

Opublikowano dnia 1 kwietnia 1958 r.



A01m 9/02

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 40856

Kl. 45-1-3/01

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

45-1-3/02

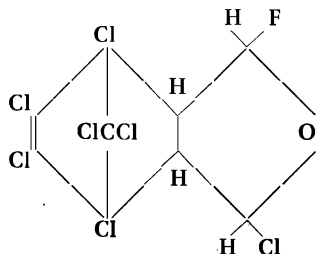
Oberhausen-Holten, Niemiecka Republika Federalna

Środek owadobójczy o silnym działaniu początkowym

Patent trwa od dnia 18 grudnia 1956 r.

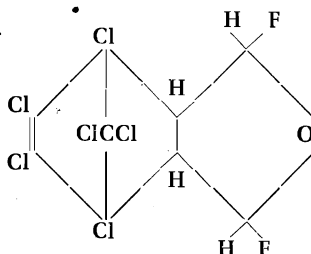
Pierwszeństwo: 11 stycznia 1956 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Stwierdzono, że mieszaniny 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu stanowią środki owadobójcze o silnym działaniu początkowym. Czynne składowe tej mieszaniny posiadają niżej podane wzory strukturalne:

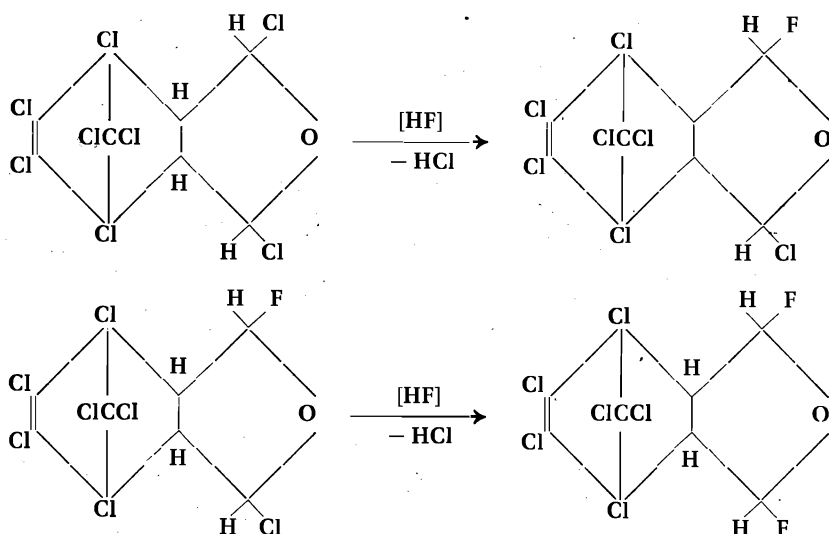


Obydwa związki rozpuszczają się dobrze w wielu rozpuszczalnikach organicznych, przy czym są one praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Nowe α lub α' — fluorowane etery są całkowicie trwałe na powietrzu, również w połączeniu z wodą, oraz są odporne na działanie kwasów i alkaliów.

Nowe związki można otrzymać działając ciepłym fluorowodorem na wytwarzany w znany



sposób 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan, według następującego schematu:



Przemiana ta przebiega w prosty sposób przy ogrzewaniu 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu z nadmiarem bezwodnego fluorowodoru w zamkniętych naczyniach, odpornych na fluorowódor i chlorowódor. Podczas reakcji ciśnienie wzrasta powoli na skutek wywiązującego się w czasie reakcji wymiany chlorowodoru. W związku z tym naczynia, w których przeprowadza się reakcję winny być wytrzymałe na ciśnienie.

W celu wytworzenia produktów według wynalazku należy stosować temperaturę reakcji między 50—150°C, najlepiej 100—120°C. Można jednak pracować także w wyższych temperaturach. Zbyt wysokie temperatury mogą jednak wywoływać reakcje uboczne, które mogą niekorzystnie wpływać na otrzymywanie fluorowanego endo-metyleno-czterohydro-ftalanu. W średnich temperaturach korzystne są czasy trwania reakcji 2—40 godzin, najlepiej 10—24 godzin.

Przez dodanie małych ilości katalizatora, np. fluorku srebra, trójfluorku antymonu lub pięciofluorku antymonu można skrócić reakcję, przy czym wydajność jest lepsza, a produkty reakcji są bardziej czyste.

Po ukończonej reakcji i oziębieniu naczynia reakcyjnego, powstały chlorowódor rozpręża się. Nadmiar nieprzereagowanego podczas reakcji fluorowodoru oddziela się najlepiej na drodze frakcjonowanej kondensacji. W celu usunięcia pozostałego jeszcze fluorowodoru, przereagowa-

ny produkt przemycza się kilkakrotnie wodą i suszy. Dalsze oczyszczanie można przeprowadzać przez rozpuszczanie w benzenie lub alko-

holu stosując przy tym dodanie środków odbarwiających.

Produkty otrzymane w ten sposób są lekko żółto zabarwione i składają się według ilościowych badań chromatograficznych, np. w 60% z 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu (temperatura topnienia 103 — 105°C) i w 35% z 1, 3-dwufuoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu (temperatura topnienia 182—183°C). Jako produkty uboczne znajdują się w mieszaninie drobne ilości substancji olejnych o nieznanym budowie, a poza tym nieprzereagowany surowiec wyjściowy.

Wiadomo obecnie, że związki addycyjne Diels'a-Aldera złożone z sześcioclorocyklopentadienu i związków nienasyconych posiadają jako takie lub po dalszej chemicznej przeróbce właściwości owadobójcze i nadają się do zwalczania szkodliwych owadów. Środki owadobójcze znane pod nazwą handlową „Chlordan” i „Hep-tachlor” są np. produktami chlorowania związków addycyjnych z sześcioclorocyklopentadienu i cyklopentadienu. Znany ogólnie środek owadobójczy pod nazwą handlową „Aldrin” stanowi związek addycyjny sześcioclorocyklopentadienu i dwucykloheptadienu, podczas gdy nazwą „Dieldrin” określa się związek, który jest epoksy-związkiem „Aldrinu”. Obok tych ogólnie znanych środków owadobójczych, jeszcze inne związki wywodzące się w podany sposób z sześcioc-

chlorocyklopentadienu posiadają właściwości owadobójcze, jednak nie wykazują w żadnym przypadku tak silnego działania początkowego jak fluorowana mieszanina według wynalazku.

Materiał wyjściowy mieszaniny według wynalazku jest, jak wiadomo, sam bardzo cennym środkiem owadobójczym, kilkakrotnie lepszym od wszystkich dotąd znanych związków tego rodzaju. Przez wprowadzenie fluoru w położenie α lub α' — można było osiągnąć znacznie lepsze działania początkowe, od tego, które wykazuje przed chlorowaniem 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4,7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan.

Otrzymywanie środków owadobójczych według wynalazku jest opisane w niżej podanych przykładach.

Przykład I. W wytrzymałej na ciśnienie rurze ze stali kwasoodpornej (marki handlowej 1880/2S) o długości 700 mm i średnicy wewnętrznej 18 mm umieszczono 20 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, który zalano, chłodząc lodem zewnętrzną powierzchnię rury, 30 ml bezwodnego kwasu fluorowodorowego. Po zamknięciu rury za pomocą nakrętki nasadowej, uszczelnionej pierścieniem miedzowym, ogrzewano ją w piecu elektrycznym przez 10 godzin do temperatury 100°C. Po oziębieniu i ochłodzeniu w ciekłym powietrzu, w celu skroplenia chlorowodoru powstałego podczas reakcji, otwarto rurę a produkt reakcji doprowadzono do temperatury pokojowej. Ulotnił się przy tym chlorowódor wraz z małą częścią nadmiaru fluorowodoru. Stałą pozostałość zalano kilkakrotnie wodą i każdorazowo dekantowano. Gdy woda z przemywania wykazała mniej więcej reakcję obojętną wy ciśnięto na talerzu glinianym stałą, brunatną masę, stanowiącą produkt reakcji i przekształizowano z 30 ml alkoholu etylowego, przy czym składniki oleiste pozostały w rozpuszczalniku. Otrzymano przy tym lekko żółto zabarwiony produkt krystaliczny o temperaturze topnienia 109—115°C (poprawione). Produkt ten składał się w 45% z 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i w 25% z 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Reszta zawierała nieprzereagowany materiał wyjściowy i małe ilości składników oleistych.

1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan posiada wzór: $C_9H_4OFCl_7$, ciężar cząsteczkowy: 395,24 i temperaturę topnienia 103—105°C.

Według obliczeń zawiera on: C=27,35%, H=1,02%, F=4,81%, Cl=62,78% według analizy zaś C=27,28%, H=1,00%, F=4,80%, Cl=63,01%.

1,3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan posiada wzór: $C_9H_4OF_2Cl_6$, ciężar cząsteczkowy: 378,86, temperaturę topnienia: 182—183°C.

Jego skład według obliczeń jest następujący: C=28,53%, H=1,06%, F=10,03%, Cl=36,15%. Według analizy stwierdzono następujący skład: C=28,86%, H=1,12%, F=10,12%, Cl=56,19%.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I, 20 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu traktowano przez 40 godzin w temperaturze 100°C 100 ml ciekłego fluorowodoru. Posługując się sposobem przeróbki opisanej w przykładzie I uzyskano 7,5 g lekko żółto zabarwionego produktu reakcji, o zawartości 7% fluoru. Produkt ten składał się z 7,5% materiału wyjściowego, z 39% 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i z 47% 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Reszta składała się z produktów oleistych o nieznanym składzie.

Przykład III. 150 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu ogrzewano jak w przykładzie I w autoklawie wstrząsowym z około 300 ml ciekłego fluorowodoru najpierw przez 20 godzin do temperatury 100°C, a następnie jeszcze 9 godzin do temperatury 120°C. Powstał przy tym produkt reakcji brunatno zabarwiony w ilości 138 g, który rozpuszczono w metanolu i traktowano środkami odbarwiającymi. Po przefiltrowaniu gorącego roztworu otrzymano przy zastosowaniu niewielkiego dodatku wody około 97 g żółto zabarwionej mieszaniny z 60% 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i z 35% 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Materiał wyjściowy przereagował przy tym praktycznie całkowicie.

Przykład IV. 150 g 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu zadano, jak w przykładzie I 300 ml ciekłego fluorowodoru i dodano jeszcze 1,5 g trójfluorku antymonu. Następnie ogrzewano mieszaninę w autoklawie wstrząsowym przez 20 godzin do temperatury 100°C. Po obróbce mieszaniny metanolem i środkami odbarwiającymi, uzyskano 118 g żółto zabarwionej mieszaniny składającej się z 52% 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu

i z 43% 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Również i w tym przypadku pozostałe składniki były oleiste.

Fluorowane według wynalazku w położeniu α lub w położeniu α , α' estery działają skutecznie na liczne rodzaje szkodliwych owadów i żyjątek i można je stosować jako środki owadobójcze w dowolnej znanej postaci. Środki te można mieszać z olejami zwykle stosowanymi do środków owadobójczych, a uzyskane przy tym roztwory lub emulsje rozpylać lub też stosować w inny sposób. Przez kombinację z nośnikami silnie rozdrobnionymi lub w postaci proszku można uzyskać zwilżające lub niezwilżające środki owadobójcze w postaci pyłu. Nowe produkty można też stosować w połączeniu ze środkami emulgującymi, w celu otrzymania z nich z wodą lub z wodą i olejem emulsji owadobójczych. Produkty chlorowania według wynalazku mogą być też wprowadzone do aerozoli.

Owadobójcze właściwości mieszaniny związków według wynalazku można jeszcze zwiększyć przez domieszanie innych związków owadobójczych, dzięki efektom synergetycznym. Silne działanie początkowe nowych eterów zawierających fluor i chlor może być jeszcze znacznie wzmocnione lub zachowane przy zastosowaniu ich na odpornych koloniach np. przez stosowanie małych dodatków (1—5%) wyciągów „Pyrethrum”, „Alletrin” z tlenku piperonylobutylowego i innych.

Poniżej podano kilka przykładów zastosowania, które jednakże nie obejmują wszelkich możliwości zastosowania i kombinowania mieszanin związków według wynalazku lecz są jedynie podane tytułem przykładów wzorcowych. Pod pojęciem części należy rozumieć stale części wagowe.

Przykład V. (Środek do rozpylania). Część mieszaniny otrzymanej według przykładu 3 składającej się z 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu zmielono z 197 częściami talku, z dodatkiem mieszaniny zawierającej 1 część ciężkiego benzenu i 1 część produktu kondensacji tlenku etylenu i alkoholu tłuszczowego.

Przykład VI. (Emulsja). Przez rozpuszczenie 20 części mieszaniny otrzymanej według przykładu 3 z fluorowanego w położeniu α eteru i 5 części produktu kondensacji tlenku etylenu i alkoholu tłuszczowego (emulgator G 2081 Fabryki Chemicznej „Goldschmidt” w Essen) w 75

częściach ksylołu otrzymuje się koncentrat, który przed użyciem na emulsję należy rozmieszać z 2—5000 częściami wody.

Przykład VII. (Zawiesina). 40 części mieszaniny otrzymanej według przykładu 3 z fluorowanego w położeniu α eteru z 10 częściami emulgatora GA 6590 (Goldschmidt) poddano nadzwyczaj drobnemu zmieleniu z 50 częściami kaolinu. Przed zastosowaniem 1 część tej mieszaniny zmieszano z 5000 częściami wody.

Przykład VIII. (Środek do spryskiwania). 1 część mieszaniny otrzymanej według przykładu 3 z fluorowanego w położeniu α — eteru rozpuszczono w 99 częściach kerozyny.

Pod działaniem początkowym środka do zwalczania owadów rozumie się czasową współzależność skuteczności zabicia zwierzęcia w warunkach standartowych. W celu zmierzenia tej wielkości poddaje się badaniu np. każdorazowo 20 much pokojowych (*Musca domestica* L.) w wieku czterech dni, i to jedynie samiczki, ponieważ wykazują one w porównaniu do samczyków większą odporność. Muszki doświadczalne przekłada się z ich klateczek do okrągłej kolby i po lekkim odurzeniu za pomocą gazowego kwasu węglowego wybiera się samiczki. Następnie do próbek doświadczalnych wprowadza się po 20 samiczek. Chodzi w tym przypadku o cylindryczne rurki szklane o wewnętrznej powierzchni wynoszącej 73 cm². Substancje owadobójcze rocieńczone za pomocą eteru naftowego wprowadza się w rozmaitych stężeniach na powierzchnię wewnętrzną tych rurek i przelicza gęstość wyłożenia w γ /cm².

Po 30-minutowym okresie przebywania w tych rurkach wprowadza się muchy do klatek cucących, gdzie znajduje się woda i cukier. Te wszystkie manipulacje przeprowadza się w temperaturze pokojowej 20°C przy wahanii $\pm 1^\circ\text{C}$ i przy 60—75%-owej względnej wilgotności powietrza.

Traktowane w wyżej podany sposób muchy obserwuje się i oblicza po 60, 90, 120, 150 i 180 minutach stosunek liczby much, które znajdowały się w nieodwracalnym położeniu na plecach, do ogólnej liczby badanych much.

W celu wyłączenia małych wahań ze względu na różną wrażliwość poszczególnych much, wykorzystuje się średnią wartość z 10-ciu kolejno przeprowadzonych prób.

W poniżej podanej tabeli 1 przeciwstawiono, w zależności od czasu i gęstości wyłożenia, mieszaninie ciał czynnych według wynalazku, składającej się z 60% 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydro-

ftalanu i z 35% 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu (porównać przykład III), już znane środki owadobójcze, a mianowicie 100%-owe substancje czynne „Chlordan”, „Aldrin”, „Dieldrin” i 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4; 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan.

Z danych tabelarycznych widać wyraźnie lepsze działanie początkowe nowej mieszaniny ciał czynnych zawierających związki fluoru i chloru od działania znanych czynnych substancji owadobójczych wytworzonych na bazie sześcioklorocyklopentadienu. Podczas gdy przy gęstości wyłożenia 6,85 γ/cm^2 , w ciągu 60 minut

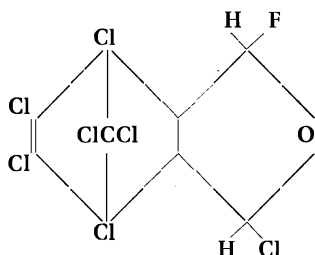
użycie substancji czynnej „Chlordan” wywołuje najwyższą śmiertelność=10%, to w tym samym czasie łącznie z półgodzinnym okresem indukcyjnym, mieszaniny eterów fluorowanych w położeniu α — wywołują 100%-wą śmiertelność zabicia.

Mieszanina eterów fluorowanych w położeniu α — wykazuje znacznie lepsze działanie początkowe w porównaniu do czynnego ciała w postaci 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4; 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu nie tylko względem much lecz również względem szeregu innych zwierząt.

Ciało czynne	gęstość wyłożenia γ/cm^2	% zwierząt uszkodzonych nieodwracalnie w stosunku do badanych zwierząt po okresie działania w minutach				
		60	90	120	150	180
1, 2, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroindanu (Chlordan)	6,85	10	10	10	12	18
	1,37	7	7	7	8	8
	0,685	3	4	5	6	7
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-1, 4, 5, 8-dwumetyleno 1, 4, 5, 8, 9, 10-sześciocykloheptadienu (Aldrin)	6,85	5	18	20	27	33
	1,37	5	17	18	25	29
	0,685	4	10	15	20	25
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-6, 7-epoxy-1, 4, 5, 8-dwumetyleno- 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-ośmiohydroheptadienu (Dieldrin)	6,85	2	3	5	5	5
	1,37	2	2	4	4	4
	0,685	2	2	3	3	3
1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4; 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroheptadienu	6,85	61	72	87	89	90
	1,37	48	67	80	81	81
	0,685	37	46	52	55	58
mieszanina ciał czynnych według wynalazku, według przykładu III	6,85	100	100	100	100	100
	1,37	90	96	100	100	100
	0,685	73	86	95	100	100

Zastrzeżenia patentowe

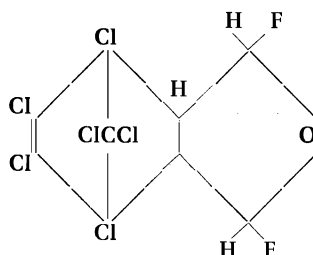
1. Środek owadobójczy o silnym działaniu początkowym, znamienny tym, że zawiera 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan i 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocchloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu o wzorach:



2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że składa się z 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-cztero-

hydroftalanu zmieszanych ze stałymi lub ciekłymi nośnikami oraz dodatków zwiększających zdolność emulgującą i przyczepność.

3. Środek według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że obok 1-fluoro-3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-siedmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i 1, 3-dwufluoro-4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocchloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydro-



ftalanu zawiera jeszcze inne czynne dodatki owadobójcze lub synergetyki.

R u h r c h e m i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

