



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44955

Kl. 451, 3/01

451 9/30

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holteln, Niemiecka Republika Federalna

Wysokoczynne środki owadobójcze i sposób ich wytwarzania

Patent trwa od dnia 22 sierpnia 1956 r.

Wynalazek dotyczy wysokoczynnych środków owadobójczych, składających się z mieszanin chlorowanych związków organicznych, oraz sposób ich otrzymywania. Nowe środki owadobójcze składają się z chlorowanych produktów addycyjnych sześciochlorocyklopentadienu i monocyklicznych olefin lub też z mieszanin zawierających takie chlorowane produkty addycyjne.

Stwierdzono, że w celu wytworzenia tych mieszanin sześciochlorocyklopentadienu należy podawać reakcji z olefinami monocyklicznymi pod ciśnieniem większym od atmosferycznego i w temperaturze między 100—250°C, a otrzymane produkty addycji chlorować w obecności światła, zwłaszcza światła nadfioletowego. Chlorowaniu poddaje się najlepiej produkty addycji, które powstają z reakcji sześciochlorocyklopentadienu z cyklopentenenem. Materiał wyjściowy stosowany w sposobie według wynalazku posiada skład $C_{10}H_6Cl_6$ i strukturowy wzór 1.

W „Ring Index” Patterson & Capell A.C.S. „Monograph Series” Nr 84 (1940) określa się dwucyklopentadien o wzorze sumarycznym ($C_{10}H_{12}$) jako 4,7-metano-3a, 4, 7, 7a-czterohydroinden. Stosując tę samą nomenklaturę można nazwać substancję wyjściową do otrzymywania środków owadobójczych według wynalazku 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanem. Związek ten otrzymuje się za pomocą reakcji Diels-Aldera z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentenu, przy czym cyklopenten reaguje jako składowa dienofilna. Reakcja przebiega przy tym według równania przedstawionego na rysunku.

Wiadomo było wprawdzie, że cyklopentadien stanowi dla reakcji Diels-Aldera składową silnie dienofilną i że daje np. z sześciochlorocyklopentadienem przy egzotermicznym przebiegu związek addycyjny. Jeżeli chodzi o prosty nienasycony cyklopenten, nie było jednak dotąd wiadomo, że nadaje się on do reakcji Diels-Al-

dera i że jest w stanie reagować jako składowa dienofilna w syntezie związków dienowych. Stwierdzono niespodziewanie, że cyklopenten jako składowa dienofilna tworzy z sześciochlorocyklopentadienem w temperaturze podwyższonej związek addycyjny Diels-Aldera według poprzedniego równania, przy czym przebieg reakcji jest bardzo prosty.

Reakcja ta przebiega bez trudności przy ogrzaniu sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentenu do temperatur, które mogą leżeć w granicach 100–200°C. Najlepiej pracuje się w temperaturach od 110–140°C. W temperaturze 100°C dla całkowitej przemiany składników biorących udział w reakcji konieczny jest czas wynoszący więcej aniżeli 24 godzin, podczas gdy w temperaturze 140°C reakcję można ukończyć już po około 4 godzinach. W poniżej podanych tabelach podano wydajności 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu w zależności od temperatury i czasu trwania reakcji.

Temperatura reakcji 140°C

Czas trwania reakcji w godzinach	Wydajność w % względem teoretycznie możliwej ilości
1 godz.	86%
2 „	93%
4 „	93%

Temperatura reakcji 120°C

Czas trwania reakcji w godzinach	Wydajność w % względem teoretycznie możliwej ilości
1 godz.	43%
2 „	57%
4 „	73%
8 „	90%
24 „	96%

Temperatura reakcji 100°C

Czas trwania reakcji w godzinach	Wydajność w % względem teoretycznie możliwej ilości
8 godz.	48%
16 „	71%
24 „	81%

Ogrzewanie składników reakcji przeprowadza się w podanych temperaturach w zamkniętych naczyniach reakcyjnych. Jako naczynia reakcyjne nadają się dla mniejszych ilości grubościenne odporne na ciśnienie zbiorniki szklane, a dla większych ilości — zbiorniki ze stali nierdzewnej lub emaliowane naczynia pracujące pod ciśnieniem. Ciśnienie powstające podczas reakcji jest zależne od temperatury reakcji i od stosunku molarnego substancji wyjściowych. Ciśnienie jest jednak bez znaczenia dla właściwej reakcji, ponieważ powstaje ono jedynie siłą rzeczy z ciśnienia par łatwo lotnego cyklopentenu. Stosując mieszaninę reakcyjną składającą się z jednego mola sześciochlorocyklopentadienu i jednego mola cyklopentenu, ciśnienie reakcji w temperaturze 170°C wynosi do 7 kg/cm². Mieszanina jednego mola sześciochlorocyklopentadienu i dwóch moli cyklopentenu wywołuje w temperaturze 170°C ciśnienie reakcji 18 kg/cm².

Stosunek molarny obydwóch składników reakcji jest prawie bez znaczenia dla przemiany tak, że stosunek między sześciochlorocyklopentadienem a cyklopentenenem może się wahać w szerokich granicach. Przy odpowiednio długim ogrzewaniu składnik reakcji zastosowany w nadmiarze zostaje całkowicie zużyty, podczas gdy składnik znajdujący się w nadmiarze pozostaje w mieszaninie reakcyjnej i może być odzyskany w czasie dalszej przeróbki. Z powodu łatwego oddzielania lotniejszego cyklopentenu stosuje się celowo ten składnik w nadmiarze, ażeby trudniejszy do oddzielenia sześciochlorocyklopentadien mógł prawie że całkowicie przereagować. Szczególnie korzystne jest użycie mieszaniny reakcyjnej, składającej się z jednego mola sześciochlorocyklopentadienu i półtora mola cyklopentenu. Reakcję można przeprowadzać z dodatkiem obojętnych rozpuszczalników lub środków rozcieńczających, np. z domieszką benzenu, toluenu lub węglowodorów alifatycznych, wrzących w temperaturach od 100–150°C. Nie uzyskuje się jednak przez to żadnych szczególnych korzyści.

Związek addycyjny Diels-Aldera wydziela się z mieszaniny reakcyjnej na ogół w ten sposób, że znajdujący się w nadmiarze składnik reakcji, przeważnie cyklopenten, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Mieszanina reakcyjna twardnieje przy tym na krystaliczną masę. Uzyskany w ten sposób surowy produkt addycyjny można oczyścić przez przekryształizowanie z organicznych rozpuszczalników przy zastosowaniu węgla aktywnego. Do

oczyszczenia surowego związku addycyjnego nadają się szczególnie niskie alkohole, na przykład metanol, etanol i izopropanol. W rozpuszczalnikach tych związek addycyjny rozpuszcza się łatwo w podwyższonej temperaturze, na zimno jest jednak bardzo trudno rozpuszczalny. Związek addycyjny można też wydzielić z mieszaniny reakcyjnej za pomocą frakcjonowanej destylacji próżniowej. Przy tym oddestylowują jako przedgony w niższych temperaturach nieprzereagowane substancje wyjściowe, co umożliwia łatwe oddzielenie ich od produktu reakcji w temperaturach bardzo wysokich.

Oczyszczony przez krystalizację związek addycyjny stanowi bezbarwną, bezwoną masę krystaliczną, której skorygowana temperatura topnienia poprawiona wynosi 212°C.

Z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentadienu otrzymuje się jako związek addycyjny Diels-Aldera 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7 7a-czterohydroinden, który posiada strukturalny wzór 2.

Według wynalazku chodzi tutaj o związek addycyjny Diels-Aldera otrzymany z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentenu. Produkt według wynalazku odróżnia się od wyżej wymienionego związku dwoma dodatkowymi atomami wodoru i brakiem wiązania podwójnego w pierścieniu pięcioczłonowym nie podstawionym chlorem. Wiadomo, że przez chlorowanie związku addycyjnego Diels-Aldera, otrzymanego z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentadienu, powstaje produkt addycyjny ośmiuchlorowy (Chlordan) lub produkt substitucji siedmiuchlorowy (Heptachlor) o silnym działaniu owadobójczym (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr. 2.519.190 i patent brytyjski nr. 618.432).

Stwierdzono, że przez chlorowanie związku addycyjnego Diels-Aldera, otrzymanego z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentenu, uzyskuje się produkty o lepszych właściwościach owadobójczych od znanych już wymienionych związków powstałych przez chlorowanie związków addycyjnych, otrzymanych z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentadienu. Związki otrzymane sposobem według wynalazku muszą zatem posiadać wewnątrz szkieletu 4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanowego nowe rozmieszczenie atomów chloru.

Ponieważ substancja wyjściowa stosowana w sposobie według wynalazku nie posiada wiązania podwójnego w niepodstawionym pierścieniu pięcioczłonowym, zrozumiałe jest, że chlorowanie nasyconego związku przebiega ina-

czej aniżeli chlorowanie związku nienasyconego. Przy chlorowaniu na „Chlordan” związku addycyjnego powstałego z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentadienu chodzi o reakcję przyłączania chloru do wiązania podwójnego, a przy chlorowaniu na „Heptachlor” jedynie o pojedyncze podstawienie chloru w obecności nadtlenu, w położeniu alilu przy zachowaniu podwójnego wiązania. W przeciwieństwie do tego, w czasie chlorowania 4, 5, 6, 7, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu następuje tylko substitucja w nasyconym pierścieniu pięcioczłonowym. Wstąpienie chloru do pierścienia pięcioczłonowego nie jest tutaj kierowane grupą kierującą (podwójnym wiązaniem) tego pierścienia, lecz jedynie przez pierścień sześciochloro-dwucykloheptenowy.

Możliwość wejścia dalszych atomów chloru do 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu istnieje tylko tam, gdzie pierścień podstawiony jest wodorem, a więc w położeniach 1-, 2-, 3-, 3a, 7a-. Podstawienie przy trzeciorzędowych atomach węgla w położeniu 3a- i 7a jest mało prawdopodobne ze względu na przeszkadzające temu sterujące działanie chlorowanego pierścienia dwucykloheptenowego tak, że substitucji chlorem mogą ulec prawdopodobnie jedynie trzy drugorzędowe atomy węgla w położeniu 1, 2 i 3. O dokładnym położeniu dodatkowo wstępujących atomów chloru nie można podać w poszczególnych przypadkach ścisłych danych, jednakże można przyjąć z dużym prawdopodobieństwem, że wstępujące atomy chloru rozdzielają się w zależności od każdorazowego stopnia chlorowania w statystycznej równowadze na atomy węgla w położeniu 1, 2 i 3.

Przy chlorowaniu sposobem według wynalazku 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu uzyskuje się w zależności od stopnia chlorowania dającą się odtworzyć mieszaninę związków chlorowanych 4, 7-metylenoczterohydroindanu. Te dające się odtwarzać mieszaniny są zależne jedynie od stopnia chlorowania chlorowanego 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu, a zastosowanie tych mieszanin do zwalczania szkodliwych owadów stanowi najistotniejszy przedmiot wynalazku.

Chlorowanie 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu można przeprowadzić znanymi sposobami chlorowania węglowodorów. Najlepsze jest działanie chloru przy naświetlaniu światłem aktywizo-

wanym na znajdujący się w roztworze produkt addycyjny Diels-Aldera. Jako źródło światła nadają się wszelkie napromienniki światła nadfioletowego, na przykład lampy rtęciowe, normalne elektryczne żarówki żarowe i jarzeniówki. Również możliwe jest stosowanie światła słonecznego i jasnego światła dziennego.

W czasie chlorowania można stosować rozpuszczalniki organiczne odporne w warunkach reakcji względem chloru, w których rozpuszcza się lub rozprasza materiał wyjściowy. Do tego celu nadają się szczególnie chlorowcowęgłowodory, np. czterochlorek węgla, chloroform lub trójchloroetylen. Temperatura reakcji może się wahać w granicach od 0–70°C. Chlor wprowadza się do poddawanego mieszanin roztworu produktu addycyjnego Diels-Aldera najlepiej w postaci gazowej przy równoczesnym naświetlaniu światłem aktywnym. Czas trwania chlorowania zależy od temperatury reakcji, źródła światła i pożądanego stopnia chlorowania.

Chlorowanie produktów addycyjnych Diels-Aldera można też przeprowadzać za pomocą innych środków chlorujących np. chlorkiem siarczyny lub za pomocą chloru w obecności katalizatorów, które przyspieszają substytucję chloru, np. przy zastosowaniu nadtlenu. Produkty chlorowania wydzielają się z mieszaniny reakcyjnej przez oddzielenie rozpuszczalnika na drodze destylacji i przez filtrację zastosowanych ewentualnie dodatków katalitycznych. Otrzymana po usunięciu wszystkich lotnych substancji pozostałość tworzy chlorowaną mieszaninę według wynalazku.

Zależnie od zawartości chloru powstają lepkie, bezbarwne lub lekko żółto zabarwione oleje, które w temperaturze pokojowej zestalają się częściowo lub całkowicie w postaci krystalicznej i rozpuszczają się prawie we wszystkich organicznych rozpuszczalnikach, np. w węglowodorach alifatycznych, eterze, benzenie, toluenie, dwuoksanie, chloroformie, czterochloroku węgla, trójchloroetylenie i acetonie. W alkoholach rozpuszczają się one na zimno słabo, lecz na ciepło są w nich łatwo rozpuszczalne. W zimnej i w gorącej wodzie chlorowana mieszanina jest nierozpuszczalna. Chlorowaną mieszaninę można destylować bez rozkładu w wysokiej próżni, przy czym możliwe jest rozdzielanie jej na poszczególne frakcje o rozmaitych zawartościach chloru. Chlorowaną mieszaninę według wynalazku można rozdzielić na poszczególne frakcje również przez rozdzielanie jej między dwa rozpuszczalniki lub przez ad-

sorpcję chromatograficzną. Chlorowane mieszaniny są bardzo odporne na działania hydrolizujące.

Przykład I. W grubościennym szklanym zbiorniku ogrzewano przez 16 godzin do temperatury 120°C 273 g sześciochlorocyklopentadienu i 100 g cyklopentenu. Z otrzymanej mieszaniny reakcyjnej oddestylowano następnie na łaźni wodnej przy ciśnieniu 20 mm słupa rtęci nadmiar cyklopentenu, przy czym mieszanina reakcyjna zestaliła się do ciemno zabarwionej krystalicznej masy. Masę tą rozpuszczono na gorąco w 500 ml alkoholu izopropylowego, przy czym roztwór odbarwiono węglem aktywowanym i przesączono na gorąco. Po oziębieniu do temperatury –20°C wykrystalizowano z roztworu 290 g związku addycyjnego Diels-Aldera w postaci bezbarwnych kryształów. Przez zagęszczenie roztworu macierzystego można było uzyskać dalsze 34 g związku addycyjnego tak, że całkowita wydajność 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu wyniosła 324 g.

Powyżej temperatury 150°C produkt wykazywał dużą skłonność do sublimacji. Temperatura topnienia oczyszczonego produktu wynosiła 212°C. W czasie składowania produkt początkowo krystaliczny przybrał postać zbitą na skutek sklejenia się kryształów.

Analiza: $C_{10}H_8Cl_6$ Ciężar cząsteczkowy: 340,90
Obliczono: 35,23% C; 2,36% H; 62,41% Cl
Znaleziono: 34,82% C; 2,42% H; 62,66% Cl

Otrzymany w sposób powyżej opisany 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindan wykazywał działanie owdobójcze. Według zmodyfikowanego sposobu opisanego przez W. M. Hoskins'a i P.S. Messinger'a (Agricultural Control Chemicals, Advances in Chemistry, Seria 1, strony 93–98 (1950) stwierdzono, że przy gęstości wyłożenia 0,137 mg tego związku na 1 cm² próbki w przeciągu godziny zostało nieodwracalnie uszkodzonych 40% spośród 40 much (*Musca domestica*) czterodniowych.

Przykład II. W rurze ze stali nierdzewnej (V4a) ogrzewano przez 5 godzin 273 g sześciochlorocyklopentadienu i 100 g cyklopentenu. Następnie uzyskaną mieszaninę reakcyjną przerobiono jak w przykładzie I. Otrzymano 315 g 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu w czystej postaci.

Przykład III. W grubościennej rurze szklanej ogrzewano przez 24 godziny do temperatury 100°C 273 g sześciochlorocyklopentadienu

i. 100 g cyklopentenu. Z otrzymanej mieszaniny reakcyjnej odpędzono najpierw pod ciśnieniem 20 mm słupa rtęci i w temperaturze 60°C nieprzereagowany cyklopenten, a następnie oddestylowano w próżni przy ciśnieniu 1 mm słupa rtęci w temperaturze 100°C 80 g nieprzereagowanego sześciochlorocyklopentadienu. Przez przekrystalizowanie uzyskanej przy tym pozostałości podestylacyjnej uzyskano 235 g czystego 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu.

Przykład IV. W 100 ml czterochloru węgla rozpuszczono 20 g 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu i traktowano go chlorem gazowym w temperaturze 30°C przy naświetleniu światłem nadfioletowym przez 20 minut, przy czym przepuszczono 5 litrów chloru na godzinę. Podczas reakcji stosowano intensywne mieszanie za pomocą gazoszczelnego mieszadła. Po odparowaniu rozpuszczalnika pozostało 22 g białego krystalicznego produktu, który zawierał 65,94% chloru i posiadał wzór sumaryczny $C_{10}H_{6,2}Cl_{7,8}$. Produkt ten oznaczono jako chlorowaną mieszaninę A.

Przykład V. 20 g 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciochloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu rozpuszczono w 100 ml chloroformu według przykładu IV i chlorowano w ciągu 40 minut w temperaturze 50°C. Po usunięciu rozpuszczalnika uzyskano 24 g ciekłego gęstego, jasnego produktu chlorowania. Zawartość chloru wynosiła 68,66%, co odpowiadało wzorowi sumarycznemu $C_{10}H_{6,2}Cl_{7,8}$. Produkt ten oznaczono jako chlorowaną mieszaninę B.

Przykład VI. 20 g produktu addycyjnego Diels-Aldera, uzyskanego z sześciochlorocyklopentadienu i cyklopentenu, rozpuszczono jak w przykładzie IV w 100 ml czterochloru węgla i chlorowano w temperaturze 30°C przez 60 minut. Uzyskany po odparowaniu rozpuszczalnika z wydajnością 25,5 g oleisty, klarowny jak woda, produkt odpowiadał zawartości chloru 70,91% i wzorowi sumarycznemu $C_{10}H_{6,4}Cl_{8,6}$. Produkt ten oznaczono jako chlorowaną mieszaninę C.

Przykład VII. 20 g wymienionego w przykładzie IV produktu addycyjnego Diels-Aldera rozpuszczono jak wyżej podano w 100 ml tróchloroetyleny i chlorowano w temperaturze 60°C przez 2 godziny. Rozpuszczalnik odparowano w próżni. Otrzymano 28 g gęstego ciekłego, częściowo krystalicznie zastygniętego oleju o zawartości chloru 73,62%, odpowiadające-

go wzorowi sumarycznemu $C_{10}H_{4,8}Cl_{9,7}$. Oznaczono go jako chlorowaną mieszaninę D. Przykład VIII. 34,1 g produktu addycyjnego Diels-Aldera rozpuszczono w 50 ml czterochloru węgla jak w przykładzie IV i ogrzewano przez 8 godzin pod chłodnicą zwrotną z 27 g chlorku siarczyny z dodatkiem 0,2 g nadtlenku benzoilu. Po skończonej reakcji roztwór odparowano w próżni aż do suchej pozostałości. Pozostałość rozpuszczono w 50 ml eteru naftowego, przemyto dwukrotnie węglanem sodowym, wysuszono za pomocą siarczanu sodowego i ponownie zagęszczono w próżni. Uzyskano 39 g brunatno-żółtego oleju o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{6,2}Cl_{7,8}$. Produkt posiadał współczynnik załamania $n_D^{20} = 1,5772$. Oznaczono go jako chlorowaną mieszaninę E.

Szczególną cechą mieszaniny chlorowanej według wynalazku jest jej wysoka skuteczność owadobójcza przy ściśle określonych zawartościach chloru. Jak to wykazuje poniższa tabela I skuteczność owadobójcza wzrosła ze zwiększającą się zawartością chloru, przy czym przy zawartości chloru wynoszącej około 7,8 moli chloru na cząsteczkę (68,5% wagowych chloru) osiąga ona maksimum. Przy dalszym wzroście zawartości chloru skuteczność znów opada. Liczby wynikające z tabeli I wykazują oznaczone za pomocą metody Hoskins'a P. S. Messenger'a (Agricultural Control Chemicals, Advances in Chemistry, Seria 1 (1950), strony 93—98) wartości LD_{50} (50%-owa śmiertelność) w przypadku *Musca domestica* w zależności od zawartości chloru w chlorowanej mieszaninie.

Tabela I

Ilość atomów chloru w cząsteczce	Zawartość chloru w % wagowych	Przykład	Produkt	Toksyczność względna LD_{50} BHC = 40
6,9	65,7%	4	A	6,3
7,3	67,0%			22
7,75	68,5%	5	B	44
8,1	69,5%			23,5
8,6	70,8%	6	C	5,6
9,0	71,8%			1,35
9,5	73,0%	7	D	0,2

W tabeli I toksyczność γ -sześciochlorocykloheksanu (LD_{50}), którą w amerykańskiej litera-

turze oznacza się literami BHC lub też nazwą „Lindan”, przyjmuje się za równą 40.

Wysoka czynność owadobójcza produktów chlorowania według wynalazku w przypadku *Musca domestica* (muchy domowej) w porównaniu do już znanych środków do zwalczania owadów BHC, DDT (dwuchloro-dwufenyl- tróchloroetanu), Toxaphenu (chlorowanego kamieniu), Chlordanu i Aldrinu wynika z poniższej tabeli II. Tabela ta podaje względne toksyczności (LD_{50} w przypadku *Musca domestica*) gdy skuteczność BHC określa się liczbą 40.

Tabela II

Substancja czynna	Toksyczność względna LD_{50} BHC = 40
BHC	40
DDT	6
Toxaphen	2
Chlordan	9
Aldrin	33—40
Chlorowana mieszanina B (przykład V)	44

Działanie owadobójcze chlorowanej mieszaniny B według wynalazku (przykład V w stosunku do rozmaitych owadów jest również bardzo wysokie, co wynika z poniższych tabel III—V.

Wartości liczbowe podane w tabelach uzyskano w ten sposób, że okrągłe kartki papieru filtracyjnego spryskiwano równomiernie roztworem chlorowanej mieszaniny B w acetonie. Stężenie stosowanego roztworu wynosiło 1% lub 0,5% albo 0,1% (procenty wagowe) chlorowanej mieszaniny B. Na każdy cm^2 skrawka papieru filtracyjnego stosowano mniej więcej 0, 0045 ml roztworu substancji czynnej. Papierki filtracyjne traktowane roztworami substancji czynnej, umieszczano następnie po 2, 7, 12 lub 16 dniach w okrągłych płytkach z niskim brzegiem (płytki Petri'ego) w taki sposób, ażeby pokrywały one dno tych płytek. Do tak przygotowanych płytek wprowadzono zwierzęta doświadczalne. W zależności od stężenia substancji czynnej można było przy tym ustalić następujące działanie.

Tabela III

Stężenie substancji czynnej 1 g/100 ml acetonu

Szkodniki	Starość wyłożenia	Czas prze- bywania	Uszkodzenie nieodwracalne
Chrzęszcz zbożowy (<i>Calandra granaria</i>)	16-dniowa	1 dzień	100%
Chrzęszcz mąki ryżowej (<i>Tribolium confusum</i>)	16- „	1 „	100%
Chrzęszcz ryżowy (<i>Calandra orycae</i>)	16- „	1 „	100%
Mucha pokojowa (<i>Musca domestica</i>)			
(Hodowla odporna na DDT)	(12- „	1 „	100%
Pluskwy łózkowe (<i>Cimex lectularius</i>)	2- „	1 „	100%
Karaluch wschodni (<i>Blatta orientalis</i>)	2- „	3 „	100%
	7- „	5 „	100%

Tabela-IV

Stężenie substancji czynnej: 0,5 g/100 ml acetonu

Szkodniki	Starość wyłożenia	Czas prze- bywania	Uszkodzenie nieodwracalne
Chrzęszcz maki ryżowej (<i>Tribolium confusum</i>)	16-dniowa	1 dzień	100%
Mucha pokojowa (<i>Musca domestica</i>) (Hodowla odporna na DDT)	12-dniowa	2 dni	100%
Pluskwy łózkowe (<i>Cimex lectularius</i>)	2-dniowa	2 dni	100%
Karaluch wschodni (<i>Blatta orientalis</i>)	2-dniowa 7-dniowa	4 dni 5 dni	80% 100%

Tabela V

Stężenie substancji czynnej: 0,1 g/100 ml acetonu

Szkodniki	Starość wyłożenia	Czas prze- bywania	Uszkodzenie nieodwracalne
Chrzęszcz zbożowy (<i>Calandra granaria</i>)	2-dniowa	3 dni	100%
Chrzęszcz maki ryżowej (<i>Tribolium confusum</i>)	16-dniowa	2 dni	70%
Pluskwy łózkowe (<i>Cimex lectularius</i>)	2-dniowa	4 dni	100%
Karaluch wschodni (<i>Blatta orientalis</i>)	7-dniowa	10 dni	60%

W porównaniu z DDT chlorowana mieszanka B według wynalazku posiada znacznie wyższą toksyczność. Odnośnie czasu trwania toksyczności, to produkt ten jest równorzędny DDT. Osiągalna według wynalazku długotrwała toksyczność dowiedziona jest tym, że np. po szesnastu dniach toksyczność chlorowanej mieszanki B w stosunku do *Musca domestica* i *Calandra granaria* nie jest znacznie słabsza aniżeli w pierwszym dniu.

Obok wysokiej toksyczności i trwałej skuteczności produkty chlorowania według wynalazku wykazują jeszcze dużą odporność względem substancji alkalicznych, co pozwala na zastosowanie ich w szerokim zakresie.

Stosunkowo wysoka odporność mieszanin chlorowanych według wynalazku względem substancji zasadowych jest bardzo korzystna przy zastosowaniu ich w połączeniu z nawozami sztucznymi, działającymi alkalicznie oraz z wapnem. Pod tym względem produkty według wynalazku przewyższają znacznie np. γ -sześcioclorocy-

kloheksan (BHC), dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan (DDT) lub Chlordan, które w obecności substancji zasadowych ulegają stosunkowo szybko rozkładowi.

Produkty chlorowania według wynalazku są skuteczne w stosunku do wielu rodzajów szkodliwych owadów i żyjątek i mogą być zastosowane w każdej dowolnej znanej postaci jako środki do zwalczania owadów. Substancje te można mieszać z olejami zwykle stosowanymi do środków owadobójczych, a uzyskane roztwory lub emulsje rozpryskiwać lub stosować w inny sposób. Produkty chlorowania według wynalazku można też mieszać z dokładnie rozdrobnionymi lub ze sproszkowanymi nośnikami w celu uzyskania zwilżonych lub niezwilżonych środków owadobójczych do rozpylania. Nowe produkty chlorowania można również stosować z środkami emulgującymi, np. z wodą lub z wodą i olejami w celu otrzymania emulsji owadobójczych. Produkty chlorowania według wynalazku można też wprowadzać do aerozoli.

Mieszaniny chlorowane według wynalazku można także stosować w mieszaninie, z innymi już znanymi środkami owadobójczymi, przy czym działanie ich jest nadzwyczajne.

Najgłówniejszą właściwością środków owadobójczych otrzymanych sposobem według wynalazku jest ich trwałe działanie. Gdy substancje te zmiesza się z innymi środkami owadobójczymi, które posiadają dużą toksyczność początkową, to uzyskuje się szczególnie wartościowe mieszaniny środków owadobójczych.

Kombinacja produktów chlorowania według wynalazku z γ -sześcioclorocykloheksanem (BHC) daje np. środek do zwalczania owadów który wykonuje wysoką toksyczność początkową BHC i długotrwałe działanie produktów według wynalazku. Takie mieszaniny wykonują np. toksyczność względną, wynikającą z tabeli VI.

Wartość poniższej tabeli oznaczono w zwykły sposób przy zwalczaniu *Musca domestica*.

Tabela VI

Substancja czynna	Toksyczność względna po 2 godzinach	Toksyczność względna po 24 godzinach
BHC	40	40
Chlorowana mieszanina B	7	54
80% BHC		
+20% chlorowanej mieszaniny B	40	23
50% BHC		
+50% chlorowanej mieszaniny B	44	40
20% BHC		
+80% chlorowanej mieszaniny B	18	27

Zastrzeżenia patentowe

1. Wysokoczynne środki owadobójcze, znamienne tym, że zawierają chlorowane produkty addycji sześcioclorocyklopentadienu i monocyklicznych olefin.
2. Wysokoczynne środki owadobójcze według zastrz. 1, znamienne tym, że mieszaniny zawierają produkty chlorowania 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu.
3. Wysokoczynne środki owadobójcze według zastrz. 1, znamienne tym, że zawierają produkty chlorowania 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu.

ciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu.

4. Wysokoczynne środki owadobójcze według zastrz. 1, znamienne tym, że zawierają produkty chlorowania 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu o zawartości około 67—70% wagowych chloru.
5. Wysokoczynne środki owadobójcze według zastrz. 1, znamienne tym, że zawierają mieszaninę produktów chlorowania 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu i innych związków owadobójczych.
6. Wysokoczynne środki owadobójcze według zastrz. 1 i 5, znamienne tym, że na jedną część wagową produktów chlorowania 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu zawierają 0,25—4 części wagowych γ -sześcioclorocykloheksanu.
7. Sposób wytwarzania wysokoczynnych środków owadobójczych według zastrz. 1—6, znamienno tym, że sześcioclorocyklopentadien poddaje się reakcji z jednocyklicznymi olefinami pod ciśnieniem większym od atmosferycznego w temperaturze 100—250°C, otrzymane zaś produkty addycji chloruje się w obecności światła, zwłaszcza światła nadfioletowego.
8. Sposób według zastrz. 7, znamienno tym, że sześcioclorocyklopentadien poddaje się reakcji z cyklopentenem w podwyższonej temperaturze, wytwarzając 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindan o strukturalnym wzorze 1.
9. Sposób według zastrz. 7—8, znamienno tym, że reakcję sześcioclorocyklopentadienu z cyklopentenem przeprowadza się w temperaturze 100—200°C, najlepiej w temperaturze 110—140°C.
10. Sposób według zastrz. 7—9, znamienno tym, że 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindan chloruje się za pomocą środków chlorujących.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienno tym, że do chlorowania stosuje się chlor gazowy w obecności światła aktywnego.
12. Sposób według zastrz. 10, znamienno tym, że jako środek chlorujący stosuje się chlorek siarczyny w obecności nadtlenku.

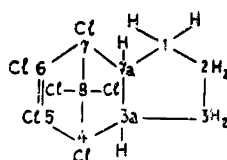
13. Sposób według zastrz. 11—12, znamienny tym, że każdy mol 4, 5, 6, 7, 8, 8-sześciocloro-4, 7-metyleno-3a, 4, 7, 7a-czterohydroindanu podstawia się 1—3 gramami atomu chloru.

14. Sposób według zastrz. 11—13, znamienny tym, że chlorowanie przeprowadza się w

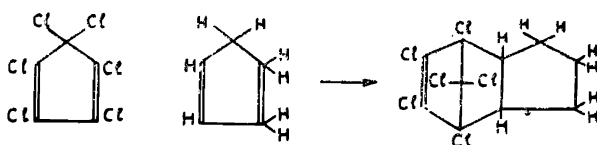
rozpuszczalniku obojętnym, np. w chlorowcowęgłowodorach.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

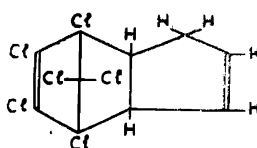
Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy



Wzór 1



Równanie



Wzór 2