

Nguyễn Hữu Định, Bùi Lệ Mỹ

TỔNG HỢP

TRIMETYLPHENYL AMMONICLORUA / $C_6H_5N^+(CH_3)_3/Cl^-$

Các hợp chất ammoni bậc bốn có công thức chung $\left[\begin{array}{c} R'' \\ | \\ R' - N^+ - R''' \\ | \\ R^{IV} \end{array} \right] X^-$ thường

được điều chế bằng phản ứng alkyl hóa các amin bậc ba. Tác nhân alkyl hóa thường dùng là dialkyl sunfat hoặc alkylhalogenua [1, 2].

Khi dùng dialkylsunfat chỉ có một nhóm alkyl tham gia phản ứng alkyl hóa và thu được hợp chất bậc bốn với alkylsunfat



Phản ứng của amin bậc ba với alkylhalogenua là phản ứng bậc hai. Tốc độ phản ứng bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như tính bazơ của amin, sự hoạt hóa của halogen, sự phân cực của dung môi. Dung môi phân cực làm thuận lợi phản ứng vì sự bền hóa sản phẩm ionic. Những số liệu sau đây chỉ ra ảnh hưởng của dung môi lên phản ứng giữa pyridin với etyliodua [1].

Dung môi	Benzen	Etanol	Metanol	Axeton	Nitrobenzen
Tốc độ phản ứng	1	1,4	2,5	12,8	25

Hợp chất trimetylphenyl ammoniclorua, một tác nhân alkyl hóa có tính chọn lọc cao, đã được ứng dụng trong phạm vi công nghiệp để chuyển morphin thành codein. Chất này đã được điều chế bằng phản ứng của dimetyl anilin với metylchlorua ở nhiệt độ 100-150 và dưới áp suất [3, 4].

Để phù hợp với điều kiện sản xuất của nước ta, chúng tôi đã nghiên cứu điều chế trimetyl phenyl ammoni clorua bằng con đường trao đổi ion. Đầu tiên cho dimetylanilin tác dụng với metyliodua trong dung môi axeton, thu được trimetylphenyl ammoni iodua.



Phản ứng xảy ra ngay ở nhiệt độ phòng, hiệu suất đạt toàn lượng.

Từ trimetylphenyl ammoni iodua chuyển thành trimetyl phenyl ammoniclorua bằng con đường trao đổi qua nhựa WOFATIT SEW dạng Cl^- . Bằng phương pháp này thu được trimetylphenyl ammoni clorua với hiệu suất 80%. Sản phẩm ở dạng tinh thể không màu, điểm chảy 218-220°C. Hàm lượng Clo xác định bằng phương pháp chuẩn độ bạc nitrat đạt 97 - 98%.

THỰC NGHIỆM

Điều chế trimetylphenyl ammoni iodua [5]

Trong cốc 1 lít ta để 63,5 ml dimetylanilin và 200 ml axeton khuấy đều, thêm từ từ vào dung dịch này một dung dịch của 31,5 ml metyl iodua trong 200 ml axeton. Phản ứng xảy ra ngay,

xuất hiện tinh thể lấp lánh, khuấy tiếp 2 giờ. Để qua đêm. Lọc kết tủa trên phễu Buc-ne R kết tủa bằng axeton (hai lần, mỗi lần 20ml). Thu được 130 g trimetylphenyl-ammoni iodua, tinh thể không màu, điểm chảy 210-212°C.

Trao đổi ion

Dùng cột có đường kính 6 cm, chiều cao 120 cm

500 g nhựa SBW được ngâm qua đêm trong dung dịch NaCl bão hòa, gạn bỏ phần nước thêm vào 1 lít axit clohydric 10m một lượng lớn nước thường rửa gạn vài lần. Nạp nhựa lên cột dùng nước cất rửa cho đến khi hết ion CH_3AgNO_3 .

1 lít dung dịch 10% của trimetylphenyl-ammoni iodua được dội lên cột. Dung dịch hút dưới cột bắt đầu thu lấy khi thử với dung dịch AgNO_3 thấy xuất hiện kết tủa AgCl . Tốc độ tưới 1ml/fut. Sau khi đã dội hết dung dịch trimetylphenyl-ammoni iodua, dùng nước cất rửa cho đến khi hết ion Cl^- . Dung dịch thu được đem cô trực tiếp trên bếp điện cho đến khi thấy xuất hiện lớp váng mỏng trên bề mặt dung dịch. Lúc này nên để cốc cách bếp điện vài phân và cô đến khi xuất hiện bột trắng. Đặt cốc đựng kết tủa vào bình phòng ẩm có đặt P_2O_5 . Thu được 52 gam trimetylphenyl ammoni clorua, hiệu suất 80%. Tinh thể không màu hút nước rất mạnh bị rửa ra, (nếu bị ánh sáng tác dụng sẽ chuyển sang màu xanh lơ nhạt). Điểm chảy 218-220°C. Hàm lượng Clo xác định bằng phương pháp chuẩn AgNO_3 đạt 97-98%.

Phục hồi nhựa SBW

1000g nhựa sau khi đã trao đổi được dội liên tục bằng 12 lít dung dịch NaCl bão hòa. 7 phần ứng iốt bằng thuốc thử $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ và hồ tinh bột, nếu không có màu xanh xuất hiện là được. Rửa nhựa vài lần bằng nước cất để loại hết ion Cl^- tự do và lại có thể tiếp tục trao đổi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical Technology., Vol. 16, p. 859-865, 2 ed. N. Y. 1968
2. L. Fieser, M. Fieser., Advanced organic Chemistry. N. Y. 1961.
3. W. Rodiono, Bull. Soc. Chim. Vol. 39, No. 4, 305 (1926).
4. H. R. Snyder, H. F. Strohmayer, R. A. Mooney. J. Am. Chem. Soc., 80, 3708 (1958).
5. Beilsteis Handbuch der organischen chemie 1-Januar 1910, Band 12. Seite 157-159.

Nguyen Huu Dinh, Bui Le My

SYNTHESIS OF TRIMETHYL PHENYLAMONIUM CHLORIDE

The trimethylphenylammonium chloride has been obtained in high yield by way of exchange resin WOFATIT SBW in chloride form from trimethylphenylammonium iodide.

Bộ môn HHC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1996