

Х. РАНГ

СИНТЕЗ СУЛЬФОНИЛХЛОРИДОВ 1,2,3,4,7,7-ГЕКСАХЛОР- -5-АЛКИЛ-[2,2,1]-БИЦИКЛОГЕПТ-2-ЕНОВ И СОЛЕЙ СООТВЕТСТВУЮЩИХ СУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

Известно, что 1,2,3,4,7,7-гексахлор-[2,2,1]-бициклогепт-2-ен-5-сульфонилхлорид и соответствующая натриевая соль обладают инсектицидными свойствами [1]. Синтез упомянутого сульфонила хлорида осуществляется на базе гексахлорциклопентадиена и этиленсульфонилхлорида.

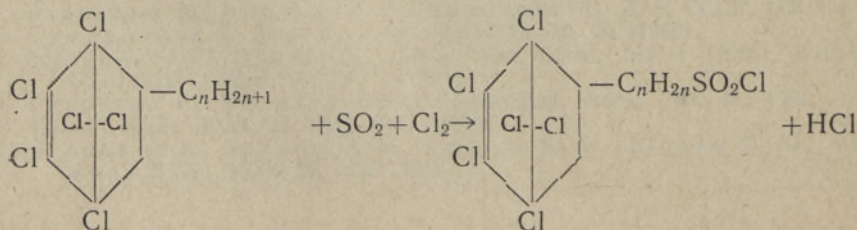
В настоящей работе были изучены возможности синтеза сульфонила хлоридов 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-алкил-[2,2,1]-бициклогепт-2-енов (СХ ГХАБ) из 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-алкил-[2,2,1]-бициклогепт-2-енов (ГХАБ) путем сульфохлорирования при помощи хлора и сернистого ангидрида, а также найдены оптимальные условия синтеза и омыления полученных сульфонила хлоридов.

ГХАБ были синтезированы из гексахлорциклопентадиена и 1-алкенов [2]. При этом гексахлорциклопентадиен был получен на основе фракции C_5 сланцевого газбензина [3].

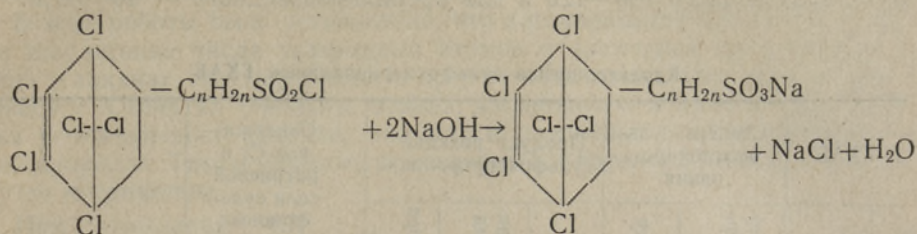
Осуществление этой реакции представляет интерес еще и потому, что наряду с хорошим выходом гексахлорциклопентадиена из фракции C_5 сланцевого газбензина, легкие продукты переработки горючих сланцев содержат значительные количества 1-алкенов [4, 5].

Известно, что в процессе сульфохлорирования алканов невозможно получить индивидуальные соединения (цепная реакция), также и в случае ГХАБ нельзя получить индивидуальные СХ ГХАБ. Тем не менее при помощи данного метода синтез СХ ГХАБ можно осуществить гораздо проще, чем из соответствующих алкенсульфонилхлоридов и гексахлорциклопентадиена. Объясняется это тем, что синтез алкенсульфонилхлоридов из алкенов осуществить в одноступенчатом процессе (сульфохлорирование) не представляется возможным. Кроме того, содержащийся в сульфохлоридной группе хлор СХ ГХАБ весьма активно вступает в реакции, что предоставляет широкие возможности для осуществления ряда других синтезов.

Синтез СХ ГХАБ протекает по следующей схеме:



Омылением получается соответствующая соль сульфокислоты:



В настоящей работе было изучено сульфохлорирование трех ГХАБ: пропил-, октил- и тетрадецилпроизводного. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что по мере увеличения длины углеводородной цепи повышается и скорость реакции сульфохлорирования.

При низкой степени замещения реакция сульфохлорирования пропилпроизводного протекает со скоростью примерно в три раза меньшей, чем с октилпроизводным. В свою очередь сульфохлорирование тетрадецилпроизводного происходит в 1,1—1,2 раза быстрее, чем в случае октилпроизводного. Степень сульфохлорирования при этом выражает содержание моносulfонилхлоридов ГХАБ в реакционной смеси. Такой расчет сравнительно упрощен, так как ди- и полисульфонилхлоридные группы учитываются также моносulfонилхлоридами, присутствие которых в реакционной смеси выражается величиной степени сульфохлорирования, превышающей 100%.

Численные значения степеней сульфохлорирования рассчитаны по содержанию гидролизующегося хлора при низкой глубине реакции (< 50%) и близки к расчетным величинам количества и состава неомыляемой части. При более высоких степенях сульфохлорирования (см. таблицу) наблюдается уже заметное различие между данными, полученными обоими методами. Это объясняется тем, что при степени реакции, превышающей 30% в реакционной смеси сульфохлорирования алканов наблюдается присутствие ди- и полисульфонилхлоридов, а также алкхлоридов [6].

При степени сульфохлорирования октилпроизводного до 100% можно предполагать, что главной реакцией является образование моносulfонилхлоридов. Чем короче алкильная цепь, тем меньше вероятность образования ди- и полисульфонилхлоридов. При наличии у молекулы алкана двух групп сульфонилхлорида, последние не могут располагаться у одного или у соседних атомов углерода [6, 7]. Об этом свидетельствует также ход реакции в данном случае. При сульфохлорировании гексахлортетрадецилбициклопентена наблюдается значительное уменьшение скорости реак-

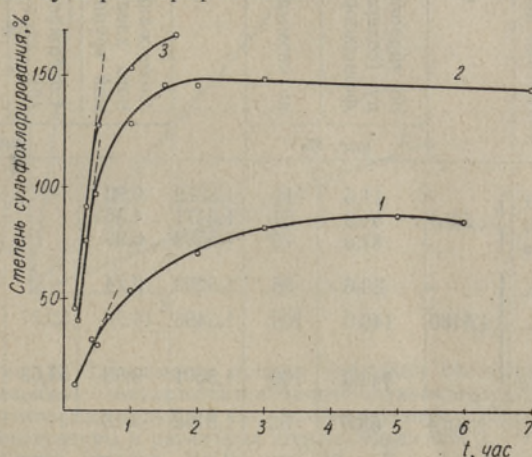


Рис. 1. Зависимость степени сульфохлорирования гексахлоралкилбициклопентенов от времени реакции: 1 — пропилпроизводное; 2 — октилпроизводное; 3 — тетрадецилпроизводное.

ции в случае, если степень сульфохлорирования превышает 120%, для октилпроизводного 100—120 и для пропилпроизводного — 40—50%.

Характеристика сульфохлорированных ГХАБ

| ГХАБ | | Степень сульфохлорирования | | Продукт реакции сульфохлорирования | | | Содержание Cl в натриевой соли сульфоновых кислот | | Гидролизированный хлор (связанный с углеродными атомами) $\frac{y-x}{y} 100\%$ |
|--|------------|---|-------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------|---|---|---|
| Алкильная цепь | n_D^{20} | по гидролизованному хлору (содержание моносульфонилхлорида) | по неомыляемому остатку | n_D^{20} | Содержание гидролизованного хлора сульфохлоридной группы (а) | Содержание общего хлора (б) | найденное (х) | рассчитанное по содержанию в соли моносульфоновой кислоты (у) | |
| | | | | | | | | | |
| C ₃ C ₃ C ₃ | 1,5361 | 11,5 | 11 | 1,5372 | 0,93 | | 47,41 | 47,81 | |
| | | 54,3 | 51 | 1,5471 | 4,36 | | 46,82 | | 2,1 |
| | | 87,0 | 76 | 1,5582 | 6,98 | | 50,28 | | — |
| C ₈ C ₈ C ₈ | 1,5180 | 39,6 | 38 | 1,5200 | 2,74 | | 40,63 | 41,30 | 1,6 |
| | | 148,0 | 100 | 1,5496 | 10,28 | 52,77 | 42,41 | | $\frac{b-a-x}{x} 100 \approx 0,2^*$ |
| | | 143,5 | 100 | 1,5501 | 9,95 | 53,63 | 43,62 | | $\frac{b-a-x}{x} 100 \approx 0,1^*$ |
| C ₁₄ | 1,5074 | 53,5 | 52 | 1,5162 | 3,18 | | 35,09 | 35,50 | 1,2 |

При определенных степенях (C₃ — 85—87, C₈ — 145—150%) реакция сульфохлорирования прекращается и в дальнейшем происходит только незначительное хлорирование (содержание гидролизующегося хлора уменьшается, а количество общего хлора увеличивается).

Приблизительные расчеты показывают, что в молекуле пропилпроизводного два атома водорода заменяются группой сульфонилхлорида и хлором; в молекуле октилпроизводного же заменяются 3—4 атома водорода.

В соответствии с увеличением длины алкильной цепи уменьшается инсектицидность СХ ГХАБ. Так, обработка мух (*Musca domestica* L.) 0,5%-ным ацетоновым СХ ГХАБ раствором, сульфохлорированных на глубину до 50%, было уничтожено: 51,6% насекомых в случае длины алкильной цепи C₃, 14,1% — в случае C₈ и 6,2% — в случае C₁₄.**

При этом сами упомянутые ГХАБ в аналогичном разведении (0,5%-ный раствор в ацетоне) в отношении мух были безвредными.

Омыление гексахлорбициклопентенсульфонилхлорида по методике, описанной в [1], осуществлялось в растворе гексана при кипячении в при-

* Такой расчет в данном случае возможен, так как разница между величинами молекулярного веса сульфонилхлорида и натриевой соли сульфоновых кислот колеблется в пределах 0,7—1%. Полученные приблизительные данные показывают, что в данном случае гидролиза хлора, связанного с углеродными атомами, по-видимому, не происходит.

** Определения проводились в токсикологической лаборатории ВНИИХСЗР, за что выражаю благодарность тт. К. А. Гару и Р. А. Шрейману.

сутствии эквимолекулярного количества карбоната натрия. Продолжительность омыления составляла 18 час.

В ходе работы было установлено, что растворимость СХ ГХАБ в случае возрастания числа углеродных атомов в алкильной цепи от трех и выше в алканах (пентан, гексан и др.) незначительна. Они хорошо растворяются в спиртах (метанол, этанол, изопропанол и др.), в ароматических углеводородах (бензол, толуол) и различных галондзамещенных углеводородах. Таким образом, приведенный в патенте [1] метод в данном случае неприменим.

При омылении СХ ГХАБ в водном растворе щелочи при повышенной температуре (70°) имел место незначительный гидролиз (0,8—2,1%) хлора, непосредственно связанного с атомом углерода.

В присутствии спиртовой щелочи (гомогенная реакция) полное омыление хлора сульфохлоридных групп происходит уже при нормальной температуре. В этом случае приведенного выше гидролиза не наблюдалось. На рис. 2 приведены сравнительные данные различных методов омыления.

Слой, образующиеся при омылении в водной щелочи, разделялись в горячем состоянии (70°). Разделение проводилось в том случае, если было необходимо удалить нессульфохлорированную или неомыляемую части. Для продуктов, степень сульфохлорирования которых превышает 100%, такой необходимости не было, и они омылялись в присутствии спиртовой щелочи при нормальной температуре.

Образующийся в процессе омыления хлористый натрий в случае омыления водной щелочью полностью переходит в целевой продукт, составляя в последнем не меньше 10,2%.

При омылении спиртовой щелочью (этанол, изопропанол) большая часть образующегося хлористого натрия выпадает из раствора и его можно удалить фильтрованием. В этом случае минимальное содержание хлористого натрия в продукте составляло 1,2%.

Для очистки содержащего хлористый натрий продукта, последний растворяется в этаноле, изопропаноле или эфире и нерастворимый хлористый натрий отфильтровывается. В последнем случае, после удаления эфира выпариванием, минимальное содержание хлористого натрия в продукте составляет 0,04%.

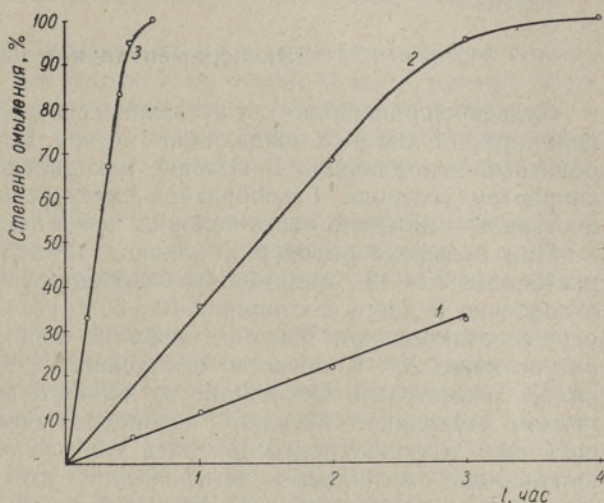


Рис. 2. Зависимость степени омыления сульфохлорида гексахлороктилбициклопентеноктилсульфонилхлорида (глубина сульфохлорирования 52%) от температуры и различных агентов омыления: 1 — 1н. водный раствор NaOH при 20°; 2 — 1н. водный раствор NaOH при 70°; 3 — 1н. этанольный раствор NaOH при 20° (степень сульфохлорирования гексахлороктилбициклопентена 110%). Количество сульфохлорида в каждом опыте составляет 0,02 г-мол; соотношение растворителя (CCl₄) к сульфохлориду равно 20. В ходе реакции pH раствора поддерживалась на уровне менее 9.

Токсичность натриевых солей сульфоновых кислот ГХАБ в отношении мух такова же, как у соответствующих СХ ГХАБ. Повышение содержания хлора не увеличивает сколько-нибудь значительно инсектицидности СХ ГХАБ.

СХ ГХАБ являются бесцветными или желтыми очень вязкими жидкими веществами без запаха. Соответствующие натриевые соли сульфоновых кислот представляют собой белые кристаллические вещества, растворяющиеся в воде, в спиртах и эфире.

Экспериментальная часть

Сульфохлорирование осуществлялось в вертикальной колонне, имеющей пористое дно и охлаждающий змеевик. Верхняя часть колонны имела обратный холодильник. В колонне находился раствор ГХАБ в четыреххлористом углероде. Газообразная смесь сернистого ангидрида и хлора поступала в нижнюю часть колонны через пористое дно.

При сульфохлорировании алканов температура реакции не должна превышать 30—40°, минимально необходимый избыток двуокиси серы по отношению к хлору составляет 10—30% [6]. Сульфохлорирование ГХАБ осуществлялось при 50%-ном избытке сернистого ангидрида и температуре ниже 20°. Количество пропускаемых газообразных агентов измерялось реометрами. Отходящие из колонны газы улавливались в заполненном стеклянной насадкой абсорбере, орошаемом 10%-ной водной щелочью. Колонна подсвечивалась ультрафиолетовым светом. Сульфонилхлориды омылялись в четырехгорлой стеклянной колбе, снабженной термометром, мешалкой, обратным холодильником и калиброванной капельной воронкой.

Сульфохлорированные продукты перед омылением освобождались от растворенных газов путем продувания воздухом. Пробы сульфонилхлоридов, предназначенные для анализа, предварительно освобождались от растворителя путем его выпаривания в вакууме сначала при нормальной температуре, затем непродолжительное время при 60° и вакууме 2 мм рт. ст.

В продуктах реакции определяли содержание общего хлора (по методу Шенингера, модифицированного Соколовой [9, 10]), ионный хлор (по Фолгарду) и гидролизующий хлор. Последний определялся при помощи титрования метилатом натрия при нормальной температуре, причем анализируемая проба растворялась в безводном метаноле. В этих условиях ГХАБ с метилатом натрия не реагируют.

Опыты, результаты которых приведены на рис. 1, были проведены при следующих условиях: скорость хлора — 0,1 л/мин; $\text{SO}_2 : \text{Cl}_2 = 1,5$; температура 15°; одинаковое освещение; количество ГХАБ — 0,05 г-мол; соотношение последнего и растворителя (CCl_4) — 1 : 8; время иницирования реакции — 10 мин.

1. 34,3 г (0,1 г-мол) гексахлорпропилбициклопентена растворяли в 120 г CCl_4 , сульфохлорирование осуществлялось при температуре 13—17° в течение 360 мин. Было получено 43,5 г продукта в растворе CCl_4 . Содержание хлора: общего — 57,8 и гидролизующего — 6,98%. Степень сульфохлорирования — 87%.

40 г продукта в растворе CCl_4 омылялись 10%-ной водной щелочью в количестве 64 мл при температуре 70° в течение 6 час в условиях интенсивного перемешивания. После отстоя при 70° слои разделялись. Слой раствора CCl_4 промывался водой при нормальной температуре, после чего в вакууме упаривался растворитель. Остаток от

упаривания составил 10,0 г с содержанием гидролизуемого хлора 0,3%. Промывные воды добавлялись к водному слою и упаривались в вакууме досуха. Было получено 33,1 г продукта с содержанием хлористого натрия 11,2%. Продукт растворялся в 220 мл эфира и отфильтровывался. Фильтрат упаривался досуха. Было получено 29,2 г очищенного продукта с содержанием общего хлора 50,28, хлористого натрия — 0,04%. Количество нерастворимого в эфире осадка — 3,5 г с содержанием NaCl 98,2%. Степень сульфохлорирования гексахлорпропилбициклопептена — 76%.

2. 20,6 г (0,05 г-мол) гексахлороктилбициклопептена растворяли в 70 г CHCl_3 , сульфохлорирование осуществлялось в течение 50 мин. Было получено 26,2 г продукта в растворе CHCl_3 . Содержание общего хлора 51,2%; степень сульфохлорирования — 109,9%.

а. 11 г продукта в растворе CHCl_3 омывались 1 н. раствором спиртовой (этанол) щелочи в количестве 45 мл при температуре 20° в течение 40 мин в условиях интенсивного перемешивания. Осадок отфильтровывался и высушивался. Было получено 1,03 г продукта с содержанием хлористого натрия 99,8%. Фильтрат выпаривался и сушился в вакууме. Было получено 10,5 г продукта с содержанием общего хлора 43,64%, NaCl — 1,59%.

б. 11 г продукта в растворе CHCl_3 хлорировались при ультрафиолетовом освещении и температуре 40°. Продукт омылялся в вышеприведенных условиях и очищался эфиром от хлористого натрия. Было получено 12,1 г продукта с содержанием общего хлора 50,9, NaCl — 0,04%.

3. 24,9 г (0,05 г-мол) гексахлортетрадецилбициклопептена растворялись в 90 г CCl_4 . Сульфохлорирование осуществлялось в течение 20 мин. Было получено 27,4 г продукта в растворе CCl_4 . Содержание общего хлора 42,21, гидролизованного — 3,18%.

24 г продукта в растворе CCl_4 омылялись 5%-ным водным раствором щелочи. После отстаивания слои разделялись. Слои раствора CCl_4 , который содержал 10,5 г гексахлортетрадецилбициклопептена, использовался для дальнейшего сульфохлорирования. Водный слой упаривался досуха в вакууме, затем растворялся в эфире и отфильтровывался. Фильтрат выпаривался досуха в вакууме. Было получено 13,0 г продукта с содержанием общего хлора 35,63, NaCl — 0,05%. Степень сульфохлорирования — 52%.

Выводы

1. В работе показано, что 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-алкил-[2,2,1]-бициклопепт-2-ены сравнительно легко подвергаются реакции сульфохлорирования. При этом получают сульфонилхлориды 1,2,3,4,7,7-гексахлор-5-алкил-[2,2,1]-бициклопепт-2-енов. Разработаны оптимальные условия сульфохлорирования.

2. С увеличением алкильной цепи скорость реакции сульфохлорирования ГХАБ повышается. Так, скорость реакции сульфохлорирования тетрадецилпроизводного превышает таковую пропилизводного более чем в три раза. При этом глубина реакции сульфохлорирования пропилизводного доходит до 85—87%, октилпроизводного — до 145—150% (пересчитано на моносульфонилхлориды).

3. Разработаны оптимальные условия для омыления СХ ГХАБ, и получены соответствующие соли сульфоновых кислот ГХАБ.

4. Ведение сульфонилхлоридной группы в ГХАБ повышает их инсектицидность относительно мух. С увеличением алкильной цепи инсектицидность СХ ГХАБ уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2 875 123; С. А. 53, № 6, 14972 (1959).
2. Ранг Х., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 3, 301 (1963).
3. Ранг Х., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук, № 2, 90 (1962).

4. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Ранг Х. А., Хим. и технол. топлив и масел, № 3, 8 (1960).
5. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 4, Таллин, 1961.
6. Asinger F., Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Berlin, 1956.
7. Kroepelin H., Opitz W., Friss W., Erdöl u. Kohle, 30, Nr. 12, 498 (1949).
8. Helberger J., Manecke G., Fischer H., Liebigs. Ann., 562, 23 (1949).
9. Schöninger W., Microchim. Acta, No. 1, 123 (1955); No. 6, 869 (1956).
10. Соколова Н. В., Орестова В. А., Николаева Н. А., Ж. анал. химии, 14, № 4, 472 (1959).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XII 1964

H. RANG

1,2,3,4,7,7-HEKSAKLORO-5-ALKÜÜL-[2,2,1]-BITSÜKLOHEPT-2-EENIDE SULFONÜÜLKLORIIDIDE JA VASTAVATE SULFOHAPETE SOOLADE SÜNTEES

Käesolevas töös näidatakse, et 1,2,3,4,7,7-heksakloro-5-alküül-[2,2,1]-bitsüklohept-2-eenide sulfonüülkloriidid (HKAB SK) on sünteesitavad 1,2,3,4,7,7-heksakloro-5-alküül-[2,2,1]-bitsüklohept-2-eenide (HKAB) sulfokloorimisel. Töötatakse välja optimaalsed tingimused HKAB sulfokloorimiseks.

HKAB sulfokloorimisreaktsioonide kiirused sõltuvad alküülrühma pikkusest. Kui HKAB alküülrühmadeks on propüül, oktüül ja tetradetsüül ning sulfokloorimise aste on alla 40—50%, suhtuvad vastavad kiirused nagu 1:3:3,5.

Tingitult teatavast vesinikuaatomite asenduse määrast (monosulfonüülkloriidide kõrval ka di- ja polisulfonüülkloriidide ning alküülmono- ja -polükloriidide tekkest), väheneb HKAB sulfokloorimisreaktsiooni kiirus tunduvalt, kui propüül derivaat on sulfoklooritud 40—50%, oktüül derivaat 100—120% ja tetradetsüül derivaat üle 120% ulatuses.

Töötati välja optimaalsed tingimused HKAB SK seebistamiseks, kusjuures saadi vastavate sulfohapete soolad.

Nii HKAB SK kui ka vastavad soolad on mõningal määral insektiitsidse toimega. Nende insektiitsidus väheneb alküülahela pikenedes.

H. RANG

SYNTHESIS OF SULPHONYL CHLORIDES OF 1,2,3,4,7,7-HEXACHLORO-5- ALKYLBICYCLO-[2,2,1]-HEPT-2-ENES AND SALTS OF CORRESPONDING SULPHONIC ACIDS

The sulphonyl chlorides of 1,2,3,4,7,7-hexachloro-5-alkylbicyclo-[2,2,1]-hept-2-enes (SC HCAB) were synthesized by sulphochlorination of 1,2,3,4,7,7-hexachloro-5-alkylbicyclo-[2,2,1]-hept-2-enes (HCAB). The optimal conditions of the preparation were determined.

The velocities of sulphochlorination reactions of HCAB increase with the increasing of the alkyl group. At a reaction rate under 40—50%, the velocities of sulphochlorination reactions of propyl-, octyl- and tetradecyl derivatives are accordingly 1:3:3,5.

The reaction velocities decrease when the reaction rate of propyl derivative is 40—50%, that of octyl derivative — 100—120% and of tetradecyl derivative — over 120%.

Optimal conditions of the saponification of SC HCAB were determined.

The insecticidal properties of the synthesized compounds have been investigated.