
II	4	—	3	—	5	—	—	—
III	1	—	7	—	3	—	—	—
IV	15	—	12	—	11	—	—	—
V	1	—	3	—	3	—	—	—
VI	1	—	3	—	1	—	—	—
VII	—	—	1	—	—	—	—	—
IX	2	—	7	—	3	—	—	—
Kontrola	—	—	—	—	—	—	—	—

W badaniach tych stosowano roztwory związków rtęcioorganicznych o stężeniu 0,001 i 0,0001%. Ich wpływ na bakterie wiążące azot określono przez podanie stref zahamowania wzrostu mikroorganizmów w milimetrach. Dobra zaprawa rtęcioorganiczna nie powinna hamować wzrostu bakterii wiążących azot. Wśród zbadanych przez nas związków własności takie posiada jedynie pochodna metylortęciowa, względnie korzystne własności ma również pochodna amylortęciowa.

Na szczególną uwagę zasługuje porównanie czynności pochodnych metylo- i etylortęciowych o mieszanych i jednolitych anionach; CH_3HgCl (II) wpływa bardziej ujemnie na rozwój badanych mikroorganizmów wiążących azot niż $\text{CH}_3\text{HgCl} \cdot 2\text{CH}_3\text{HgJ}$ (I), podczas gdy wpływ $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ (IV) jest znacznie słabszy w porównaniu z działaniem $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}(\text{Br})$ (III). Interesujące jest, że chlorek p-chlorofenylortęciowy, który był mało aktywny w stosunku do *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* i *Rhizoctonia solani*, okazał się bardziej czynny niż niektóre haloidki alkilortęciowe w działaniu na bakterie wiążące azot. Na uwagę zasługuje fakt, że z czterech szczepów bakterii wiążących azot stosowanych do badań w naszej pracy najbardziej odporny na działanie związków rtęcioorganicznych jest *Azotobacter chroococcum*.

Część doświadczalna

Mieszane haloidki alkilortęciowe

Haloidki alkilortęciowe przyrządzono działając 0,44 mola sublimatu na reagent Grignarda otrzymany z 0,44 mola magnezu i 0,36 mola odpowiedniego haloidku alkilu w 700 ml odwodnionego eteru etylowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze wrzenia w ciągu godziny. Następnie dodawano nieznaczna ilość wody i zawartość naczynia reakcyjnego starannie mieszano. Ze środowiska reakcyjnego oddestylowano eter a pozostałość w kolbie reakcyjnej rozcieńczano 1000 ml 5-procentowego HCl . Wydzielony osad odsączano, przemywano wodą i krystalizowano z etanolu.

W oparciu o tę metodę przyrządzono poza pochodnymi metylo-, etylo-, propylo- i butylortęciowymi również pochodną amylortęciową nie opisaną w literaturze. Otrzymana substancja topiła się w 118—120° po jednej krystalizacji z etanolu. Otrzymano z niej przez syntezę S-amylortęciomerktobenzotiazol o temp. top. 58—59°.

Analiza: obliczono 3,2% N, znaleziono 3,5% N¹⁰⁾.

Chlorek etylortęciowy

Do zawiesiny 21,4 g sublimatu w 50 ml odwodnionego benzenu, przy stałym mieszaniu, wkraplano w ciągu 12 minut roztwór 3 g trójetyloglinu w 10 ml suchego benzenu. W czasie reakcji temperatura podniosła się do 48°. Mieszaninę reakcyjną odstawiano na 24 godziny a następnie (przy mieszaniu) wkroplono 50 ml rozcieńczonego kwasu solnego. Wydzielony osad odsączono, przemyto 10 ml wody i wysuszono.

Otrzymano 16,5 g (79,7% wyd. teoretycznej) substancji, która po przekrystalizowaniu z etanolu topi się w temperaturze 187—189°. Według Sloty i Jacobiego¹³⁾ temp. top. (kor) chlorku etylortęciowego wynosi 192°.

Chlorek metylortęciowy

Chlorek metylortęciowy przyrządzono na drodze reakcji trójmetyloglinu z sublimatem w środowisku benzenu z wydajnością 80%, przy czym zasadniczo postępowano analogicznie jak przy syntezie chlorku etylortęciowego. Surowy produkt topił się w 167—169°, według literatury¹³⁾ temp. top. (kor) wynosi 167°.

Synteza soli rtęcioorganicznych za pomocą pochodnych glikoorganicznych jest przedmiotem naszego patentu⁴⁾. Szczegóły tej metody będą omówione w oddzielnej publikacji.

Chlorek metoksyetylortęciowy

Do zawiesiny 50 g tlenku rtęciowego w 114 g metanolu dodano 8 g lodowatego kwasu octowego i przy temperaturze 27—30° wprowadzano etylen w ciągu 10 godzin, następnie dodano węgiel aktywowany, starannie wymieszano i przesączono. Przesącz rozcieńczono 300 ml wody i dodano roztwór 25 g chlorku sodowego w 125 ml wody. Wydzielony osad odsączono i przemyto wodą. Otrzymano 35 g (67,9% wydajności teor.) produktu o temp. top. 68—72° (według literatury¹⁴⁾ czysty chlorek metoksyetylortęciowy topi się w 73°/66°).

Chlorki arylortęciowe

Chlorek p-chlorofenylortęciowy i chlorek p-tolilortęciowy przyrządzono metodą Niesmiejana⁹⁾. Surowych substancji nie krystalizowano. Otrzymano z nich S-p-chlorofenylmerktobenzotiazol (obliczono 2,9% N, znaleziono 2,7 N) o temp. top. 177—178,5° i S-p-tolilortęciomerktobenzotiazol (obliczono 3,1% N, znaleziono 3,2% N) o temp. top. 156—158°¹⁰⁾.

Otrzymano 16.XI.59

Краткое изложение

В результате ряда проб получено несколько галогенированных алкил-, алкоксиалкил- и арилртутных производных со смешанными и однородными анионами с целью изучения их фунгицидной активности в отношении *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis* и *Rhizoctonia solani*. При этом определено влияние полученных соединений на прорастание семян и на следующие азотфиксирующие бактерии почв: *Rhizobium phaseoli*, *R. trifolii*, *R. lupini* и *Azotobacter chroococcum*.

Summary

Some alkyl-, alkoxyalkyl- and arylomercury haloides of mixed and uniform anions have been prepared. Their activity has been examined against three strains of fungi: *Fusarium culmorum*, *Alternaria tenuis*, and *Rhizoctonia solani*. The influence has been determined of the compounds prepared on the germination power of seeds and on the following nitrogen-fixing soil bacteria: *Rhizobium phaseoli*, *R. trifolii*, *R. lupini*, and *Azotobacter chroococcum*.

Literatura

1. A. Klages, *Ztschr. f. Angew. Chem.*, **40**, 559 (1927).
2. G. Gassner, *Phyt. Ztsch.*, **15**, 69 (1944).
3. N. N. Mielnikow, A. S. Dieszewaja, A. W. Skołozubowa, *Organiczeskie insekto-fungicidy*, Moskwa 1955.
4. Pat. PRL 42054 (1959).
5. C. S. Marvel, V. L. Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 156 (1922).
6. L. E. Hinkel, T. H. Angel, *J. Chem. Soc.*, (1927), 1948.
7. P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. France*, **9**, 535 (1942).
8. BIOS Final Report nr 1480.

9. L. G. Makarowa, A. W. Niesmiejjanow, *Sinteticheskie metody w oblasti mietalloorganicznych sojedinenij rtuti*, Moskwa 1945.
10. B. Hetnarski, Z. Eckstein, T. Urbański, *Przem. Chem.*, 36, 291 (1957).
11. V. Sethofer, *Ochrona rostlin*, 56, (1946—47).
12. E. Czerwińska, Z. Eckstein, B. Hetnarski, R. Kowalik, I. Sadowska, T. Urbański, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. chim., geol. et geogr.*, 6, 5 (1958).
13. K. H. Slotta, K. R. Jacobi, *J. pr. Chem.*, 120, 249 (1928).
14. BIOS Final Report nr 1095.

Metoda otrzymywania związków rtęcioorganicznych z soli rtęciowych i związków glikoorganicznych

Zygmunt Eckstein,
Włodzimierz Dahlig,
Bogumił Hetnarski
i Stanisław Pasynkiewicz

Zakład Syntezy Organicznej
PAN, Warszawa
Katedra Technologii Organicznej I i II Politechniki Warszawskiej

W pracy opisano otrzymywanie związków rtęcioorganicznych metodą polegającą na reakcji soli rtęciowych ze związkami glikoorganicznymi typu R_3Al , R_2AlCl , $RAICl_2$ w obojętnym rozpuszczalniku. Sposobem tym można otrzymać z wysoką wydajnością sole alkilortęciowe. Metoda ta nadaje się szczególnie do syntezy chlorku etylortęciowego dzięki temu, że umożliwia ona wykorzystanie odpadkowego produktu w produkcji katalizatora do niskociśnieniowej polimeryzacji etylenu. W rezultacie reakcji trójmetrylo- i trójetyloglinu z octanem rtęciowym otrzymano odpowiednie octany alkilortęciowe, które można przekształcić z wysoką wydajnością w sole alkilortęciowe o dowolnym anionie.

Pewne związki rtęcioorganiczne stanowią ważną grupę preparatów grzybobójczych i dezynfekcyjnych, stosowanych do zaprawiania ziarna siewnego; mimo swej toksyczności dla zwierząt i ludzi są one nadal powszechnie używane w rolnictwie. Rezultatem bowiem zaprawiania ziarna siewnego i nasion jest podwyższenie wydajności zbiorów. Środki grzybobójcze tego typu wprowadzone na powierzchnię ziarna wytworzą następnie w glebie wokół kiełkującego nasienia lub młodej rozwijającej się rośliny strefy zahamowania rozwoju fitopatogennych grzybów i innych drobnoustrojów, atakujących rośliny w stadium rozwoju szczególnie podatnym na schorzenia.

Zaprawy rtęciowe do nasion przy swoim szerokim zakresie działania mają też pewne niekorzystne cechy, a jedną z nich jest ich oddziaływanie uboczne, które przejawia się szczególnie w przypadku przedawkowania. Polega ono na ujemnym wpływie na siłę kiełkowania nasion, wynikiem czego jest zmniejszenie liczby ziarn kiełkujących; niekiedy rozwijające się kiełki przestają rosnąć i stają się nienormalnie zgrubiałe.

Na podstawie przeprowadzonych przez nas badań biologicznych^{1,2)} wykazaliśmy, że znikomy ujemny wpływ na ziarno siewne wywierają pochodne metylu i etylortęciowe związane z resztą silnego kwasu nieorganicznego lub z cząsteczką organiczną o charakterze słabego kwasu. Związki wymienione przejawiają najwyższą aktywność biologiczną jako środki grzybobójcze przy równoczesnym braku oddziaływania na procesy kiełkowania nasion oraz na rozwój drobnoustrojów gleby wiążących azot.

Dotychczasowe metody otrzymywania na skalę techniczną związków alkilortęciowych opierały się w zasadzie na działaniu solami rtęciowymi na dwualkilortęć albo na reakcji czteroetyliku ołowiu z tlenkiem rtęciowym i kwasem siarkowym³⁾. Metody wytwarzania oparte na dwualkilortęci mają dziś znaczenie raczej historyczne lub też mogą być wykorzystywane do celów preparatowych. Należy tu wspomnieć o metodzie, w której substratami są odczynnik Grignarda i odpowiedni haloidek rtęciowy. Zastosowanie tej metody ogranicza się wprawdzie normalnie do celów laboratoryjnych, istnieją jednak dane, że była ona stosowana w skali technicznej⁴⁾.

Podstawą naszego opracowania, przedstawionego na XVII Międzynarodowym Kongresie Chemii Czystej i Stosowanej (4.IX.59) w Monachium⁵⁾, i niniejszej pracy jest metoda syntezy związków alkilortęciowych oparta na reakcji organicznych pochodnych glinu z solami rtęciowymi. Z uwagi na duże praktyczne znaczenie tej metody zastrzeżliśmy ją przez zgłoszenie patentowe⁶⁾.

W literaturze spotyka się tylko nieliczne dane na temat wykorzystania związków glikoorganicznych do syntezy związków rtęcioorganicznych.

Według danych patentu amerykańskiego⁷⁾, który podaje wydajność nieco powyżej 60%, do tego celu nadają się trój-, dwu- i monoalkilowe pochodne glinu, które w reakcji z haloidekami rtęciowymi dają odpowiednie haloideki alkilortęciowe. Ostatnio autorzy radzieccy⁸⁾ opisali metodę wykorzystania trójalkilowych pochodnych glinu do syntezy związków rtęcioorganicznych. Zastosowanie związków glikoorganicznych jako substratów jest szczególnie korzystne z punktu widzenia ekonomiczności metody i prostoty jej realizacji w skali technicznej. W wyniku prac Zieglera, Grosa, Mavitego i innych związków glikoorganicznych są wytwarzane na dużą skalę, zwłaszcza etylopochothane glinu, które znajdują zastosowanie jako składniki katalizatora do polimeryzacji etylenu.

Opracowana przez nas metoda syntezy chlorku etylortęciowego jest szczególnie ekonomiczna z tego względu, że pozwala wykorzystać odpadkowy kompleks etylo-dwu-chloroglinu z chlorkiem sodowym, który jest balastem przy otrzymywaniu katalizatora do niskociśnieniowej metody polimeryzacji etylenu. Wyżej wymieniony kompleks do celów produkcji chlorku etylortęciowego może być otrzymywany celowo, np. przez ogrzewanie seskwichlorku

Tablica 1. Własności i wydajności soli alkilortęciowych otrzymanych w sposób podany w reakcjach (1), (2), (3) i (4)

Użyte substraty		Otrzymane produkty reakcji	Wydajność w %	Temperatura topn. w °C	
Związki-Al	Związki-Hg			Otrzymana	Z literatury
$(CH_3)_3Al$	$3HgCl_2$	CH_3HgCl	96,0	169—170	167 ^{a)}
$(CH_3)_2AlCl$	$2HgCl_2$	CH_3HgCl	79,8	170—171	170 ^{a)}
CH_3AlCl_2	$HgCl_2$	CH_3HgCl	79,2	169—170	171 ^{a)}
$(CH_3)_3Al$	$3Hg(OCOCH_3)_2$	$CH_3HgOCOCH_3$	73,0	125—126	101 ^{a)}
					142—143 ¹¹⁾
$(C_2H_5)_3Al$	$3HgCl_2$	C_2H_5HgCl	79,7	187—189	190 ^{a)}
$(C_2H_5)_2AlCl$	$2HgCl_2$	C_2H_5HgCl	82,5	187—189	192 ^{a)}
$C_2H_5AlCl_2 \cdot NaCl$	$HgCl_2$	C_2H_5HgCl	91,0	192—193	54 ^{a)}
$(C_2H_5)_3Al$	$3Hg(OCOCH_3)_2$	$C_2H_5HgOCOCH_3$	87,5	68—70	178 ¹¹⁾

Tablica 2. Własności i wydajności soli alkilortęciowych otrzymanych drogą pośrednią, zgodnie z równaniem (5)

Substraty poddane reakcji		Produkty reakcji	Wydajność w %	Temperatura topnienia w °C	
Związki-Hg	Związki nieorganiczne			Otrzymana	Z literatury
$CH_3HgOCOCH_3$	NaCl	CH_3HgCl	71,4	164—166	— 167 ^{a)}
					171 ^{a)}
$C_2H_5HgOCOCH_3$	NaCl	C_2H_5HgCl	61,2	186—188	192 ^{a)}
					190 ^{a)}
$C_2H_5HgOCOCH_3$	NaBr	C_2H_5HgBr	78,6	187—188	193 ⁵⁾
$C_2H_5HgOCOCH_3$	H_2SO_4	$(C_2H_5Hg)_2SO_4$	58,7	195—196 ^{a)}	199 ^{a)}

^{a)} Rozkład