



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.VI.1963 (P 101 865)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 31.VII.1965

Kl. 12^a, 19/02

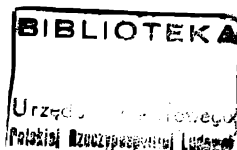
MKP C07f

C07 e 25/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Lucjan Kwieciński, Edward Wieteska, Halina
Wizner

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)



Sposób wytwarzania 1,2,3,4,10,10-sześciochloro-1,4,4a,5,8,8a-
-sześciohydro-1,4,-endo-egzo--5,8-dwumetanonaftalenu
o właściwościach owadobójczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1,2,3,4,10,10-sześciochloro-1,4,4a,5,8,8a-sześciohydro-1,4-endoegzo-5,8-dwumetanonaftalenu będącego środkiem owadobójczym typu „Aldrin” przy zastosowaniu katalizatora bezwodnego chlorku glinowego, co pozwala na znaczne skrócenie czasu syntezy tego związku.

Wyżej podany środek owadobójczy, stosowany dzisiaj powszechnie w ochronie roślin do zwalczania szkodników glebowych otrzymuje się znanymi sposobami, opartymi na syntezie dienowej według schematu podanego na rysunku.

Proces kondensacji dienowej prowadzi się przez ogrzewanie mieszaniny 1 mola sześciochlorocyklopentadienu-1,3 z 3-ma molami bicyklo (2,2,1) heptadienu-2,5. Nadmiar tego ostatniego ma zapobiegać tworzeniu się wyżej skondensowanego związku 1,2,3,4,5,6,7,8,11,11,13,13 - dodekachloro - 1,4,5,8,9,10 - triendometyleno-1,4,4a,5,8,8a,9,9a10,10a-dekahydro-antracenu tak zwanego dodekachloru i stanowi równocześnie medium reakcyjne. Przebieg reakcji dienowej jest stosunkowo powolny i trwa od 18 do 22 godzin. Po zakończonej reakcji usuwa się nadmiar nieprzereagowanego bicykloheptadienu przez destylację, a otrzymany surowy addukt przerabia na odpowiednią formę użytkową.

Zasadniczą wadą opisanego wyżej procesu jest długi czas trwania syntezy. Poza tym, ze względu na fakt stosowania dużego nadmiaru jednego z reagentów bicyklo/2,2,1/heptadienu-2,5/ wydajność pro-

2

duktu z jednostki objętości reaktora jest bardzo mała.

Wynalazek eliminuje te niedogodności. W tym celu wytwarzanie adduktu sześciochlorocyklopentadienu z bicykloheptadienem prowadzi się w obecności bezwodnego chlorku glinowego, jako katalizatora reakcji syntezy dienowej, w ilości co najmniej 0,25% w stosunku do ilości stosowanego sześciochlorocyklopentadienu, przy czym katalizator wprowadza się w postaci zawiesiny w sześciochlorocyklopentadienie. Zastosowanie bezwodnego chlorku glinowego jako katalizatora nie powoduje szkodliwego wpływu na kierunek przebiegu reakcji i czas trwania procesu kondensacji, prowadzonej sposobem według wynalazku, jest wielokrotnie krótszy. Otrzymany produkt pod względem wydajności procesu, właściwości fizycznych i aktywności biologicznej nie ustępuje produktowi uzyskiwanemu innymi znanymi metodami.

Odpowiednie dozowanie sześciochlorocyklopentadienu wraz z zawieszonym w nim katalizatorem do wrzącego bicykloheptadienu przez wkraplanie zawiesiny w ciągu około 1 godziny umożliwia regulację szybkości przebiegu procesu. Zastosowanie katalizatora pozwala na prowadzenie procesu kondensacji metodą periodyczną, półciągłą i ciągłą.

Przykład. Do 100 g (około 1 mola) bezwodnego bicyklo /2,2,1/heptadienu-2,5, ogrzanego do temperatury 90° wkrapla się stopniowo podczas mieszania w ciągu 1 godziny zawiesinę 0,5 g bez-

wodnego chlorku glinowego w 100 g (około 0,35 mola) sześciochlorocyklopentadienu-1,3 utrzymując stale mieszaninę reagującą w słabym wrzeniu pod chłodnicą zwrotną.

Po wkropleniu ogrzewa się zawartość kolby w ciągu dalszych 2 godzin aż do osiągnięcia temperatury 107—108°, po czym oddestylowuje z parą wodną nieprzereagowany bicykloheptadien. Otrzymuje się 125 g surowego adduktu z sześciochlorocyklopentadienu i 1,3-bicyklo [2,2,1]heptadienu-2,5 o temperaturze topnienia 78—85° i zawartości 93,0% sześciochloro-sześciohydro-dwumetano-naftalenu (oznaczenie spektrofotometryczne w podczerwieni).

Wydajność surowego produktu liczona na sześciochlorocyklopentadien wynosi 93,5%. Sukcesność biologiczna oznaczona na wołku zbożowym (*Callandra granorie*) jako bioindykatorze wynosi 98,5—99,5% w odniesieniu do wzorca.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1,2,3,4,10,10-sześciochloro-1,4,4a,5,8,8a-sześciohydro-1,4-endo-egzo 5,8 dwumetanonaftalenu o właściwościach owadobójczych z sześciochlorocyklopentadienu-1,3 i bicyklo [2,2,1]heptadienu-2,5 **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w obecności bezwodnego chlorku glinowego jako katalizatora w ilości co najmniej 0,25% w stosunku do użytego sześciochlorocyklopentadienu, który wprowadza się do środowiska reakcji w postaci zawiesiny w sześciochlorocyklopentadienie w ciągu około 1 godziny przy stałym wrzeniu medium reagującego, przy czym proces prowadzi się metodą periodyczną, półciągłą lub ciągłą.

