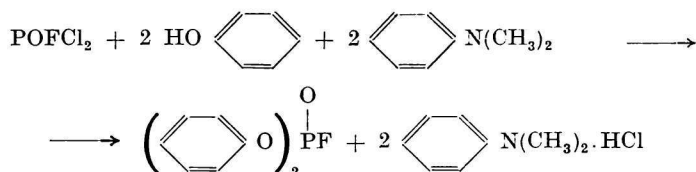


PRÍSPEVOK K PRÍPRAVE DIFENYLFLUOROFOSFÁTU Z DIFENYLCHLOROFOSFÁTU

ŠTEFAN TRUHLÍK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Prípravu difenylfluorofosfátu prvý opísal Gottlieb [1], ktorý nadviažuc na prácu Langeho a Kruegerovej [2] pokúsil sa pripraviť zlúčeninu z difenylchlorofosfátu a fluoridu draselného. Získanú zlúčeninu opísal ako vodojasnú kvapalinu, ktorá destiluje pri 150—155 °C/6 mm Hg a rozkladá sa rýchle vodou a státím na svetle. Pri príprave dosiahol iba 7 % výťažok a neuviedol analýzu na fluór. Champman a Saunders [3], ktorí sa tak isto zaoberali prípravou difenylfluorofosfátu, poukázali na nedostatky prípravy opísanej Gottliebom a zároveň vyslovili pochybnosť, či sa Gottliebovi vôbec podarilo zlúčeninu izolovať. Opísanú prípravu možno vyjadriť reakčnou schémou



Naznačeným spôsobom dosiahli až 60 % výťažok a zistili, že difenylfluorofosfát je voči hydrolýze vodou relatívne stály a že je netoxický.

Neskôr prípravu difenylfluorofosfátu opísali aj Hood a Lange [4, 5], ktorí ho získali pôsobením fluorovodíka na fenylpolyfosfát.

Vo svojej práci sme opäť venovali pozornosť reakcii medzi difenylchlorofosfátom a alkalickým fluoridom. Predpokladali sme, že príčinou Gottliebovho neúspechu pri príprave bolo polárne prostredie (nitrobenzén), ktoré je však na druhej strane potrebné pri výmene chlóru fluórom. Dokázali sme, že v nepolárnom prostredí, vychádzajúc z difenylchlorofosfátu a fluoridu sodného, nie je možné pripraviť difenylfluorofosfát. Postačí však iba malý prídavok vody do reakčnej zmesi, aby sa za ináč nezmenených podmienok dosiahol výťažok prevyšujúci 40 %, počítané na východiskový difenylchlorofosfát. Príprava uskutočnená v acetónovom prostredí nevedla ku kladnému výsledku.

Experimentálna časť

Do trojhrdlej 250 ml reakčnej banky s miešadlom, spätným chladičom a teplomerom sa vnieslo 53,7 g difenylchlorofosfátu (0,2 mólu), 200 ml benzénu a 16,8 g fluoridu sodného (0,4 mólu), jemne rozotreného a zhomogenizovaného s 0,5 ml vody. Reakčná zmes sa vyhriala na reflux rozpúšťadla, pri ktorom sa zotrvalo 12 hodín. Po ochladení na 20 °C sa vzniknuté volumínózne soli odfiltrovali, premyli 50 ml benzénu a po vysušení sa zvä-

žili. Získalo sa 22,3 g soli, ktoré obsahovali 10,16 g NaCl oproti teoretickým 11,69 g. Oddestilovaním rozpúšťadla z filtrátu, nakoniec za vákuua 10 mm Hg, získalo sa 44,3 g surového produktu, ktorý mal vzhľad žltého oleja. Vákuovou destiláciou sa získali frakcie:

<i>I</i> 30,4 g, b. v. 104—105 °C/0,06 mm Hg
<i>II</i> 11,8 g, tmavý olejovitý destilačný zvyšok
<i>III</i> 2,1 g, podiel vo vymrazovačke a straty
44,3 g

Frakcia *I*, difenylfluorofosfát, zapáchala po fenole a mala vzhľad jasnožltého oleja. Opakovanou vákuovou destiláciou poskytla frakcie:

<i>Ia</i> 4,8 g, b. v. 55 °C/0,15 mm Hg
<i>Iia</i> 21,4 g, b. v. 104—108/0,08—0,1 mm Hg
<i>IIia</i> 4,1 g
30,3 g + 0,1 g straty

Frakcia *Iia*, difenylfluorofosfát, mala vzhľad bieleho bezfarebného oleja, bola bez zápachu a podľa analýzy obsahovala:

Pre $C_{12}H_{10}FO_3P$ ($M = 252,18$)

vypočítané	P = 12,29 %	F = 7,53 %	Cl = 0 %
zistené	P = 12,36 %	F = 7,54 %	
	12,65 %	7,43 %	

Získané množstvo 21,4 g difenylfluorofosfátu odpovedá 42,43 % z teoretických 50,44 g.

Rovnakým spôsobom vykonaný pokus prípravy difenylfluorofosfátu za použitia 26,86 g difenylchlorofosfátu (0,1 mólu), 8,4 g fluoridu sodného (0,2 mólu) a 100 ml benzénu poskytol 26,9 g zvyšku po oddestilovaní rozpúšťadla, z ktorého sa vákuovou destiláciou získali frakcie:

<i>I</i> 22,2 g, b. v. 148—151 °C/0,8 mm Hg, difenylchlorofosfát
<i>II</i> 4,6 g, tmavý destilačný zvyšok
26,8 g + 0,1 g straty

Regenerované soli vážili 8,5 g a obsahovali iba 0,135 g NaCl.

Ďakujeme spolupracovníkom J. Svrbickému za pomoc pri experimentálnej časti, J. Čaplovičovi, T. Záhorskému a V. Nvotovej za vykonanie analýz.

Súhrn

Opisuje sa zlepšený spôsob prípravy difenylfluorofosfátu z difenylchlorofosfátu a alkalického fluoridu, pričom sa dosiahli výťažky prevyšujúce 40 %, počítané na difenylchlorofosfát.

Dokázalo sa, že v nepolárnom prostredí reakcia medzi difenylchlorofosfátom a alkalickými fluoridmi neprebíha.

ЗАМЕТКА К ПРИГОТОВЛЕНИЮ ДИФЕНИЛФТОРФОСФАТА ИЗ ДИФЕНИЛХЛОРОФОСФАТА

ШТЕФАН ТРУХЛИК

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

Предлагается улучшенный способ приготовления дифенилфторфосфата из дифенилхлорфосфата из щелочных солей фтористой кислоты, при чем была получена вытяжка превышающая 40 %, в пересчете на дифенилхлорфосфат.

Было доказано, что в неполярной среде реакция между дифенилхлорфосфатом и щелочными солями фтористой кислоты не проходит.

Поступило в редакцию 1. 10. 1957 г.

BEITRAG ZUR HERSTELLUNG VON DIPHENYLFLUORPHOSPHAT AUS DIPHENYLCHLORPHOSPHAT

ŠTEFAN TRUCHLÍK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Der Autor gibt in seiner Arbeit eine verbesserte Herstellungsweise für Diphenylfluorophosphat aus Diphenylchlorphosphat und einem Alkalifluorid an, wobei Ausbeuten erzielt wurden, welche 40 %, berechnet auf das Diphenylchlorphosphat, überschreiten.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Reaktion zwischen Diphenylchlorphosphat und Alkalifluoriden im nichtpolaren Medium nicht verläuft.

In die Redaktion eingelangt den 1. 10. 1957

LITERATÚRA

1. Gottlieb H. B., J. Am. Chem. Soc. 58, 532 (1936). — 2. Lange W., v. Krueger G., Ber. 65, 1253 (1932). — 3. Champman N. B., Saunders B. C., J. Chem. Soc. 1948, 1010. — 4. Hood A., Lange W., J. Am. Chem. Soc. 72, 4956 (1950). — 5. Lange W., Hood A., USP 2 614 116; ref. C. A. 47, 8771d (1953).

Došlo do redakcie 1. 10. 1957