

# SINTEZA HEKSAKLORCIKLOHEKSANA IN KVANTITATIVNA ANALIZA GAMA-IZOMERA

Igor Belič

Odlične insekticidne lastnosti heksaklorcikloheksana so odkrili v Angliji Slade in v Franciji Dupire in Raucourt v začetku druge svetovne vojne. Spojina sama je bila že dolgo poznana, prvi jo je sintetiziral Faraday že leta 1824. Tehnični heksaklorcikloheksan je zmes več stereoizomerov, insekticidna aktivnost pa zavisi skoraj izključno od gama-izomera<sup>1)</sup>, ki ga je prvi izoliral van der Linden.<sup>2)</sup> Tehnični heksaklorcikloheksan vsebuje 10—13% gama-izomera, ta odstotek pa je možno zvišati na 40% z drugimi načini izdelave.<sup>3)</sup> V literaturi ni podatkov o tem, kateri faktorji vplivajo na količinsko razmerje izomerov, niti o razmerju med addicijo in substitucijo pri različnih katalizatorjih in pogojih dela.

Za pridobivanje heksaklorcikloheksana so poznane sledeče možnosti: 1. substitucijsko kloriranje cikloheksana<sup>4)</sup>; 2. addicijsko kloriranje bencola (brez katalizatorja s pritiskom<sup>5)</sup>; 3. Addicijsko kloriranje bencola s katalizatorji, ultravioletsvo svetlobo<sup>6)</sup> in z organskimi peroksidi<sup>7)</sup>.

V tem delu je bila preizkušena zadnja pot in so rezultati poizkusov razvidni iz sledeče tabele:

Tabela 1

|   | Katalizator             | Temperatura | Opombe   | Bencol reagiral v razmerju addicija: substitucija | gama-izomer |
|---|-------------------------|-------------|--|---|-------------|
| 1 | ultravioletsvo svetloba | 30°C        | vir ultravioletsve svetlobe je kremenjakova svetilka SEG | 45 : 1  | 11,9%       |
| 2 | ultravioletsvo svetloba | 30°C        | 275 cm <sup>2</sup> Pb pločevine                         | 3 : 1   | 14,7%       |
| 3 | ultravioletsvo svetloba | 30°C        | 200 cm <sup>2</sup> Ag pločevine                         | samo addicija                                     | 14,0%       |
| 4 | ultravioletsvo svetloba | 55°C        | 200 cm <sup>2</sup> Ag pločevine                         | samo addicija                                     | 15,4%       |
| 5 | ultravioletsvo svetloba | 80°C        | 200 cm <sup>2</sup> Ag pločevine                         | 7 : 1   | 13,5%       |
| 6 | bencoilperoksid 1%      | 30°C        | v popolni temi   | samo addicija                                     | 9,4%        |

Pb pločevina je bila močno korodirana. Izguba je znašala 90 mg Pb/100 cm<sup>2</sup> Ag pločevina ni bila nič korodirana.

Optimalni rezultat dobimo torej z ultravijolično svetlobo in srebrno pločevino pri temperaturi 30—55°C.

Za kvantitativno določanje gama-izomera sem se poslužil razdelilne kromatografije. Prva sta uporabila to metodo za določevanje gama-izomera v tehničnem heksaklorcikloheksanu Ramsay in Patterson<sup>9)</sup>, izboljšala sta jo Fuks in Četverikova<sup>7)</sup>. Silikagel, ki mi je bil na razpolago, pa ni bil za to metodo tako uporaben, kot sovjetski »Voskresenskega himzavoda«, ki sta ga uporabljala Fuks in Četverikova in je bilo treba zato spremeniti pogoje dela. Razen tega način določanja olja v kromatografiranem gama-izomeru Fuksu in Četverikovi ni dal zadovoljivih rezultatov. Zato sem določal labilni klor v gama-izomeru in na ta način dobil dober rezultat.

## EKSPERIMENTALNI DEL

### Addicijsko kloriranje bencola

V 2 l bučo iz jenskega stekla, opremljeno s povratnim hladilnikom, zatehtam 500 gr kristalnega bencola in uvajam klor, dokler se uvajalna cev ne zamaši, kar traja 4—6 ur. Klor sušim z žvepleno kislino. Po končanem kloriranju oddestiliram iz buče bencol. Ko destilacija preneha, uporabim vakuum 30—40 mm. Določim spec. težo destilata v vakuumu in na podlagi tabele odstotek klorbencola. Bencolovo frakcijo ponovno fracioniram z Widmerjevo kolono in kontroliram spec. težo ostanka. Ostanek v 2-litrski buči tehtam kot heksaklorcikloheksan. Vpliv Ag in Pb je bil preizkušen tako, da se je nahajal v buči pod gladino bencola kos pločevine.

### Izolacija gama-izomera

Izolacija gama-izomera je bila izvršena z metanolom, kakor ga je uporabil Slade<sup>10)</sup>.

200 gr surovega heksaklorcikloheksana in 100 ccm metanola (purum) segrevam pol ure med mešanjem do vrenja. Potem ko stoji preko noči, nučiram in oddestiliram 25 ccm metanola. Pustim čez noč pri 0°C in odločim kristale. Z ekstrahiranim heksaklorcikloheksanom ponovim postopek, samo da vzamem 75 ccm metanola. Dobljene kristale združim in po dvakratni prekristalizaciji iz kloroforma dobim 3,8 gr gamaizomera, Tališče: 112,5°C. (Sušeno v vakuumu 4 mm).

### Določanje labilnega klora

Gama-izomer kuham v bučki s povratnim hladilnikom 1 uro s 50 ccm n/2 alkoholnega KOH, razredčim, nakisam s HNO<sub>3</sub>,

odparim alkohol, filtriram in oborim z  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCl}$  x faktor:  
0,6764 = gama-izomer

Zatehta: 0,1570 gr gama-izomera

dobljeno: 0,2320 gr  $\text{AgCl}$  = 0,1569 g gama-izomera

Pri krajšem času kuhanja ali manjši množini KOH ne dobimo zadovoljajočih rezultatov.

Kvantitativno določanje gama-izomera z razdelilno kromatografijo

a) Silikagel »Protek-Sorb« od The Davison Chemical Corp. USA meljem v porcelanskem krogličnem mlinu tako dolgo, da gre ves skozi sito s 4.900 zanjkami/cm<sup>2</sup>. Del tega silikagela pomešam v 1-litrskem merilnem cilindru z vodo in pustim vsedati pol ure, nakar vodo odlijem in preostali silikagel posušim.

b) Nitrometan sintetiziram iz klorocetne kisline po A s m u s u'').

c) Izooktana dobim s frakcionirano destilacijo 100-oktanskega avionskega bencina z Widmerjevo kolono. Vrelišče frakcije je 90—115°C.

Postopek: 30 gr 1-krat pranege in 2 gr nepranege silikagela pomešam z 20 gr nitrometana, dodam še 20—30 ccm izooktana ter vlijem v kolono (premer kolone 16 mm, dolžina 400 mm), tako da je višina silikagela ca 30 cm.

3 gr heksaklorcikloheksana segrevam nekaj minut z 10 ccm izooktana do vrenja, pustim, da se ohladi in izlijem v 50 ccm merilni cilindar. Rob bučke izperem z 1—2 ccm izooktana. Ponovim še dvakrat, tako da znaša končni volumen 33 do 36 ccm.

10 ccm raztopine vlijem v kolono, sperem stene z 1 ccm izooktana in izpiram kolono z izooktanom, nasičenim z nitrometanom. Brzina iztoka je 1 ccm/min. Če je manjša uporabim pritisk nekaj mm Hg.

Frakcijo, ki vsebuje gama-izomer, lovim v merilni cilindar, prelijem v bučko in oddestiliram topilo v vakuumu pri temperaturi kopeli 30—40°C ter določim labilni klor.

## ZAKLJUČEK

1. Raziskana je bila addicija klora na bencol in je bil dosežen optimalni rezultat pri uporabi ultraviolečne svetlobe in srebrne pločevine pri temperaturi 30—55°C.

2. Gama-izomer je bil določevan kvantitativno z razdelilno kromatografijo in je bil izboljšan način določanja kromatografičnega gama-izomera.

ZAVOD ZA INDUSTRIJSKA RAZISKAVANJA  
LJUBLJANA

Priljubeno 8. ožujka 1949.

## LITERATURA

- 1) Slade, Chem and Ind., **40**, 314 (1945), Riemschneider, Pharmazie, **2/1**, 92 (1947).
- 2) Ber., **45**, 232 (1912).
- 3) Cates, Country Gentleman, June, str. 6 (1946), Riemschneider l. c.
- 4) Groggins, Unit processes, str. 197 (1947).
- 5) Bender, Am. P. 2,010.841, Groggins l. c.
- 6) Hardie, Am. P. 2,218.148, Ch. Abstr., **35**, 1071 (1941).
- 7) Kharasch i Berkman, J. Org. Chem., **6**, 810 (1941), Успехи химии, **16**, 104 (1947).
- 8) Ramsay, Patterson, J. Assoc. Off. Agric. Chem., **29**, 337 (1946), Журнал аналитической химии, **3**, 220 (1948).
- 9) Fuks, Cetverikova, Журнал аналитической химии, **3**, 220—225 (1948).
- 10) Slade, l. c.
- 11) Asmus, Org. Synthesen, str. 400 (1937).

## ABSTRACT

### The Synthesis of Hexachlorocyclohexane and the Quantitative Determination of the Gamma Isomer

by

Igor Belič

The additive chlorination of benzene using ultraviolet light or benzoylperoxyde as catalysts has been investigated. The best results were obtained with ultraviolet light at temperatures of 30—55°C and in the presence of silver foil.

The determination of the amount of the gamma isomer has been carried out by means of partition chromatography. The fraction containing the gamma isomer is leached, the solvent removed by distillation in vacuum at 30°—40° and in the residue the labile chlorine determined.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH  
LJUBLJANA (SLOVENIA)

[Received, March 8, 1949]