

Opublikowano dnia 15 grudnia 1958 r.



A01 m 9/30

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41218

Kl. ~~45 1, 3/01~~

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

45 l 9/30

Oberhausen-Holtien, Niemiecka Republika Federalna

Środek owadobójczy oraz sposób jego wytwarzania

Patent trwa od dnia 22 sierpnia 1956 r.

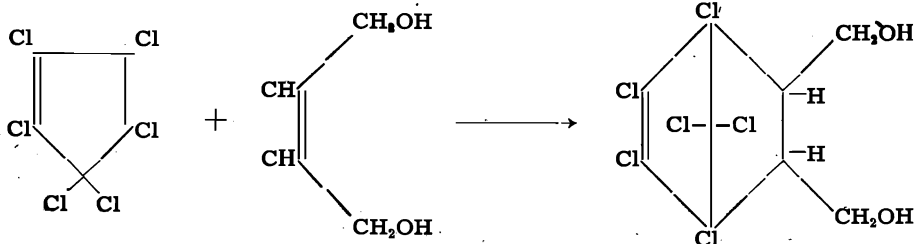
Stwierdzono, że przez chlorowanie 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu otrzymuje się nadzwyczaj skuteczne środki owadobójcze. Dzięki ich wysokiej aktywności i bardzo szerokiemu zakresowi działania, produkty chlorowania według wynalazku nadają się doskonale do zwalczania owadów same lub w mieszaninie z innymi substancjami. Nowe środki owadobójcze są praktycznie w wodzie nierozpuszczalne. Wobec powietrza, wilgoci, także wobec substancji kwaśnych i alkalicznych

są te środki owadobójcze trwałe, a co najmniej bardzo odporne.

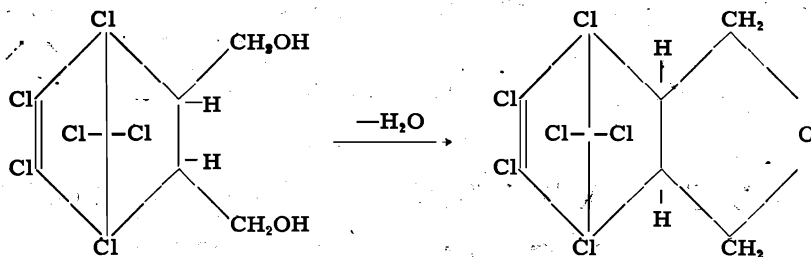
Stosowany jako materiał wyjściowy do środków owadobójczych według wynalazku 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan można otrzymywać w rozmaity sposób.

Sześciochlorocyklopentadien można przeprowadzać w obecności rozpuszczalników w podwyższonej temperaturze z cis-1, 4-dwuoksybutenem (2) w 1, 4, 5, 6, 7, 7-sześciochloro-2, 3-dwumetylo-10-dwucyklo-(2, 2, 1)-5-hepten.

Reakcja przebiega w myśl równania:



Przez odwodnienie produkt addycji cyklizuje się do 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu w myśl poniższego równania:



Obydwie przemiany można też przeprowadzić w jednym zabiegu przez ogrzewanie sześciochlorocyklopentadienu i cis-1, 4-dwuoksybutenu-(2) bez stosowania rozpuszczalnika w fazie niejednorodnej. W tym przypadku wydajność jest jednak gorsza.

Reakcję sześciochlorocyklopentadienu z cis-1, 4-dwuoksybutenem-(2) najlepiej prowadzi się w takich rozpuszczalnikach, w których obydwa składniki wyjściowe są rozpuszczalne, gdyż w tym przypadku reakcja przebiega w fazie jednorodnej. Jako rozpuszczalniki nadają się na przykład szczególnie dobrze dwuoksan, czterohydrofuran i alkohole z więcej aniżeli dwoma atomami węgla. Stosunek ilościowy sześciochlorocyklopentadienu do cis-1, 4-dwuoksybutenu-(2) można dobrać w szerokich granicach, jednakże należy na ogół stosować stechiometryczny stosunek ilościowy. Rozpuszczalnik dobiera się w takiej ilości, ażeby obydwa nie mieszające się ze sobą składniki reakcji przeprowadzić w stosowanej temperaturze w jedną fazę jednorodną. Temperatura reakcji może leżeć między 100 — 150°C.

Czas trwania reakcji jest zależny od temperatury i ilości rozpuszczalnika. Im wyższa jest temperatura reakcji i im mniejsza ilość rozpuszczalnika, tym szybciej przebiega przemiana. W temperaturze 120°C i przy zastosowaniu dwuoksanu jako rozpuszczalnika czas trwania reakcji wynosi przy optymalnej przemianie 2 — 3 dni. Przy zastosowaniu rozpuszczalników wrzących poniżej temperatury reakcji, należy przeprowadzać przemianę w naczyniach wytrzymałych na ciśnienie. Wydzielanie 1, 4, 5, 6, 7, 7-sześciochloro-2, 3-dwumetylolo-bicyklo-(2, 2, 1)-5-heptenu zachodzi przez oddestylowanie rozpuszczalnika i nieprereagowanych produktów wyjściowych pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt reakcji pozostaje przy tym w naczyniu jako bezbarwna lub lekko ciemno zabarwiona masa krystaliczna.

Można go poddać natychmiast odwodnieniu lub po uprzednim przekrystalizowaniu. Jako rozpuszczalnik produktu reakcji nadaje się szczególnie chloroform.

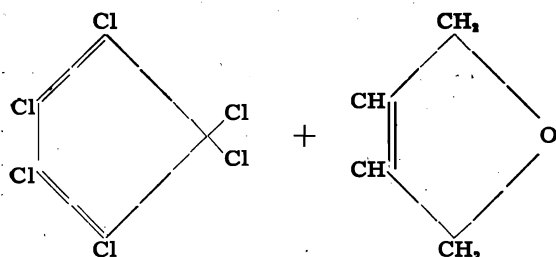
Odwadnianie przeprowadza się w organicznym rozpuszczalniku przy użyciu katalitycznych ilości silnych, nietlotnych kwasów. Jako środek dehydratyzujący nadaje się szczególnie kwas siarkowy, kwas fosforowy, kwas pyrofosforowy, kwas toluenosulfonowy i inne. Ilość środka dehydratyzującego może się wahać od 0,1-5% wagowych w stosunku do zastosowanej ilości produktu reakcji. Jako rozpuszczalniki wchodzi w rachubę takie obojętne związki organiczne, za pomocą których można odprowadzić azeotropowo wodę utworzoną w środowisku reakcji. Do tego celu nadaje się szczególnie toluen i benzen. Ilość rozpuszczalnika należy tak dobrać by poddawany odwadnianiu 1, 4, 5, 6, 7, 7-sześciochloro-2, 3-dwumetylo-bicyklo-(2, 2, 1)-5-hepten rozpuścił się w temperaturze wrzenia. Dehydratyzację przeprowadza się w takiej aparaturze z której azeotropowo odprowadzaną wodę można usuwać z przestrzeni reakcyjnej, a rozpuszczalnik, po odzieleniu wody, z powrotem do niej wprowadzić.

Dobra przeróbka materiału reakcyjnego zachodzi przez zagęszczenie roztworu reakcyjnego i wykryształowanie 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.

Bezpośrednią przemianę sześciochlorocyklopentadienu z cis-1, 4-dwuoksybutenem-(2) bez rozpuszczalnika, należy przeprowadzać przy silnym mieszaniu niejednorodnej mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 100-120°C. Z mieszaniny reakcyjnej wykryształowuje przy tym powoli czysty ftalan, w postaci dużych kryształów. Reakcja przebiega znacznie wolniej aniżeli w fazie jednorodnej i wymaga 3-5 dni. Wydajność wynosi przy tym 20-30% ilości teoretycznej.

Według wynalazku stosowany jako materiał wyjściowy 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan można też otrzymać z sześciochlorocyklopentadienu i 2,

5-dwuhydrofuranu w temperaturze 80-150°C. Reakcja ta stanowi syntezę Dielsa-Aldera, która przebiega według następującego równania:



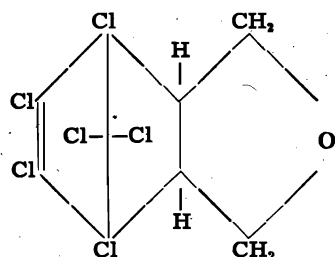
Przemiana zachodzi przez ogrzanie dwuhydrofuranu z sześciochlorocyklopentadienem bez lub w obecności środka rozcieńczającego. Stosowane środki rozcieńczające winny być obojętne względem sześciochlorocyklopentadienu i dwuhydrofuranu. Odpowiednimi środkami rozcieńczającymi są na przykład benzen, toluen, dwuoksan i nasycone etery.

Stosunek cząsteczkowy sześciochlorocyklopentadienu do dwuhydrofuranu dobiera się tak, by jeden ze składników reakcji znajdował się w nadmiarze. Reakcję można przeprowadzić przez dłuższe ogrzewanie składników pod chłodnicą zwrotną przy zawracaniu nadmiaru dwuhydrofuranu lub też w temperaturach 80 — 120°C w rurze wytrzymałej na ciśnienie. W obecności środka rozcieńczającego należy stosować równe ilości substancji wyjściowych. Reakcje przeprowadza się następnie w rurze wytrzymałej na ciśnienie w temperaturze 90 — 150°C. W zależności od temperatury, czas trwania reakcji wynosi 2 — 30 godzin. Reakcja może też być prowadzona w sposób ciągły gdy mieszaninę obydwóch składników reakcji prowadzi się powoli wraz z wysokowrzącym węglowodorem jako środkiem rozcieńczającym, na przykład przez ogrzane rury. Przy chłodzeniu roztworu reakcyjnego wydziela się produkt reakcji w postaci krystalicznej.

Przeróbkę mieszaniny reakcyjnej można przeprowadzać przez odsączenie powstałego krystalicznego produktu reakcji lub przez oddestylowanie nieprzereagowanych składników reakcji i ewentualnie obecnego środka rozcieńczającego. Zabarwienie surowego produktu daje się łatwo usunąć przez przekrystalizowanie go z metanolu lub eteru naftowego. Przez sublimowanie w próżni zachodzi możliwość dalszego oczyszczenia.

Zamiast czystego sześciochlorocyklopentadienu można stosować w reakcji z 2, 5-dwuhydrofuranem również mieszaniny, które oprócz sześci-

chlorocyklopentadienu zawierają jeszcze inne substancje, zwłaszcza częściowo chlorowane cyklopentadieny.



Przy wytwarzaniu sześciochlorocyklopentadienu sposobem podanym przez E. Straussa i współpracowników (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, tom 63, (1930) strona 1884) polegającym na działaniu roztworów podchlorynu sodowego na cyklopentadien, powstają obok sześciochlorocyklopentadienu również chlorowane cyklopentadieny o ilości atomów chloru w cząsteczce mniejszej od 6. Oddzielenie czystego sześciochlorocyklopentadienu za pomocą frakcjonowanej destylacji surowego produktu stwarza znaczne trudności i powoduje duże straty sześciochlorocyklopentadienu.

Według danych Straussa w czasie reakcji cyklopentadienu z roztworem podchlorynu sodowego otrzymuje się sześciochlorocyklopentadien z wydajnością odpowiadającą 82% wydajności teoretycznej. Z tego produktu reakcji wydzielić można jednakże tylko 53,6% czystego sześciochlorocyklopentadienu, co odpowiada jedynie 44% wydajności teoretycznej w stosunku do zastosowanego cyklopentadienu. Pozostałe 46,4% produktu reakcji nie można było dotąd stosować do dalszych przemian.

Poza wyeliminowaniem nieekonomicznej i obfitującej w straty przeróbki destylowania surowego produktu, zmieniony sposób postępowania umożliwia bezpośrednią reakcję sześciochlorocyklopentadienu zawartego w produktach surowych z 2, 5-dwuhydrofuranem. Okazało się przy tym niespodziewanie, że obecny w surowym produkcie sześciochlorocyklopentadien szybciej reaguje z 2, 5-dwuhydrofuranem, według metody Dielsa-Aldera, do 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7- metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, aniżeli niżej chlorowane cyklopentadieny przechodzą w chlorowane dwucyklopentadieny. Osiąga się przez to o wiele lepsze wykorzystanie zawartego w produkcie surowym sześciochlorocyklopentadienu, aniżeli przy wydzielaniu go za pomocą destylowania.

Produkt reakcji uzyskany w wyniku reakcji surowego sześciochlorocyklopentadienu z 2, 5-dwuhydrofuranem składa się w większej części z 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Jako uboczne produkty zawiera on drobne ilości produktów przemiany dwuhydrofuranu z niskochlorowanymi cyklopentadienami i produktów przemiany niskochlorowanych cyklopentadienów.

Do wyżej wspomnianej przemiany nadają się wszystkie produkty reakcji, które powstają przy działaniu roztworów podchlorynów alkaliów na cyklopentadien, a mianowicie zarówno na poddawany obróbce produkt reakcji jak i produkty, które powstają przez destylację surowego produktu. 2, 5-dwuhydrofuran wihien być wolny od innych związków nienasyconych, zwłaszcza też wolny od 2,3-dwuhydrofuranu. Przemiana zachodzi przez ogrzewanie wyłącznie chlorowanej mieszaniny cyklopentadienów z 2, 5-dwuhydrofuranem lub w obecności środków rozcieńczających. Zastosowane środki rozcieńczające winny być obojętne względem sześciochlorocyklopentadienu i dwuhydrofuranu. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są benzen, toluen, dwuoksan i nasycone etery. Stosunek cząsteczkowy produktów wyjściowych dobiera się celowo tak, by istniał nadmiar dwuhydrofuranu.

Jeżeli reakcję przeprowadza się bez stosowania środków rozcieńczających, wówczas szczególnie korzystne jest aby na jedną część mieszaniny sześciochlorocyklopentadienu przypadło 1,5 — 3 części 2, 5-dwuhydrofuranu. Reakcja może zachodzić na skutek dłuższego ogrzewania składników pod chłodnicą zwrotną z nadmiarem dwuhydrofuranu lub w temperaturach 80 — 150°C w rurze wytrzymałej na ciśnienie. W obecności środka rozcieńczającego można też przerabiać równocząsteczkowe ilości związków wyjściowych. W zależności od stosowanej temperatury reakcji, czas reakcji wynosi 2 — 30 godzin.

Dalsza przeróbka produktów reakcji zachodzi przez oddestylowywanie nieprzereagowanych składników i ewentualnie obecnego środka rozcieńczającego. Uzyskany w ten sposób produkt reakcji stanowi stałą lub półstałą, najczęściej ciemno zabarwioną masę, która zawiera około 60 — 80% 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i którą można łatwo oczyścić przez przekrystalizowanie. Takie oczyszczanie nie jest jednakże nieodzownie konieczne. Chlorować można również nieoczyszczone produkty reakcji.

Chlorowanie stosowanego jako materiał wyjściowy według wynalazku 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu można przeprowadzać za pomocą sposobów, które powodują podstawienie w pierścieniu czterohydrofuranowym 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu. Uzyskuje się przy tym produkt chlorowania, który przez pobranie dalszych dwóch atomów chloru wykazuje optymalne właściwości owadobójcze.

Środki owadobójcze według wynalazku można otrzymać przez wprowadzenie gazowego chloru do roztworu 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu w czterochlorku węgla, w innych, odpowiednich przy chlorowaniu w fazie ciekłej, chlorowęgłowodorach lub w obojętnych rozpuszczalnikach. Można jednakże też stosować takie rozpuszczalniki, które przez pobranie chloru przechodzą w chlorowodory, a szczególnie między tymi takie jak benzen, toluen. Z drugiej strony jako środki chlorujące nadają się też takie związki, z których można łatwo wydzielić chlor.

Reakcję można też przeprowadzić bez stosowania rozpuszczalnika, przy czym sześciochloroftalan wchodzi bezpośrednio w kontakt z chlorem lub środkiem chlorującym. Do reakcji starcza na ogół temperatura pokojowa, korzystne jest jednak zapoczątkowanie i podtrzymywanie reakcji chlorowania, która przebiega jako reakcja łańcuchowa za pomocą podwyższonej temperatury, światła lub substancji tworzących rodniki. Chlorowanie można przeprowadzać w naczyniach szklanych lub metalowych emaliowanych w sposób okresowy lub ciągły. Zależnie od tego czy stosuje się rozpuszczalnik, czy też nie, śledzi się pobieranie chloru na drodze oznaczenia grawimetrycznego, lub przez stałe pobieranie próbek z naczynia reakcyjnego i określanie wartości chloru. Reakcję można uważać za zakończoną, gdy osiągnie się pożądaný stopień chlorowania. Wynosi on na ogół łącznie 8 g-atomów chloru/mol produktu wyjściowego, jednakże skuteczne i czynne są też produkty zawierające 6,5—10 g-atomów chloru/mol produktu wyjściowego.

Przy zastosowaniu rozpuszczalnika oddzielenie substancji czynnych przeprowadza się na drodze destylacji lub krystalizacji. Pozostaje biała krystaliczna substancja, która bez uprzedniego oczyszczenia może być przerobiona na środek do zwalczania szkodników. Przy zachowaniu

stopnia chlorowania wynoszącego 8 g-atomów chloru/mol materiału wyjściowego osiąga się największą skuteczność w zastosowaniu do muchy domowej (*Musca domestica*). W tym przypadku produkt chlorowania przedstawia w wysokim stopniu jednolitą substancję, którą można przekrystalizować z n-heptanu i która posiada wówczas temperaturę topnienia 120–122°C (poprawioną). Zasadniczo chodzi tu o 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan. Bez wątplenia w produkcie reakcji, zwłaszcza w produktach chlorowania zawierających mniej lub więcej aniżeli 8 g-atomów chloru w cząsteczce, obok tego związku obecne są też jeszcze inne związki chlorowane.

Mieszaniny poddane chlorowaniu sposobem według wynalazku lub też czysty 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan można stosować z łatwością do konfekcjonowania środków znajdujących się w handlu. Można z nich sporządzać emulsje, zawiesiny, środki do rozpylania lub rozpraszania, środki do spryskiwania, rozbryzgiwania i zadymiania lub aerozole. Do emulsji można stosować jako emulgatory wysokocząsteczkowe produkty kondensacji tlenu etylenu, alkiloarylosulfoniany, sulfoniany alkoholi tłuszczowych itd. Jako rozpuszczalniki nadają się alkohole, ketony, węglowodory aromatyczne, alifatyczne i cykliczne, oleje zwierzęce jak i roślinne i podobne substancje. Jako substancje nośne do wytwarzania proszków do rozpraszania i do pyłów stosować można talk, ziemię okrzemkową, kaolin, bentonit lub też inne substancje proszkowe. Przy dalszym konfekcjonowaniu proszków do rozpylania, konieczny jest dodatek środków zwilżających, koloidów ochronnych i środków przyczepnych. Takie substancje można też dodawać do innych rodzajów konfekcjonowanych środków. Do wytwarzania aerozoli konieczne jest stosowanie rozpuszczalników i środków rozpraczających jak chlorowcometany. Substancję czynną można również konfekcjonować w mieszaninie z innymi środkami owadobójczymi, które nie reagują z nią chemicznie.

P r z y k ł a d I. Do grubościennej rury szklanej wprowadza się 80 g sześcioclorocyklopentadienu, 25 g cis-1, 4-dwuoksytenu-(2) i 75 ml dwuoksanu i ogrzewa przez 3 dni w temperaturze 120°C. Po odparowaniu dioksanu w temperaturze 100°C w próżni pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci oddestylowuje się w próżni przy ciśnieniu 0,03 mm słupa rtęci nieprzereagowany

sześcioclorocyklopentadien i cis-1, 4-dwuoksytenu-(2), przy czym temperatura kąpieli wynosi 130°C. Pozostałość po destylacji rozpuszcza się w chloroformie na gorąco, roztwór odbarwia węglem aktywowanym, a po przesączeniu oziębia w lodówce do temperatury –20°C. Wykryształizowuje przy tym 60 g 1, 4, 5, 6, 7, 7-sześciocloro-2, 3-dwumetylolodwucyklo-(2, 2, 1)-5-heptenu w postaci bezbarwnych blaszek, których temperatura topnienia wynosi 199°C. Przez odparowanie ługu macierzystego uzyskuje się dalsze 16,5 g produktu reakcji Diels'a-Aldera, tak iż całkowita ilość produktu wynosi 76,5 g, co odpowiada 75% wydajności teoretycznej w odniesieniu do zastosowanego cis-1, 4-dwuoksytenu-(2).

Analiza: $C_9H_8O_2Cl_6$; Ciężar cząsteczkowy: 360,89.

Obliczono: C=29,97%; H=2,21%; Cl=58,95%.

Znaleziono: C=30,19%; H=2,15%; Cl=59,10%.

75 g otrzymanego 1, 4, 5, 6, 7, 7-sześciocloro-2, 3-dwumetylolodwucyklo-(2, 2, 1)-5-heptenu ogrzewa się z dodatkiem 350 ml toluenu, 2 ml stężonego kwasu siarkowego i 5 ml wody w aparaturze dehydratacyjnej przy silnym zawrocie skroplin. Aparatura składa się z kolby reakcyjnej, w której znajduje się roztwór toluenowy produktu poddawanego dehydratacji, posiadającej nasadę szklaną z osadzoną chłodnicą zwrotną i osadzonym bocznie oddzielnikiem wody. Unoszące się pary toluenu, wraz z azeotropowo pobieraną wodą dehydratyzacyjną, skraplają się w chłodnicy i ściekają kropelkami do oddzielnika, gdzie następuje rozdzielanie na dolną fazę wodną (woda dehydratyzacyjna) i na górną fazę toluenową. Górna faza toluenowa ścieka przy tym stale z powrotem do kolby reakcyjnej. Po trzech godzinach oddziela się w rozdzielaczu 9 ml wody. Gorący roztwór toluenowy odbarwia się następnie węglem aktywowanym i po przesączeniu odparowuje w próżni do $\frac{1}{3}$ pierwotnej objętości, a następnie oziębia w lodówce do temperatury –20°C. Uzyskuje się przy tym 60,5 g 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu w postaci krystalicznej. Po przekrystalizowaniu z alkoholu uzyskuje się związek ten w postaci bezbarwnych blaszkowatych kryształków, których temperatura topnienia wynosi 233°C.

Analiza: $C_9H_8OCl_6$; Ciężar cząsteczkowy: 342,878.

Obliczono: C=31,52%; H=1,76%; O=4,67%; Cl=62,05%.

Znaleziono: C=31,61%; H=1,52%; O=4,80%; Cl=62,55%.

Przykład V. W naczyniu wytrzymałym na ciśnienie ogrzewa się 27,3 g sześciochlorocyklopentadienu i 10 g dwuhydrofuranu przez 15 godzin w temperaturze 100°C. Produkt re-

Przykład IX. 100 g 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu rozpuszcza się w 300 ml czterochlorku węgla i jak w przykładzie VIII chloruje w tem-

peraturze 70°C przy stosowaniu strumienia chloru w ilości 25 l/godzinę przez 40 minut. Otrzymany po chlorowaniu i odparowaniu rozpuszczalnika (120 g) krystaliczny biały produkt posiada wzór sumaryczny $C_9H_5OCl_{1,1}$. Po przekrystalizowaniu z n-heptanu pozostała substancja, wykazuje temperaturę topnienia 120–122°C. Analiza: $C_9H_5OCl_1$; Ciężar cząsteczkowy: 411,78%. Obliczono: C=26,25%; H=0,98%; O=3,89%; Cl=68,88%.

Znaleziono: C=26,33%; H=1,17%; O=3,68%; Cl=69,18%.

P r z y k ł a d X. Podobnie jak w przykładzie VIII w 300 ml czterochloru węgla rozpuszcza się 100 g 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i następnie chloruje przy przepływie strumienia chloru wynoszącym 25 l/godz. Po odparowaniu pozostaje 130 g krystalicznego produktu o sumarycznym wzorze $C_9H_5OCl_1$.

P r z y k ł a d XI. 100 g 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu rozpuszcza się w 200 ml czterochloru węgla i ogrzewa przez 8 godzin pod chłodnicą zwrotną z 80 g chlorku siarczyny i 0,5 g nadtlenku benzoilu. Po zakończeniu reakcji odparowuje się roztwór w próżni do suchej pozostałości. Otrzymuje się żółto-białą pozostałość o składzie $C_9H_4,5OCl_{7,5}$.

P r z y k ł a d XII. a) Do butli stojącej o pojemności 10 litrów, którą można chłodzić bieżącą wodą, wprowadza się 9 litrów 2,09 n roztworu podchlorynu sodowego, który zawiera na każdy liter jeszcze 0,2 mole wolnego wodorotlenku sodowego. Roztwór ten zadaje się jednorazowo przy silnym mieszaniu 110 g świeżo destylowanego cyklopentadienu. Mieszanie przeprowadza się jeszcze przez 15 minut za pomocą mieszadła szybkoobrotowego, przy czym temperatura wzrasta do 40°C. Po 1/2 godzinie wydziela się z roztworu ciężka żółta lepka ciecz, którą oddziela się.

Pozostały roztwór reakcyjny oziębia się znowu do 15°C, a następnie mieszając dodaje do niego jeszcze 110 g świeżo destylowanego cyklopentadienu i miesza jeszcze przez 15 minut, przy czym wydziela się dalsza ilość ciężkiego, żółtego produktu reakcji. Produkt ten oddziela się po godzinie i łączy z pierwszym produktem. Z 220 g cyklopentadienu uzyskuje się w ten sposób łącznie 728 g surowego produktu reakcji o ostrym zapachu i żółto-brunatnej barwie. Oznaczono go

jako produkt R. Jego współczynnik załamania wynosił przy $n_D^{20} = 1,5611$. Związek zawierał 25,79% węgla, 0,68% wodoru i 73,36% chloru.

b) Z 200 g uzyskanego w ten sposób produktu R oddestylowuje się pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci w prostej aparaturze destylacyjnej 175 g i frakcję tą stosuje jako produkt S do przemiany z 2, 5-dwuhydrofuranem. Współczynnik załamania tej mieszaniny wynosi $n_D^{20} = 1,5585$.

c) Z 200 g produktu R oddestylowuje się 160 g w ten sam sposób jak to opisano w punkcie b), a uzyskaną frakcję stosuje jako produkt T do dalszej przemiany. Mieszanina ta posiada współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5578$.

P r z y k ł a d XIII. a) 54,6 g produktu R, opisanego w przykładzie XII ogrzewano z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranem w zamkniętej rurze przez 20 godzin do temperatury 110°C. Od ciemno zabarwionej mieszaniny reakcyjnej oddzielono następnie w kąpieli wodnej nieprzereagowany dwuhydrofuran na drodze destylacji próżniowej pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci. Uzyskaną pozostałość rozpuszczono w 300 ml czterochloru węgla. Roztwór wprowadzono do kolby trójszyjkowej, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr. Do ogrzanego do 70–80°C roztworu wprowadzono przy ciągłym mieszaniu i naświetlaniu 500-watową lampą rtęciową strumień chloru z szybkością przepływu 21 l/godz. Po 1/2 godzinie oddestylowano rozpuszczalnik na łaźni wodnej w próżni pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci, przy czym uzyskano 76,5 g półstałego produktu Ia, którego analiza wykazała następujący skład:

C=31,26%; H=1,78%; O=4,23%; Cl=62,61%.

b) 54,6 g produktu R z przykładu XII ogrzewano z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu przez 20 godzin do temperatury 110°C i przerobiono jak w przykładzie XIIIa. Następujące po tym chlorowanie przeprowadzono przy tej samej szybkości strumienia chloru w czasie 90 minut. Po odparowaniu czterochloru węgla uzyskano 95 g półstałego produktu Ib, o następującym składzie:

C=28,35%; H=1,44%; O=3,88%; Cl=66,43%.

c) W podobny sposób jak w przykładzie XIIIa, poddano reakcji i następnie przerobiono 54,6 g produktu R z przykładu XIIa i 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu. Przy takiej samej szybkości przepływu strumienia chloru przeprowadzono następnie przez 3 godziny chlorowanie. Po odparowaniu czterochloru węgla pozostało 86,2 g pół-

stałego produktu Ic o następującym składzie:
C=27,61%; H=1,45%; O=3,54%; Cl=67,83%.

Przykład XIV. a) 54,6 g produktu S, opisanego w przykładzie XIIb, ogrzewano z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu w zamkniętej rurze do temperatury 120°C, a z uzyskanego produktu reakcji oddestylowano następnie w próżni pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci nieprzereagowany 2, 5-dwuhydrofuran. Uzyskaną przy tym pozostałość chlorowano w sposób opisany w przykładzie XIIIa w roztworze czterochlorku węgla przez 30 minut przy szybkości przepływu chloru wynoszącej 21 l/godz. Po odparowaniu czterochlorku węgla uzyskano 78,5 g produktu Ila o następującym składzie:

C=30,58%; H=1,75%; O=3,79%; Cl=64,30%.

b) 54,6 g produktu S poddano reakcji, jak opisano w przykładzie XIIIa, z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu, a uzyskany produkt chlorowano następnie przy tej samej szybkości przepływu strumienia chloru przez 45 minut. Po odparowaniu czterochlorku węgla pozostało 83 g powstałego produktu I Ib o następującym składzie:

C=28,67%; H=1,54%; O=3,56%; Cl=66,02%.

c) W podobny sposób jak w przykładzie XIVa poddano reakcji 54,6 g produktu B z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu, a uzyskany produkt chlorowano przez 3 godziny. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 91,3 g produktu I Ic o następującym składzie:

C=26,35%; H=1,21%; O=3,27%; Cl=69,12%.

Przykład XV. a) 54,6 g produktu T, opisanego w przykładzie XIIc, poddano reakcji w sposób jak w przykładach XII-XIV z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu, a wydzielony produkt reakcji chlorowano następnie przez 60 minut. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostało 83,8 g produktu IIIa o następującym składzie:

C=28,53%; H=1,56%; O=3,68%; Cl=61,88%

b) 54,6 g produktu T poddano reakcji, jak w przykładzie XVa, z 21 g 2, 5-dwuhydrofuranu, a uzyskany przy tym produkt chlorowano przez 3 godziny w wyżej opisany sposób. Po odparowaniu czterochlorku węgla otrzymano 88 g produktu chlorowania IIIb o następującym składzie:

C=27,11%; H=1,16%; O=4,503%; Cl=67,77%.

Skuteczność nowego środka owadobójczego określono za pomocą zmodyfikowanej metody, opisaną przez W. M. Hoskins'a i P. S. Messen-

gera'a (Agricultural Control Chemicals Advances in Chemistry. Series 1, 93-98 (1950) przez wyposrodzkodowanie dawki śmiertelnej dla 50% lub 90% kolonii (wartości LD₅₀ lub LD₉₀) w przypadku muchy domowej (*Musca domestica*). Badaniu poddano czterodniowe samiczki. Dla porównania podano wartości LD₅₀ lub LD₉₀ czystej substancji czynnej kilku znanych środków owadobójczych.

T a b e l a I

Substancja	Względna toksyczność po 24 godz. w odniesieniu do 4-dniowych samiczek <i>Musca domestica</i>	
	50% śmiertelności	90% śmiertelności
1	2	3
γ-1, 2, 3, 4, 5-sześcioclorocykloheksan	10	10
p p'-dwuchloródwufenylo-trójdichloroetan	0,63	3,1
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciocloro-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 8, 9, 10-sześciocloronaftalen (Aldrin)	10	10
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciocloro-6, 7-epoksy-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-ośmiohydronaftalen (Dieldrin)	8,6	10
Chlordan	1,5	0,2
O, P-nitrofenyloester kwasu O, O-dwuetylotiofosforowego 70% (E 605 forte)	150	800
x, y, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-1, 2, 4, 7, 8, 9-sześciohydroinden	10	10
produkt chlorowania przykład VIII	43	200
produkt chlorowania przykład IX	300	670
produkt chlorowania przykład X	10	25
produkt chlorowania przykład XI	60	80

Substancja czynna według wynalazku wykazuje wybitnie dobrą skuteczność początkową, jak to wynika z następującej tabelki, w której podane są względne wartości dla 50% położeń grzbietowych po okresie 2 godzin.

T a b e l a II

S u b s t a n c j a	Względna toksyczność po 2 godz. działania względem 4-dniowych samiczek <i>Musca domestica</i>
	50% położenia grzbietowych
1	2
γ -1, 2, 3, 4, 5, 6-sześciochlorocykloheksan	10
p, p'-dwuchlorodwufenylo-trójchloroetan	1,25
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 8, 9, 10-sześciohydronaftalen (Aldrin)	0,36
1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-6, 7-oksy-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 6, 7, 9, 10-ośmiohydronaftalen (Dieldrin)	0,72
Chlordan	0,04
O, p-nitrofenyloester kwasu O, O-dwuetylotiofosforowego 70% (E 605 forte)	78
x, y, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-1, 2, 4, 7, 8, 9-sześciohydroinden	0,21
produkt chlorowania — przykład VIII	3,1
produkt chlorowania — przykład IX	20,8
produkt chlorowania — przykład X	1,0
produkt chlorowania — przykład XI	6,3

Wiadomo już, że związki addycyjne Diels-Alder'a z sześcioclorocyklopentadienu i związków nienasyconych stanowią same w sobie lub po dalszej chemicznej przeróbce środki owadobójcze i że nadają się do zwalczania owadów. Znane pod nazwami handlowymi „Chlordan” i „Heptachlor” są na przykład produktami chlorowania związku addycyjnego z sześcioclorocyklopentadienu i cyklopentadienu. Znany pod nazwą handlową środek owadobójczy „Aldrin” stanowi związek addycyjny z sześcioclorocyklopentadienu i dwucyklopentadienu, podczas gdy nazwą „Dieldrin” określa się związek epoksy „Aldrinu”. Obok tych ogólnie znanych środków owadobójczych jeszcze inne związki wywodzące się w podany sposób z sześcioclorocyklopentadienu posiadają właściwości owadobójcze, które jednakże

nie są tak wybitne jak w związkach wpraw wymienionych.

Szczególna korzyść stosowania jako środka owadobójczego według wynalazku 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu polega na jego niespodziewanie dużej skuteczności owadobójczej, która jest wielokrotnie lepsza aniżeli wszelkich dotąd znanych związków tego rodzaju. Działanie nowego związku jest też o wiele lepsze od działania znanych środków owadobójczych składających się z węglowodorów zawierających chlor jak γ -sześcioclorocykloheksanu (Lindanu) lub paradowuchlorodwufenylo-trójchloroetanu (DDT). Nowy związek działa w niektórych przypadkach nawet lepiej aniżeli znane fosforowe środki owadobójcze, np. p-nitrofenyłodwuetylotiofosforan (E 605, Parathion). Wskutek nadzwyczaj wysokiej skuteczności owadobójczej 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro -4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan wyróżnia się zasadniczo od znanych, zawierających chlor, owadobójczych środków węglowodorowych. Do osiągnięcia tego samego efektu starczą znacznie mniejsze ilości związku według wynalazku, aniżeli znanych środków owadobójczych zawierających chlor, tak iż można go stosować w nadzwyczaj małym stężeniu.

Tą samą wysoką skuteczność związku według wynalazku stwierdzono również wobec innych, aniżeli *Musca domestica* owadów szkodliwych, tak w badaniach laboratoryjnych jak i w terenie. Spośród grupy owadów ssących wybrano do badania szereg zwierząt trudnych do zwalczania, a wyniki tych badań zestawiono w tabeli III. Jako środek porównawczy wybrano we wszystkich przypadkach E 605 (f) wykazujący zawartość 47,7% czystej substancji czynnej (p-nitrofenyłodwuetylotiofosforanu). Stosując stężenie 0,035% i 600 l/hektar uzyskuje się gęstość wyłożenia (dawkę zastosowaną) 100 g czystej substancji czynnej na hektar.

Związek według wynalazku zastosowano w takiej ilości, która odpowiadała gęstości wyłożenia 60 g czystej substancji czynnej na hektar.

T a b e l a III

Owady ssące

A: związek według wynalazku (60 g/ha)

B: E 605 f (100 g/ha)

L: badania laboratoryjne

F: badania terenowe

Szkodnik	Środek	Ilość spadów na ziemię	Zabite przy spadnięciu na ziemię	Zabite na roślinie	Czas w dniach	Rodzaj badania
Zielona wesz liści jabłoni (<i>Doralis pomi</i>)	A	5	100	100	1	L
	A	75	100	100	1	L
	B	75	100	100	1	L
dto młode weszki	A	75	90	100	1	L
	B	50	90	100	1	L
Wesz mączna śliwkowa (<i>Pomaphis</i>)	A	—	—	100	2	F
	B	—	—	100	2	F
Czarna wesz liścia fasoli (<i>Doralis fabae</i>)	A	95	98	100	1	L
	B	95	985	100	1	L
Wesz czerwona (<i>Eriosoma lanigerum</i>)	A	—	—	100	2	F
	B	—	—	100	2	F

Wielka skuteczność działania związku według wynalazku wynika z tabeli IV. Działanie nowego środka zbadano na chrząszczu kartoflanym jako przedstawiciela owadów gryzących. Jako preparat porównawczy służyła mieszanina „Lindanu” i „DDT”, które znane są pod nazwą handlową „Aktiv-Gesapon” (Neu).

T a b e l a IV

A: związek według wynalazku — rozcieńczenie 1 : 10.000

B: mieszanina „Lindanu” i „DDT” (nazwa handlowa „Aktiv-Gesapon (Neu)”)

(rozcieńczenie 1 : 3.000, 1 : 4.000)

Liczby bez klamer — zwierzęta zabite w procentach

Liczby w klamrach — zwierzęta ciężko uszkodzone w procentach

Szkodnik	Środek	1-dzień	3-dzień	5-dzień	Rodzaj próby laboratoryjnej
Chrząszcz kartoflany (<i>Leptinotarsa decemlineata</i>)	A	5(95)	60(40)	90(10)	podawanie z pokarmem
	B	0(85)	10(90)	55(45)	
Młode chrząszcze ditto	A	5(95)	40(60)	100(0)	traktowanie zwierząt bezpośrednio
	B	0(90)	5(95)	30(70)	
Chrząszcz ziemniaczany L 4 (larwy)	A	0(95)	65(35)	95(5)	podawanie z pokarmem
	B	0(90)	40(60)	65(35)	
Chrząszcz ziemniaczany L3-L4	A	25(75)	75(25)	95(5)	traktowanie zwierząt bezpośrednio
	B	0(100)	55(45)	70(30)	

Z tabeli V wynika skuteczność owadobójcza produktów chlorowania według przykładów XIII-XV. Tabela ta pozwala stwierdzić, że w produktach chlorowania według wynalazku skuteczność owadobójcza wzrasta z zwiększającą się zawartością chloru aż do pewnego maksimum, a

przy wysokich zawartościach chloru znowu zmniejsza się. W celu osiągnięcia optymalnej skuteczności, śledzi się bieżąco podczas chlorowania skuteczność produktów reakcji przez pobieranie próbek i we właściwym momencie przerwa się reakcję.

T a b e l a V

Produkt chlorowania według przykładów XIII-XV	Zawartość chloru w %	Atomy chloru na cząsteczkę	Toksyczność względna	
			Po 24 godz. LD ₅₀	Po 2 godz. 50% po- łożeń grzbietowych
γ - sześcioclorocyklo- heksan			40	40
I a	62,61%	6,1	80	5
I b	66,43%	7,2	300	50
I c	67,83%	7,6	170	25
II a	64,33%	6,6	48	9
II b	66,02%	7	400	25
II c	69,12%	8,1	150	25
III a	65,88%	7	120	20
III b	67,77%	7,6	240	14

Podczas gdy toksyczność początkowa produktów chlorowania według wynalazku leży jedynie trochę poniżej γ -sześciochlorocykloheksanu, to w działaniu trwałym przewyższa ona 10-krotnie γ -sześciochlorocykloheksan.

Produkty według wynalazku można też zastosować w mieszaninie z innymi środkami owadobójczymi, na przykład z γ -sześciochlorocykloheksanem, 1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 8, 9, 10-sześciohydroftale-
nem, 1, 2, 3, 4, 12, 12-sześciochloro-6-7-epoksy-1, 4, 5, 8-dwumetyleno-1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-ośmio-
hydronaftalenem.

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

1. Środek owadobójczy, znamieny tym, że składa się z produktów chlorowania 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, które zawierają na każdą cząsteczkę 6, 5-10 atomów chloru.
2. Środek według zastrz. 1, znamieny tym, że składa się z produktów chlorowania 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, które zawierają na każdą cząsteczkę 8 atomów chloru i odpowiadają wzorowi 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.
3. Środek według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że obok produktów chlorowania 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu zawiera jeszcze inne środki do zwalczania owadów i (lub) środki rozcieńczające nie działające owadobójczo.
4. Sposób wytwarzania środków według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan traktuje się chlorem gazowym lub substancjami wydzielającymi chlor.
5. Sposób według zastrz. 4, znamieny tym, że chlorowanie przeprowadza się przy naświetlaniu światłem aktywizującym.
6. Sposób według zastrz. 3-5, znamieny tym, że chlorowanie przeprowadza się w obecności rozpuszczalnika i (lub) przy zastosowaniu substancji tworzących rodniki.
7. Sposób według zastrz. 4-6, znamieny tym, że do każdej cząsteczki 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu przyłącza się 2 atomy chloru z wytworzeniem 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.
8. Sposób według zastrz. 4-6, znamieny tym, że do chlorowania stosuje się 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan, wytworzony w temperaturze 80-150°C przez przyłączenie 2, 5-dwuhydrofuranu do sześciochlorocyklopentadienu.
9. Sposób według zastrz. 8, znamieny tym, że do chlorowania stosuje się mieszaninę zawierającą 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan, który otrzymano przez addycję 2, 5-dwuhydrofuranu i produktów reakcji, które powstały przez oddziaływanie roztworów pochlorynów alkaliów na cyklopentadien.
10. Sposób według zastrz. 4-6, znamieny tym, że do chlorowania stosuje się 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciochloro-4, 7-endometyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan, który wytworzono z sześciochlorocyklopentadienu przez przyłączenie 1, 4-dwuoksybutenu(2) w temperaturze 100-150°C w obecności rozpuszczalników i następnie przez dehydratyzowanie produktu przyłączenia.

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