

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ИЗГАРЫШЕВ и С. С. КРУГЛИКОВ

ОБ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ *n*-АМИНОДИЭТИЛАНИЛИНСУЛЬФАТА

В литературе имеется много работ, посвященных электровосстановлению ароматических нитросоединений в амины. Значительно меньше изучены условия электровосстановления *S*-нитрозосоединений.

В настоящей работе изучалось электровосстановление *n*-нитрозодиэтиланилина в *n*-аминодиэтиланилин, который применяется в цветной кинематографии. В работе исследовано влияние плотности тока, температуры и состава католита на выход *n*-аминодиэтиланилина по веществу и по току.

Опыты проводились в электролизере с пористой фаянсовой диафрагмой емкостью 110 см³. Внутри диафрагменного стакана, обработанного в жидком стекле для уменьшения пористости (1), помещался цилиндрический перфорированный катод из свинца марки СВ. Катодит перемешивался винтовой мешалкой. Анолитом служила 15% серная кислота. Анод был изготовлен из свинца. После электролиза *n*-аминодиэтиланилин выделялся из католита в виде нормальной сернокислой соли $H_2NC_6H_4N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$ путем прибавления серной кислоты (уд. вес 1,84) до слабо кислой реакции по конго красному. Выпавший осадок *n*-аминодиэтиланилинсульфата отсасывался, промывался на фильтре чистым растворителем (метанолом или этанолом) и высушивался.

Предварительные опыты показали, что метанол является лучшей средой, чем этанол, для проведения синтеза; поэтому дальнейшие опыты проводились только с метанолом. Пропускание тока продолжалось до исчезновения *n*-нитрозодиэтиланилина в католите.

Влияние температуры католита. Условия опытов: катодная плотность тока 3 а/дм²; состав католита — *n*-нитрозодиэтиланилин (г. пл. 85—86°) 17 г, серная кислота (уд. вес 1,84) 6,5 мл, метанол (абсолютный) 85 мл.

Т-ра в °	25	30	40	50	60
Выход по веществу, %	95	93	87	75	52
Выход по току, %	71	75	84	75	52

Следует отметить, что с повышением температуры католита увеличивались потери конечного продукта за счет его окисления кислородом воздуха.

Влияние катодной плотности тока. Условия опытов: температура 30°; состав католита тот же.

Плотность тока, а/дм ²	1,2	2	3	4	5*
Выход по веществу, %	83	87	93	95	90
Выход по току, %	87	78	75	74	84

* Опыт проводился при температуре 37—38°.

Таким образом, повышение плотности тока способствует росту выхода продукта по веществу, причем выход по току снижается в результате увеличения доли тока, расходуемого на выделение водорода.

Влияние концентрации *n*-нитрозодиэтиланилина. Условия опытов: плотность тока 3 а/дм²; температура 30°; количество метанола 80—90 мл.

Количество <i>n</i> -нитрозодиэтиланилина, г	5	10	15	17	20	25	30
Количество серной кислоты, мл	2	4	5,8	6,5	8	10	12
Выход по веществу, %	83	85	88	93	97	94	—
Выход по току, %	49	74	75	75	75	66	—

При большой концентрации *n*-нитрозодиэтиланилина интенсивное окрашивание раствора продуктами окисления препятствовало определению конца титрования. Соотношение между количеством серной кислоты и *n*-нитрозодиэтиланилина сохранялось приблизительно постоянным для всех опытов.

Абсолютные потери продукта, происходящие в результате частичного его растворения в метаноле, практически постоянны, поэтому выход по веществу растет с увеличением содержания *n*-нитрозодиэтиланилина.

Кислая соль, которую последний образует с серной кислотой, умеренно растворима в метаноле. В процессе электролиза она переходит в раствор по мере восстановления. Таким образом, концентрация растворенного деполаризатора остается постоянной в течение электролиза и начинает падать лишь к концу процесса, что сопровождается выделением водорода.

Влияние концентрации серной кислоты. Условия опытов: плотность тока 3 а/дм²; температура 30°; количество *n*-нитрозодиэтиланилина 17 г, метанола 85 мл.

Количество кислоты, мл	6	6,5	7	8	9	10
Выход по веществу, %	91	93	91	89	89	89
Выход по току, %	74	75	74	72	71	67

При содержании кислоты менее 6 мл выход продукта резко снижался и не воспроизводился в параллельных опытах из-за легкой окисляемости свободного амина. В опытах с большей кислотностью католита часть *n*-аминодиэтиланилинсульфата выпадала во время электролиза. Если содержание серной кислоты превышало 10 мл, то к концу процесса оставался избыток свободной кислоты, в котором растворялся *n*-аминодиэтиланилинсульфат, возможно, с образованием кислой соли. Последнюю не удалось выделить в свободном виде.

Нами установлены следующие оптимальные условия электровосстановления *n*-нитрозодиэтиланилина в *n*-аминодиэтиланилин на свинцовом катоде: плотность тока на катоде 3—4 а/дм²; температура 25—30°; состав католита — *n*-нитрозодиэтиланилин 17—20 г, серная кислота (уд. вес 1,84) 6,5—8 мл на 85 мл метанола.

В этих условиях выход *n*-аминодиэтиланилинсульфата по веществу 93—97% от теории; выход по току 70—75%.

Поступило
12 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ш. Свэн, Электрохимические методы получения органических соединений, М., 1951, стр. 14.