

Opublikowano dnia 18 października 1958 r.



A01 m 9/28
BIBLIOTEK

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 41195

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

45 l 9/28

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten, Niemiecka Republika Federalna

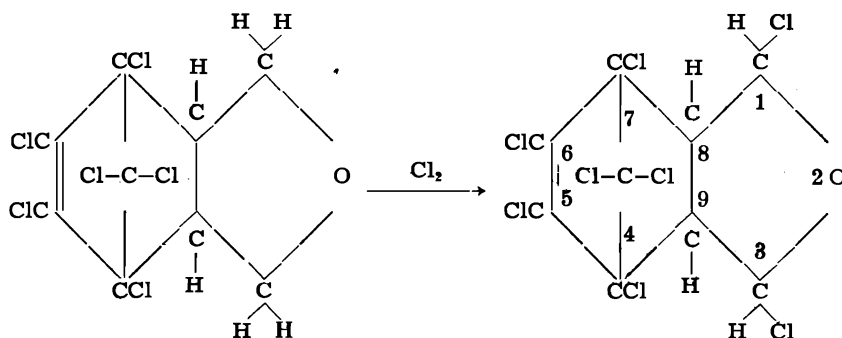
Sposób wytwarzania środków owadobójczych

Patent trwa od dnia 29 grudnia 1956 r.

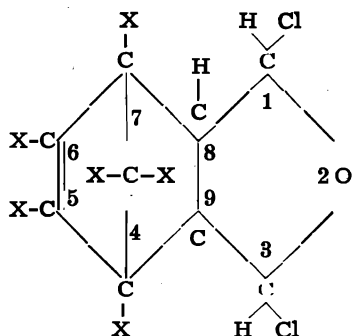
Pierwszeństwo: 4 lutego 1956 r. (Niemiecka Republika Federalna)

Przez chlorowanie 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu uzyskuje się w dobrej wydajności 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan w myśl następującej reakcji:

Uzyskany w ten sposób eter ośmioclorowany posiada bardzo dobre właściwości owadobójcze i jest tak w stanie nierozcieńczonym jak również i w mieszaninach bardzo dobrym środkiem do zwalczania owadów gryzących i ssących.

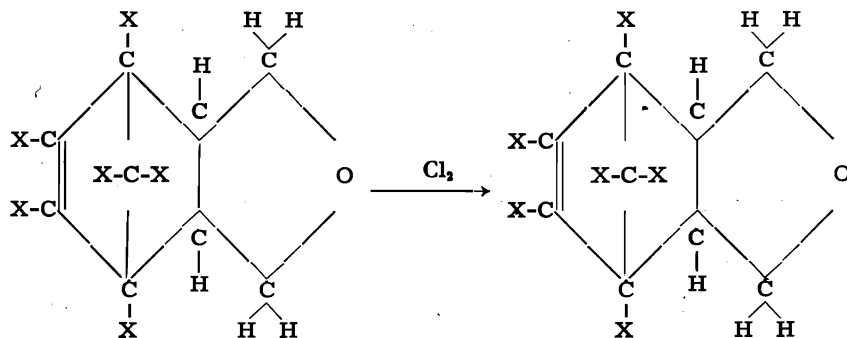


Stwierdzono obecnie, że ta skuteczność owadobójcza nie ogranicza się do 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, lecz że wykazują ją również takie chlorowcowane etery, które zawierają fluor i chlor w części dwucykloheptenowej cząsteczki. Chodzi tutaj o związki o wzorze ogólnym



w którym X oznacza podstawnik, stanowiący fluor lub chlor. Te nowe związki służą do zwalczania owadów i wykazują bardzo wysokie działanie początkowe. W porównaniu do 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu osiąga się znacznie łatwiej przy stosowaniu związków otrzymanych sposobem według wynalazku 100%-ową śmiertelność owadów.

Nowe związki otrzymuje się według wynalazku przez chlorowanie sześcioclorowcowanych endometyleno-czterohydroftalanów według następującego schematu reakcji, przy czym X oznacza atom fluoru lub chloru



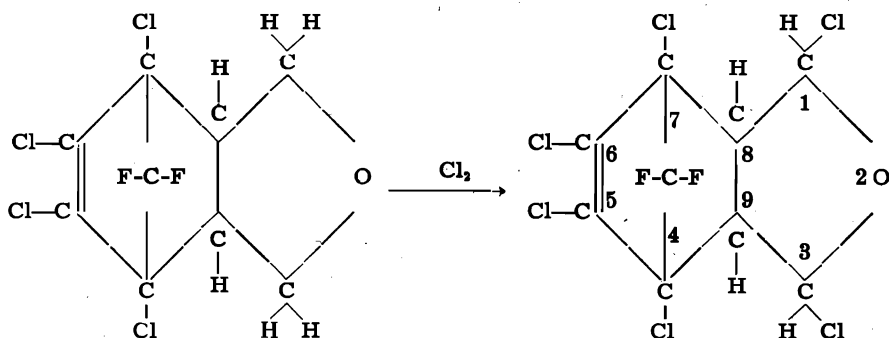
Do chlorowania nadają się wszelkie sposoby, które dają w wyniku podstawienie w pierścieniu czterohydrofuranowym endo-metyleno-czterohydroftalanu. Przez pobranie dwóch atomów chloru

przez cząsteczkę substancji wyjściowej otrzymuje się produkty chlorowania o optymalnym działaniu. Chlorowanie zachodzi na przykład w zwykły sposób przez wprowadzanie gazowego chloru do wrzącego roztworu sześcioclorowcowanego ftalanu w czterochlorku węgla lub w innych odpowiednich rozpuszczalnikach. Można jednak również stosować środki chlorujące łatwo odszczepiające chlor, na przykład chlorek siarczyny lub chloroimid kwasu bursztynowego.

Chlorowanie można przeprowadzać też bez zastosowania rozpuszczalnika. W tym przypadku wprowadza się w zetknięcie sześcioclorowcowany ftalan bezpośrednio z gazowym chlorem lub odpowiednim środkiem chlorującym i ewentualnie ze środkiem przenoszącym chlor, np. $AlCl_3$. Przemianę można przeprowadzać w temperaturze pokojowej, korzystnie jest jednak utrzymywać reakcję w biegu lub też rozpoczynać przez zastosowanie ciepła, światła lub odpowiednich dodatków katalitycznych. Chlorowanie daje się przeprowadzać w naczyniach szklanych lub aparatach emalowanych w sposób ciągły lub przerywany. W zależności od warunków pracy, kontroluje się pobranie chloru grawimetrycznie lub przez pobranie prób z naczynia reakcyjnego i określenie w nich zawartości chloru. Reakcję uważa się za zakończoną, gdy osiągnie się pożądaną stopień chlorowcowania. Wynosi on 2 gramoatomy chloru na każde 9 gramocząstek materiału wyjściowego z uwzględnieniem już obecnej w nim ilości chloru.

Przez chlorowanie 10, 10-dwufluoro-4, 5, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu otrzymuje się np. 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8,

9-czterohydroftalan z wydajnością wynoszącą 85% wydajności teoretycznej według następującego równania:



Stwierdzono, że w tej reakcji chlorowania nie zachodzi żadna wymiana fluoru, związanego z częścią dwucykloheptenową cząsteczki ftalanu, na chlor.

Produkty reakcji otrzymywane sposobem według wynalazku są białe i stanowią krystaliczne związki. 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan posiada temperaturę topnienia 91°C (poprawioną). Rozpuszcza się on dobrze w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, jak np. alkoholach, eterach, ketonach, estrach lub węglowodorach. W wodzie związek jest praktycznie nierozpuszczalny. Na powietrzu, a również w zetknięciu z wodą, produkt chlorowania uzyskany według wynalazku jest trwały.

Do wytwarzania nowych związków służyć mogą jako materiał wyjściowy wszelkie sześcioclorowcowane endometylenoccheterohydroftalany, które zawierają w części dwucykloheptenowej fluor i chlor. Te substancje wyjściowe można uzyskać w znany sposób na przykład za pomocą reakcji Diels'a-Aldera z 2, 5-dwuhydrofuranu i sześcioclorowcowanych cyklopentadienów.

P r z y k ł a d I. 46,8 g (0,2 mola) 5, 5-dwufluoro-1, 2, 3, 4-czterochlorocyklopentadienu (temperatura wrzenia 46-52° pod ciśnieniem 5 mm Hg, współczynnik załamania $n = 1,4998$) ogrzewa się w pierw z 28,0 g (0,4 mola) 2, 5-dwuhydrofuranu przez 15 godzin w zamkniętej rurze w temperaturze 100°C. Brunatny produkt reakcji wypłukuje się z rury za pomocą eteru naftowego, a nadmiar dwuhydrofuranu i eteru naftowego oddestylowuje się. Z brunatnej olejistej pozostałości, po zadaniu jej 15 ml eteru naftowego i pozostawieniu w lodówce, otrzymuje się masę krystaliczną, którą odsącza się. Po wy-

suszeniu na glinie uzyskuje się 55,2 g brunatno zabarwionego produktu krystalicznego (89 wydajności teoretycznej). Po przekrystalizowaniu

z eteru naftowego, przy dodaniu środków odbarwiających, uzyskuje się igły o temperaturze topnienia 58-60°C. Ten produkt reakcji po oczyszczeniu aż do związku o temperaturze topnienia 61-62°C (poprawionej), posiada przyjemny zapach, podobny do kamfory i rozpuszcza się w najczęściej używanych rozpuszczalnikach organicznych. Stanowi on czysty 10, 10-dwufluoro-4, 5, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan. 31,0 g (0,1 mol) otrzymanego związku rozpuszcza się w 150 ml czterochloru węgla i w temperaturze wrzenia, przy naświetleniu promieniami nadfioletowymi (lampa 80-watowa z odległości 5-6 cm od naczynia reakcyjnego), zadaje roztwór 5,4 litrami gazowego chloru, doprowadzając go w ciągu 4,5 godziny. Następnie oddestylowuje się rozpuszczalnik, a bezbarwną olejastą pozostałość miesza z niewielką ilością eteru naftowego. Prawie niezwłocznie rozpoczyna się wydzielanie białej masy krystalicznej, wykazującej temperaturę topnienia 73°C (początek) i zawierającej 10,3% fluoru i 55,7% chloru.

Uzyskaną mieszaninę chlorowania przekrystalizowuje się z eteru naftowego, otrzymując 32,5 g 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciocloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu o temperaturze topnienia 86-88°C. Poprawiona temperatura topnienia związku oczyszczonego do analizy wynosi 91°C.

Wydajność wynosi 85% teoretycznej możliwej ilości.

P r z y k ł a d II. Podobnie jak w przykładzie I rozpuszcza się w 30 ml czterochloru węgla 10,3 g (0,033 mola) 10, 10-dwufluoro-4, 5, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu i zadaje gazowym chlorem w ilości 2,7 litra. Po oddestylowaniu uzyskuje się produkt

reakcji, w którym zawartość chlorowców wynosi 9,7% fluoru i 57% chloru. Z mieszaniny chlorowania wydziela się w krótkim czasie 4,5 g 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.

Przykład III. 18,6 g (0,6 mola) 10, 10-dwufluoro-4, 5, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu rozpuszcza się, jak w przykładzie I, w 50 ml czterochloru węgla i traktuje gazowym chlorem w ilości 12,2 litra. Po zwykłej przeróbce uzyskuje się 24,5 g bezbarwnego oleju, który wykazuje zawartość fluoru 9,2% oraz zawartość chloru 59,6%. Olej oddestylowuje się w wysokiej próżni. Destyluje on pod ciśnieniem 0,4 mm słupa rtęci w temperaturze 112–122°C i wykazuje współczynnik załamania $n_D = 1,5492$. Według analizy chromatograficznej zawiera on jeszcze około 10% 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.

Przykład IV. 31,0 g (0,1 mola) 10, 10-dwufluoro-4, 5, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu, 32,5 g (0,22 mola) chloru siarczyny i 50 ml czterochloru węgla ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną z dodatkiem 0,3 g nadtlenku benzoilu przez 10 godzin. Po odparowaniu w próżni pozostałość rozpuszcza się w eterze, przemywa roztworem kwaśnego węglanu i wodą i ostatecznie eterową warstwę suszy nad wyprażonym siarczanem sodowym. Po oddestylowaniu eteru uzyskuje się 35 g (92% wydajności teoretycznej) żółto-brunatnej masy krystalicznej, która po oczyszczeniu eterem naftowym i środkami odbarwiającymi wykazuje temperaturę topnienia 85–88°C.

Endometylo-czterohydroftalany zawierające fluor i chlor, uzyskiwane sposobem według wynalazku, stanowią cenne środki owadobójcze, które w porównaniu do zawierających jedynie chlor ftalanów o tej samej budowie wykazują tę wyższość, że do osiągnięcia 100%-owej śmiertelności (np. w przypadku *Musca domestica*) konieczne są znacznie mniejsze gęstości wyłożenia. W celu udowodnienia tego faktu stosowano każdorazowo 20 much pokojowych (*Musca domestica* L.) w wieku czterech dni, a mianowicie jedynie samiczki, ponieważ wykazują one w porównaniu do samczyków większą odporność. Muchy probiercze wypuszczano z ich klatek do okrągłej kolby a po lekkim odurzeniu gazowym

dwutlenkiem węgla wybierano samiczki. 20 samiczek przeprowadzano do rurki probierczej, składającej się z cylindrycznej rury szklanej o 73 cm² wewnętrznej powierzchni. Substancje owadobójcze osadzano w rozmaitych stężeniach z roztworu w eterze naftowym na wewnętrznej powierzchni tych rurek, a gęstość wyłożenia obliczano w γ/cm^2 . Po 30 minutach przebywania w rurze, muchy przenoszono do klatek cucących, w których znajdowały się woda i cukier. Wszystkie manipulacje przeprowadzano w temperaturze pokojowej $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ$ i przy względnej wilgotności powietrza 60–75%. Muchy te obserwowano i po 60, 90, 120, 150 i 180 minutach notowano liczbę owadów znajdujących się w nieodwracalnym położeniu grzbietowym, po czym obliczano stosunek ich do ogólnej liczby zastosowanych much. W celu wykluczenia małych wahań wrażliwości między muchami wypośredkowano wartość średnią z 10 kolejnych próbnych doświadczeń.

W poniższej tabeli przedstawiono wyniki uzyskane z jednym z nowych produktów chlorowania, zawierającym głównie 10, 10-dwufluoro-1, 3, 4, 5, 6, 7-sześciochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalan, porównując go do 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10-ośmiochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanem, w zależności od czasu i gęstości wyłożenia.

Można wyraźnie zauważyć znacznie wzmożone działanie początkowe nowych czynnych substancji zawierających fluor i chlor, w porównaniu do jedynie chlor zawierającego związku o tym samym szkielecie węglowym. Podczas gdy przy gęstości wyłożenia 1,37 γ/cm^2 lub 6,85 γ/cm^2 , w ciągu 120 minut, przy stosowaniu ostatnio wymienionego związku zostało zabitych 80% względnie 87% całkowitej liczby owadów, to przy zastosowaniu substancji czynnej otrzymanej sposobem według wynalazku w tych samych warunkach można było stwierdzić 100%-owe zabicie. Ten wynik osiągnięto nie tylko z muchami, lecz również z „*Calandra granaria*”, „*Calandra orycea*” i również z innymi szkodliwymi owadami.

Szczególnie korzystnym jest, gdy prowadzi się chlorowanie tak daleko, iż powstają produkty reakcji, które w pierścieniu czterohydrofuranowym endo-metylenoftalanu zawierają przeciętnie około 1,7–2,5 atomów chloru. Te zawartości chloru wynikają z tego, że przy chlorowaniu

część cząsteczek endometylenoftalanowych pobiera mniej lub więcej aniżeli 2 atomy chloru do pierścienia czterohydrofuranowego.

Tabela

Czas w minu- tach	Nieodwracalnie uszkodzone owady przy zastosowaniu					
	1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 10- ośmiochloro-4, 7-mety- leno-4, 7, 8, 9-czterohy- droftalanu przy gęstości wyłożenia w γ/cm^2			mieszanie chlorowania według przykładu I przy gęstości wyłożenia w γ/cm^2		
	6,85	1,37	0,685	6,85	1,37	0,685
60	61%	48%	37%	98%	93%	87%
90	72%	67%	46%	99%	96%	90%
120	87%	80%	52%	100%	100%	92%
150	89%	81%	55%	100%	100%	95%
180	90%	81%	58%	100%	100%	98%

Przykład V. 21 g czterofluoro-dwuchloro-cyklopentadienu ogrzewa się, w sposób podany w przykładzie I, z 15 g 2, 5-dwuhydrofuranu w zamkniętej rurze przez 16 godzin w temperaturze 120-125°C. Uzyskany brunatno-zabarwiony produkt reakcji poddaje się frakcjonowaniu w próżni. Otrzymuje się 14,6 g lekko żółtej cieczy, wrzącej w temperaturze 90-110°C pod ciśnieniem 1 mm słupa rtęci, której zawartość chlorowca odpowiada 4, 5, 10, 10-czterofluoro-6, 7-dwuchloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanowi.

Z tego destylatu 13,8 g traktuje się w sposób podany w przykładzie I, 2,3 litrami chloru gazowego. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się jako produkt reakcji 17,2 g jasnej lepkiej pozostałości.

Destylowanie w próżni mieszaniny chlorowanej daje główną frakcję, która pod ciśnieniem 0,1 mm słupa rtęci wrze w temperaturze 98-109°C i składa się z 4, 5, 10, 10-czterofluoro-1, 3, 6, 7-czterochloro-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalanu.

Wzór: $\text{C}_6\text{H}_4\text{OF}_4\text{Cl}_4$ Ciężar właściwy: 345,96

Analiza: obliczono F = 21,97%

Cl = 41,00%

znaleziono F = 21,60%

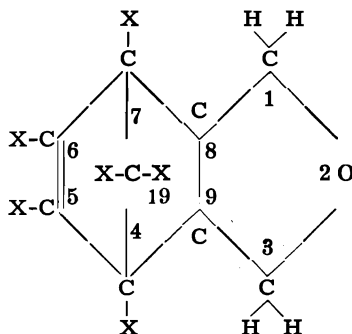
Cl = 40,49%

Związek ten wykazuje podane w poniższej tabeli właściwości owadobójcze w odniesieniu do *Musca domestica*, *Calandra granaria*, *Calandra orycea* i podobnych owadów.

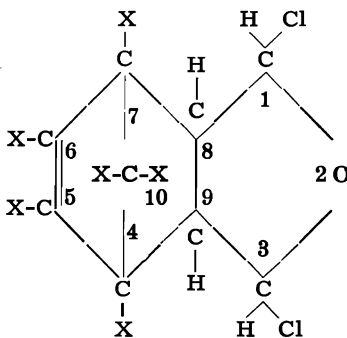
Czas w minutach	Nieodwracalnie uszkodzone owady przy zastosowaniu:			
	Mieszanie chlorowania według przykładu V przy gęstości wyłożenia w γ/cm^2			
	13,7	6,85	1,37	0,685
60	78%	62%	33%	20%
90	88%	65%	35%	23%
120	94%	69%	37%	25%
150	100%	73%	37%	27%
180	100%	74%	43%	27%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środków owadobójczych, znamienny tym, że związek o wzorze ogólnym:



w którym X oznacza fluor lub chlor, traktuje się środkami chlorującymi w celu przemienienia na chlorowane w położeniach 1 i 3 4, 5, 6, 7, 10, 10-sześć (fluoro i chloro)-4, 7-metyleno-4, 7, 8, 9-czterohydroftalany o ogólnym wzorze:



2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że chlorowanie endometylenoftalanów, zawierających fluor i chlor, przeprowadza się tak daleko, że produkty reakcji zawierają przeciętnie około 1,7 — 2,5 atomów chloru w pierścieniu czterohydrofuranowym cząsteczki.

Ruhrchemie
Aktiengesellschaft

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych