

PRÍPRAVA VYŠŠÍCH DIALKYLDITIOFOSFOREČNÝCH KYSELÍN PREESTERIFIKÁCIU DIMETYLDITIOFOSFOREČNEJ, RESP. DIETYLDITIOFOSFOREČNEJ KYSELINY

Š. TRUČHLÍK, J. MAŠEK

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

V literatúre je opísaný celý rad spôsobov prípravy dialkylditiofosforečných kyselín, resp. ich solí. Prevažná časť citovanej literatúry sa zaoberá prípravou týchto látok na základe reakcie alkoholov (resp. fenolov) so sírnikmi fosforu [1—16]. Je zaujímavé, že sme nenašli nijakú zmienku o uplatnení princípu preesterifikácie pre prípravu dialkylditiofosforečných kyselín. Vo svojej práci sme sa pokúsili aplikovať túto možnosť najmä pre prípravu vyšších dialkylesterov ditiofosforečnej kyseliny pôsobením príslušných vyšších alifatických alebo hydroaromatických alkoholov na dimetylditiofosforečnú, resp. dietylditiofosforečnú kyselinu.

Priebeh spomenutého spôsobu možno vyjadriť rovnicou



kde R' = metyl alebo etyl, R = *n*-propyl, izopropyl, *n*-butyl, izobutyl, *n*-oktyl, lauryl, cyklohexyl a pod.

Ako sme zistili, nie je potrebné preesterifikáciu katalyzovať. Preskúšaná katalýza sodíkom, prípadne alkalickou soľou východiskovej ditiofosforečnej kyseliny nemala vplyv na celkový priebeh reakcie, naopak znižoval sa výťažok a produkt sa ťažšie izoloval.

Uvedený spôsob je výhodný najmä pre prípravu vyšších alkylesterov ditiofosforečných kyselín (napr. dilaurylditiofosforečnej, dioktylditiofosforečnej a dicyklohexylditiofosforečnej kyseliny), prípadne pre prípravu zmiešaných dialkylesterov ditiofosforečných kyselín (napr. O-etyl-O-*n*-butylesteru ditiofosforečnej kyseliny). Pomerne nízka reakčná teplota zabraňuje rozkladu východiskovej, ako aj reakciou vzniknutej kyseliny. Preesterifikácia sa robí tak, že dimetylditiofosforečná alebo dietylditiofosforečná kyselina sa s príslušným alkoholom zahrieva v molárnom pomere 1 : 2 až 1 : 4 pri teplote 110—140 °C (podľa bodu varu použitého alkoholu). Počas reakcie destiluje z reakčnej zmesi metanol, resp. etanol, prípadne zmes tohto s nadbytkom alkoholu vzatého do reakcie. Reakčná doba je 1—6 hodín. Nadbytok alkoholov sa odstráni vákuovou destiláciou za použitia vodnej pumpy. Zvyšok v reakčnej banke je surová očakávaná dialkylditiofosforečná kyselina. Získané dialkylditiofosforečné kyseliny, pokiaľ sú destilovateľné za zníženého tlaku, sme predestilovali a stanovili ich fyzikálne konštanty, ktoré sme porovnali s údajmi v literatúre. Pri nedeštilovateľných kyselinách sme stanovili obsah fosforu alebo síry. Čistotu

kyselín sme stanovovali odmerne za použitia 0,1 N -NaOH na fenolftaleín v zmesi etanol—benzén.

Úpravou molárnych pomerov reakčných zložiek, teploty a doby sme sa pokúsili pripraviť aj zmiešaný ester *O*-*n*-butyl-*O*-etylditiofosforečnej kyseliny.

Príprava difurfurylditiofosforečnej kyseliny uvedenou metódou nevedla k cieľu. Získali sme tmavú živičnú látku.

Experimentálna časť

Príprava O,O-diizobutyliditiofosforečnej kyseliny, katalyzovaná draselnou soľou dietylditiofosforečnej kyseliny

Do 100 ml reakčnej banky sa vnieslo 0,0946 mólu (18,62 g) dietylditiofosforečnej kyseliny 94,62 %-nej, 0,5 mólu izobutylalkoholu (57,06 g) a 0,9 g draselnej soli dietylditiofosforečnej kyseliny (0,004 mólu). Reakčná zmes sa vyhriala pri teplote 115—120 °C na teplom olejovom kúpeli, ktorý sa na tejto teplote udržoval 7 hodín. Cez 20 cm dlhú Widmerovu kolónku vydestilovalo za uvedený čas 6 g produktu (b. v. 76,5—78,5 °C), páchnúceho po merkaptánoch. Zvyšok v reakčnej banke sa zbavil alkoholov vákuovou destiláciou pri tlaku 40 mm Hg a teplote kúpela nakoniec až 100 °C. Týmto spôsobom sa získalo 25,00 g surového produktu, ktorý mal vzhľad jasnožltej kvapaliny. Po dvojnásobnej destilácii pri 2 mm Hg poskytol 15,5 g bielej olejovitej kvapaliny o b. v. 97—104 °C, ktorá obsahovala 87,3 % očakávanej kyseliny; $n_D^{20} = 1,4880$, $d_4^{20} = 1,0570$. Literatúra [15] udáva $n_D^{20} = 1,4889$, $d_4^{20} = 1,0558$. Výťažok je 59 % z teoretických 22,92 g, počítané na dietylditiofosforečnú kyselinu.

Príprava O,O-diizobutyliditiofosforečnej kyseliny

Do reakčnej banky sa navázilo 0,1 mólu (18,93 g) dietylditiofosforečnej kyseliny 98,5 %-nej, 0,5 mólu izobutylalkoholu (37,06 g) a zmes sa v olejovom kúpeli vyhriala na 110—116 °C. Destilovala zmes alkoholov. Po hodine sa do reakčnej banky pridalo ešte 0,5 mólu izobutylalkoholu. Destilácia alkoholov sa opakovala priebehom 1 hodiny. Zvyšok alkoholov sa z reakčnej zmesi odstránil vo vákuu pri 30 mm Hg, napokon pri teplote kúpela 110 °C, keď už nedestiloval nijaký podiel. Zvyšok majúci vzhľad jasnozelenej kvapaliny vážil 24,4 g. Tento sa podrobil vákuovej destilácii pri tlaku 0,5—0,7 mm Hg. Podiel destilujúci pri 91—92,5 °C vážil 18,8 g; $n_D^{20} = 1,4892$, $d_4^{20} = 1,0605$. Mal vzhľad bielej olejovitej kvapaliny a podľa odmerného stanovenia obsahoval 96,81 % diizobutyliditiofosforečnej kyseliny, čo odpovedá 75,00 % z teoreticky možných 24,23 g, počítané na dietylditiofosforečnú kyselinu.

Príprava O,O-di-n-oktylditiofosforečnej kyseliny

Do reakčnej banky sa navázilo 0,1 mólu (18,93 g) dietylditiofosforečnej kyseliny 98,5 %-nej, 0,2 mólu oktylalkoholu (26,04 g) a obsah sa 1½ hodiny vyhrieval na olejovom kúpeli pri teplote 110—120 °C. Priebehom 3/4 hodiny vydestilovalo 6,8 g etanolu. Zvyšok alkoholov sa z reakčnej zmesi odstránil zahrievaním ďalšiu 3/4 hodinu pri 25 mm Hg za nezmenenej teploty. Posledných prchavejších podielov sa reakčná zmes zbavila pri 1 mm Hg a nezmenenej teplote kúpela. Zvyšok (35,2 g) vzhľadu bezfarebnej olejovitej kvapaliny, $n_D^{20} = 1,4850$, $d_4^{20} = 0,9896$ obsahoval 98,5 % *O,O*-di-*n*-oktylditiofosforečnej kyseliny, čo odpovedá 97,81 % z teoreticky možných 35,45 g, počítané na dietylditiofosforečnú kyselinu.

Analýza produktu

Pre $C_{16}H_{35}O_2S_2P$ (molekulová váha 354,53)

teoreticky	P = 8,74 %	S = 18,09 %
nájdené	P = 9,42 %	S = 18,53 %
	9,43 %	

Príprava O,O-dicyklohexylditiofosforečnej kyseliny

Postupovalo sa za rovnakých podmienok a za použitia rovnakých molárnych množstiev surovín ako v predchádzajúcom prípade. Získali sme 8,1 g vydestilovaného alkoholu a 27,1 g produktu (bezfarebná hustá olejovitá kvapalina); $n_D^{20} = 1,5303$, $d_4^{20} = 1,1561$. Obsah O,O-dicyklohexylditiofosforečnej kyseliny bol 90,92 %, čo odpovedá 83,57 % z teoreticky možných 29,44 g, počítané na dietylditiofosforečnú kyselinu.

Analýza produktu

Pre $C_{12}H_{23}O_2S_2P$ (molekulová váha 294,40)

teoreticky	P = 10,52 %	S = 21,78 %
nájdené	P = 11,98 %	S = 21,47 %
	12,01 %	

Príprava O-n-butyl,O-etylditiofosforečnej kyseliny

Do reakčnej banky sa vnieslo 0,2 mólu (37,86 g) dietylditiofosforečnej kyseliny 98,5 %-nej a 0,348 mólu *n*-butanolu (24,82 g). Zmes sa 1 hodinu vyhrievala na olejovom kúpeli pri teplote 110 °C. Vydestilovalo 7,8 g etanolu. Potom za vákuua vodnej pumpy a nezmenenej teploty kúpela vydestiloval zvyšok etanolu s nadbytočným butanolom. Zostatok (45,3 g) mal vzhľad bezfarebnej olejovitej kvapaliny so žltozeleným nádychom. Dvojnásobnou vákuovou destiláciou sa vydělila frakcia (36,6 g o b.v. 84—86 °C/0,07 mm Hg), ktorá podľa odmerného stanovenia obsahovala 92,8 % očakávanej kyseliny. Mala vzhľad bezfarebnej olejovitej kvapaliny; $n_D^{20} = 1,4980$, $d_4^{20} = 1,0961$. Získané množstvo kyseliny odpovedá 79,25 % z teoreticky možných 42,86 g, počítané na dietylditiofosforečnú kyselinu vzatú do pokusu.

Analýza produktu

Pre $C_8H_{15}O_2S_2P$ (molekulová váha 214,28)

teoreticky	P = 14,49 %
nájdené	P = 14,27 %
	14,17 %

Príprava O,O-di-n-propylditiofosforečnej kyseliny z O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny

16,6 mólu (0,1 g) dimetylditiofosforečnej kyseliny 95 %-nej a 18,0 mólu (0,3 g) destilovaného *n*-propylalkoholu sa odvážilo do 150 ml banky opatrenej ca 20 cm dlhou kolónou Vigreux. Zmes látok sa 3 hodiny vyhrievala na olejovom kúpeli pri teplote 100 °C. Vydestilovalo 5,8 g metanolu a 2,4 g *n*-propanolu. Zvyšok alkoholu sa odstránil destilá-

eiou za zníženého tlaku. Surový reakčný produkt (20,1 g) sa predestiloval. Získalo sa 18,3 g (85,5 % teórie) bezfarebnej kvapaliny o b. v. 87—89 °C/2 mm Hg. Titračne sa stanovil 84,9 % obsah kyseliny. Výťažok počítaný na dimetylditiofosforečnú kyselinu je 72,9 % teórie. Produkt mal konštanty $n_D^{20} = 1,4998$, $d_4^{20} = 1,1209$. Literatúra [15] udáva b. v. 85—86 °C/3 mm Hg, $n_D^{20} = 1,4987$, $d_4^{20} = 1,1040$.

Príprava O,O-diizopropyliditiofosforečnej kyseliny z O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny

Do 150 ml banky opatrenej ca 20 cm dlhou kolónou Vigreux sa navážilo 16,6 mólu (0,1 g) dimetylditiofosforečnej kyseliny a 12 mólov (0,2 g) izopropylalkoholu. Zmes látok sa 2 hodiny vyhrievala na olejovom kúpeli pri teplote 100 °C. Vydestilovalo 4,8 g metanolu. Zvyšok metanolu sa oddestiloval pri zníženom tlaku. Surový produkt (19,5 g, t. j. 91 % teórie) sa predestiloval pri 1 mm Hg. Chytala sa frakcia 67—68 °C. V predestilovanom produkte (17,5 g) sa odmerne stanovil obsah O,O-diizopropyliditiofosforečnej kyseliny 85,9 %. Výťažok počítaný na dimetylditiofosforečnú kyselinu je 70,4 % teórie; $n_D^{20} = 1,5024$, $d_4^{20} = 1,0592$. Literatúra [15] udáva pre čistú diizopropyliditiofosforečnú kyselinu b. v. 70,5—71,5/3 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4920$, $d_4^{20} = 1,0913$.

Príprava O,O-di-n-butyliditiofosforečnej kyseliny z O,O-dietyliditiofosforečnej kyseliny

Zmes 18,9 mólu (0,1 g) dietyliditiofosforečnej kyseliny 98,5 %-nej a 38,3 mólu (0,52 g) *n*-butanolu sme v 150 ml banke 3 hodiny zahrievali na olejovom kúpeli pri teplote 130 °C. Vydestilovalo 14,2 g alkoholu (zmes C₂H₅OH a *n*-C₄H₉OH). Zvyšok alkoholov sme odstránili destiláciou za zníženého tlaku, napokon pri tlaku 1 mm Hg a teplote kúpeľa 110 °C. Surový produkt (23,7 g) sa nepodarilo predestilovať. Odmerne sa stanovil 72,8 % obsah kyseliny. Výťažok počítaný na kyselinu dietyliditiofosforečnú je 71,4 % teórie; $n_D^{20} = 1,4861$, $d_4^{20} = 1,1348$.

Príprava O,O-dilaurylditiofosforečnej kyseliny z O,O-dietyliditiofosforečnej kyseliny

18,9 mólu (0,1 g) dietyliditiofosforečnej kyseliny 98,5 %-nej a 37,2 mólu (0,2 g) destilovaného laurylalkoholu sa 1 hodinu vyhrievalo na olejovom kúpeli pri teplote 110 °C. Vydestilovalo 7,2 g (78,3 %) etanolu. Zvyšok etanolu sa odstránil destiláciou za zníženého tlaku (teplota kúpeľa 110 °C, tlak 2 mm Hg). Vo zvyšku surovej dilaurylditiofosforečnej kyseliny (46,6 g) sa 91,6 % obsah kyseliny stanovil odmerne. Výťažok je 91,6 %, počítaný na dietyliditiofosforečnú kyselinu; $n_D^{20} = 1,4782$, $d_4^{20} = 0,94672$.

Analýza produktu

Pre C₂₄H₅₁O₂S₂P (molekulová váha 466,74)

teoreticky	P = 6,55 %	S = 13,7 %
nájdené	P = 6,79 %	S = 13,3 %

Ďakujeme V. Markovičovej, J. Čaplovičovi, J. Záhorskému a J. Svrbickému, pracovníkom Výskumného ústavu agrochemickej technológie, za pomoc pri preparačnej časti práce a pri stanovení konštánt jednotlivých produktov.

Súhrn

Opísaný je nový spôsob prípravy dialkylditiofosforečných kyselín preesterifikáciou dimetylditiofosforečnej alebo dietyliditiofosforečnej kyseliny alko-

holmi s vyšším bodom varu. Uvedený spôsob je výhodný najmä pre prípravu vyšších dialkylestero- ditiofosforečných kyselín (napr. dilaurylditiofosforečných a dicetylditiofosforečných kyselín).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВЫСШИХ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЕЙ ДИМЕТИЛДИТИОФОСФОРНОЙ ИЛИ ЖЕ ДИЭТИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ш. ТРУХЛИК, И. МАШЕК

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

Описан новый способ приготовления диалкилдитиофосфорных кислот переэтерификацией диметил- или диэтилдитиофосфорных кислот спиртами о высшей точке кипения. Приведённый способ подходящий особенно для приготовления диалкилэфоров дитиофосфорных кислот (напр. дилаурил-, дицетил-, дитиофосфорных кислот).

Поступило в редакцию 10. III. 1956 г.

HERSTELLUNG HÖHERER DIALKYLDITHIOPHOSPHORSÄUREN DURCH UMESTERUNG VON DIMETHYL- BZW. DIÄTHYLDITHIOPHOSPHORSÄURE

Š. TRUCHLÍK, J. MAŠEK

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben ein neues Verfahren der Herstellung von Dialkyldithiophosphorsäuren durch Umesterung von Dimethyl- oder Diäthyl-dithiophosphorsäure mit Alkoholen höheren Siedepunkts. Das angeführte Verfahren ist namentlich für die Herstellung von Dialkylestern der Dithiophosphorsäuren (z. B. Dilauryl-, Dicetyl-dithiophosphorsäure) geeignet.

In die Redaktion eingelangt den 10. III. 1956

LITERATÚRA

1. Carius, Ann. 112, 190 (1859).
2. Kovalevsky, Ann. 119, 303 (1861).
3. Piščímková P. S., ŽRChO 44, 1406 (1912); *ibid.* 56, 11 (1915); J. prakt. Chem. 2, 84, 746; Ber. 41, 3854 (1908); C. I. 1582 (1913); C. II. 1668 (1925).
4. Buchanan G. H., *Method of making dithiophosphates and compositions containing same*. USP 1 868 192, July 19 (1932).
5. Christemann L. I., *Salt of organic dithiophosphates*. USP 1 893 018, January 3 (1933).
6. Salzberg P. L., Werntz J. H., *Esters of the thioacids of phosphorus*. USP 2 063 629, February 19 (1935).
7. Cambi I. L., Chim. e Ind. (Italy) 26, 97 (1947).
8. Malatesta L., Pizzotti R., *Chimica Industria (Italy)* 27, 6 (1945); Malatesta L., *Ital. pat.*

458 770 (1950). 9. Mastin T. W. a spol., J. am. chem. Soc. 67, 1662 (1945). 10. Fletcher J. H. a spol., J. am. chem. Soc. 72, 2461 (1950).

11. Malatesta L., Laverone F., Gaz. chim. ital. 81, 596 (1951); Chem. Abstr. 46, 6079 h (1952). 12. Hall L. A. R., van der Wert C. A., Trans. Kansas Acad. Sci. 55, 131 (1952); Chem. Abstr. 46, 8319 (1952). 13. Kabačnik M. I., Mastriukova T. A., Izv. Akad. Nauk 4, 727 (1952). 14. Kabačnik M. I., Mastriukova T. A., Izv. Akad. Nauk SSSR 1, 121 (1953). 15. Kabačnik M. I., Mastriukova T. A., Izv. Akad. Nauk SSSR 3, 436 (1954). 16. Tichý V., Drábek J., *Sborník přednášek zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici*, Bratislava 1954.

Došlo do redakcie 10. III. 1956