

Adm 21/04


 wego
 Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47850

 Kl. 45 1, 21/04
 Kl. internat. A 01 n

 VEB Fahlberg — List Magdeburg
 Chemische und Pharmazeutische Fabriken

Magdeburg, Niemiecka Republika Demokratyczna

Środek do bejcowania nasion siewnych

Patent trwa od dnia 28 maja 1962 r.

Jako biologicznie czynne środki do bejcowania ziarna stosuje się obecnie prawie wyłącznie organiczne związki rtęci typu $R-Hg-X$ (R = alkil lub aryl, X = reszta kwasowa), których działanie zależy przede wszystkim od rodzaju reszty węglowodorowej R , podczas gdy reszta kwasowa X wywiera stosunkowo mały wpływ. Najskuteczniejszymi preparatami są połączenia metylortęciowe, ponieważ posiadają wielokrotnie wyższą prężność par a przez to działają skuteczniej. Stosowanie związków metylortęciowych jest korzystne nie tylko przy środkach do bejcowania na sucho, ale również przy metodzie bejcowania na mokro. W przeciwieństwie do zwykłego bejcowania na sucho metoda bejcowania na mokro umożliwia pracę bez kurzu i zapewnia równocześnie przy największej oszczędności niezrównaną skuteczność bejcowania, szczególnie przeciw bardzo trudnej do zwalczania głównej pyłkowej owsa.

Pomimo tych niezaprzeczalnych korzyści ogólne stosowanie związków metylortęciowych napotyka w praktyce na trudności związane z zagrożeniem zdrowia pracowników zatrudnionych przy bejcowaniu nasion ze względu na większą lotność toksyczność wziewną i drażniące działanie na skórę tych związków. Dlatego dotychczas znalazły zastosowanie w praktyce tylko środki do bejcowania nasion na bazie metylortęciocyjanoguanidyn.

Także dla producentów są sporne korzyści z podjęcia produkcji środków metylortęciowych, gdyż mimo oszczędności kosztów ze względu na zasadniczo niższą zawartość substancji czynnych w tych środkach (zawartość Hg w bejcy metylortęciowej wynosi tylko 0,8—1%, podczas gdy inne środki zawierają 1,5—2,5% Hg), produkcja związków metylortęciowych jest na skalę wielkoprzemysłową trudniejsza i niebezpieczniejsza niż produkcja innych środków do bej-

cowania. Ponadto do produkcji i zastosowania wchodzi w rachubę tylko określone związki metylortęciowe o małej lotności i toksyczności wziewnej. Znalezienie odpowiednich związków metylortęciowych do zastosowania w postaci ciekłej do bejcowania na mokro nie jest łatwe ze względu na wymaganą rozpuszczalność w wodzie ponieważ cząsteczka musi zawierać silnie hydrofilowe grupy. Tego rodzaju związki są najczęściej trudniejsze do uzyskania i posiadają często wyższą lotność, właściwości trujące, drażniące działanie na skórę, jak również niedostateczną trwałość. Otrzymuje się je z halogenków metylortęciowych lub z wodorotlenku metylortęciowego.

Stwierdzono, że kwas S-/metylortęciotiolglikolowy i jego sole, nadzwyczaj łatwe do uzyskania posiadają wybitną siłę bejcowania przy względnie niskiej toksyczności. To stwierdzenie jest tymbardziej zaskakujące, że w literaturze niejednokrotnie opisywano, że kwas tioglikolowy całkowicie lub częściowo znosi grzybobójcze działanie organicznych i nieorganicznych związków rtęciowych. Ten fakt wyjaśniano przez blokowanie związków metali ciężkich działających w obecności grup SH.

Kwas S-/metylortęciotiolglikolowy, jego sole metali alkalicznych, amonowe i aminowe są łatwo rozpuszczalne w wodzie i trwałe w przeciwieństwie do kwasu tioglikolowego, który nie jest bardzo trwały i podobnie jak wiele organicznych preparatów rtęciowych ze związkami siarki w cząsteczce posiada tendencję przechodzenia w HgS.

Środek do bejcowania według wynalazku jest daleko mniej trujący niż podobne preparaty znajdujące się w sprzedaży. Również jego toksyczność wziewna i drażniące działanie na skórę są mniejsze, co obniża do minimum zagrożenie oraz trudności przy pracy.

Substancję czynną otrzymuje się przez wymianę halogenku rtęci-II z halogenkiem metylomagnezu w tetrahydrofuranie. Tetrahydrofuran posiada w porównaniu ze stosowanym w reakcji Grignard'a eterem etylowym tę zaletę, że jest bezpieczniejszy w użyciu (mniejsze niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu). Z powodu wyższego punktu wrzenia (punkt wrzenia tetrahydrofuranu 65°) daje się reakcja Grignard'a i późniejsze wprowadzanie rtęci łatwiej kierować, aniżeli przy użyciu eteru (punkt wrzenia 37°).

Ponadto tetrahydrofuran jako rozpuszczalnik posiada nadzwyczaj wysoką zdolność roz-

puszczania związków Grignard'a halogenków rtęci-II i odpowiednich produktów wymiany oraz łatwość mieszania się z wodą. Może być odzyskany z niewielką stratą przez destylację po dokonanej hydrolizie mieszaniny reakcyjnej.

Mieszaninę, uzyskaną przez wymianę roztworu związku Grignard'a z halogenkiem rtęciowym II hydrolizuje się za pomocą rozcieńczonego kwasu lub roztworu chlorku amonowego. Następnie oddestylowuje się całkowicie lub w dużej części rozpuszczalnik związku Grignard'a (eter, tetrahydrofuran lub podobne) a pozostałość nastawia wodą amoniakalną na wartość pH od 7—10. Z kolei przeprowadza się reakcję wymiany związku metylortęciowego z kwasem tioglikolowym lub tioglikolanem amonowym przy zachowaniu wartości pH środowiska 5—10. Stechiometryczną wymianę można kontrolować za pomocą tiortęciometrycznego miareczkowania w obecności np. tiofluoresceiny. Wartość pH winna być utrzymana w podanym zakresie, ażeby nie wytrącał się wodorotlenek magnezowy. W końcu dodaje się barwnika, środka utrwalającego, środka przeciwdziałającego zamrażaniu itp. i rozcieńcza wodą lub innymi rozpuszczalnikami dożądanego stężenia Hg. Zawartość obcych soli (sole magnezowe i amonowe) w roztworze nie przeszkadza w użyciu środka. Zamiast amoniaku można stosować również aminy.

Substancje czynne otrzymane w powyższy sposób nadają się również do produkcji suchych środków do bejcowania. W tym przypadku stosuje się trudnorozpuszczalne sole kwasu S-metylortęciotiolglikolowego np. sole żelazowe, miedziowe lub glinowe. Uzyskane suche środki posiadają wybitną siłę bejcowania i odznaczają się niską toksycznością. Niniejszy wynalazek wyjaśniają bliżej następujące przykłady:

Przykład I. Do 85 ml roztworu chlorku metylomagnezowego w tetrahydrofuranie (zawierającego 4,5 g Mg oznaczonego miareczkowo) dodaje się zwolna mieszając i przepuszczając azot roztwór 45 g chlorku rtęciowego II w 45 ml bezwodnego tetrahydrofuranu. Mieszanina reakcyjna ogrzewa się przy tym do punktu wrzenia. Następnie przeprowadza się hydrolizę za pomocą około 80 ml 10%-owego kwasu solnego i oddestylowuje tetrahydrofuran przez małą kolumnę w ilości 115 ml w postaci azeotropu z wodą. Pozostałą zawiesinę po oziębieniu rozcieńcza się 200 ml wody, dodaje się 50 ml wody amoniakalnej (stężonej) i 22,5 g kwasu tioglikolowego w małych dawkach. War-

tość pH nastawia się przy tym przez dodanie wody amoniakalnej na 8—9. Ilościową wymianę związku metylortęciowego z kwasem tioglikolowym rozpoznaje się po pojawieniu się niebieskawego zabarwienia przy zastosowaniu tiofluoresceiny jako indykatora. Otrzymuje się 380 ml roztworu, zawierającego 7,6% Hg. Z tego po rozcieńczeniu wodą, dodaniu 15% glikolu jako utrwalacza, rodaminy jako czerwonego barwnika w ilości 0,4%, glikolu etylenowego jako środka przeciwdziałającego zamrażaniu i odfiltrowaniu małych ilości osadu rtęciowego wytworzono 2820 ml gotowego do użycia środka do bejcowania zawierającego 1,05% Hg.

Przy zastosowaniu etanoloaminy zamiast amoniaku uzyskano również dobre wyniki.

Przykład II. W celu zbadania skuteczności S-/metylortęcioamonowego tioglikolanu w porównaniu do metylortęciocyjanoguanidyny oraz bromku metylortęciowego przeciw *Tilletia tritici* zastosowano w próbach laboratoryjnych wg Gassnera środki do bejcowania w postaci płynnej po uprzednim dodaniu wody do uzyskania stężenia 0,8 oraz 1% Hg, przy dawkowaniu 100, 200 i 300 g środka na 100 kg ziarna, przy czym uzyskano następujące wyniki:

Substancja czynna	% Hg	Kiełkowanie zarodników w % przy zużytej ilości		
		100 g	200 g	300 g
tioglikolan S-/metylortęcio-/amonowy	0,8	0	0	0
	1	0	0	0
metylortęciocyjanoguanidyna	1	0-ślad	0	0
kompleks metylortęcioetanoloaminowego bromku	1	10	0-ślad	0

W badaniach metodą podskórną na szczurach ustalono następujące dawki śmiertelne podobnych środków do bejcowania:

	LD 50 g
wodny roztwór metylortęciocyjanoguanidyny	3,6 na kg
wodny roztwór tioglikolanu S-/metylortęcio-/amonowego (1% Hg)	7,5 na kg

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do bejcowania nasion siewnych, znamienny tym, że zawiera jako substancję

czynną kwas S-/metylortęcio-/tioglikolowy lub jego sole.

2. Środek do bejcowania według zastrz. 1 znamienny tym, że zawiera tioglikolan S-/metylortęcio-/amonowy otrzymany przez wymianę halogenku rtęci II z halogenkiem metylomagnezowym i późniejsze dodanie kwasu tioglikolowego albo jego soli amonowej przy zachowaniu wartości pH środowiska 5—10.

VEB Fahlberg-List Magdeburg
Chemische und Pharmazeutische
Fabriken

Zastępca: mgr Bolesław Kuźnicki
rzecznik patentowy