

2,4,5-TRICHLÓRBENZÉNSULFOCHLORID A JEHO DERIVÁTY PRE IDENTIFIKÁCIU

ZDENĚK ŠTOTA

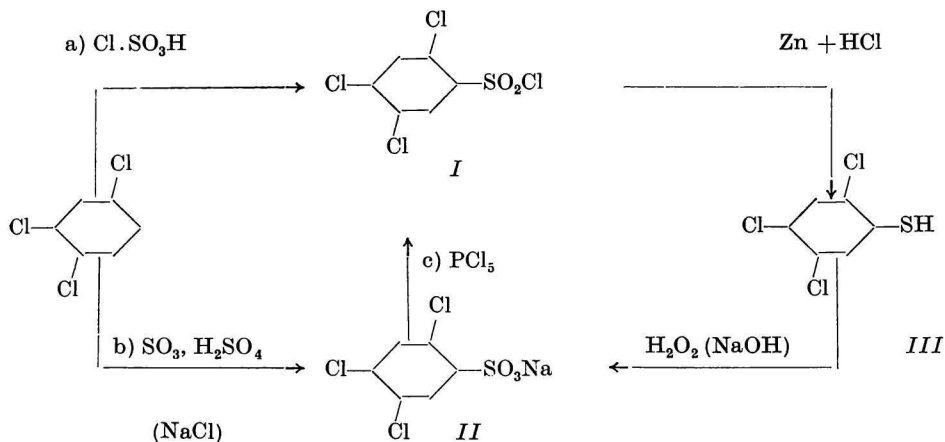
Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V nemeckom patentovom spise [3], opisujúcom sulfochloráciu trichlórbenzénov, neuvádzajú autori konštanty sulfochloridu pripraveného z 1,2,4-trichlórbenzenu. Holandský patent [9] uvádza, že 2,4,5-trichlórbenzénsulfochlorid získaný sulfochloráciou 1,2,4-trichlórbenzenu má po prekryštalovaní z petroléteri b. t. 65—67 °C. E. H. Huntress a F. H. Carten [4], ktorí navrhujú identifikovať 1,2,4-trichlórbenzén sulfochloráciou, udávajú bod topenia získaného sulfochloridu 31—34 °C. Tento údaj, doplnený oznámením Woodsovým [14], je prevzatý do ďalších prác [11, 12, 13]. Naproti tomu V. O. Lukaševič [7] pripravil 2,4,5-trichlórbenzénsulfochlorid s b. t. 67,5—68,5 °C. Tento autor [7] rovnako ako citovaní autori [4, 9] pripravili odlišnými spôsobmi sulfochlorid, ktorý zhodne označujú ako 2,4,5-trichlórbenzénsulfochlorid (*I*). Preto prekvapuje značný rozdiel v uvádzaných bodoch topenia. Pritom ani prvý z autorov [7] ani druhí autori [4, 9] nedokladajú analýzou čistotu pripravených zlúčenín.

Podľa patentového spisu [3], rovnako ako pri reprodukcii práce [4], získali sa preparáty s b. t. 68—69 °C, ktoré nejavili depresiu pri stanovení zmesného bodu topenia. Z toho možno usudzovať, že sa uvedenými spôsobmi získa ten istý preparát. Vzhľadom na praktický význam tejto zlúčeniny bolo žiadúce dokázať, že sa uvádzanými spôsobmi prípravy získa skutočne *I* a nie iný izomér, i keď zistený bod topenia bol v dobrej zhode s údajom V. O. Lukaševiča [7].

Z 1,2,4-trichlórbenzenu sa teda pripravila sodná soľ kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej (*II*), ktorá sa reakciou s chloridom fosforečným previedla na *I*. Tento mal b. t. 68—69 °C a nejavil zníženie bodu topenia v zmesi s preparátmi o b. t. 68—69 °C, pripravenými uvedenými spôsobmi. *I* bol zredukovaný zinkom a kyselinou solnou na 2,4,5-trichlórťiofenol (*III*). Pretože sa *III* môže na vzduchu ľahko oxydovať, dá sa len ťažko získať v čistom stave, a nie je preto vhodný na identifikáciu. *III* bol charakterizovaný ako 2,4,5-trichlór-fenyl-2',4'-dinitrofenylsulfid. *III* bol zoxydovaný peroxydom vodíka v alkalickom prostredí späť až na *II* popri nepatrnom podiele bis-(2,4,5-trichlór-fenyl)-disulfidu, ktorý bol oddelený od *II* na základe jeho nerozpustnosti vo vode. Aj pri bis-(2,4,5-trichlór-fenyl)-disulfide sú v literatúre značné rozdiely v údajoch o bode topenia. W. R. Jondorf, D. V. Parke a R. T. Williams [5] uvádzajú b. t. 136—137 °C, zatiaľ čo V. O. Lukaševič [8] uvádza b. t. 146,5—147,5 °C. *II* bola pôsobením chloridu fosforečného prevedená na *I*,

ktorý mal opäť b. t. 68—69 °C a nejavil depresiú pri zmesnom bode topenia s preparátmi o rovnakom bode topenia, pripravenými uvedenými spôsobmi. Opísané reakcie znázorňuje táto schéma:



I bol charakterizovaný ako anilid, *p*-chlór-anilid, fenylester, *p*-chlórfenylester a β -naftylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej, pričom väčšina uvedených zlúčenín bola syntetizovaná aj na odskúšanie ich pesticídnych vlastností.

Experimentálna časť

Body topenia stanovené na Koflerovom bloku sú korigované na termodynamickú stupnicu teplôt.

Východiskový 1,2,4-trichlórbenzén mal b. t. 17,2 °C.

a) 2,4,5-Trichlórbenzénsulfochlorid (*I*)

Sulfochlorácia 1,2,4-trichlórbenzenu podľa [3] poskytla produkt, ktorý po prekryštalovaní z petroléru mal b. t. 68,0—69,0 °C.

Analýza

Pre $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4\text{S}$ ($M = 279,96$)

vypočítané	Cl = 50,66 %	S = 11,45 %
zistené	Cl = 50,48 %	S = 11,47 %

b) Sodná soľ kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej (*II*)

Sulfonácia 1,2,4-trichlórbenzenu sa uskutočnila podľa [2] s tou obmenou, že sa namiesto 25 % -ného olea použilo oleum s 5 % SO_3 . *II* sa prečistila kryštalizáciou z vody a sušila sa vo vákuu 20 mm Hg pri 100 °C po dobu 16 hodín.

Analýza

Pre $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3\text{Cl}_3\text{SNa}$ ($M = 283,50$)

vypočítané	Cl = 37,52 %	S = 11,31 %
zistené	Cl = 37,36 %	S = 11,34 %

c) *II* sa previedla na *I* podľa postupu uvedeného v [6].

Získaný *I* po prekryštalovaní z petroléru do konštantného bodu topenia mal b. t. 68,0—69,0 °C a nejavil depresiu bodu topenia s preparátom získaným podľa a).

2,4,5-Trichlórtiofenol (*III*)

I pripravený podľa a) bol zredukovaný na *III* tak, že sa pri tejto osebe známej redukcii zinkom a kyselinou solnou súčasne vyháňal *III* z reakčnej zmesi vodnou parou. Získaný *III* mal po dvojnásobnom presublimovaní b. t. 114,5—115,5 °C.

Analýza

Pre $C_6H_3Cl_3S$ ($M = 213,51$)

vypočítané	C = 33,75 %	H = 1,41 %	Cl = 49,82 %	S = 15,01 %
zistené	C = 33,46 %	H = 1,52 %	Cl = 49,65 %	S = 15,17 %

2,4,5-Trichlórfenyl-2',4'-dinitrofenylsulfid

Pretože sa *III* na vzduchu ľahko oxyduje, dá sa len ťažko získať v čistom stave, a nie je preto vhodný na identifikáciu. *III* sa podľa všeobecného postupu uvedeného v [1] previedol na stály dobre kryštalujúci 2,4,5-trichlórfenyl-2',4'-dinitrofenylsulfid o b. t. 153,5—154,5 °C (z alkoholu).

Analýza

Pre $C_{12}H_5O_4N_2Cl_3S$ ($M = 379,60$)

vypočítané	N = 7,38 %	Cl = 28,02 %	S = 8,44 %
zistené	N = 7,42 %	Cl = 27,88 %	S = 8,50 %

Oxydácia *III* na *II*

II sa vylučuje z vodného roztoku 2,4,5-trichlórtiofenolátu sodného po dlhšom státi na vzduchu. Rýchlo prebieha táto oxydácia pôsobením nadbytku peroxydu vodíka v roztoku NaOH. K *III* rozpustenému vo vodnom NaOH sa pridal nadbytok H_2O_2 , povarilo sa, pridal sa ďalší H_2O_2 , povarilo sa a ešte raz sa pridal H_2O_2 a povarilo sa. Roztok sa za horúca sfiltoval, z filtrátu po ochladení vykryštaloval hlavný podiel *II*.

Zvyšok na filtri sa niekoľkokrát extrahoval vriacou vodou, z ktorej po zahustení a ochladení vykryštaluje ďalší podiel *II*. Na filtri zostal malý podiel, nerozpustný vo vode, s b. t. 144—145 °C, bis-(2,4,5-trichlórfenyl)-disulfid, ktorý po prekryštalovaní z alkoholu mal b. t. 145,5—146,5 °C. Literatúra [5] udáva b. t. 136—137 °C, literatúra [8] udáva b. t. 146,5—147,5 °C.

Analýza

Pre $C_{12}H_4Cl_6S_2$ ($M = 425,01$)

vypočítané	Cl = 50,06 %	S = 15,08 %
zistené	Cl = 49,96 %	S = 15,15 %

Prevedenie *II* (získanej oxydáciou *III*) na *I* sa vykonalo rovnako, ako je uvedené v bode c). Získaný produkt, prekryštalovaný z petroléru, mal b. t. 68,0—69,0 °C a nejavil depresiu bodu topenia s preparátmi získanými podľa a) i podľa b, c).

Anilid kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej

Na 5,6 g (0,02 mólu) *I* sa naleje ca 15 g (0,16 mólu) čerstvo predestilovaného anilínu a reakčná zmes sa 5 hodín zahrieva na vriacom vodnom kúpeli (stačí aj oveľa kratšia doba). Potom sa reakčná zmes vleje za miešania do nádobky s nadbytkom kyseliny soľnej. Vylúči sa mikrokryštalický produkt, ktorý sa odsaje cez sklený filtračný kelímok G3, premyje sa zriedenou kyselinou soľnou (1 1), potom (1 3) a nakoniec destilovanou vodou. Po prekryštalovaní z benzénu váži 5,8 g (86,15 % teórie) a má b. t. 159—160,5 °C. Po opakovanej kryštalizácii z benzénu má b. t. 160—161,5 °C. Literatúra [7] udáva b. t. 159—161 °C.

Pred analýzou sa získaný produkt 6 hodín sušil pri teplote varu xylénu pri 1 mm Hg.

Analýza

Pre $C_{12}H_8O_2NSCl_3$ ($M = 336,63$)

vypočítané	C = 42,81 %	H = 2,39 %	N = 4,16 %
zistené	C = 42,96 %	H = 2,34 %	N = 4,21 %

p-Chlóránilid kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej

Do roztoku 5,6 g (0,02 mólu) *I* v 30 ml benzénu sa pridá roztok 5,6 g (0,044 mólu) *p*-chlóránilínu v 20 ml benzénu. Ihneď nastane zjavný priebeh reakcie. Reakčná zmes sa 60 minút varí pod refluxom, po vychladnutí sa *p*-chlóránilínhydrochlorid odsaje cez sklený filtračný kelímok G3, premyje sa benzénom a po usušení sa zváži. Získa sa 2,9 g (t. j. 88,41 % teórie) *p*-chlóránilínhydrochloridu. K benzénovému filtrátu sa pridá karborafín, povarí sa, sfiltruje sa cez sklený filtračný kelímok G4 a filtrát sa zahustí na kryštalizáciu. Získaný *p*-chlóránilid kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej má b. t. 149,5 až 150,5 °C. Literatúra [10] udáva b. t. 147—148,5 °C.

Analýza

Pre $C_{12}H_7O_2NCl_4S$ ($M = 371,07$)

vypočítané	N = 3,77 %	S = 8,64 %	Cl = 38,22 %
zistené	N = 3,76 %	S = 8,67 %	Cl = 38,22 %

Fenylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej

28,0 g (0,1 mólu) *I* rozpustíme v 70 ml acetónu, pridáme 10,0 g (0,106 mólu) fenolu rozpusteného v roztoku 4,4 g (0,11 mólu) hydroxydu sodného v 30 ml vody a miešame asi 10—15 minút, pričom sa z najväčšej časti vylúči fenylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej ako tuhá biela zrazenina. Reakčnú zmes zriedime rovnakým objemom vody a vylúčenú zrazeninu odfiltrujeme cez sklený filtračný kelímok G3, premyjeme studenou destilovanou vodou v malých dávkach a usušíme. Dostaneme 32,9 g (t. j. 97,46 % teórie) surového produktu, ktorý prekryštalujeme z alkoholu. Získaný produkt má b. t. 107,5 °C.

Analýza

Pre $C_{12}H_7O_3Cl_3S$ ($M = 337,61$)

vypočítané	S = 9,49 %	Cl = 31,50 %
zistené	S = 9,29 %	Cl = 31,62 %

p-Chlórphenylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej

Roztok 2,8 g (0,01 mólu) *I* v 10 ml acetónu pridáme do roztoku 1,3 g (0,01 mólu) *p*-chlórphenolu rozpusteného v roztoku 0,5 g (0,012 mólu) hydroxydu sodného v 5 ml vody za výdatného miešania (asi 15 minút), pričom pozorujeme rýchle vylučovanie *p*-chlórphenylesteru kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej. Reakčnú zmes zriedime asi 20 ml destilovanej vody a vylúčenú zrazeninu odfiltrujeme cez filtračný kelímok G3, premyjeme studenou vodou v malých dávkach, usušíme a zväžíme. Ziskame 3,0 g (t. j. 80,63 % teórie) surového produktu s b. t. 143—147 °C, ktorý po opakovanom prekrýštalovaní z alkoholu má b. t. 147,5—149,0 °C.

Analýza

Pre $C_{12}H_6O_3Cl_4S$ ($M = 372,06$)

vypočítané	Cl = 38,10 %	S = 8,61 %
zistené	Cl = 38,13 %	S = 8,49 %

 β -Naftylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej

K 2,8 g (0,01 mólu) *I*, ktorý sa za tepla rozpustí v 10 ml acetónu, pridáme za miešania 1,6 g (0,011 mólu) β -naftolu rozpusteného v roztoku 0,5 g (0,012 mólu) NaOH v 5 ml vody, pričom pri zlievaní roztokov pozorujeme, že sa reakčná zmes mierne zahrieva. Miešame asi 15 minút. Státím cez noc vykryštaluje najväčší podiel β -naftylesteru kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej. Ďalší podiel sa vylúči zriedením reakčnej zmesi rovnakým objemom destilovanej vody. Vyzrážaný produkt odsajeme cez sklený filtračný kelímok G3, premyjeme studenou destilovanou vodou a surový produkt, ktorý vážil 3,8 g (kvantitatívny výťažok), čistíme kryštalizáciou z benzénu do konštantného b. t. 112,5 °C. β -Naftylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej kryštaluje s pol molekulou benzénu ($C_{16}H_9O_3Cl_3S \cdot 1/2 C_6H_6$).

Analýza

Pre $C_{19}H_{12}O_3Cl_3S$ ($M = 426,72$)

vypočítané	C = 53,47 %	H = 2,83 %	S = 7,51 %	Cl = 24,92 %
zistené	C = 53,80 %	H = 2,91 %	S = 7,61 %	Cl = 24,89 %

Ďakujem J. Krskovi za starostlivo vykonané analýzy.

Súhrn

2,4,5-Trichlórbenzénsulfochlorid, pripravený sulfonáciou 1,2,4-trichlórbenzénu a reakciou s chloridom fosforečným, ako aj priamou sulfochloráciou, bol charakterizovaný ako anilid, *p*-chlóránilid, fenylester, *p*-chlórphenylester a β -naftylester kyseliny 2,4,5-trichlórbenzénsulfónovej. 2,4,5-Trichlórťiofenol bol charakterizovaný ako 2,4,5-trichlórphenyl-2',4'-dinitrofenylsulfid. Uvádzajú sa spôsoby prípravy a konštanty pripravených zlúčenín.

2,4,5-ТРИХЛОРБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИД И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ
ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ

ЗДЕНЕК ШТЪОТА

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

2,4,5-Трихлорбензолсульфохлорид, приготовлен сульфонированием 1,2,4-трихлорбензола и реакцией с пятихлористым фосфором, как и прямым сульфохлорированием, был охарактеризован как анилид, *p*-хлоранилид, фениловый эфир, *p*-хлорфениловый эфир и β -нафтиловый эфир 2,4,5-трихлорбензолсульфокислоты, 2,4,5-трихлортиофенол как 2,4,5-трихлорфенил-2',4'-динитрофенилсульфид. Приведены способы приготовления и константы приготовленных соединений.

Поступило в редакцию 26. 6. 1958 г.

2,4,5-TRICHLORBENZOLSULFOCHLORID UND DESSEN DERIVATE
ZWECKS IDENTIFIKATION

ZDENĚK ŠŤOTA

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

2,4,5-Trichlorbenzolsulfochlorid, welches entweder durch Sulfonierung des 1,2,4-Trichlorbenzols und Reaktion mit Phosphorpentachlorid, oder auch durch direkte Sulfochlorierung mit Chlorsulfonsäure hergestellt wurde, konnte charakterisiert werden als: Anilid, *p*-Chloranilid, Phenylester, *p*-Chlorphenylester und β -Naphthylester der 2,4,5-Trichlorbenzolsulfonsäure, ferner 2,4,5-Trichlorthiophenol als 2,4,5-Trichlorphenyl-2',4'-dinithrophenylsulfid. Der Autor führt die Herstellungsarten und die Konstanten der hergestellten Verbindungen an.

In die Redaktion eingelangt den 26. 6. 1958

LITERATÚRA

1. Bost R. W., Turner J. O., Norton R. D., J. Am. Chem. Soc. 54, 1985—1987 (1932). — 2. Galat A., J. Am. Chem. Soc. 74, 3890—3891 (1952). — 3. Herz R., Runne E., Albrecht E., D. R. P. 562 503; U. S. P. 1 763 556. — 4. Huntress E. H., Carten F. H., J. Am. Chem. Soc. 62, 511—514 (1940). — 5. Jondorf W. R., Parke D. V., Williams R. T., Biochem. J. 61, (3), 512 (1955). — 6. Jureček M., *Organická analýsa*, Praha 1950, 595. — 7. Lukaševič V. O., Dokl. Akad. nauk SSSR 99, 995—998 (1954). — 8. Lukaševič V. O., Dokl. Akad. nauk SSSR 103, 627—630 (1955). — 9. Meltzer J., Huisman H. O., Holand. patent 81 359. — 10. Oberheiden H., Diplomová práca, univerzita Mainz, 1952.

11. Shriner R. L., Fuson R. C., Curtin D. Y., *The Systematic Identification of Organic Compounds*, New York 1957, 329. — 12. Suter C. M.; *Organic Chemistry of Sulfur*, New York 1948, 463. — 13. Suter C. M., Weston A. W., *Organic Reactions III*, New York 1947, 167. — 14. Woods., cit. [12].

Došlo do redakcie 26. 6. 1958

Adresa autora:

Inž. Zdeněk Štota, Bratislava-Predmestie, Výskumný ústav agrochemickej technológie.