

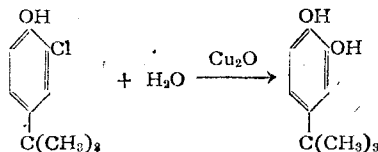
对-(叔-丁基)-磷苯二酚的合成

何炳林 馬桂兰 錢庭宝

(南开大学化学系)

对-(叔-丁基)-磷苯二酚是很好的抗氧化剂,阻聚剂,同时也有杀虫剂的稳定剂的功能^[1].我国不久即进行大规模生产苯乙烯,在贮藏,运输或提纯此化合物过程中,往往因聚合作用产生大量的热,以至发生爆炸危险,但加入少量阻聚剂,可防止此种不幸事件的发生.这些阻聚剂中,以对苯二酚及对-(叔-丁基)-磷苯二酚较优;而在 60℃ 时,后者的效能较前者约高二十五倍.在一百万份纯度为 98.4—100% 的苯乙烯内,若放入一份的对-(叔-丁基)-磷苯二酚,可使它于 33℃ 时在不透光而有空气存在下三星期不至聚合^[2].

对-(叔-丁基)-磷苯二酚的化学结构虽不复杂,但有关它的合成方法,只有 Mills 及 Fayerweather^[1] 用对-(叔-丁基)-磷氯代苯酚在氧化铜的存在下进行水解制得:



文献有报导用硫酸或三氯化铝作缩聚剂,使醇类与苯酚进行反应,制得对烷基苯酚,一般产率不高.

作者应用不同缩聚剂,使叔-丁醇与磷苯二酚进行缩聚反应,发现用 85% 磷酸得到满意的产率,硫酸产率较差,对甲苯磺酸及强酸型阳离子交换树脂在相同的条件下不起反应.

对-(叔-丁基)-磷苯二酚的合成方法叙述如下:

1. 磷酸方法: 在 ~500 毫升三口瓶内放入 22 克磷苯二酚, 72 克的 85% 磷酸及 60 毫升二甲苯,将油浴温度升高至 150—55℃ 使内部混合物沸腾,乃从分液漏斗慢慢滴入 22 克的叔-丁醇(溶于 50 毫升二甲苯),约一小时加毕,保持内部温度 130—35℃ 约十二小时,冷却,将上层的二甲苯分出(产品在这层),以少量水洗涤两次,放入少许无水硫酸钠约 24 小时,过滤,减压蒸馏,并通入氮气,收集沸点为 *160℃/22 毫米的馏分. 由于磷苯二酚及对-(叔-丁基)-磷苯二酚在室温时为固体,故分馏时需用空气冷凝管.

* 温度与压力计均未校正.

现将合成叔丁基磷苯二酚所得的结果列于下表 1:

表 1

号碼	磷苯二酚 用 (克)	叔-丁醇 用 (克)	产物重量 (克)	收率 %	*熔点 °C	*用石油醚, b. p. 30—60°C, 重结晶后熔点, °C
1	22	15	22.5	68.0	46—49	53—54.5
2	22	18	23	69.6	46—49	52.5—54.5
3	22	25	26	78.3	47—50	52.5—55
4	22	29	25	78.2	48—51	53—55
5	22	29	26	78.3	49—52	53—55

* 湿度未校正。

漏斗分离, 留存苯层, 以少量水洗滌两次, 干燥, 用上法进行减压分餾。所得结果列于下表 2:

用对甲基苯磺酸及磺酸型树脂(强酸 1 × 8)作缩合剂, 只得到微量的对-(叔-丁基)-磷苯二酚, 因此不拟在此复述。

对-(叔-丁基)-磷苯二酚极易为空气氧化, 要得到无色产品, 必须于分餾时通入氮气。同时叔-丁醇脱水后, 即得到异丁烯气

体, 易于逸出, 故在缩合过程中, 须注意加入叔-丁醇速度, 太快会影响对-(叔-丁基)-磷苯二酚产量。第二法的产率所以低, 也可能是由于叔-丁醇不是渐渐加入的缘故, 所以叔-丁醇量增加后, 产率也就有显著的提高。

2. 硫酸方法 将22克磷苯二酚, 不同量的叔-丁醇及38毫升的66%硫酸(22毫升浓硫酸与约16毫升水混合)倒入—500毫升三口瓶内, 于激烈搅拌下, 将油浴温度升高至150°C左右, 使内部混合物迴流, 保持此温度约8—12小时(12小时较好), 冷却, 加入100毫升冷水及100毫升苯, 以分液

表 2

号碼	磷苯二酚 用 (克)	叔-丁醇 用 (克)	产物重量 (克)	收率 %	*熔点 °C	*用石油醚, b. p. 30—60°C, 重结晶后熔点, °C
1	22	15	10	30	—	53—55.5
2	22	18	8	24	—	—
3	22	25	17.5	53	—	53—55.5

* 湿度未校正。

参 考 文 献

- [1] L. E. Mills and B. L. Fayerweather, U. S. 1,942. 827; C. A. 28, 1717 (1934).
- [2] R. H. Boundy and R. F. Boyer, "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives", 2nd. Printing, 1955, p. 204.