

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
OPIS PATENTOWY

AG 11 13/00

Nr 30520

Kl. 30 i, 1

Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft,
Radebeul-Dresden

Sposób dezynfekowania zewnętrznego oraz konserwowania

Zgłoszono 3 września 1936

Udzielono 17 kwietnia 1942

Pierwszeństwo: 7 września 1935 (Niemcy)

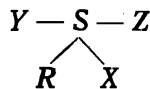
Wykryto, że związki sulfinowe działają szczególnie szkodliwie na drobnoustroje. Związki te, zwłaszcza sole, są przeważnie łatwo rozpuszczalne w wodzie, a także w wielu rozpuszczalnikach organicznych. Wodne roztwory czystych materiałów są bezbarwne, bezwonne i wykazują pewną zdolność zwilżania i pienienia. Nadają się one doskonale do wszelkich celów dezynfekcji zewnętrznej, np. przedmiotów zakażonych, jak np. naczyń stołowych, instrumentów chirurgicznych, materiałów na opakowania, podłóg, zbiorników i aparatów w przemyśle spożywczym itd.

Działanie związków sulfinowych w postaci wolnej lub w postaci soli polega na zabijaniu albo hamowaniu rozwoju rozma-

itych drobnoustrojów takich, jak bakterie albo grzyby, mogących występować na najrozmaitszych przedmiotach albo w roztworach.

Zaproponowane tu materiały można przeważnie łatwo otrzymywać, np. zwykłymi metodami. Do proponowanego celu zastosowania można się posługiwać związkami sulfinowymi najrozmaitszego typu.

Budowę związków sulfinowych można wyobrazić następującym wzorem:



We wzorze tym Y i Z oznaczają otwarte albo pierścieniowe człony o wiązaniach

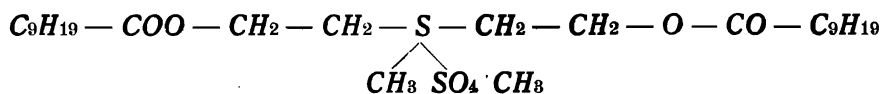
typu nasyconego lub nienasyconego względnie aromatycznego. Zawartość w nich atomów węgla może się znacznie zmieniać. Prócz tego reszty węglowodorowe *Y* i *Z* mogą być ponadto podstawione atomami różnymi od atomów węgla albo zawierać takie atomy jako człony w łańcuchu węglowym. W ten sposób można w znacznym stopniu zmieniać działanie tych środków, z drugiej zaś strony przez zestawianie różnych organicznych związków sulfinowych ze sobą albo z innymi substancjami można znacznie rozszerzyć zakres zastosowania ich. Litera *R* oznacza alifatyczną albo aromatyczno-alifatyczną resztę węglową, najlepiej grupę alkylową. Litera zaś *X* oznacza resztę kwasową albo atom chlorowca. Związki te powstają np. w wyniku przyłączenia zdolnego do reakcji estru o wzorze oznaczonym literami *RX* do tioeteru o wzorze oznaczonym literami *Y-S-Z*. Takimi zdolnymi do reakcji estrami o wzorze oznaczonym literami *RX* są np. siarczany dwualkylowe niższych alkoholi, zwłaszcza siarczany dwumetylowy i dwumetylowy, albo także inne dostatecznie skuteczne związki, np. chlorowco-alkyle, haloidki benzylu, albo estry kwasów sulfonowych, jak np. ester metylo-*p*-toluenosulfonowego.

Do wymienionych celów można stosować np. związki następujące:

1. metylosiarczan dwuizooktylometylosulfinowy, stanowiący bezbarwny gęsty olej, rozpuszczający się w wodzie w każdym stosunku, który otrzymuje się z tioeteru dwuizooktylowego (o punkcie wrzenia pod ciśnieniem 14 mm 166—168°C) i siarczany dwumetylu.

2. metylosiarczan dwudodecylometylosulfinowy, krystalizujący z eteru w postaci bezbarwnych kryształków, bardzo łatwo rozpuszczający się w rozpuszczalnikach organicznych, dobrze rozpuszczający się w wodzie, który otrzymuje się z tioeteru dwudodecylowego (o punkcie topnienia 40—41°C) i siarczany dwumetylowego. Zamiast czystego związku dwudodecylowego można również stosować produkt zawierający resztę *n*-oktylową, decylową oraz dodecylową w mieszaninie i wytworzony przez przyłączenie siarczany dwumetylowego do mieszaniny tioeterów, otrzymanej np. w wyniku reakcji chlorku *n*-oktylowego, decylowego i dodecylowego z siarczkiem potasu.

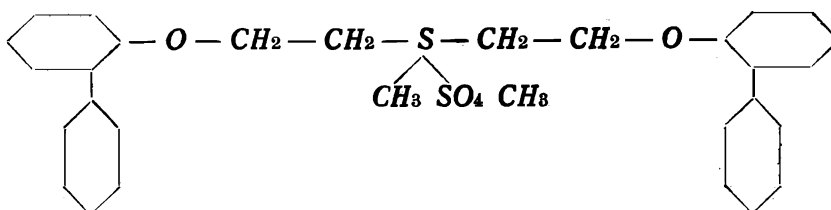
3. Ester dwukaprynowy metylosiarczany dwu-(β -oksy-etylo)-metylosulfinowego o wzorze



krystalizujący z eteru w postaci białych kryształków o punkcie topnienia 49—50°C, który otrzymuje się przez przyłączenie siarczany dwumetylowego do dwukaprynianu tiodwuglikolu (o punkcie topnienia 45—46°C). Zamiast dwukaprynianu można

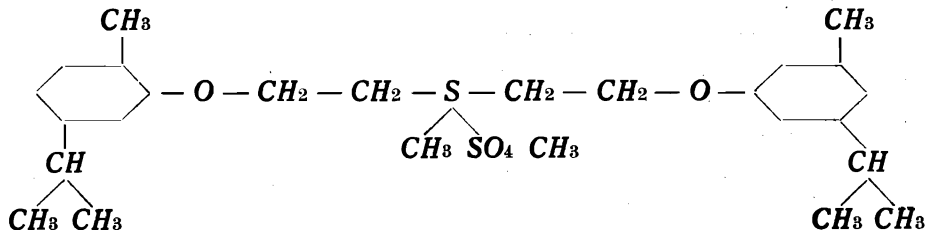
również stosować estry innych kwasów, np. kwasu kapronowego i kaprylowego albo mieszaniny tych kwasów.

4. Metylosiarczan dwu- β -(*o*-fenylofenoksy)-etylometylosulfinowy o wzorze



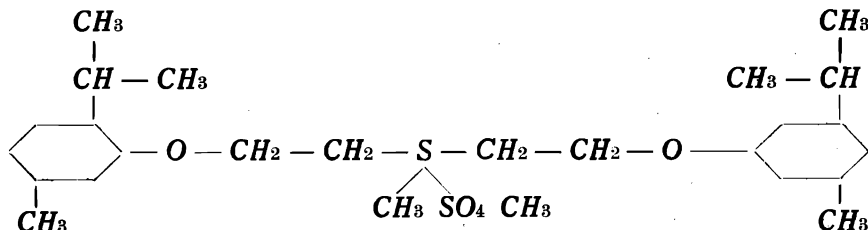
w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 157—158°C. Związek ten otrzymuje się przez przyłączenie siarczanu dwumetylowego do dwu-β-(*o*-fenylofenoksy)-etylotioeteru o punkcie topnienia 77—78,5°C.

Zamiast reszt *o*-oksydwufenylowych



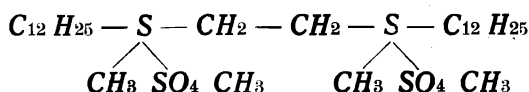
w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 105—106°C oraz izomeryczny metylosiarczan dwu-β-(5-metylo-2-izopro-

można w związkach tego typu stosować również inne odpowiednie rdzenie aromatyczne, np. *p*-oksydwufenyl, tymol albo karwakrol, jak również dłuższe łańcuchy zamiast mostków etylenowych, np. metylosiarczan dwu-β-(2-metylo-5-izopropylofenoksy)-etylometylosulfinowy o wzorze



w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 65—66°C.

5. Dwumetylosiarczan dwudodecylo-dwumetyloetylenodwusulfinowy o wzorze



w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 155—156°C, który otrzymuje się z etylenodwudodecyloetioeteru (otrzymywanego z dodecylomerkaptanu i bromku etylenu (o punkcie topnienia 52—54°C) oraz 2 moli siarczanu dwumetylowego. Można również stosować inne reszty alkylo- we, jak również mieszaninę grup alkylowych. Zamiast związków zawierających mostek etylenowy można również stosować związki zawierające grupy o dłuższych łańcuchach, np. reszty propylenowe.

6. Metylosiarczan oktodecylo-dwumetylosulfinowy w postaci bezbarwnych płatków o punkcie topnienia 98—99°C, który otrzymuje się z oktodecyloetioeteru (o punkcie wrzenia 210—215°C pod ciśnieniem 13 mm, krystalizuje się po ostygnięciu) i siarczanu dwumetylu, albo z oktodecylomerkaptanu i 2 moli siarczanu dwumetylu.

Można również z korzyścią stosować mieszaninę, zawierającą np. metylosiarczan *n*-oktylodocylo-, dodecylo-, cetylo- i okto-

decyldwumetylosulfonowy, który otrzymuje się przez uwodornianie mieszaniny alkoholi otrzymywanych z tłuszczu kokosowego.

7. Metylosiarczan dodecylobutylometylosulfonowy, stanowiący prawie bezbarwny olej łatwo rozpuszczający się w wodzie, który wytwarza się z dodecylobutylotioeteru (o punkcie wrzenia 176—183°C pod ciśnieniem 12 mm) i siarczanu dwumetylowego.

8. Etylosiarczan alkylodwuetylosulfonowy, stanowiący olej rozpuszczający się dobrze w wodzie, który wytwarza się z mieszaniny dodecylo-, tetradecylo-, cetylo- i oktylodecyloetylotioeteru (o punkcie wrzenia 154—235°C pod ciśnieniem 11 mm) przez przyłączanie siarczanu dwuetylowego.

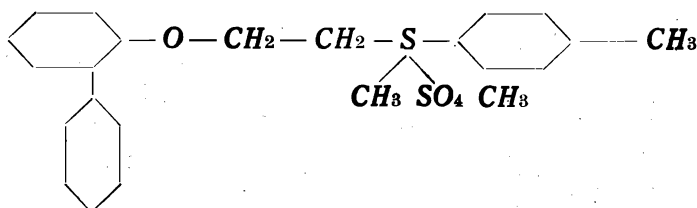
9. Metylosiarczan dodecylobenzylometylosulfonowy w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 70—71°C, który otrzymuje się z dodecylobenzylotioeteru (o punkcie wrzenia 222—225°C, pod ciśnieniem 13 mm) i siarczanu dwumetylowego, jak również metylosiarczan cetylobenzylometylosulfonowy w postaci bezbarwnych kryształków o punkcie topnienia 82—83°C, otrzymany z odpowiedniego cetylotioeteru (o punkcie wrzenia 211—212°C pod ciśnieniem 0,05 mm). Można również z korzyścią stosować mieszaninę zawierającą wszystkie parzyste związki benzylo-metylosulfonowe o liczbie atomów węgla w cząsteczce w granicach C_8 i C_{18} , którą otrzymuje się z mieszaniny alkoholi po-

wstającej przez uwodornianie tłuszczów naturalnych. Ta mieszanina sulfonowa rozpuszcza się łatwo w wodzie.

10. Metylosiarczan izooktylofenylometylosulfonowy, stanowiący olej łatwo rozpuszczający się w wodzie, który otrzymuje się z izooktylofenylotioeteru (o punkcie topnienia 149—151°C pod ciśnieniem 15 mm) i siarczanu dwumetylowego. Również metylosiarczan dodecylofenylometylosulfonowy (o punkcie topnienia 36—37°C), metylosiarczan tetradecylofenylometylosulfonowy (o punkcie topnienia 55—56°C), metylosiarczan cetylofenylometylosulfonowy (o punkcie topnienia 66—67°C), metylosiarczan oktylodecylofenylometylosulfonowy (o punkcie topnienia 72—73°C). Wszystkie te związki bardzo łatwo rozpuszczają się w wodzie. Tak samo zachowuje się mieszanina powyższych związków, otrzymywana z mieszaniny alkoholi tłuszczowych, zawierających reszty o liczbie atomów węgla w cząsteczce w granicach C_{12} — C_{18} .

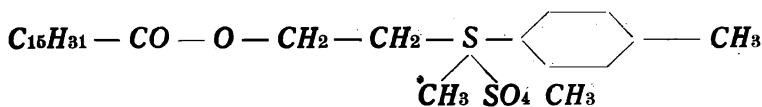
11. Metylosiarczan cetylo-*o*-tolylo-metylosulfonowy (o punkcie topnienia 60—61°C), metylosiarczan cetylo-*p*-tolylo-metylosulfonowy (o punkcie topnienia 80—81°C), metylosiarczan cetylo- α -naftylometylosulfonowy (o punkcie topnienia 60—61°C); wszystkie wspomniane związki otrzymuje się z odpowiednich tioeterów i siarczanu dwumetylu.

12. Metylosiarczan β -(*o*-fenylofenoksy)-etylo-*p*-tolylo-metylosulfonowy (o punkcie topnienia 128—129°C) o wzorze



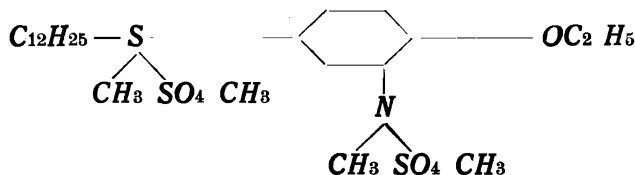
który otrzymuje się z tioeteru (o punkcie topnienia 66—67°C) i siarczanu dwumetylu.

13. Metylosiarczan β -palmitylometylosulfonowy o wzorze



o punkcie topnienia 54 — 55°C, który otrzymuje się z tioeteru o punkcie topnienia 60 — 61°C. Podobnie można stosować również estry innych kwasów, np. kwasu laurynowego i kaprynowego.

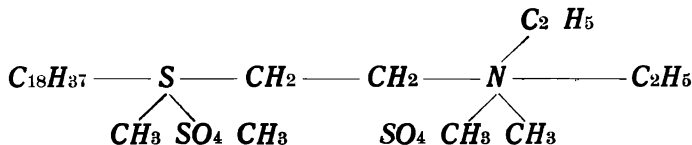
14. Związek sulfinowy, otrzymywany z 2-etoksy-5-dodecylopiirydyny (żółtego oleju o punkcie wrzenia 182 — 188°C pod ciśnieniem 0,05 mm) i 2 moli siarczanu dwumetylowego, o wzorze



w postaci żółtego oleju łatwo rozpuszczającego się w wodzie.

dwuetylometyloamino-etylo)-metylosulfinowy o wzorze

15. Dwumetylosiarczan okto-decylo-(β-



który otrzymuje się z okto-decylo-(dwuetyloaminoetylo)-tioeteru o punkcie wrzenia 211—212°C pod ciśnieniem 0,05 mm i 2 moli siarczanu dwumetylowego, stanowiący żółtawy proszek bardzo łatwo rozpuszczający się w wodzie.

Oprócz wymienionych związków można do wspomnianego celu stosować jeszcze wiele innych związków tego typu. Silne działanie opisanych związków sulfinowych wykazują następujące przykłady.

Powierzchnie przedmiotów zakażone bakteriami ulegają wyjałowieniu wkrótce po potraktowaniu wymienionymi związkami sulfinowymi. Dowodzą tego np. doświadczenia następujące.

Bacterium coli — laseczka okrężnicy (zwykła hodowla laboratoryjna) metodą zawieszinową zostaje zabita po upływie 15

minut w następujących stężeniach za pomocą następujących związków:

1 : 5000.

a. metylosiarczanu dodecylobutyloamino-sulfinowego (przykład VII)

1 : 25000.

b. dwumetylosiarczanu dwudodecyldwuetyloetylenodwusulfinowego

(przykład V)

1 : 50000.

c. dwukaprynianu metylosiarczanu dwu-(β-oksyetylo)-metylosulfinowego (przykład III).

d. metylosiarczanu dwu-β-o-fenylfeno-kso)-etylometylosulfinowego (przykład IV).

e. metylosiarczanu okto-decyldwumetylo-sulfinowego (przykład VI).

- f. metylosiarczanu dodecylobenzylometylosulfinowego (przykład IX).
g. metylosiarczanu cetylofenylometylosulfinowego (przykład X).

1 : 100000.

- h. metylosiarczanu cetylobenzylometylosulfinowego (przykład IX).
i. metylosiarczanu cetylo-*p*-tolylometylosulfinowego (przykład XI).
k. dwumetylosiarczanu oktodecylo-(β -dwumetylometyloaminoetylo) - metylosulfinowego (przykład XV).

Na laseczkę okrężnicy, przyschniętą do nitek jedwabnych, działa się zabójczo w następujących stężeniach:

1 : 5000.

np. za pomocą związku opisanego pod g) i h) po jednogodzinnym traktowaniu; w stężeniu zaś 1 : 10000 za pomocą związku opisanego pod h) po półtoragodzinnym traktowaniu. Próby konserwowania na rozmaitych pożywkach za pomocą następujących związków:

metylosiarczanu dwuizooktylosulfinowego (przykład I),

metylosiarczanu dwu- β -*o*-fenylofenoksy (-etylometylosulfinowego (przykład IV),

metylosiarczanu dwu- β -(2-metylo-5-izopropylofenoksy) - etylometylosulfinowego (przykład IV),

metylosiarczanu dodecylofenylometylosulfinowego (przykład IX).

Mieszaniny metylosiarczanów dodecylotetradecyllocetylo- i oktodecyldwumetylosulfinowych (przykład VI) wykazują, że związki te znacznie przewyższają znane dobre środki konserwujące, jak np. estry kwasu *p*-oksybenzoesowego.

Poza tym największą skuteczność środki te wykazują przeważnie w stężeniu o p_H większym od 7, w którym stopień skutecz-

ności wszystkich znanych fenolowych i kwaśnych środków konserwujących znacznie się zmniejsza.

Również doskonałe wyniki osiągnięto przy zwalczaniu chorób zboża za pomocą niniejszych związków sulfinowych, np. przy użyciu metylosiarczanu cetylofenylometylosulfinowego w celu zabicia zarodników *tilletia tritici*. Osiągnięto to za pomocą bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów o stężeniu 0,125% i mniejszym.

Przez dodawanie obojętnych stałych albo ciekłych substancji można wytwarzać najrozmaitsze preparaty, zawierające wspomniane związki sulfinowe, w postaci cieczy, past albo proszków do celów dezynfekcji i konserwacji.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób dezynfekowania zewnętrznego oraz konserwowania, znamienne tym, że stosuje się organiczne związki sulfinowe.

o wzorze ogólnym
$$\begin{array}{c} Y-S-Z \\ \diagdown \quad \diagup \\ R \quad X \end{array}$$
, w którym Y i Z

oznaczają człony otwarte albo pierścieniowe o nasyconym albo nienasyconym względnie aromatycznym typie wiązań, które to człony mogą być również przerwane albo podstawione atomami obcymi; *R* oznacza resztę węglowodorową alifatyczną albo aromatyczno-alifatyczną, korzystnie grupę alkylową; a *X* oznacza resztę kwasową albo atom chlorowca.

Chemische Fabrik
von Heyden
Aktiengesellschaft
Zastępca: inż. B. Müller
rzecznik patentowy