



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.II.1966 (P 112 900)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.V.1967

Kl. 45 I, 9/30

MKP A 01 n

9/30

UKD
632.951.2:547.22

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Mieczysław Bukała, dr inż. Stanisław Witek, mgr Jerzy Arct, mgr inż. Barbara Kostowska

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska (Katedra Technologii Przemysłu Organicznego), Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania chloroterpenowych środków owadobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokoaktywnych chloroterpenowych środków owadobójczych, bezpiecznych dla pszczoł i o niskiej fitotoksyczności, na drodze trójstadiowej syntezy, polegającej na chlorowodorowaniu kamfenu, izomeryzacji powstałego chlorowodoru kamfenu do chlorku izobornylu i chlorowaniu uzyskanego chlorku izobornylu do wielochloropochodnej.

Chloroterpenowe środki owadobójcze dznaczają się niską toksycznością dla pszczoł, dzięki czemu znajdują szerokie zastosowanie w rolnictwie i sadownictwie w okresie kwitnienia roślin. Środki te otrzymuje się przez chlorowanie różnych rodzajów terpentyn, alfa- i beta-pinenów, fenchonów, a przede wszystkim kamfenu, z którego uzyskuje się najaktywniejsze biologicznie preparaty.

Chlorowanie kamfenu może być przeprowadzone gazowym chlorem w rozpuszczalniku lub bez użycia rozpuszczalnika, z użyciem światła i katalizatorów wolnorodnikowych lub bez ich użycia, sposobem okresowym, pociągłym w układzie bateryjnym lub ciągłym. Kamfen chlorować można także na drodze dwustopniowej, poddając go najpierw działaniu chlorowodoru, a następnie produkt chlorowodorowania chlorować gazowym chlorem. Zastosowanie wstępnego chlorowodorowania kamfenu pozwala na uzyskanie preparatów aktywniejszych niż na drodze bezpośredniego chlorowania.

2

Stwierdzono, że aktywność preparatów uzyskanych przy zastosowaniu wstępnego chlorowodorowania kamfenu jest zmienna w dość szerokich granicach i zależy od przebiegu przegrupowania kamfenu pod wpływem chlorowodoru. Chlorowodorek kamfenu — bezpośredni produkt addycji chlorowodoru do kamfenu — w wyniku chlorowania daje preparaty o niskiej aktywności biologicznej. W odpowiednich warunkach może on jednak ulec przegrupowaniu do chlorku izobornylu, który w wyniku chlorowania daje produkty o wysokiej aktywności owadobójczej. Proces przegrupowania zależy od temperatury i jest katalizowany przez szereg substancji, jak na przykład chlorowodór w obecności chlorków metali lub śladów wilgoci zawartej w mieszaninie reakcyjnej.

Stwierdzono, że z kamfenu lub technicznego koncentratu kamfenowego, zawierającego ponad 80% kamfenu, uzyskać można wysokoaktywne środki owadobójcze, przewyższające skutecznością o 50—70% znany preparat „toxaphene”, bezpieczne dla pszczoł i o niskiej fitotoksyczności, jeżeli syntezę przeprowadzi się trójstopniowo. Sposobem według wynalazku roztwór zawierający 20—80% wagowych kamfenu lub technicznego koncentratu kamfenowego w rozpuszczalniku organicznym (chloroform, czterochlorek węgla), poddaje się chlorowodorowaniu chlorowodorek lub chlorowodorowymi gazami odlotowymi z dalszego etapu

syntezy, w temperaturze 0—70°C. W drugim etapie syntezy otrzymany roztwór chlorowodorków terpenowych poddaje się izomeryzacji do chlorku izobornylu przez utrzymywanie roztworu chlorowodorków terpenowych w temperaturze 0—40°C, w obecności substancji katalizujących, powstałych w czasie chlorowodorowania, bądź wprowadzonych specjalnie do roztworu chlorowodorków jak na przykład chlorki metali.

Izomeryzacja jest zakończona po 5—40 godzinach, zależnie od stężenia substancji katalizujących. W trzecim etapie syntezy otrzymany izomeryzat, to jest roztwór technicznego chlorku izobornylu w stosowanym rozpuszczalniku, poddaje się chlorowaniu gazowym chlorem w temperaturze 50—130°C, sposobem okresowym lub ciągłym, aż do uzyskania zawartości 60—67% chloru związanego w cząsteczce chloroterpenu, po czym z roztworu oddestylowuje się rozpuszczalnik, pozostałość przedmuchiwa się suchym azotem, stabilizuje dodatkiem 2—4% wagowych pinenu w stosunku do ilości produktu chlorowania i przerabia na formę użytkową.

Przykład: 100 g technicznego koncentratu kamfenowego zawierającego 95% kamfenu rozpuszcza się w 100 g suchego czterochloru węgla, sporządzony roztwór ładuje się do wieżowego reaktora, zaopatrzonego w płaszc chłodzący, miesza i element bełkotkowy do wprowadzania chlorowodoru, a następnie wprowadza suchy chlorowódor, aż do całkowitego wysycenia roztworu, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Uzyskany roztwór chlorowodorków przenosi się do kolby szklanej spełniającej rolę izomeryzatora i utrzymuje się w temperaturze 0—10°C w ciągu 12 godzin.

Roztwór izomeryzatu ładuje się następnie do chloratora wieżowego, zaopatrzonego w płaszc grzejno-chłodzący, miesza i element bełkotkowy do wprowadzania chloru oraz chłodnicę zwrotną, podgrzewa do temperatury 70°C i wprowadza suchy, gazowy chlor z szybkością około

20 g/godzinę przy stałym mieszaniu roztworu. Po 25 godzinnym chlorowaniu uzyskuje się 65% chloru związanego w cząsteczce chloroterpenu. Chlorowanie przerywa się, roztwór przenosi do kolby destylacyjnej i oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozostałość w kolbie ogrzewa się do temperatury 100—130°C i przedmuchiwa suchym azotem, a następnie dodaje 15 g pinenu. Uzyskuje się około 300 g produktu o konsystencji półkrystalicznej i zabarwieniu słomkowym lub lekko żółtym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chloroterpenowych środków owadobójczych o wysokiej aktywności przez działanie na kamfen lub techniczny koncentrat kamfenowy chlorowodorem i następne chlorowanie produktu chlorowodorowania gazowym chlorem **znamienny tym**, że kamfen lub techniczny koncentrat kamfenowy w roztworze organicznego rozpuszczalnika poddaje się działaniu chlorowodoru, a powstały chlorowodorek kamfenu izomeryzuje się do chlorku izobornylu, który następnie chloruje się gazowym chlorem a z produktu reakcji oddestylowuje się rozpuszczalnik.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że działaniu chlorowodoru w temperaturze 0—70°C poddaje się 20—80 procentowy roztwór kamfenu lub zawierającego ponad 80% kamfenu technicznego koncentratu kamfenowego w rozpuszczalniku organicznym.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że roztwór chlorowodorku kamfenu poddaje się izomeryzacji w czasie 5—40 godzin w temperaturze 0—40°C w obecności chlorowodoru i substancji katalizujących takich jak chlorki metali lub ślady wilgoci.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że uzyskany w wyniku izomeryzacji roztwór chlorku izobornylu chloruje się gazowym chlorem w temperaturze 50—130°C, do zawartości 60—67% chloru.