



COAc 149/34

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41548

Kl. 12 o, 19/02

Société des Usines Chimiques

Rh ne-Poulenc

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania pochodnych trój-
chlorowcoetylenowych

Patent trwa od dnia 31 grudnia 1955 r.

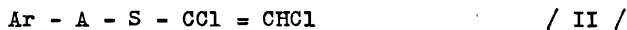
Pierwszeiństwo: 22 stycznia 1955 r. /Francja/.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych pochodnych tr jchlorowcoetylenowych, odpowiadających wzorowi ogólnemu:



w którym Ar oznacza rodnik arylowy ewentualnie podstawiony, zwi szcza atomami chlorowców, rodnikami alkilowymi, alkiloksyłowymi lub grupami nitrowymi, A oznacza zwyk le wiązanie albo dwuwartościowy rodnik węglowodorowy alifatyczny nasycony zawierający 1-3 atomów węgla, X oznacza atom siarki albo grupę SO lub SO₂, a Y oznacza atom chlorowca, najkorzystniej chlor lub brom.

Produkty te otrzymuje się wedlug wynalazku przez przy czenie cząsteczki chlorowca do cząsteczki dwuchloroetylenu o wzorze ogólnym.



a następnie przez odszczepienie chlorowcowodoru od otrzymanego związku cztero-

chlorkowego i ewentualnie utlenienie siarki na grupę SO lub SO_2 .

Przyłączenie chlorowca do dwuchloroetyleny o wzorze / II / dokonuje się najlepiej w temperaturze między -20°C a $+20^\circ\text{C}$, na przykład przez przepuszczanie strumienia chloru lub przez dodawanie ciekłego bromu do roztworu dwuchloroetyleny w odpowiednim rozpuszczalniku, jak w chloroformie, siarczku węgla, kwasie octowym lub eterze. Odczynniki stosuje się w stosunkach w przybliżeniu równocząsteczkowym. Światło słoneczne lub sztuczne ułatwia niekiedy reakcję, lecz jest ono na ogół niepotrzebne.

Odszczerpienie chlorowcowodoru od pochodnej czterochlorowcowej uzyskuje się działaniem zasadowego odczynnika jak wodorotlenku, alkoholu lub fenolanu metalu alkalicznego albo heterocyklicznej zasady /np. pirydyny lub piperidyny/. Reakcję można przeprowadzać w zwykłej temperaturze lub w temperaturze podwyższonej, działając zasadowym odczynnikiem na roztwór lub zawiesinę czterochlorowcowej pochodnej.

Gdy chce się otrzymać sulfotlenek lub sulfon, siarczek poddaje się utlenianiu za pomocą znanych substancji stosowanych do utleniania siarczku na sulfotlenki lub na sulfony, zwłaszcza wody utlenionej, nadtlenków, nadsoli /np. zasadowych nadmanganianów/, nadkwasów itd. Korzystnie jest przeprowadzać to utlenianie w środowisku rozpuszczalnika organicznego, np. acetonu lub kwasu octowego. Chcąc otrzymać sulfotlenek, najlepiej jest stosować mały nadmiar czynnika utleniającego w zwykłej temperaturze. Chcąc zaś uzyskać sulfon, korzystnie jest stosować znaczny nadmiar czynnika utleniającego i przeprowadzać reakcję w wyższej temperaturze.

Produkty o wzorze / I / można otrzymywać w jednym lub kilku zabiegach, zależnie czy wydziela się, czy też nie, produkty pośrednie.

Produkty według wynalazku, a szczególnie produkty według wzoru ogólnego / I /, w którym $\text{X} = \text{SO}$ lub SO_2 , posiadają wybitne właściwości grzybobójcze. Działają one na różne rodzaje grzybów, a więc takie, które powodują choroby roślin uprawnych, jak np. Botrytis cinerea, Colletotrichum lindemuthianum / rdza fasoli /, Venturia inaequalis / centki jabłoni /, Puccinia menthae / rdza mięty /, Plasmopora viticola / rdza winorośli /, takie, które są grzybami gnilnymi, np. Aspergillus niger, Penicillium ansarimofidi, jak również takie, które są pasożytami ludzkimi jak np. Candida albicans / moniliaza /. Ich skuteczność jest w zupełności podobna, o ile nie wyższa od skuteczności środków grzybobójczych klasycznych i są one na ogół bardzo mało toksyczne dla roślin przy normalnej dawce zastosowania /25,0 g czynnej substancji na 100 l wody /, a nawet przy większych dawkach.

Wskazują na to próby porównawcze, których dokonano przy użyciu 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorobenzenosulfonyloetyleny w postaci hygroskopijnego proszku do rozpylania, zawierającego 25 % czynnego produktu.

Próba I. Próba traktowania centki jabłoni / *Venturia inaequalis* /.
 Dokonano 5-ciu traktowań od końca kwietnia do końca czerwca.

Produkt	Dawka /w gramach czyn- nego produktu na 100 l /	Współczynnik sku- teczności w % przy traktowaniach	
		na liściach /koniec czerwca /	na owocach /w połowie sierpnia/
1,1,2-trójchloro-2-p- chlorobenzenosulfonylo- etylen	250	93,8	83,8
Ziram	175	93,4	92,5
siarka zwilżana	240	92,4	77,8

Próba II. Próba traktowania rdzy miętovej / *Puccinia menthae* /.
 Dokonano czterech traktowań od końca maja do końca lipca.

Produkt	Dawka /w gramach czyn- nego produktu na 100 l /	Procent liści za- atakowanych /koniec sierpnia/
Ziram	250	20,5
Zinob	250	20,9
Captan	250	27,6
próba ślepa	-	54,1

Próba III. Próba traktowania rdzy winorośli /Plasmopora viticola/.

Dokonano pięć traktowań od początku czerwca do końca lipca na winorośli szklówkowej.

Produkt	Dawka	współczynnik skuteczności w % / początek sierpnia/
1,1,2-trójchloro-2-p-chlorobenzenosulfonyloetylen	250 g substancji czynnej na 100 l	77
ciecz bordoska	ilość odpowiadająca 1 % siarczanu miedzi	77,1

Próba IV. Próba toksyczności produktów przez porównanie oddziaływania na wydajność ziemniaków.

Trzykrotne traktowanie 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorobenzenosulfonyloetylenem w ilości 250 g na 100 l, dokonane od połowy czerwca do końca lipca, nie spowodowało żadnego obniżenia wydajności plonów, podczas gdy cztery związki miedziowe, które zastosowano w celach porównawczych, zmniejszyły średnio o 11,4 % wagę zebranych bulw ziemniaczanych.

Związki według wynalazku posiadają również właściwości owadobójcze i pajakobójcze. Stosować je można pod wszelkimi postaciami jak proszki, emulsje lub roztwory w środowiskach wodnoorganicznych lub organicznych. Można je również stosować zmieszane z produktami synergicznymi.

Podane w dalszym ciągu przykłady, nie ograniczające wynalazku, wyjaśniają jak stosować można praktycznie wynalazek.

P r z y k ł a d I. Do roztworu 71,85 g 1,2-dwuchloro-2-p-chlorofenylotioetyleny w 500 ml czterochlorku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru, utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Po zakończeniu absorpcji pozostawia się roztwór przez noc w temperaturze pokojowej. Nadmiar chloru odpędza się strumieniem azotu, a następnie stęży się roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem / 30 - 40 mm słupa rtęci /, ogrzewając go na łaźni wodnej. Uzyskany osad krystalizuje się z eteru naftowego. Stanowi go 1,1,2,2-czterochloro-2-p-chlorofenylotioetan /71 g/ topiący się w temperaturze 40°C.

Do roztworu 102 g otrzymanego produktu w 120 ml alkoholu etylowego dodaje się stopniowo, nie przekraczając temperatury 40°C, 53 ml żużlu potasowego 8,2 normalnego. Po dodaniu wstrząsa się jeszcze roztwór przez 1/2 godziny, a następnie pozostawia w spokoju przez godzinę. Dodaje się wówczas 1 l wody.

Warstwę organiczną oddziela się, a warstwę wodną ekstrahuje dwukrotnie 150 ml eteru. Roztwory eterowe dodaje się do warstwy organicznej i suszy za pomocą węgla potasowego. Eter odpędza się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Zbiera się frakcję przechodzącą w temperaturze 134-135°C /69,6 g/ pod ciśnieniem 0,8 mm słupa rtęci, która stanowi 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenyloctylen.

P r z y k ł a d II. Do oziębionego do temperatury 10°C roztworu 27,4 g 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenyloctyleny w 82 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując go w tej temperaturze, roztworu sporządzonego z 10 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 21,5 ml kwasu octowego i 1 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /. Po zakończonym dodawaniu pozostawia się roztwór przez noc w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną oziębia się następnie do 10°C. Utworzony osad odsącza się i przez krystalizację z alkoholu otrzymuje 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenylosulfoksyetylen o temperaturze topnienia 80-89°C / Kofler /. Przez dodatek wody do roztworu kwasu octowego można uzyskać dodatkową ilość produktu.

P r z y k ł a d III. Do ogrzanego do temperatury 50°C roztworu 15 g 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenylosulfoksyetyleny w 75 ml kwasu octowego dodaje się 7 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 0,73 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /, po czym ogrzewa się do temperatury 55°C przez 20 godzin. Po ochłodzeniu krystalizuje 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenylosulfonyloctylen. Po rekrystalizacji z alkoholu jego temperatura topnienia wynosi 102-104°C /Kofler /.

P r z y k ł a d IV. Do roztworu 15 g 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenyloctyleny w 62 ml kwasu octowego, oziębionego do temperatury 10°C, dodaje się roztworu przygotowanego z 15 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 33 ml kwasu octowego i 0,83 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /, utrzymując temperaturę w okolicy 10°C. W czasie dodawania pozwala się wzrastać temperaturze, a następnie ogrzewa się roztwór do temperatury 55°C przez 24 godziny. Po oziębieniu wydzielą się 1,1,2-trójchloro-2-p-chlorofenylosulfonyloctylen. Po kilku krystalizacjach z alkoholu otrzymuje się 6,6 g produktu topiącego się w temperaturze 102-104°C, który jest identyczny z produktem przygotowanym według przykładu III.

P r z y k ł a d V. Do roztworu 51 g 1,2-dwuchloro-2-p-metylofenyloctyleny w 350 ml czterochlorku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując temperaturę na wysokości 3-4°C, po czym mieszaninę pozostawia się przez noc w spokoju. Następnie steża się ją pod zmniejszonym ciśnieniem / 30 - 40 mm słupa rtęci / ogrzewając na łaźni wodnej w temperaturze 60°C. Pozostaje oleista pozostałość o wadze 69,6 g.

Pozostałość tę rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego i do otrzymanego roztworu dodaje stopniowo 42,5 ml żużla potasowego 8,2 normalnego. Po zakończeniu dodawania miesza się jeszcze przez 1/2 godziny, a następnie wlewa

do 700 ml wody. W dalszym ciągu mieszaninę reakcyjną traktuje się jak w przykładzie I. W czasie destylacji zbiera się reakcję przechodzącą w temperaturze 123-124°C pod ciśnieniem 0,9 mm słupa rtęci. Frakcję tę stanowi 1,1,2-trójchloro-2-p-metylofenyloctioetylen /48 g/.

P r z y k ł a d VI. Do roztworu 25,3 g 1,1,2-trójchloro-2-p-metylofenyloctioetylen w 82 ml kwasu octowego dodaje się roztworu sporządzonego z 10 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 21,5 ml kwasu octowego i 1 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /, utrzymując temperaturę około 10°C. Mieszaninę pozostawia się w spokoju przez noc w temperaturze pokojowej, po czym wlewa się ją do 900 ml wody. Wytrącony osad krystalizuje się z alkoholu. Otrzymany 1,1,2-trójchloro-2-p-metylofenylosulfoksyetylen /24 g/ topnieje w temperaturze 86°C /Kofler/.

P r z y k ł a d VII. Do roztworu 13 g 1,1,2-trójchloro-2-p-metylofenylosulfoksyetylen w 50 ml kwasu siarkowego dodaje się 6,5 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 0,6 ml kwasu siarkowego /d = 1,83 /, po czym roztwór ogrzewa się do temperatury 55°C w ciągu 48 godzin. Po oziębieniu wytrącają się kryształy, które przekrystalizowuje się z alkoholu. Otrzymuje się w ten sposób 10,5 g 1,1,2-trójchloro-2-p-metylofenylosulfonyloctylen o temperaturze topnienia 78°C / Kofler /.

P r z y k ł a d VIII. Do roztworu 61,8 g 1,2-dwuchloro-2-p-izopropylfenyloctioetylen w 415 ml czterochloru węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując temperaturę około 5°C. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez noc w spokoju w temperaturze pokojowej, przepuszcza strumień azotu, po czym zagęszcza się roztwór pod ciśnieniem 30 - 40 mm słupa rtęci, ogrzewając go na łaźni wodnej. Pozostały olej stanowiący 1,1,2,2-czterochloro-2-p-izopropylfenyloctioetan rozpuszcza się w 120 ml alkoholu etylowego. Do uzyskanego roztworu dodaje się stopniowo, mieszając, 49 ml żużlu potasowego 8,2 normalnego. Po dodaniu żużlu wstrząsa się jeszcze roztwór przez 1/2 godziny, po czym traktuje się go jak w przykładzie I. W czasie destylacji zbiera się frakcję przechodzącą w temperaturze 148-150°C pod ciśnieniem 0,9 mm słupa rtęci. Frakcję tę stanowi 1,1,2-trójchloro-2-p-izopropylfenyloctioetylen / 64 g /.

P r z y k ł a d IX. Do roztworu 25 g 1,1,2-trójchloro-2-p-izopropylfenyloctioetylen w 79 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując temperaturę około 10°C, roztworu sporządzonego z 9,6 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 19 ml kwasu octowego i 1 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /. Po skróconym dodawaniu, pozostawia się mieszaninę w spokoju przez noc. Następnie wlewa się ją do 1 l wody i wytrącony stały osad oddziela się przez odsączenie. Po przekrystalizowaniu z eteru naftowego otrzymuje się 1,1,2-trójchloro-2-p-izopropylfenylosulfoksyetylen o temperaturze topnienia 40°C.

P r z y k ł a d X. Do roztworu 10 g 1,1,2-trójchloro-2-p-izopropylfenylosulfoksyetylen w 30 ml kwasu octowego dodaje się 5 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, i 0,5 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /. Całość ogrzewa się przez 48 godzin do temperatury 55°C . Po oziębieniu wytrąca się stały osad. Po przekryształowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 1,1,2-trójchloro-2-p-izopropylfenylosulfonyloetylen o temperaturze topnienia 60°C / Kofler /.

P r z y k ł a d XI. Do roztworu 1,2-dwuchloro-2-p-chlorofenyloctioetylen w 300 ml czterochlorku węgla dodaje się roztworu 48 g bromu w 200 ml czterochlorku węgla, utrzymując temperaturę około 3°C . Roztwór pozostawia się w spokoju przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym odparowuje się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostaje pozostałość ważąca 128 g. Przez krystalizację z eteru naftowego otrzymuje się z niej 1,2-dwuchloro-1,2-dwubromo-2-p-chlorofenyloctioetan o temperaturze topnienia 44°C .

Do roztworu 100 g produktu w 110 ml alkoholu etylowego dodaje się stopniowo 50 ml żużlu potasowego 8,2 normalnego. Po 1/2 godzinnym mieszanii produkt wyługowuje się za pomocą 700 ml wody i traktuje jak w przykładzie I.

1,2-dwuchloro-1-bromo-2-p-chlorofenyloctioetylen destyluje w temperaturze $142-146^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 0,5 mm słupa rtęci / 67 g. /

P r z y k ł a d XII. Do roztworu 25,4 g 1,2-dwuchloro-1-bromo-2-p-chlorofenyloctioetylen w 46 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując temperaturę około 10°C , roztworu otrzymanego z 8 ml wody utlenionej, zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 17,6 ml kwasu octowego i 0,8 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /. Po skończonym dodawaniu, pozostawia się mieszaninę w temperaturze pokojowej przez noc. Po oziębieniu produkt wykryształowuje. Po przekryształowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 1,2-dwuchloro-1-bromo-2-p-chlorofenylosulfoksyetylen /21 g/ o temperaturze topnienia 100°C / Kofler /.

P r z y k ł a d XIII. Do roztworu 12 g 1,2-dwuchloro-1-bromo-2-p-chlorofenylosulfoksyetylen w 96 ml kwasu octowego dodaje się 5 ml wody utlenionej, zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 0,5 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /, po czym ogrzewa się mieszaninę do temperatury 55°C przez 48 godzin. Po oziębieniu wykryształowuje 1,2-dwuchloro-1-bromo-2-p-chlorofenylosulfonyloetylen, który po przekryształowaniu z alkoholu wykazuje temperaturę topnienia 111°C /Kofler/.

P r z y k ł a d XIV. Do roztworu 150 g 1,2-dwuchloro-2-/3', 4'-dwumetylofenyloctio/-etylen w 1025 ml czterochlorku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując temperaturę około 5°C . Po pozostawieniu mieszaniny przez noc w spokoju w temperaturze pokojowej, przepuszcza się strumień azotu, a następnie stęża się roztwór pod ciśnieniem 30-40 ml słupa rtęci, ogrzewając go na łaźni wodnej. Pozostały olej stanowi 1,1,2,2-czterochloro-2-/3', 4'-dwumetylofenyloctio/-etan. Olej ten rozpuszcza się w 250 ml alkoholu etylowego i do otrzymanego

roztworu dodaje powoli, mieszając, 110 ml ługu potasowego 8,2 normalnego. Po skończonym dodawaniu miesza się jeszcze przez 1/2 godziny, po czym traktuje się jak w przykładzie I. W czasie destylacji zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 145-148°C, pod ciśnieniem 0,7 mm słupa rtęci, stanowiącą 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4'-dwumetylofenylo/-etylen / 96,5 g /.

1,2-dwuchloro-2-/3', 4'-dwumetylofenylo/-etylen, który służy jako surowiec, otrzymuje się z wydajnością około 90 % przez kondensację 3,4-dwumetylotiofenolu z trójchloroetylenem w obecności etylanu potasowego. Związek destyluje w granicach temperatur 121 - 125°C pod ciśnieniem 0,5 mm słupa rtęci.

P r z y k ł a d XV. Do roztworu 40,1 g 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4'-dwumetylofenylo/-etylen w 123 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując temperaturę około 10°C, roztworu sporządzonego z 15 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 32 ml kwasu octowego i 1,5 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /.

Po skończonym dodawaniu pozostawia się mieszaninę w spokoju przez noc. Następnie wlewa się ją do 1,3 l wody. Wytrącony osad oddziela się przez odsączenie. Po przekrystalizowaniu go z alkoholu etylowego otrzymuje się 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4'-dwumetylobenzenosulfoksy/-etylen o temperaturze topnienia 86°C.

P r z y k ł a d XVI. Do roztworu 14,5 g 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4'-dwumetylobenzenosulfoksy/-etylen w 43,5 ml kwasu octowego dodaje się 6,7 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 0,7 ml kwasu siarkowego / d = 1,83/. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C przez 24 godziny. Po oziębieniu wykrystalizowuje 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4'-dwumetylobenzenosulfonylo/-etylen. Po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 13,8 g produktu o temperaturze topnienia 86-87°C.

P r z y k ł a d XVII. Do roztworu 59 g 1,2-dwuchloro-2-/4'-chloro-1'-naftylotio/-etylen w 368 ml czterochlorku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując roztwór w temperaturze około 5°C.

Po pozostawieniu roztworu w spokoju przez noc w temperaturze pokojowej, przepuszcza się strumień azotu, a następnie zagęszcza roztwór pod ciśnieniem 30 - 40 mm słupa rtęci, ogrzewając go na łaźni wodnej. Pozostałość oleistą stanowi 1,1,2,2-czterochloro-2-/4'-chloro-1'-naftylotio/-etan, który rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego i do otrzymanego roztworu dodaje 44 ml ługu potasowego 8,2 normalnego. Po skończonym dodawaniu, miesza się jeszcze przez 1/2 godziny, po czym traktuje się roztwór jak w przykładzie I. Otrzymuje się lepka pozostałość o wadze 68 g, stanowiącą 1,1,2-trójchloro-2-/4'-chloro-1'-naftylotio/-etylen.

P r z y k ł a d XVIII. Do roztworu 51 g 1,1,2-trójchloro-2-/4'-chloro-

ro-1' -naftylotio/-etylen w 250 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując roztwór w temperaturze około 10°C, roztworu uzyskanego z 15 ml wody utlenionej, zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu, 33 ml kwasu octowego i 1,5 ml kwasu siarkowego / d = 1,83 /.

Po skończonym dodawaniu, roztwór pozostawia się w spokoju przez noc. Mieszaninę reakcyjną wlewa się następnie do 1,8 l wody i powstały osad oddziela się przez odsączenie. Po przekryształizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 27 g 1,1,2-trójchloro-2-/4'-chloro-1' -naftylsulfoksy/-etylen o temperaturze topnienia 166°C / Kofler /.

P r z y k ł a d IX. Do roztworu 110 g 1,2-dwuchloro-2-/3', 4'-dwochlorofenylotio/-etylen w 700 ml czterochlorku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując temperaturę około 5°C. Po pozostawieniu mieszaniny przez noc w temperaturze pokojowej, przepuszcza się strumień azotu, po czym stęży się roztwór pod ciśnieniem 20-40 mm słupa rtęci, ogrzewając go na łaźni wodnej. Pozostałość oleista stanowi 1,1,2,2-czterochloro-2-/3', 4',-/dwuchlorofenylotio/-etan, który rozpuszcza się w 125 ml alkoholu etylowego i do otrzymanego roztworu dodaje się stopniowo, utrzymując temperaturę około 40°C i mieszając, 61,5 ml ługu potasowego 8,2 normalnego. Po zakończeniu dodawania miesza się jeszcze przez 30 minut, a następnie traktuje jak w przykładzie I. W czasie destylacji zbiera się frakcję wrzącą w granicach temperatur 142-145°C pod ciśnieniem 0,7 mm słupa rtęci. Frakcja ta stanowi 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4' -dwuchlorofenylotio/-etylen / 99 g /.

1,2-dwuchloro-2-/3', 4' -dwuchlorofenylotio/-etylen, służący jako surowiec, uzyskuje się z wydajnością 70 % przez kondensację 3,4-dwuchlorotiofenolu z trójchloroetylenem w obecności etylanu potasowego. Związek ten destyluje w granicach temperatur 131 - 133°C pod ciśnieniem 0,8 mm słupa rtęci.

P r z y k ł a d XX. Do roztworu 99 g 1,1,2-trójchloro-2-/3'4' -dwochlorofenylotio/-etylen w 200 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując temperaturę około 15°C, roztworu sporządzonego z 69 ml kwasu octowego, 29 ml wody utlenionej, zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 2,9 ml kwasu siarkowego /d = 1,83 / . Po skończonym dodawaniu pozostawia się roztwór w spokoju przez noc. Z mieszaniny reakcyjnej wytrącają się kryształy, które oddziela się przez odsączenie. Po przekryształizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4' - dwuchlorobenzenosulfoksy/-etylen o temperaturze topnienia 108°C /Kofler/.

Z ługów macierzystych przez dodanie wody w ilości 2,6 l otrzymuje się nową ilość produktu. Całkowita wydajność po przekryształizowaniu wynosi 82 g / 78,8. % /.

P r z y k ł a d XXI. Do roztworu 28 g 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4' - dwuchlorobenzenosulfoksy/-etylen w 168 ml kwasu octowego dodaje się 13 ml wody utlenionej, zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125

części objętościowych tlenu i 1,3 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /, po czym mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 60°C przez 24 godziny. Po oziębieniu wydzielają się kryształy. Po przekryształizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 1,1,2-trójchloro-2-/3', 4' -dwuchlorobenzenosulfonylo/-etylen / 20 g / o temperaturze topnienia w bloku Koflera 88°C .

P r z y k ł a d XXII. Do roztworu 66 g 1,2-dwuchloro-2-/3'-metylo-4'-chlorofenylotio/-etylen w 400 ml czterochloroku węgla dodaje się kryształek jodu i przepuszcza strumień chloru aż do wysycenia, utrzymując temperaturę około 5°C .

Po pozostawieniu mieszaniny w spokoju przez noc w temperaturze pokojowej, przepuszcza się strumień azotu, po czym zagęszcza się roztwór pod ciśnieniem 30-40 mm słupa rtęci, ogrzewając go na łaźni wodnej. Pozostałość oleista stanowi 1,1,2,2,-czterochloro-2-/3' metylo-4' -chlorofenylotio/-etan, który rozpuszcza się w 100 ml alkoholu etylowego i do otrzymanego roztworu dodaje stopniowo mieszając 45,6 ml żużlu potasowego 8,2 normalnego. Po skończonym dodawaniu, miesza się jeszcze przez 1/2 godziny, po czym traktuje jak w przykładzie I. W czasie destylacji zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze $135-136^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 0,7 mm słupa rtęci, którą stanowi 1,1,2-trójchloro-2-/3' -metylo-4' -chlorofenylotio/-etylen / 67 g./

1,2-dwuchloro-2-/3' -metylo-4' -chlorofenylotio/- etylen, stanowiący surowiec, uzyskuje się z wydajnością 65 % przez kondensację 3-metylo-4-chlorotiofenolu z trójchloroetylenem w obecności etylanu potasowego. Związek destyluje w granicach temperatur $120-121^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 0,8 mm słupa rtęci.

P r z y k ł a d XXIII. Do roztworu 66,5 g 1,1,2-trójchloro-2-/3'-metylo-4'-chlorofenylotio/- etylen w 143 ml kwasu octowego dodaje się, utrzymując temperaturę około $8-10^{\circ}\text{C}$, roztworu sporządzonego z 49 ml kwasu octowego, 23 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 2,3 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /. Po skończonym dodawaniu pozostawia się mieszaninę w spokoju przez noc. Następnie wlewa się ją do 1,2 l wody. Wytrącony osad oddziela się przez odsączenie. Po przekryształizowaniu z alkoholu etylowego otrzymuje się 50 g 1,1,2-trójchloro-2-/3' -metylo-4' -chlorobenzenosulfoksy/-etylen o temperaturze topnienia 124°C / Kofler /.

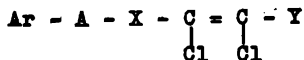
P r z y k ł a d XXIV. Do roztworu 36 g 1,1,2-trójchloro-2-/3'-metylo-4'-chlorobenzenosulfoksy/- etylen w 260 ml kwasu octowego dodaje się 18 ml wody utlenionej zdolnej do wydzielenia z 1 części objętościowej 125 części objętościowych tlenu i 1,8 ml kwasu siarkowego / $d = 1,83$ /, po czym roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C przez 48 godzin. Po oziębieniu mieszaninę rozcieńcza się za pomocą 1,2 l wody. Wytrącony osad oddziela się przez odsączenie. Po przekryształizowaniu z alkoholu otrzymuje się 26 g 1,1,2-trójchloro-2-/3'-metylo-4' -chlorobenzenosulfonylo/- etylen o temperaturze topnienia 77°C / Kofler /.

P r z y k ł a d X I V . Mieszanie 200 g 1,1,2-trójchloro-2-p-chloro-benzenosulfonyloetyleny, 5 ml ksyleny i 5 ml preparatu Tween 80 wstrząsa się energicznie. Uzyskaną drobną zawiesinę rozcieńcza się wodą, mieszając wciąż energicznie tak, że w końcu otrzymuje się objętość wynoszącą 200 l. Roztwór stosuje się do zwalczania rdzy na fasoli.

P r z y k ł a d X I V I . Przygotowuje się roztwór 200 g 1,1,2-trójchloro-2-3', 4'-dwumetylobenzenosulfonylo-etyleny w 500 ml ksyleny. Do tego roztworu dodaje się 500 ml preparatu Tween 80. Tak otrzymaną mieszaninę rozcieńcza się wodą, energicznie mieszając, tak by otrzymać drobną zawiesinę, którą używa się do ochrony fasoli przed rdzą.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania pochodnych trójchlorowcoetylenowych o wzorze ogólnym



w którym Ar oznacza rodnik aryłowy, ewentualnie podstawiony zwłaszcza atomami chlorowców, rodnikami alkilowymi, alkiloksyłowymi lub grupami nitrowymi, A oznacza zwykłe wiązanie albo dwuwartościowy rodnik węglowodorowy alifatyczny nasycony, zawierający 1-3 atomów węgla, X oznacza atom siarki albo grupę SO lub SO_2 , a Y oznacza atom chlorowca, najkorzystniej chlor lub brom, znamieny tym, że poddaje się reakcji równocząsteczkowe ilości chlorowca i dwuchloroetyleny o wzorze ogólnym



po czym odszczepia się chlorowcowodór od otrzymanego związku czterochlorowcowego i ewentualnie utlenia siarkę na grupę SO lub SO_2 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że reakcję przeprowadza się, przepuszczając przez roztwór dwuchloroetyleny w rozpuszczalniku organicznym strumień chloru lub dodając do takiego roztworu ciekłego bromu w temperaturze między -20°C a $+20^\circ\text{C}$.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że odszczepienie chlorowcowodoru uzyskuje się za pomocą odczynnika zasadowego jak wodorotlenku, alkoholanu lub fenolanu metalu alkalicznego lub za pomocą zasady heterocyklicznej, jak pirydyny lub piperydyny.

S o c i é t é d e s U s i n e s C h i m i q u e s
R h ô n e - P o u l e n o

Zastępca; Kolegium Rzeczników Patentowych