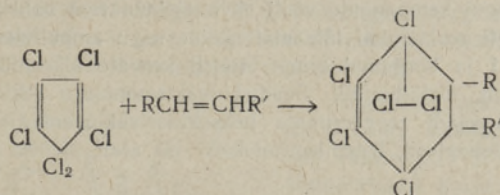


SÜNTEESE HEKSAKLOORTSÜKLOPENTADIEENIST

H. RANG

Heksakloortsüklopentadieenist toodetakse insektitside — kloorindaani, heptakloori, aldrini, dieldriini, isodriini, endriini ja tiodaani. Peale nende on heksakloortsüklopentadieenist sünteesitud kõrge kuumuskindlusega vaike, fungitside, nematotside, herbitside, taimekasvuregulaatoreid, plastifikaatoreid jne. Heksakloortsüklopentadieeni ennast on võimalik toota ka põlevkivi gaasbensiini penteen-pentaan fraktsioonist 70%-lise saagisega [1].

Uute ühendite sünteesimiseks heksakloortsüklopentadieenist on kasutatud viimase omadust reageerida dieenofiilidega Dielsi-Alderi järgi. Seoses sellega pakub huvi uurida kohalikus tooraines esinevate dieenofiilide reaktsioone heksakloortsüklopentadieeniga. Põlevkivi vedelates produktides leidub dieenofiilidest alkeene, alkadieene, tsükleene ja tsüklo-dieene. Kõige enam neist esineb juba uuritud ja kasutamiseks mõeldavas osas normaalseid 1-alkene [2, 3]. Alkeenid reageerivad heksakloortsüklopentadieeniga järgmiselt:



Seni on neid ühendeid sünteesinud mitmed keemikud [4, 5, 6, 7, 8], kelle töö tulemused esitatakse tabelis 1.

Tabel 1

Heksaklooralküülbitsüklohepteenide süntees

Alkeen (dienenofiil)	Saagis, %	Keemistemperatuur, °C/tor	Murdumisnäitaja, n_D^{20}	Uurimus
Penteen-1	21	138—142/2	—	[4]
"	71	149—150/8	1,5365	[8]
Penteen-2	33	140—144/3—5	—	[4]
2-metüülbuteen-3	32	150—154/3	—	[4]
Hekseen-1	55	147—150/2	—	[4]
"	60	145—148/1,8	—	[6]
"	65	149—151/3	1,5309	[6]
Hepteen-1	50	150—152/0,7	—	[6]
"	54	152—155/0,7	—	[4]
Okteen-1	86	152—153/3	1,5235	[6]
Detseen-1	86	184—186/2,5	1,5180	[8]
Oktadetseen-1	97	—	—	[6]

Saadud reaktsiooniprodukte pole lähemalt iseloomustatud. Saagised on küllaltki madalad; pole uuritud reaktsiooni aja ega temperatuuri mõju saagisele. Saadud produktid olid helekollased viskoossed lõhnata vedelikud [4, 5, 6, 7].

Käesolevas töös kasutati lähtematerjalina heksakloortsüklopentadieeni (d_4^{20} 1,7107; n_D^{20} 1,5649; keemistemperatuur 94°C/5 torri) ja alkoholidest sünteesitud alkeenid [9, 10]. Viimaste iseloomustus esitatakse tabelis 2. Alkeenide puhtus määrati nii gaasvedelikkromatograafiliselt kui ka infrapunaste spektrite põhjal.

Tabel 2

Alkoholidest sünteesitud alkeenide iseloomustus

Alkeen	Keemistemperatuur		Erikaal		Murdumisnäitajad		Puhtusaste, %
	Määratud	Kirjanduse andmeil [11]	Määratud	Kirjanduse andmeil [11]	Määratud	Kirjanduse andmeil [11]	
Penteen-1	30,0	29,97	0,6405	0,6405	1,3720	1,3715	99,9
Hekseen-1	63,1—63,3	63,48	0,6730	0,6732	1,3881	1,3879	99,8
Hepteen-1	93,5	93,64	0,6971	0,6970	1,4000	1,3998	99,6
Okteen-1	122,2—122,5	121,28	0,7154	0,7149	1,4103	1,4087	99,5
Noneen-1	146	146,87	0,7300	0,7292	1,4161	1,4157	
Detseen-1	87/50	87,87/50	0,7409	0,7408	1,4217	1,4215	
Heksadetseen			0,7810	0,7812	1,4410	1,4410	
2-metüül-buteen-1	31	31,16	0,6504	0,6504	1,3785	1,3778	95
2-metüül-buteen-2	38,4	38,53	0,6609	0,6623	1,3870	1,3874	95

Mõlemaid reaktsiooni komponente võeti ekvimolekulaarses vahekorras. Penteenide ja hekseen-1 puhul joodeti reaktsiooni lähtematerjalide segu ampullidesse, mida soojendati kaitsekestas. Hepteen-1 ja kõrgemal temperatuuril keevate alkeenidega viidi reaktsioon läbi püstjahutiga kolvis metallvannil. Saadud reaktsioonisegu rektifitseeriti vaakumis, kusjuures eeljooksuna saadi reageerimata heksakloortsüklopentadien ja edasi vastav heksaklooralküülbitsüklohepteen. Destilleerimiskolbi jäi alati vähene hulk tumedat tõrva-sarnast ainet.

Optimaalse reaktsiooniaja ja -temperatuuri väljaselgitamiseks korraldati terve rida katseid. Heksaklooralküülbitsüklohepteeni saagis arvutati reaktsiooni segu broomarmu ja destillatsioonisaaduste hulga järgi. Katsete tulemused esitatakse tabelites 3 ja 4.

Tabel 3

Reaktsiooni temperatuuri mõju heksakloorpropüülbitsüklohepteeni saagisele

Temperatuur, °C	Saagis, %
100	42
125	71
150	80
175	76

Kõigis katsetes kestis reaktsioon 5 tundi.

Tabel 4

Reaktsiooni aja mõju heksakloorpropüül-, -heksüül- ja -oktüülbitsüklohepteenide saagisele

Aeg tundides	Saagis, %		
	-propüül-	-heksüül-	-oktüül-
5	80	77	78
8	90	89	85
10	90	88	90
30	92	93	90

Reaktsiooni temperatuur kõigis katsetes oli 150°.

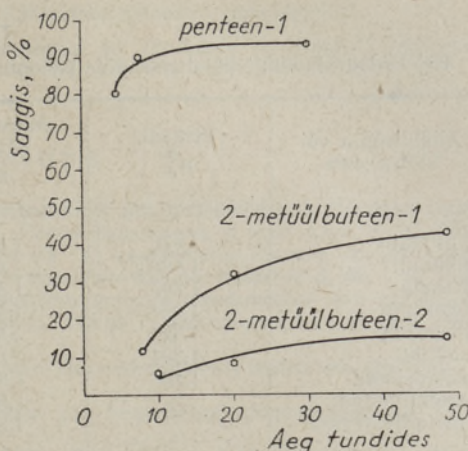
Nagu nähtub toodud andmeist, võib optimaalseks reaktsiooni temperatuuriks pidada 150°. Saagise languse põhjuseks kõrgemal temperatuuril on tõenäoliselt olefiinide polümerisatsioon või oksüdatsioon enne dieensünteesi. Seda tõestab ka reaktsioonisegu tume-

dam värvus ja destillatsioonijäägi suurem hulk. Optimaalne reaktsiooni aeg kõigi normaalsete 1-alkeenide puhul on 8–10 tundi.

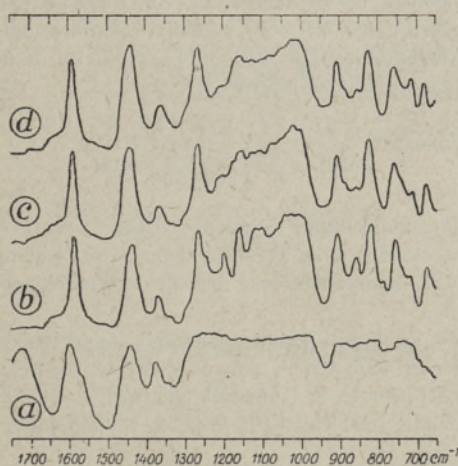
Raske on põhjendada mõnede autorite [4, 5, 6] küllalt madalaid saagiseid (vt. tab. 1). Tõenäoliselt oli reaktsiooni aeg nende katsetes liiga lühike.

Et välja selgitada alkeeni kaksiksideme lähedal asuva metüülrühma mõju reaktsiooni kiirusele dieensünteesil heksakloorotsüklopentadieniga, korraldati rida katseid penteen-1, 2-metüülbuteen-1 ja 2-metüülbuteen-2-ga, kus määrati heksaklooralküülbisüklohepteeni saagise olemus reaktsiooni ajast. Katsete tulemused esitatakse joonisel 1.

Nagu joonisel 1 toodud kõveratest ilmneb, on reaktsiooni kiirus seda väiksem, mida lähemal asub alkeeni kõrvalahela metüülrühm kaksiksidemele. Destilleerimisel saadi erineva tumedusastmega helekollaseid heksaklooralküülbisüklohepteeni. Seepärast peeti vajalikuks neid veel täiendavalt puhastada. Selleks kasutati eelnevalt töödeldud silikageeli KCM [12] ja aktiveeritud sütt. Silikageel asetati poorse põhjaga silindrilisse lehtrisse (läbimõõduga 2 cm). Sellele valati puhastatav heksaklooralküülbisüklohepteen. Pärast heksaklooralküülbisüklohepteeni nõrgumist läbi silikageeli pesti teda süsiniktetrakloriidiga. Nii läbi silikageeli nõrgunud kui ka süsiniktetrakloriidi-lahusest pärast lahusti aurutamist saadud heksaklooralküülbisüklohepteen olid värvusetud ja nende füüsikalised konstandid olid samased.



Joon. 1. Penteenide ja heksakloorotsüklopentadieni liitumisproduktide saagiste olemus reaktsiooni kestusest.



Joon. 2. Infrapunased spektrid: a — heksakloorbutüülbisüklohepteenist eraldatud lisand; b — heksakloorbutüülbisüklohepteen; c — heksaklooroktüülbisüklohepteen; d — heksakloorotsüklopentadieni ja heksadseteeni liitumisprodukt.

Järgnevalt pesti silikageeli veevaba metanooliga. Saadud kollast lahust aurutati vaakuumis (20 torri jääkrõhku) 20° temperatuuril. Eraldatud heksaklooralküülbisüklohepteeni lisand oli pruun viskoosne vedelik. Selle iseloomustamiseks spektromeetriti kõnesolevaid lisandeid infrapunase spektromeetriga ИКС-14 (kasutati naatriumkloriidprismat, kihi paksus 0,03 mm). Joonisel 2 on esitatud heksakloorbutüülbisüklohepteenist eraldatud lisandi spekter.

Eespool kirjeldatud meetodil puhastati kõiki sünteesitud heksaklooralküülbisüklohepteeni. Optimaalseks silikageeli ja heksaklooralküülbisüklohepteeni vahekorraks oli 1 : 1. Heksaklooralküülbisüklohepteenides leidis üldnimetatud lisandit kuni 1%. Puhastamiseks sobis ka aktiveeritud süsi, mida võeti samas vahekorras silikageeliga.

Arvestades lähtematerjalide küllaltki suurt puhtust, sünteesi käiku, täiendavat puhastust, määratud ning arvutatud moolkaalu ja kloorisisalduse ühtlanguvust,

võib oletada, et saadud heksaklooralküülbisüklohepteenid on puhtad ühendid. Nad kõik on viskoossed värvusetad ja lõhnata vedelikud. Nende paremaks iseloomustamiseks võeti

kõigist normaalse alküülrühmaga ühenditest infrapunased spektrid spektromeetril ИКС-14 (naatriumkloriidprisma, kihi paksus 0,03 mm). Mõned spektrid esitatakse joonisel 2. Sünteesitud ühendite iseloomustus antakse tabelis 5.

Nimetatud ühendite spektreid ega nende lähemat iseloomustust pole seni kirjanduses avaldatud. 1, 2, 3, 4, 7, 7-heksakloor-5-heptüül-bitsüklohepteen-2 sünteesiti esmakordselt.

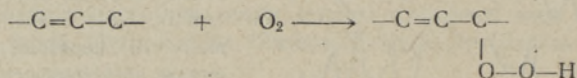
Tabel 5
Heksaklooralküülbitsüklohepteenide iseloomustus

Alküülrühm või lähtealkeen	Erikaal, d_4^{20}	Murdumisnäitaja, n_D^{20}
-5-propüül-	1,476	1,5361
-5-butüül-	1,428	1,5309
-5-amüül-	1,397	1,5271
-5-heksüül-	1,364	1,5235
-5-heptüül-	1,326	1,5210
-5-oktüül-	1,304	1,5180
heksadetseen	1,188	1,5074
2-metüülbuteen-1		1,5426
2-metüülbuteen-2		1,5432

Ka heksadetseenist, 2-metüülbuteen-1-st ja 2-metüülbuteen-2-st saadi esmakordselt heksaklooralküülbitsüklohepteene, kuid lähtematerjali (vastava alkeeni) mitteküldase puhtuse tõttu pole võimalik saadudprodukte pidada individuaalseiks ühendeiks. Reaktsiooni tingimuste muutmiseega püüti saada puhtaid (värviliste lisanditeta) heksaklooralküülbitsüklohepteene. Kinijoodetud ampullides, CO₂-atmosfääris värskest rektifitseeritud alkeenidest õnnestuski hüdrokinooni manulusel saada pärast destilleerimist peaaegu värvusetuid heksaklooralküülbitsüklohepteene.

Varem sünteesitud penteen-1, detseen-1 [8], hekseen-1 ja okteen-1 [9] ning heksakloor-tsüklopentadieni liitumisproduktide murdumisnäitajad langevad hästi kokku antud töös sünteesitud ühendite konstantidega. Kuigi heksadetseeni konstandid on lähedased kirjanduses esitatutele, puudusid kahjuks vahendid heksadetseeni puhtuse kontrollimiseks, mistõttu antud töös ei käsitleta seda ja sellest saadud liitumisprodukti puhaste ühenditena.

Heksaklooralküülbitsüklohepteenidest eraldatud lisandite spektrites esinevad põhiliselt samad maksimumid mis vastavalt heksaklooralküülbitsüklohepteenidelgi, välja arvatud suur maksimum lainearvu piirkonnas 1702—1723 cm⁻¹, mis viitab karbonüülsele sidemele [13] ja seega asjaolule, et üks reaktsiooni komponent on oksüdeerunud. Kuna heksakloor-tsüklopentadieni õhuhapniku toime ei oksüdeeru, siis on meil tegemist oksüdeerunud olefiiniga, mis on reageerinud heksakloor-tsüklopentadieniga. See on ka võimalik, kuna teatavasti alkeeni oksüdeerumine kulgeb õhuhapniku toime järgmiselt [14]:



880 ja 1030 cm⁻¹ puhul peroksüüdse sideme maksimumi antud spektrites määrata ei õnnestunud. Peroksüüdide esinemist nn. lisandit moodustavas ühendite segus ei saa pidada võimalikuks. Tõenäoliselt on lisandis peamisteks komponentideks heksakloorbitsüklohepteen-2 tsükli sisaldavad karbonüülseid ühendeid.

Heksaklooralküülbitsüklohepteenide spektrid on kujult kaunis sarnased, nagu võibki oletada. Iseloomulikuks maksimumiks võib pidada 1595 cm⁻¹, mis on tingitud bitsüklohepteeni kaksiksidemest. 2-metüülbitsüklo[2, 2, 1]-hepteen-2, 1-metüülbitsüklo[2, 2, 1]-hepteen-2 puhul on see 1610—1620 cm⁻¹ [15], dieldriinil 1600 cm⁻¹ [15] ja [2, 2, 1]-bitsüklohepteen-5-üül-2-etüülsulfoonil 1570 cm⁻¹ [16].

Kokkuvõtt

1. Sünteesiti 1, 2, 3, 4, 7, 7-heksakloor-5-propüül-, -5-butüül-, -5-amüül-, -5-heksüül-, -5-heptüül-, -5-oktüül- [2, 2, 1]-bitsüklohepteen-2 ja iseloomustati neid esmakordselt lähemalt füüsikaliste konstantidega ning infrapunaste spektritega. Esmapõhikult sünteesiti 1, 2, 3, 4, 7, 7-heksakloor-5-heptüül-bitsüklohepteen-2. Ka heksadetseenist, 2-metüülbuteen-1-st ja 2-metüülbuteen-2-st saadi heksaklooralküülbitsüklohepteenid esmakordselt.

2. Selgitati heksaklooralküülbitsüklohepteenide sünteesi optimaalsed tingimused ja näidati, et normaalseist alkeenidest saab neid sünteesida 90—93%-lise saagisega.

3. Näidati, et Dielsi-Alderi reaktsiooni kiirus heksakloortsüklopentadieni ja alkeeni vahel väheneb tunduvalt, kui alkeeni kaksiksideme lähedal asuvad külgmised metüülrühmad.

4. Töötati välja meetod heksaklooralküülbitsüklohepteenide puhastamiseks.

5. Näidati, et heksaklooralküülbitsüklohepteenid on värvuseta ja lõhnata viskoossed vedelikud.

KIRJANDUS

1. X. Ранг. Синтез гексахлорциклопентадиена из пентенпентановых фракций сланцевых газбензинов. Изв. АН ЭССР, Серия физ.-матем. и техн. наук, 2, 90, 1962.
2. О. Г. Эйзен, С. А. Ранг, Х. А. Ранг. О химическом составе легких фракций сланцевого бензина. Химия и технология топлив и масел, 5, № 3, 8, 1960.
3. О. Г. Эйзен, С. А. Ранг. О химическом составе олефиновых углеводородов сланцевой смолы. Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 4. Эст. ГИЗ, 1961.
4. C. Berger, O. Becher. Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit Olefinen. Z. Naturforsch., 9b, 10, 684, 1954.
5. E. K. Fields. Reactions of monoolefines and hexachlorocyclopentadiene. J. Amer. Chem. Soc., 76, 2709, 1954.
6. R. Riemschneider, A. Kühnl. Mitt. Phys. Chem. Inst. Univ. Berlin, R 11, 1947.
7. R. Riemschneider, A. Kühnl. Monatsschr. Chem., 86, 879, 1955.
8. L. Schmerling. US patent 2 881 223 (7. apr. 1959), C. A. 17013, 1959.
9. F. Asinger. Chem. Ber., 75, 1247, 1942.
10. F. Asinger. Chem. Ber., 75, 1251, 1942.
11. Р. Д. Оболенцев. Химические константы углеводородов жидких топлив и масел. М.—Л., 1958.
12. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, Э. Х. Исхакова, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн. Химия и технология топлива, 12, 1, 1956.
13. L. J. Bellamy. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. New York, 1958.
14. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль. Современное представление о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. Успехи химии, 26, 4, 416, 1957.
15. Infrared Spectral Data. Amer. Pet. Inst. Research Project, 44.
16. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. А. Азовская, Г. В. Дмитриева. Исследование в области сульфонов и сульфоксидов. ЖОХ. XXX, 4, 1123, 1960.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
25. XII 1962

НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ ИЗ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Х. Ранг

Резюме

Синтезирован целый ряд гексахлоралкилбициклогептенов из гексахлорциклопентадиена и нормальных 1-алкенов, а также 2-метилбутенов и выяснены оптимальные условия их синтеза, при которых выход гексахлоралкилбициклогептенов из нормальных 1-алкенов составлял 90—93%. Впервые были синтезированы 1, 2, 3, 4, 7, 7-гексахлор-5-гептил-[2,2,1]-бициклогептен-2, а также гексахлоралкилбициклогептены из гексадецена, 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2.

В инфракрасных спектрах гексахлоралкилбициклогептенов имеется максимум 1595 см^{-1} , характеризующий двойную связь бициклогептенов.

Изучено влияние строения алкенов на их реакционную способность в реакции с гексахлорциклопентадиеном и показано, что наиболее реакционноспособными являются

нормальные алкены. Наличие четвертичных углеродных атомов в соседстве с двойной связью или у двойной связи алкена понижает реакционную способность олефина.

Выработан метод для очистки гексахлоралкилбидиклогептенов и показано, что в продуктах синтеза могут присутствовать коричневые примеси, которые являются карбонильными соединениями, содержащими гексахлорбидиклогептеную группу. Последние соединения образуются из окисленного алкена и гексахлорциклопентадиена.

Все синтезированные гексахлоралкилбидиклогептены были бесцветные вязкие жидкости, не имеющие запаха.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25. XII 1962

SOME PREPARATIONS FROM HEXACHLOROCYCLOPENTADIENE

H. Rang

Summary

There were synthesized a number of hexachloroalkylbicycloheptenes from hexachlorocyclopentadiene and alkenes. Optimal conditions of the preparations were determined. From *n*-alkenes, hexachlorobicycloheptenes yield 90—93%. 1, 2, 3, 4, 7, 7-hexachloro-5-heptyl-[2, 2, 1]-bicyclohept-2-ene and hexachlorobicycloheptenes from hexadecene, 2-methylbut-1-ene and 2-methylbut-2-ene were synthesized first.

To determine the reaction rates of hexachlorocyclopentadiene and alkenes, three pentenes and diene were reacted. The reaction rates were found to decrease in the following order: pent-1-ene > 2-methylbut-1-ene > 2-methylbut-2-ene.

A method for purifying hexachlorobicycloheptenes was examined. The purified hexachlorobicycloheptenes were viscous, colourless, and odourless liquids.

The specific maximum of hexachlorobicycloheptenes in the infrared spectra at 1595 cm^{-1} is the double bond maximum of bicycloheptene.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
Dec. 25th, 1962