

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66 904

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 20.XI.1967 (P 123 645)

Pierwszeństwo: 21.XI.1966 Szwajcaria

Opublikowano: 15.III.1973

Kl. 120,19/01

MKP C07f 9/02

UKD

Właściciel patentu: Agripat S. A., Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych estrów cyklobutenofosforowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów fosforowych zawierających pierścień cyklobutenowy, które znajdują zastosowanie jako czynny składnik środków do zwalczania szkodników.

Znane są estry cykloheksenylo- i cyklopentenylofosforowe i tiofosforowe o właściwościach owadobójczych i sposoby wytwarzania tych estrów [patrz na przykład: szwajcarski opis patentowy nr 323 228, brytyjski opis patentowy nr 1 002 248 A. N. Pudovik Żurn. Obszcz. Chin. 25 strona 2173—82 (1955) (C.A. 50, 8487 c/1956), B. A. Arbuzow, Izw. Akad. SSSR 1961, strona 2020—2028, (C. A. 56 11457 f/1962) i J. F. Lutsenko, Dokłady Akad. Nauk SSSR 135, strona 860—863 (1960), (C.A. 55 14287 b (1961)].

Obecnie stwierdzono, że wybitne właściwości roztoczobójcze i nicienobójcze, właściwości ochrony roślin, ochrony zapasów oraz dezynfekcji gleby, jak również zdolność zwalczania organizmów szkodliwych dla zdrowia zwierząt domowych i użytkowych, na przykład czerwi, kleszczy itp., mają wytwarzane sposobem według wynalazku estry cyklobutenofosforowe o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 oznacza niższy rodnik alkilowy lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma atomami chlorowca o liczbie atomowej nie wyższej od 35 albo niższym rodnikiem alkilowym, R_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, R_3 oznacza atom wodoru, atom chlorowca o

2

liczbie atomowej nie wyższej od 35, niższy rodnik alkilowy albo rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma atomami chlorowca o liczbie atomowej nie wyższej od 35 albo niższym rodnikiem alkilowym, X oraz Y niezależnie od siebie oznaczają wiązanie bezpośrednie, atom tlenu lub grupę o wzorze $=N-R$, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, a A oznacza nie podstawiony albo podstawiony, nasycony lub olefinowo nienasycony mostek alifatyczny o 3—6 członach, który może zawierać atom tlenu jako człon mostkowy i stanowi część homocyklicznego układu pierścieniowego.

Niższe rodniki alkilowe R , R_1 , R_2 , R_3 oznaczają rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla, przy czym R oznacza korzystnie rodnik metylowy lub etylowy, R_1 i R_2 oznaczają rodnik metylowy, etylowy, propylowy, butylowy albo amylowy, zaś R_3 oznacza rodnik metylowy, etylowy lub propylowy.

Podstawnik A jako nasycony mostek alifatyczny o 3—6 członach oznacza rodnik trójmetylenowy, tetrametylenowy, pentametylenowy oraz heksametylenowy, a jako olefinowo nienasycony mostek o 3—6 członach oznacza na przykład rodnik propylenowy lub butylenowy. Przykładami mostka A zawierającego atom tlenu oraz część homocyklicznego układu pierścieniowego są na przykład grupy takie jak grupa trójmetylenooksylowa oraz o-fenylenometylenowa. Wyżej wymienione mostki A mogą być podstawione, na przykład atomami chlo-

rowca o liczbie atomowej nie wyższej od 35, grupami wodorotlenowymi lub epoksydowymi, grupami alkoksykarbonylotio- albo alkoksytiokarbonylotio- albo fenylotio-, albo grupą fenylotio podstawioną atomami chlorowca o liczbie atomowej nie wyższej od 35, niższymi rodnikami alkilowymi albo grupami nitrowymi.

Sposobem według wynalazku nowe estry cyklobutenofosforowe o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , X , Y i A mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się w reakcji odpowiednio postawionych α -chlorowcocyklobutanonów o wzorze ogólnym 2, w którym Hal oznacza atom chlorowca o liczbie atomowej nie wyższej od 35, a R_3 i A mają wyżej podane znaczenie, z estrem fosforowym o wzorze ogólnym 3, w którym Z oznacza niższy rodnik alkilowy, zaś R_1 , R_2 , X i Y mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję tę prowadzi się ewentualnie w obecności rozpuszczalnika.

Jako odpowiednio podstawione α -chlorowcocyklobutanony o wzorze ogólnym 2 stosuje się na przykład następujące związki:

7,7-dwuchlorobicyklo/3.2.0/-heptanon-6,
7,7-dwubromobicyklo/3.2.0/-heptanon-6
7,7-dwuchlorobicyklo/3.2.0/-hepten-2-on-6,
7,7-dwubromobicyklo/3.2.0/-hepten-2-on-6,
2,3-dwubromo- 7,7-dwuchlorobicyklo/3.2.0/-heptanon-6,
7,7-dwuchloro-2,3-epoksybicyklo/3.2.0/-heptanon-6,
8,8-dwuchlorobicyklo/4.2.0/-oktanon-7,
8,8-dwuchlorobicyklo/4.2.0/-okten-2-on-7,
8,8-dwuchloro-oxa-bicyklo/4.2.0/-oktanon-7,
10,10-dwuchlorobicyklo/6.2.0/-dekanon-9,
8,8-dwuchloro- 2,5-metanobicyklo /4.2.0/-okten-3-on-7,
7-chloro-7-fenylbicyklo/3.2.0/-hepten-2-on-6.

Jako produkty wyjściowe stosuje się również takie α -chlorowcocyklobutanony, które zawierają pierścienie aromatyczne, przy czym korzystnie stosuje się takie związki, w których z pierścieniem cyklobutanowym jest skondensowany pierścień niearomatyczny, homo- lub heterocykliczny.

Jako wyjściowe estry fosforowe o wzorze ogólnym 3, w którym Z ma wyżej podane znaczenie, R_1 i R_2 oznaczają niższy rodnik alkilowy, taki jak metylowy, etylowy, propylowy, butylowy lub amylowy, a X i Y oznaczają atomy tlenu oraz takie estry fosforowe o wzorze 3, w którym Y oznacza atom tlenu, X oznacza wiązanie bezpośrednie, R_1 oznacza niepodstawiony lub korzystnie podstawiony chlorowcem rodnik fenylowy, R_2 oznacza niższy rodnik alkilowy, a Z ma wyżej podane znaczenie.

W procesie według wynalazku reakcja między estrem fosforoalkilowym i odpowiednio podstawionym α -chlorowcocyklobutanonem zachodzi z odszczepieniem chlorowcoalkanu i jednoczesnym wytworzeniu podwójnego wiązania (reakcja Perkowa). Reakcja ta przebiega w temperaturze 60—160°C, a ponieważ jest reakcją egzotermiczną, przeto w pewnych przypadkach utrzymanie temperatury w podanych granicach wymaga starannego chłodzenia. Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników obojętnych względem składników reakcji, na przy-

kład węglowodorów nasyconych i aromatycznych, takich jak cykloheksan, heksan, benzen, toluen, ksylen itp.

Otrzymane sposobem według wynalazku estry fosforocyklobutenowe o wzorze ogólnym 1, w których A oznacza olefinowo nienasycony mostek alifatyczny o 3—6 członach, można poddawać reakcji ze związkami zdolnymi do symetrycznego lub niesymetrycznego przyłączania się do wiązań podwójnych. Takimi związkami są na przykład: katalitycznie pobudzony wodór, chlorowiec, jak chlor, brom, jod, ozon, kwas chlorowcowodorowy, kwas siarkowy, kwas siarkawy, kwasy sulfinowe, chlorek nitrozylu, halogenek sulfenylu, podchloryn i tak dalej. Reakcję można prowadzić w obecności rozpuszczalników albo rozcieńczalników. Estry fosforowe o wzorze ogólnym 1, w których A oznacza olefinowo nienasycony mostek alifatyczny o 3—6 członach, można również poddawać reakcji podstawienia, na przykład chlorowcowania metodą Wohl-Zieglera (Houben-Weyl, tom 5, strona 221 i następne) za pomocą N -chlorowcoamidów kwasów karboksylowych.

Związki wyjściowe o wzorze 2, w którym Hal , R_3 i A mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się znaną metodą w reakcji 1,2-cykloaddycji chlorowcoketenów do olefin [H. C. Stevens i inni, J. Am. Chem. Soc. 87, 5257 (1965) i L. Chosaz i inni Tetrahedron Letters Nr I, 135 (1966)]. Chlorowcoketen można wytworzyć uprzednio z odpowiedniego chlorku kwasu α -chlorowcooctowego i trzeciorzędowej azotowej zasady organicznej albo z odpowiedniego bromku α -chlorowcoacetylu i pyłu cynkowego według W. T. Brady [J. Org. Chem. 626 (1966)] w obojętnym rozpuszczalniku i roztwór chlorowcoketenu po usunięciu szkodliwych produktów ubocznych poddawać reakcji z olefinem.

Spośród α -chlorowcocyklobutanonów o wzorze ogólnym 2, część jest znana. Nowe α -chlorowcocyklobutanony o ogólnym wzorze 4, w którym Hal i R_3 mają wyżej podane znaczenia, a A' oznacza niepodstawiony lub podstawiony, nasycony lub olefinowo nienasycony mostek alifatyczny o 4—6 członach, który może zawierać jako człon mostkowy atom tlenu i może być częścią homocyklicznego układu pierścieniowego, wytwarza się poddając reakcji z chlorowcoketenami olefiny o ogólnym wzorze 5, w którym A' ma wyżej podane znaczenie. Korzystniej jest jednak zamiast gotowego chlorowcoketenu stosować prowadzący doń związek, a mianowicie halogenek α -chlorowcoacylu w obecności trzeciorzędowej aminy i rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. W pewnych przypadkach korzystnie jest mieszać olefinę z trzeciorzędową aminą i następnie dodawać halogenek α -chlorowcoacylu. Metoda ta jest szczególnie odpowiednia do olefin, zawierających grupy zasadowe. Trzeciorzędowa amina powinna przy tym wykazywać silniejszą zasadowość niż olefina zawierająca grupę zasadową. Jeżeli tak nie jest, to nie stosuje się trzeciorzędowej aminy, a zamiast niej stosuje się podwójną ilość olefiny.

Składniki reakcji stosuje się bądź to w ilościach równocząsteczkowych, bądź też jeden ze składników, zwłaszcza olefinę, można stosować w

nadmiarze aż do 10-krotnego. Jeżeli składnik olefiny stosuje się w jeszcze większym nadmiarze, to można często z korzyścią pominąć rozpuszczalnik.

Addycję z jednoczesną cyklizacją (cykloaddycję) można prowadzić w granicach temperatury od -10 do 160°C , korzystnie w temperaturze $20-120^{\circ}\text{C}$.

Jeżeli α -chlorowocyklobutanony o wzorze ogólnym 2, w którym Hal i R_1 mają wyżej podane znaczenie, a A oznacza mostek olefinowo nienasycony, to poprzednio wymienione reakcje addycji i podstawienia, jak na przykład katalityczne uwodornianie, przyłączanie chlorowca i chlorowcowodoru, chlorowanie metodą Wohl-Zieglera albo epoksydowanie można wykonywać przed reakcją z estrami trójwartościowego fosforu. Tak otrzymane produkty reakcji można następnie w wyżej opisany sposób poddawać reakcji ze związkami trójwartościowego fosforu.

Estry fosforowe o wzorze ogólnym 3 można wytwarzać znanymi metodami (patrz Kosolapoff „Organophosphorous Compounds” Wiley 1950).

Nowe estry cyklobutenofosforowe o wzorze ogólnym 1, w którym R_1 , R_2 , R_3 , X, Y i A mają wyżej podane znaczenie, są w stanie czystym bezbarwnymi olejami, dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast nie rozpuszczają się w wodzie.

Badania skuteczności działania związków wytwarzanych sposobem według wynalazku przeprowadzone na owadach i pajęczakach wykazały, że związki te są bardzo dobrymi truciznami kontaktowymi i żołądkowymi i mają wyraźne działanie układowe. Stwierdzono, że związki te wykazują wybitne długotrwałe działanie owadobójcze wobec rodzin Muscidae (muchowatych), Stomoxidae (bolimuszowatych) i Culicidae (komarowatych), na przykład wobec wielostronnie odpornych i normalnie wrażliwych much domowych (*Musca domestica*), bolimuszka kleparka (*Stomoxys calcitrans*) i komarów na przykład *Aedes aegypti*, *Culex fatigans*, *Anopheles stephensi*, wobec owadów z rodzin Curculionidae (ryjkowcowatych), Bruchidae (strąkowcowatych) Dermestidae (skórnikowatych), Tenebrionidae (czarnuchowatych), i Chrysomelidae (stonkowatych), na przykład wołka zbożowego (*Sitophilus granaria*), strąkowca fasolowego (*Bruchidius obtectus*), skórnika (*Dermestes vulpinus*), mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*), stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata*) oraz ich stadiów larwalnych, wobec rodzin Pyralidae (omacnicowatych), na przykład molika mącznego (*Ephestia kuehniella*), rodziny Blattidae (karaczanowatych), na przykład karalucha (*Pryllochromia germanica*, *Periplaneta americana*, *Blatta orientalis*), wobec rodziny Aphididae (mszycowatych), na przykład mszyc (*Aphis fabae*), rodziny Pseudococcidae, na przykład czerwca cytrynowca (*Planococcus citri*) oraz wobec rodziny Locustidae (szarańczowatych) na przykład szarańczy wędrowniej (*Locusta migratoria*). Doświadczenia wykonane na wspomnianych mszycach i szarańczy wędrowniej wskazują na wybitne działanie układowe.

W przeciwieństwie do tego, znany fosforan O. O-dwuetyl-O-cykloheksenyliu (A. N. Pudovik, loc. cit) wykazuje zaledwie słabe działanie owadobójcze.

Substancje czynne wytwarzane sposobem według wynalazku wykazują także skuteczne działanie przeciwko larwalnym i dorosłym pajęczakom, na przykład z rodzin Tetranychidae, Ixodidae, Arachnidae oraz Argasidae.

W mieszaninie z aktywatorami i podobnie działającymi substancjami pomocniczymi, takimi jak ester dwubutyłowy kwasu bursztynowego, tlenek butylopiperyliu, oliwa, olej arachidowy itd., zakres działania tych związków czynnych rozszerza się, a działanie owadobójcze i roztobójcze polepsza się. Działanie owadobójcze można rozszerzać i dostosowywać do danych warunków za pomocą dodatku jeszcze innych środków owadobójczych, takich jak na przykład estry i amidy kwasu fosforowego lub kwasu fosfonowego, estry i amidy kwasu tio- i dwutiofosforowego, estry kwasu karbaminowego, chlorowcowęgłowodory, substancje analogiczne do DDT, pyretryny oraz ich aktywatory o działaniu synergicznym.

Środki do zwalczania szkodników, zawierające jako substancję czynną związki wytwarzane sposobem według wynalazku, wytwarza się w znany sposób przez zmieszanie tych związków z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem substancji dyspergujących i/lub obojętnych rozpuszczalników. Środki te mogą mieć postać preparatów do rozpylania lub posypywania, granulatów zwykłych lub powlekanych, preparatów do opryskiwania, past, emulsji, roztworów lub aerozoli.

Stężenie substancji czynnej w tych środkach wynosi od 0,1–80% wagowych. Środki te mogą również zawierać inne biocydowe substancje czynne lub środki biocydowe, na przykład inne środki owadobójcze, grzybobójcze, bakterio-bójcze, fungistatyczne i bakteriostatyczne albo nicieniobójcze. Ponadto środki te mogą także zawierać nawozy dla roślin, pierwiastki śladowe itd.

W celu zwalczania robaczy estry fosforowe o wzorze 1 można podawać zwierzętom dojelitowo w postaci stałych lub ciekłych preparatów, na przykład roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, tabletek, galek, kapsułek. Substancje czynne względnie zawierające je środki można również dodawać do paszy albo do napojów.

Związki o wzorze 1 w postaci środków stałych lub ciekłych można także stosować do dezynfekcji gleby. Do dezynfekcji gleby szczególnie korzystne są środki, zapewniające równomierne rozprzeczanie materiału czynnego w warstwie gleby o głębokości 15–25 cm. Sposób stosowania zależy w szczególności od rodzaju szkodników występujących w glebie, od klimatu oraz od rodzaju i charakteru gleby. Ponieważ związki o wzorze 1 nie są trujące dla roślin i nie obniżają zdolności kiełkowania nasion, przeto można je stosować bez przestrzegania okresu karencji, a także nawet już po wzejściu roślin.

W niżej podanych przykładach opisano wytwarzanie nowych estrów cyklobutenofosforowych o

ogólnym wzorze 1. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, to „części” należy rozumieć jako części wagowe.

Przykład I. Mieszaninę 50 części 7,7-dwuchlorobicyklo/3.2.0/-hepten-2/-onu-(6) [Ghosez i inni Tetrahedron Letters Nr 1, 135 (1966)] i 37 części fosforynu trójmetylowego ogrzewa się do temperatury 100°C, do czasu kiedy zaczyna się odszepiać chlorek metylowy. Następnie usuwa się kąpiel grzejną i chłodzi mieszaninę do temperatury 100—120°C. Po zakończeniu egzotermicznej reakcji miesza się mieszaninę reakcyjną jeszcze w ciągu 3 godzin w temperaturze 120°C. Po upływie tego czasu chromatogram cienkowarstwowy (chromatogram płytkowy) nie wykazuje obecności 7,7-dwuchlorobicyklo/3.2.0/-hepten-2/-onu-/6/. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 60 części fosforanu O,O-dwumetylo-O-[7-chlorobicyklo/3.2.0/-heptadien-2,6-yliu-/6/] o temperaturze wrzenia 94—95°C/0,001 Torr.

Przykład II. Do roztworu 50 części fosforanu O,O-dwumetylo-O-[7-chlorobicyklo/3.2.0/-heptadien-2,6-yliu-/6/] w 560 częściach czterochloru węgla wkrapla się roztwór 32,6 części bromu w 240 częściach czterochloru węgla, utrzymując temperaturę 20°C. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 20°C, następnie oddestylowuje rozpuszczalnik i nadmiar bromu, a pozostałość poddaje destylacji frakcjonowanej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany fosforan O,O-dwumetylo-O-[2,3-dwubromo-7-chlorobicyklo/3.2.0/-hepten-6-yliu-/6/] wrze w temperaturze 141—145°C pod ciśnieniem 0,02 Torr.

Przykład III. Roztwór 22,6 części O,O-dwumetylo-O-[7-chlorobicyklo/3.2.0/-heptadien-2,6-yliu-/6/] w 400 częściach bezwodnego dwuoksanu poddaje się uwodornieniu w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem normalnym w obecności 4 części 5% katalizatora Pt-C aż do zakończenia pochłaniania wodoru. Po odsączeniu katalizatora i oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość predestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując fosforan O,O-dwumetylo-O-[7-chlorobicyklo/3.2.0/-hepten-6-yliu-/6/] o temperaturze wrzenia 90—92°C pod ciśnieniem 0,005 Torr.

Przykład IV. Do roztworu 50 części fosforanu O,O-dwumetylo-O-[7-chlorobicyklo/3.2.0/-he-

ptadien-2,6-yliu-/6/] w 250 objętościowych częściach czterochloru węgla wkrapla się roztwór 35,8 części chlorku 4-chlorofenylu-sulfonylu w 150 częściach objętościowych czterochloru węgla, utrzymując temperaturę 0—5°C. Następnie miesza się mieszaninę reakcyjną w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Oleista pozostałość krzepnie podczas stygnięcia. Otrzymany fosforan O,O-dwumetylo-O-[2/3/-7-dwuchloro-3/2/-4'-chlorofenylotio-bicyklo-/3.2.0/-hepten-6-yliu-/6/] po przekrystalizowaniu z mieszaniny benzenu z eterem naftowym topnieje w temperaturze 92—93°C.

Przykład V. Roztwór 200 części fosforanu O,O-dwumetylo-O-[7-chloro-bicyklo/3.2.0/-heptadien-2,6-yliu-/6/] w 100 częściach lodowatego kwasu octowego i 157 części 38,2% kwasu nadoctowego pozostawia się w ciągu 4 dni w temperaturze pokojowej. Następnie do mieszaniny dodaje się 2000 części wody i ekstrahuje trzykrotnie eterem naftowym, stosując za każdym razem 700 części objętościowych tego rozpuszczalnika. Po przemyciu nasyconym roztworem wodorowęglanu i wysuszeniu ponad potażem, odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem rozpuszczalnik, odzyskując przy tym 21 części materiału wyjściowego.

Następnie fazę wodną ekstrahuje się kilkakrotnie eterem. Po przemyciu roztworem wodorowęglanu i wysuszeniu ponad węglanem potasowym otrzymuje się jako produkt surowy 138 części ciemnobrunatno zabarwionego oleju.

Próbka surowego fosforanu O,O-dwumetylo-O-[7-chloro-2,3-epoksy-bicyklo/3.2.0/-hepten-6-yliu-/6/] wrze w temperaturze 152—155°C/0,003 Torr.

W tablicy 1 podano temperatury wrzenia lub topnienia związków o wzorze 1 otrzymanych sposobem według wynalazku.

Z wyjątkiem estrów fosforowych nr 6 i 8 wytworzonych sposobem według przykładu II przez następne bromowanie estrów cykloalkadienylfosforowych z przykładu I bromem z czterochloru węgla, wszystkie pozostałe nowe związki wytworzono w sposób opisany w przykładzie I, stosując równoważne ilości odpowiedniego α -chlorowocyklobutanonu i odpowiedniego fosforynu trójalkilowego.

Tablica 1

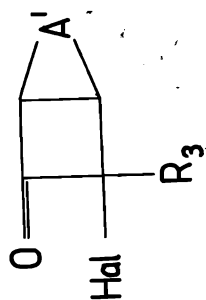
Nr	R ₁	R ₂	R ₃	X	Y	A	Temperatura topnienia lub wrzenia Torr w °C
1	2	3	4	5	6	7	8
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	96—99/0,007
2	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	104—105/0,02
3	CH ₃	CH ₃	Br	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	95—100/0,001
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	96—99/0,002
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	75—76/0,001
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ —	148/150/0,03
7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CHCl—CHCl—CH ₂ —	130/135/0,01
8	CH ₃	CH ₃	Br	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,5510
9	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ —	138—145/0,002

1	2	3	4	5	6	7	8
10	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	—CH=CH—CHBr—	128—131/0,03
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	=N—C ₂ H ₅	—CH=CH—CH ₂ —	107—112/0,025
12	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	95—98/0,005
13	n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ —	149—153/0,015
14	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	112—116/0,0004
15	i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	123—124/0,0001
16	CH ₃	i-C ₅ H ₁₁	Cl	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ — S/CH ₃ / ₃	n _D ²⁰ 1,5467
17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH=CH—CH—	135/0,001 destylacja cząsteczkowa
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH=CH—CH— SCOOCC ₂ H ₅	125/0,0001 destylacja cząsteczkowa
19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	100—101/0,001
20	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — CH ₂ —CH ₂ —	115—118/0,002
21	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — CH ₂ —CH ₂ —	126—143/0,001—0,02
22	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	Wzór 6	154—155/0,01
23	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	Wzór 6	138—146/0,006
24	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	—O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,4845
25	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—O—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	101—103/0,007
26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	wzór 11	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	135—140/0,001
27	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —CH ₂ —	109—111/0,03
28	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	—CH=CH—CHBr—	129—130/0,005
29	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	O	O	—CHBr—CHBr—CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,5347
30	CH ₃	CH ₃	CH ₃	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	95—97/0,014
31	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	109—115/0,02
32	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	wzór 7 lub 8	n _D ²⁰ 1,5519
33	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	wzór 7 lub 8	n _D ²⁰ 1,5424
34	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	O	O	wzór 9 lub 10	37—40
35	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ — CH ₂ —	130—134/0,01
36	CH ₃	CH ₃	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —CH ₂ —	111—115/0,01
37	wzór 11	C ₂ H ₅	Cl	—	O	—CH=CH—CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,5388
38	wzór 11	CH ₃	Cl	O	O	—CH=CH—CH ₂ —	120/0,0005 destylacja cząsteczkowa
39	wzór 11	C ₂ H ₅	Cl	O	—	—CH=CH—CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,5411
40	wzór 11	C ₂ H ₅	Cl	—	—	—CH=CH—CH ₂ —	n _D ²⁰ 1,5438

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych estrów cyklobutenofosforowych o wzorze ogólnym 1, w którym R₁ 50
oznacza niższy rodnik alkilowy albo rodnik feny-
lowy, ewentualnie podstawiony jednym lub kilko-
ma atomami chlorowca o liczbie atomowej nie
wyższej od 35 albo niższym rodnikiem alkilowym,
R₂ oznacza niższy rodnik alkilowy, R₃ oznacza 55
atom wodoru, atom chlorowca o liczbie atomowej
nie wyższej od 35, niższy rodnik alkilowy lub
rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony jed-
nym lub kilkoma atomami chlorowca o liczbie
atomowej nie wyższej od 35 albo niższym rodni- 60
kiem alkilowym, X oraz Y niezależnie od siebie
oznaczają wiązanie bezpośrednie, atom tlenu albo
grupę o wzorze =N—R, w którym R oznacza niż-
szy rodnik alkilowy, zaś A oznacza niepodstawio- 65
ny albo podstawiony, nasycony lub olefinowo nie-

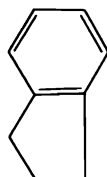
nasycony mostek alifatyczny o 3—6 członach, któ-
ry może zawierać atom tlenu jako człon mostko-
wy i może stanowić część homocyklicznego układu
pierścieniowego, **znamienny tym**, że α-chlorowco-
butanon o wzorze ogólnym 2, w którym Hal ozna-
cza atom chlorowca o liczbie atomowej nie wyż-
szej od 35, zaś A oraz R₃ mają wyżej podane zna-
czenie, poddaje się reakcji z estrem fosforowym
o wzorze ogólnym 3, w którym Z oznacza niższy
rodnik alkilowy, zaś R₁, R₂, X oraz Y mają wy-
żej podane znaczenie i tak wytworzone estry cy-
klobutenofosforowe, w przypadku gdy A oznacza
olefinowo nienasycony mostek alifatyczny o 3—6
członach, poddaje się ewentualnie w znany sposób
reakcji ze związkami zdolnymi do symetrycznego
lub niesymetrycznego przyłączania się do podwój-
nego wiązania, otrzymując związki o wzorze 1,
w którym A oznacza podstawiony nasycony mo-
stek alifatyczny o 3—6 członach.



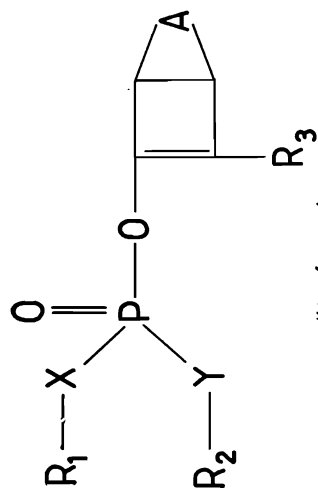
Wzór 4



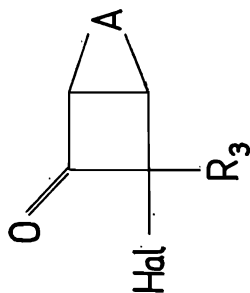
Wzór 5



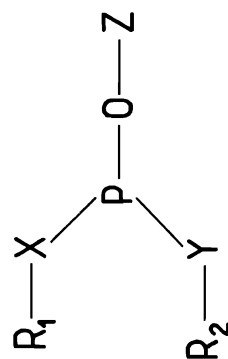
Wzór 6



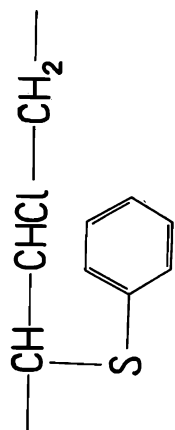
Wzór 1



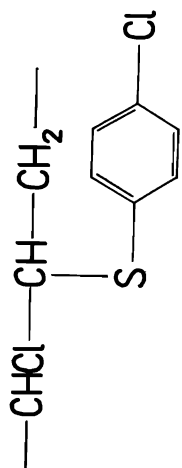
Wzór 2



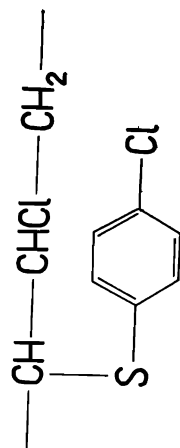
Wzór 3



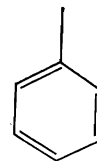
Wzór 8



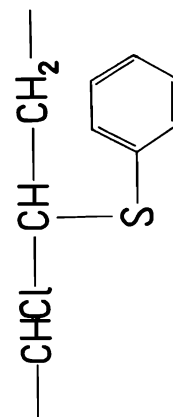
Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11



Wzór 7