



A01 m 9/34

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43914

Kl. ~~45-1, 3/61~~

45 l 9/34

Polska Akademia Nauk*)
(Zakład Syntezy Organicznej)

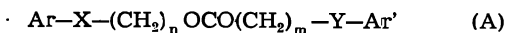
Warszawa, Polska

Środek akarobójczy i owicydny

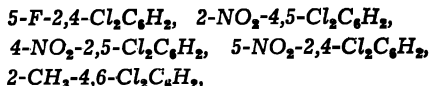
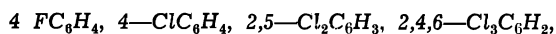
Patent trwa od dnia 21 czerwca 1960 r.

Zwalczanie roztoczy roślinożernych wymaga, z uwagi na ich szybkie uodpornianie się na działanie chemicznych środków ochrony roślin, szerokiego asortymentu związków o działaniu akarobójczym.

Stwierdzono, że estry pochodne kwasów aryloksy-, arylotio-, arylosulfo- i aryloselenoalkanokarboksylowych są związkami odznaczającymi się aktywnością akarobójczą i owicydną. Budowę ich można przedstawić następującym wzorem ogólnym (A):



gdzie Ar i Ar' oznacza substytuowany pierścień aromatyczny np.



a X jest atomem tlenu, siarki lub selenu, Y jest atomem tlenu, siarki, selenu lub grupą SO_2 , n jest zawarte w przedziale od 1 do 2, m jest zawarte w przedziale od 1 do 3.

Związki te stosowane wprost lub po sporządzeniu z nich form użytkowych, np. po zmieszaniu ze środkami obojętnymi, nośnikami, wypełniaczami, rozpuszczalnikami, z dodatkiem lub bez dodatku środków zwilżających, emulgujących, ułatwiających przyczepność, wywołują śmiertelność form ruchliwych i jajeczek przędziorka chmielowca (*Tetranychus althaeae* v.H.) oraz innych pajęczków roślinożernych.

Ilustrację aktywności roztloczobójczej omawianych związków, w przypadku zastosowania ich w postaci 0,5% proszku do zawiesin, jest zestawienie podane w tabeli:

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Zygmunt Eckstein i Wiesław Sobótka.

Nr	Ar	X n m Y	Ar'	śmiertelność % osobn. dor. jajeczka	
1.	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	O 2 1 O	4-NO ₂ -2,5-Cl ₂ C ₆ H ₂	100	45
2.	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	O 2 1 O	2-CH ₃ -4,6-Cl ₂ C ₆ H ₂	90	25
3.	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	O 2 1 O	2,4,6,-Cl ₃ C ₆ H ₂	90	17
4.	2-CH ₃ -4,6-Cl ₂ C ₆ H ₂	O 1 1 O	2-CH ₃ -4,6-Cl ₂ C ₆ H ₂	86	5
5.	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	S 2 1 O	4-NO ₂ -2,5-Cl ₂ C ₆ H ₂	81	7
6.	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	S 2 1 O	5-F-2,4-Cl ₂ C ₆ H ₂	12	85
7.	2,4,6,-Cl ₃ C ₆ H ₂	O 1 1 Se	4-FC ₆ H ₄	40	100
8.	2,4,6,-Cl ₃ C ₆ H ₂	O 1 1 SO ₂	4-ClC ₆ H ₄	2	105

Estry (A) otrzymano w wyniku następujących reakcji:

- (1) $\text{Ar-X(CH}_2)_n\text{Cl} + \text{MeOCO(CH}_2)_m\text{-Y-Ar'}$ (A)
 (2) $\text{Ar-X(CH}_2)_n\text{OH} + \text{HOCO(CH}_2)_m\text{Y-Ar'}$ (A)
 (3) $\text{Ar-X(CH}_2)_n\text{COOMe} + \text{Br}_2$ (A)
 gdzie Me oznacza metal np. Na, K, Ag.

Poniższe przykłady ilustrują sposób otrzymywania omawianych związków.

Przykład I. Mieszaninę 10 części wagowych soli srebrowej kwasu 4-fluorofenyloseleno-octowego i 7,2 części wagowych 2,4,6,-trójchloro- ω -chloroanizolu ogrzano w ciągu kilku minut do temperatury około 150°C. Po zakończeniu reakcji produkt wydzielono przez ekstrakcję benzenem lub benzyną (stosując frakcję o temperaturze wrzenia 84°C). Warstwę organiczną przemyto wodnym roztworem węglanu jednowodorosodowego, wodą i osuszono bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymano 5 części wagowych produktu, który po oczyszczeniu przez krystalizację z benzyny posiadał temperaturę topnienia 71,5 – 72,5°C.

Przykład II. Roztwór 2,6 części wagowych kwasu 4-nitro-2,5-dwuchlorofenoksyoctowego oraz 2,2 części wagowych siarczku 2,5-dwuchlorofenylo- β -hydroksyetylowego w 80 częściach objętościowych chlorobenzenu ogrzewano do wrzenia, oddestylowując w ciągu sześciu godzin 200 części objętościowych chlorobenzenu. Ubytek rozpuszczalnika uzupełniano przez dodawanie chlorobenzenu. Po oddestylowaniu nadmiaru chlorobenzenu wydzielony produkt rozpuszczono w 100 częściach objętościowych eteru etylowego. Roztwór eterowy po przemyciu wod-

nym roztworem węglanu jednowodorosodowego wodą, osuszono bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymano 2,2 części wagowe produktu, który po oczyszczeniu przez krystalizację z benzenu posiadał temperaturę topnienia 107–108°C.

Przykład III. Do wrzącego roztworu 1,9 części wagowych bromu w 200 częściach objętościowych bezwodnego czterochlorku węgla dodano mieszając, w ciągu kilku minut 3,4 części wagowych soli srebrowej kwasu 2-metylo-4,6-dwuchlorofenoksyoctowego. Po około 15-minutowym wrzeniu odsączono bromek srebra i produkt wydzielono po usunięciu rozpuszczalnika. Otrzymano 2,4 części wagowe produktu, który po oczyszczeniu przez krystalizację z etanolu posiadał temperaturę topnienia 95,5–96°C.

Zastrzeżenie patentowe

Środek akarobójczy i owicydny, znamieny tym, że zawiera estry pochodne kwasów aryloksy-, arylotio-, arylosulfo- i aryloselenoalkanokarboksylowych o wzorze ogólnym



w którym Ar i Ar' oznaczają substytuowane pierścienie aromatyczne, X jest atomem tlenu, siarki lub selenu, Y jest atomem tlenu, siarki, selenu lub grupą SO₂, n jest zawarte w przedziale od 1 do 2 a m jest zawarte w przedziale od 1 do 3.

Polska Akademia Nauk
(Zakład Syntezy Organicznej)