

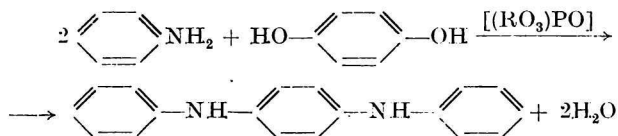
P Ž O V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

PŘÍSPĚVOK K POUŽITÍU TRIALKYLTIOFOSFÁTŮ
AKO DEHYDRATAČNÝCH KATALYZÁTORŮV

Š. TRUHLÍK, J. MAŠEK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Medzi spôsobmi prípravy N,N'-difenyl-*p*-fenyléndiamínu, uvádzanými v literatúre [1—10], upútal našu pozornosť spôsob, ktorý objavil H. G. Ston e [9]. Zakladá sa na reakcii hydrochinónu s anilínom za prítomnosti trialkylfosfátov ako katalyzátorov:



Pri starších spôsoboch (pokial sú vhodné pre priemyselnú výrobu uvedenej zlúčeniny), pri ktorých sa vychádzalo z hydrochinónu a anilínu alebo z *p*-aminofenolu a anilínu, používali sa ako dehydratačné katalyzátory chlorid vápenatý, chlorid zinočnatý, chlorovodík, chlorid amónny, kyselina fosforečná, anilínfosfát a pod. Ich nevýhodou bolo, že pri reakcii vznikla značná časť térovitých podielov. V dôsledku silnej korózie boli ťažkosti aj s výberom vhodného materiálu. Zavedením trialkylfosfátov ako katalyzátorov pre uvedenú reakciu sa tieto nevýhody odstránili. Patentom chránené je použitie alkylfosfátov, ako napr. trimetyl-, trietyl-, tri-*n*-propyl-, tri-*izo*-propyl-, tri-*n*-butyl-, tri-*izo*-butyl-, tri-*β*-*n*-butoxyetyl-, dimetoxi-*n*-butoxyetyl-, die-toxyetyl-*n*-butoxyetylfosfátu. Zaujímalo nás, či aj trialkyltiofosfáty prejavujú podobnú dehydratačnú katalytickú účinnosť ako trialkylfosfáty. Vykonal sa preto rad pokusov, ktoré potvrdili náš predpoklad. V tab. 1 sú uvedené výsledky dosiahnuté s O,O,O-trimetyltiofosfátom a O,O,O-trietyltio-

Tabuľka 1

použitý katalyzátor	percentuálny výťažok*
trietylfosfát	82,46
O,O,O-trietyltiofosfát	79,44
O,O,O-trimetyltiofosfát	79,75

* počítané na hydrochinón

fosfátom v porovnaní s trietylfosfátom pri množstve katalyzátora 2 g na 1 mól hydrochinónu a 5 mólov anilínu za ináč rovnakých experimentálnych podmienok.

Experimentálna časť

Na reakciu sa použil improvizovaný železný autokláv so snímateľným chladičom opatreným manometrom a deličkou pre systém anilín—voda. Oddelený anilín sa kontinuitne vracal do autoklávu.

Príprava N,N'-difenyl-p-fenyléndiamínu za použitia trietylfosfátu ako katalyzátora

Do autoklávu sa pridalo 55 g (0,5 mólu) hydrochinónu, 232,5 g (2,5 mólu) anilínu a 1 g trietylfosfátu. Do deličky sa pred uzatvorením autoklávu vnieslo 40 g anilínu. Zmes sa 6½ hod. zahrieva pri teplote 295—305 °C. Po dosiahnutí teploty 300 °C manometer ukazoval tlak 10 atm. V priebehu reakcie sa tlak znižoval, až dosiahol 6—6,2 atm. Potom sa obsah autoklávu nechal vychladnúť na ca 70 °C, oddelil sa chladič s deličkou a reakčná zmes sa preniesla do destilačnej banky. (Obsah deličky sa preniesol do oddeľovacieho lievika, kde sa oddelila vodná vrstva, ktorej bolo 20 ml.) Nadbytočný anilín sa oddestiloval pri tlaku 18—20 mm Hg. Zvyšok sa podrobil frakčnej vákuovej destilácii pri tlaku 0,5 mm Hg. Získali sa tieto podiely:

I. podiel s b. v. 120—125 °C, b. t. 50—51 °C vážil 15,0 g. Stuhol na žltú kryštalickú látku a bol identifikovaný ako difenylamín.

Analýza

Pre $C_{12}H_{11}N$ (molekulová váha 169,22)

teoreticky	N = 8,28 %
nájdené	N = 8,30 %
	8,37 %

II. podiel s b. v. 170—190 °C, b. t. 69—70 °C vážil 6,8 g. Stuhol na krémovošedú kryštalickú látku a bol identifikovaný ako 4-hydroxydifenylamín.

Analýza

Pre $C_{12}H_{11}ON$ (molekulová váha 185,22)

teoreticky	N = 7,57 %
nájdené	N = 7,83 %
	7,87 %

III. podiel s b. v. 220—225 °C, b. t. 147,5—149 °C vážil 107,35 g. Stuhol na tuhú striebrošedú látku a bol identifikovaný ako N,N'-difenyl-p-fenyléndiamín.

Analýza

Pre $C_{18}H_{16}N_2$ (molekulová váha 260,32)

teoreticky	C = 83,05 %	H = 6,19 %	N = 10,76 %
nájdené	C = 83,38 %	H = 6,04 %	N = 10,67 %
			10,47 %

Bod topenia produktu dvakrát prekryštalovaného z benzénu stúpil na 151—152 °C. Mal vzhľad drobných bielych kryštálikov.

IV. podiel. Destilačný zvyšok bol tmavý smolovitý a vážil 6,85 g. Získané množstvo 107,35 g destilovaného N,N'-difenyľ-p-fenyľendiamínu odpovedá 82,46 % z teoreticky možných 130,16 g, počítané na hydrochinón.

N,N'-difenyľ-p-fenyľendiamín sa za použitia O,O,O-trietylťiofosfátu a O,O,O-trimetylťiofosfátu pripravil z rovnakých molárnych množstiev surovín a rovnakým spôsobom, ako je uvedené v predchádzajúcom pokuse. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tab. 2.

Tabuľka 2

získalo sa	použitý katalyzátor		b. v. °C pri tlaku 0,5 mm Hg
	O,O,O-trietylťiofosfát	O,O,O-trimetylťiofosfát	
difenyľlamínu	17,5 g	20,8 g	120—125
4-hydroxydifenyľlamínu	4,9 g	3,0 g	170—190
N,N'-difenyľ-p-fenyľendiamínu	103,4 g	103,8 g	220—225
destilačného zvyšku	6,6 g	6,8 g	—
výťažok v % *	79,44	79,75	—

* počítaný na hydrochinón

Ďakujeme J. Krskovi z mikroanalytického oddelenia VÚAgT za starostlivé vykonanie analýz a inž. E. Fedorovi z konštrukčného oddelenia VÚAgT za navrhnutie improvizovaného tlakového zariadenia.

Сúhrn

Preskúšala sa možnosť katalyzovať reakciu medzi hydrochinónom a anilínom pre prípravu N,N'-difenyľ-p-fenyľendiamínu trialkylťiofosfátmi, pričom sa zistilo, že tieto sú tak isto dobrými dehydratačnými katalyzátormi ako trialkylfosfáty.

ЗАМЕТКА К ПРИМЕНЕНИЮ ТРИАЛКИЛТИОФОСФАТОВ КАК ДЕГИДРАТАЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ш. ТРУХЛИК, Я. МАШЕК

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

Была исследована возможность катализировать реакцию между гидрохиноном и анилином для приготовления N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина триалкилтиофосфатами и было найдено, что они являются также хорошими дегидрационными катализаторами такими же как и триалкилфосфаты.

Поступило в редакцию 12. IV. 1956 г.

BEITRAG ZUR VERWENDUNG VON TRIALKYLTHIOPHOSPHATEN
ALS DEHYDRIERUNGSKATALYSATOREN

Š. TRUCHLÍK, J. MAŠEK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wurde die Möglichkeit geprüft, die Reaktion zwischen Hydrochinon und Anilin zwecks Herstellung von N,N'-Diphenyl-*p*-phenylendiamin mittels Trialkylthiophosphaten zu katalysieren, wobei festgestellt wurde, dass diese gleichfalls gute Dehydrierungskatalysatoren, ähnlich den Trialkylphosphaten, sind.

In die Redaktion eingelangt den 12. IV. 1956

LITERATÚRA

1. Calm A., Ber. 16, 2786—2814 (1883). 2. Fischer O., Wacker L., Ber. 21, 2609—2617 (1888). 3. Limpricht H., Ber. 22, 2906—2912 (1889). 4. Ullman F., Maag R., Ber. 39, 1693—1696 (1906). 5. Brunck O., Ber. 25, 2715—2722 (1892). 6. Bándrovski E. N., Monatsh. Chem. 7, 378 (1886); Monatsh. Chem. 9, 418 (1888); ref. *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie XIII*, 80. 7. Brit. patent 481 465. 8. Clemmensen M. L., Magoffin J. E., USP 2 503 712. 9. Stone H. G., USP 2 503 778. 10. Clemmensen M. L., USP Appl. 792 837; ref. C. A. 45, 5184 d (1951).

Došlo do redakcie 12. IV. 1956