

A. WOLD J. K. RUFF 主编

无机合成

第十四卷

科学出版社

JY11/96134

无机合成

第十四卷

〔美〕A. WOLD 和 J. K. RUFF 主编

申泮文 译



科学出版社

1980

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的《无机合成》第十四卷译出的。本书主要是提供每项合成方法的要点,使具有一般经验的化学工作者参考本书进行实验就可以取得效果。本书分为(1)磷化合物、(2)非过渡金属化合物、(3)过渡金属络合物、(4)重要固体等四章,共介绍了39项合成实验方法。在每项合成方法之前对合成物作了概括介绍,最后又叙述了合成物的性质和保存方法等。本书适于化学、化工工作者参考,也可以作为大学化学系、化工系无机化学专业师生的参考书。

Editors-in-Chief A. Wold and J. K. Ruff
INORGANIC SYNTHESIS Vol. XIV
McGraw-Hill Book Company, Inc.,
New York
1973

无 机 合 成

第 十 四 卷

[美] A. Wold 和 J. K. Ruff 主编
申泮文 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年2月第一版	开本: 850×1168 1/32
1980年2月第一次印刷	印张: 5 1/2
印数: 0001—6,600	字数: 141,000

统一书号: 13031·1136

本社书号: 1592·13—4

定价: 0.85 元

211

译 者 的 话

无机合成是一个广阔的基础理论工作领域，同时它又在科学技术领域内起着重要作用。我国社会主义革命和建设已经进入了新的历史时期。党的十一大和五届人大规定了全党、全国人民在新时期的总任务。华国锋主席在全国科学大会上着重地论述了为实现新时期的总任务，一定要极大地提高整个中华民族的科学文化水平，一定要造就一支宏大的知识分子队伍，这样才能实现毛主席和周总理的遗愿，建设四个现代化的社会主义强国。这就加重了我们科技书刊著译工作战线的责任。根据毛主席的“洋为中用”的教导，我们继续翻译完成了《无机合成》第十四卷。相信本书在我国实现四个现代化进程中会起到有益的参考作用。本书的特点是以几乎一半的篇幅介绍了在近代固体物理学和新技术中有一些固体无机材料的合成，在一定程度上反映了近代无机合成学科的发展趋向之一，在其他部分中络合物仍占有较大的比重，可供有关工作者参考。

参加本书翻译工作的有山西大学化学系教师马信中、王靖芳、李跃龙、申泮文等同志，并有 72 届无机合成专业学员车云霞等 18 人参加了部分工作，由申泮文同志负责最后的校核工作。由于我们的水平有限，译文中可能存在缺点和错误，恳望读者给予批评和指正。

目 录

第一章 磷 化 合 物

1. 磷化氢(膦).....	1
2. 一叔丁基二氯代膦和二叔丁基一氯代膦	3
(A) 一叔丁基二氯代膦	4
(B) 二叔丁基一氯代膦	5
3. 1,2-双(膦基)乙烷.....	8
4. 四甲基联膦和可弯曲的脂链(二甲膦基)配位体	12
A. 四甲基联膦	13
B. 1,3-双(二甲膦基)丙烷.....	14
C. (1-二甲膦基)(3-二甲膦基)丙烷.....	16
D. (1-二甲膦基)(3-二甲胺基)丙烷.....	18
5. 氨基(环三聚氯化磷氮)和 1,1-二氨基(环三聚氯化磷氮).....	20
A. 1,1-二氨基(环三聚氯化磷氮).....	21
B. 氨基(环三聚氯化磷氮).....	22

第二章 非过渡金属化合物

6. 氟化高氯酰	25
7. 一氟二氟化氮和二氟化二氮	29
(A) 一氟二氟化氮	30
(B) 二氟化二氮	31
8. 二氧基的盐	34
9. 双(三氟甲基)硫氧.....	36
A. 三氟一硫代过氧乙酸 S-三氟甲基酯.....	37
B. 双(三氟甲基)硫醚.....	38
C. 二氟化双(三氟甲基)硫.....	39
D. 双(三氟甲基)硫氧.....	40

10. 三氢化铝乙醚合物	41
11. 四苯基硼酸三甲基铵	45
12. 四(乙酸基)二- μ -氨基-乙硼烷	47

第三章 过渡金属络合物

13. 钴(III)和镍(II)的二胺和三胺络合物的一种普通非水溶液制备方法	50
A. 钴络合物	51
B. 镍络合物	53
14. 二价酸基双(乙二胺)合钴(III)络合物	55
A. 一(碳酸基)双(乙二胺)合钴(III)的氯化物和溴化物	56
B. 氯化反式-二氯双(乙二胺)合钴(III)	59
C. 氯化顺式-二氯双(乙二胺)合钴(III)	61
D. 顺式-一氯一水双(乙二胺)合钴(III)硫酸盐	62
E. 顺式-二硝基双(乙二胺)合钴(III)亚硝酸盐	63
F. 顺式-一羟基一水双(乙二胺)合钴(III)的连二硫酸盐	64
G. 溴化顺式-二水双(乙二胺)合钴(III)	66
15. 钴(III)的亚硫酸基双(乙二胺)络合物	67
A. 顺式-二亚硫酸基双(乙二胺)合钴(III)二钠的硝酸盐和高氯酸盐	68
B. 顺式-一叠氮基一亚硫酸基双(乙二胺)合钴(III)	69
C. 反式-二亚硫酸基双(乙二胺)合钴(III)酸钠	69
16. 碘化亚硝酰基铁、碘化亚硝酰基钴和碘化亚硝酰基镍	71
(A) 碘化二亚硝酰基铁	71
(B) 碘化二亚硝酰基钴	75
(C) 碘化亚硝酰基镍	76
17. 三氯(乙烯)合铂(II)酸钾	78
18. 一氯双(环辛烯)合铈(I)和一氯双(环辛烯)合铈(I)络合物	80
A. 一氯双(环辛烯)合铈(I)	80
B. 二- μ -氯双[双(环辛烯)合铈]	81
19. 四硫代钼(VI)酸铜(I)铵	82

第四章 一些重要的固体

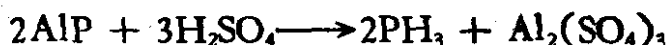
I. 卤化物和卤氧化物	86
-------------------	----

20. 卤化铁(II).....	86
(A) 卤化铁(II).....	87
(B) 碘化铁(II).....	88
21. 氟化铌(IV)和氟化铌(V).....	89
A. 氟化铌(V)	90
B. 氟化铌(IV)	91
22. 卤氧化钨.....	93
A. 二氯二氧化钨(VI).....	93
B. 四氯氧化钨(VI)	95
C. 三氯氧化钨(V)	96
D. 二氯氧化钨(IV).....	98
E. 二溴二氧化钨(VI)	99
F. 四溴氧化钨(VI)	99
G. 三溴氧化钨(V)	100
H. 二溴氧化钨(IV).....	102
I. 二碘二氧化钨(VI)	102
23. 氟氧化铟(III).....	104
24. 磷酸氯化铟和钒(V)酸氯化铟.....	107
A. 三(磷酸)一氯化五铟	107
B. 掺杂的磷酸氯化铟	108
C. 钒(V)酸氯化铟	109
II. 氧化物	110
25. 一氧化铌.....	110
26. 亚铬酸镁.....	113
A. 氧化钨(VI) 二铬, Cr_2WO_6	114
B. 氧化铬(III) 镁, MgCr_2O_4	114
27. 铁(III)酸银	117
28. 钛酸钡, BaTiO_3	119
29. 钛酸铋, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	121
30. 氧化铈(V) 镨, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$	123
31. 氧化钼(IV)和氧化钨(IV)单晶	125
III. 硫属化物	128
32. 稀土元素的倍半硫化物, Ln_2S_3	128
33. 硒化铬(III) 镨, CdCr_2Se_4	131

34. 二硫化钴单晶的生长	132
35. 铜、金、汞、铈和铋的硫属卤化物	135
A. 硫碘化铈 (III)	135
B. 硫属卤化铜	144
C. 碲卤化金	144
D. 硫卤化汞 (II)	145
E. 硫属卤化铅 (II)	145
F. 铈和铋的碲卤化物	146
IV. 磷化物和硅化物	147
36. 黄铁矿型的二磷化硅	147
37. 一磷化铁单晶	149
38. 以铜熔体为溶剂生长一硅化锰单晶	153
V. 氢化物	155
39. 氢化铈单晶	155
物名索引	163
化学式索引	166

第一章 磷 化 合 物

1. 磷 化 氢 (磷)



撰稿人: ROBERT C. MARRIOTT¹⁾, JEROME D. ODOM¹⁾ 和 CURTIS T. SEARS, JR.¹⁾²⁾

复核人: V. D. BIANCO³⁾ 和 S. DORONZO³⁾

磷化氢曾通过水^[1]或盐酸^[2]对磷化钙或磷化锌^[3]的作用、热碱溶液对单质磷的作用^[4]、亚磷酸的热分解^[5]、以及硫酸对磷化铝的作用^[6]等方法来制备。最后一个方法是实验室制备磷化氢的最方便的方法。

下面例举的方法能用于产出数量达 5 克的磷化氢。它可以用于将气相的磷化氢直接引入于后续的反应中。也可以通过 AlP 同 D₂SO₄-D₂O 的反应而将此法改用于合成 PD₃。

■ 注意事项 磷化氢是一种毒性极强的气体。在空气中经常接触的最高安全蒸气浓度为 0.3 p.p.m.。粗制的反应产物在空气中能自燃^[7]，因为其中含有痕量的 P₂H₄。反应以及反应容器的清洗都应该在一座高效的通风橱中进行。

操 作 手 续

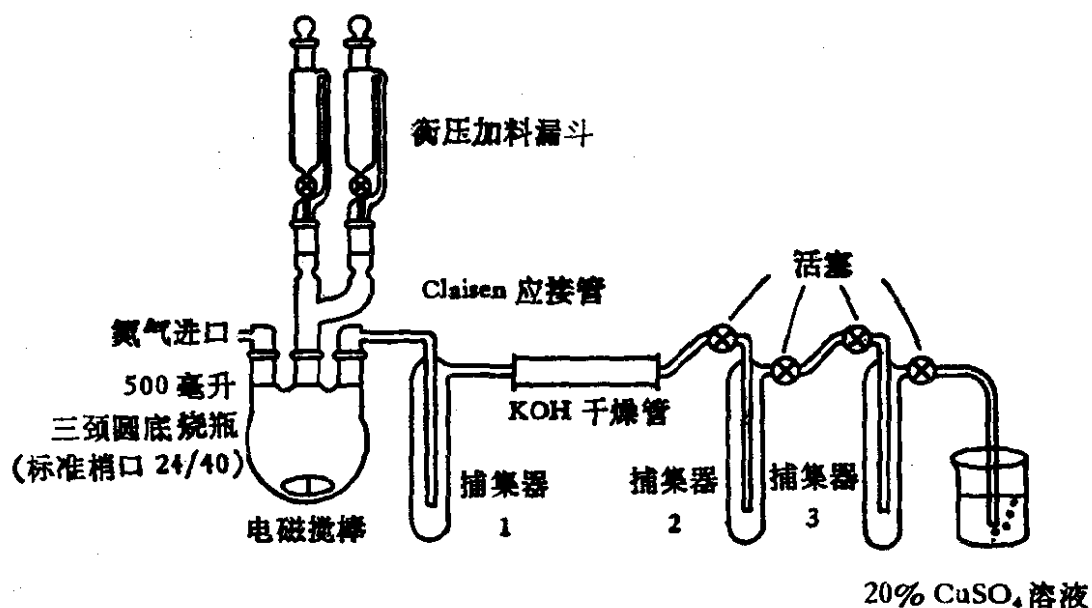
在一只配有一架电磁搅拌器的 500 毫升三颈圆底烧瓶上装一支 Claisen 应接管 (在其上插有两支衡压加料漏斗)，一个氮气供源，一支连向一系列捕集器的导出管 (第 1 图)。将捕集器 1 冷

1) University of South Carolina, Columbia, S. C. 29208.

2) 现在通讯处: Department of Chemistry, Georgia State University, Atlanta, Ga. 30303.

3) Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Bari, Bari, Italy.

冻至 -78°C (干冰-丙酮混合物) 并连向一支充装了氢氧化钾的干燥管。将带活塞的捕集器 2 和 3 冷冻至 -196°C (液氮¹⁾)。所有的连接管都是用 Tygon (聚氯乙烯) 管子作成的。将从捕集器 3 引出的管子浸入到 20% CuSO_4 溶液中以除去任何痕量未能凝聚的磷化氢。在圆底烧瓶中装入 1.18 克 (0.02 摩尔) 的磷化铝，在一支漏斗中装入 10 毫升水，并在另一支漏斗中装入 50 毫升 6M 硫酸。用氮气吹洗整个系统 10 分钟。将氮气流降至极低的流速²⁾ (在 CuSO_4 溶液中每秒钟出一个气泡)。在不加搅拌的情况下向反应瓶中快速加入足够的水 (5—7 毫升) 将磷化铝覆盖起来。立即开始放出磷化氢。在初始的剧烈反应停息之后 (约 5 分钟)，开始搅



第 1 图

拌，在 15 分钟的时间内一滴滴地加入 5 毫升的 6M 硫酸。增快加酸的速度使剩下的酸在 10 分钟内加完。加完酸之后，再将反应混合物搅拌 20 分钟以保证完全反应。

停止氮气流，并将两只液氮捕集器取开。将这两只捕集器 (仍在 -196°C 的) 抽空，并将磷化氢蒸馏使之进入一套真空管路中，从一只 -131°C 捕集器 ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 冻膏) 进到一只 -196°C 捕集器

1) 如果需要将初发生出来的磷化氢在气相中引入到一份后续的反应混合物中，可以用相应的反应容器代替捕集器 2 和 3。不过在这一点上磷化氢中将含有微痕量的 P_2H_4 。

2) 如果氮气的流速过快，会有不小数量的磷化氢吹过液氮捕集器。

中,以进行提纯。用此法的典型产率为 75—77%。

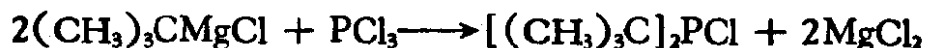
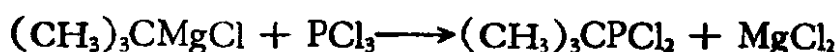
性 质

用此法制得的磷化氢在 -111.6°C (CS_2 冻膏)的蒸气压为 170 ± 1 毫米,文献值为 171 毫米^[8]。它的红外光谱^[9]和质谱^[10]数据曾被报道过。红外光谱在 2327 厘米^{-1} 处显有 ν_{PH} ,在 1121 和 900 厘米^{-1} 处也有谱峰。在气相中,所有的这些谱峰都显有复杂的精细结构。

参 考 文 献

- [1] D. T. Hurd, "Introduction to the Chemistry of Hydrides", John Wiley & Sons, Inc., New York, 127, (1952),
- [2] R. Paris and P. Tarde, *Comp. Rend.*, **233**, 242 (1946).
- [3] J. W. Elmore, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, **26**, 559 (1943).
- [4] J. Datta, *J. Ind. Chem. Soc.*, **29**, 965 (1952).
- [5] S. D. Gokhale and W. L. Jolly, *Inorganic Syntheses*, **9**, 56 (1967); 中译本《无机合成》第九卷,科学出版社,合成 16 (1977).
- [6] W. E. White and A. H. Bushey, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1666 (1944).
- [7] "Threshold Limit Values of Airborne Contaminants," adopted by AGGIH for 1969, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1014 Broadway, Cincinnati, Ohio 45202.
- [8] S. R. Gunn and L. G. Green, *J. Phys. Chem.*, **65**, 779 (1961).
- [9] D. A. Tierney, D. W. Lewis and D. Berg, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1165 (1962).
- [10] Y. Wada and R. W. Kiser, *Inorg. Chem.*, **3**, 175 (1964).

2. 一叔丁基二氯代磷和二叔丁基一氯代磷



撰稿人: M. FILD¹⁾, O. STELZER¹⁾ 和 R. SCHMUTZLER¹⁾

复核人: G. O. DOAK²⁾

Grignard 试剂同三氯化磷的反应往往总是进行到三取代磷

1) Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstrasse 4, D33, Braunschweig, Germany.

2) Department of Chemistry, North Carolina State University, Raleigh, N. C. 27607.

$R_3P^{[1]}$ 。很少见到分步进行的烷基化反应。在适宜的 Grignard 试剂同三氯化磷的反应中，分步烷基化的例子包括生成少量的一氯代膦 $(n-C_8H_{17})_2PCl^{[2]}$ 和 $(C_6H_{11})_2PCl^{[3]}$ 。在这些情况中，由于空间位阻的关系，有事实表明引入第三个烃基是困难的。

在三氯化磷同（由含有支链的伯、仲、叔烷基的烷基卤化物生成的）Grignard 试剂的反应中，不生成三取代膦这个事实是特别明显的^[4,5,7,8]。这样一来，使用适宜的摩尔比 $PCl_3/RMgX$ ，从三氯化磷和氯化叔丁基镁（叔丁基氯化镁）有可能方便地制备氯代烷基膦 $(CH_3)_3CPCl_2$ 和 $[(CH_3)_3C]_2PCl$ 。

操 作 手 续

(A) 一叔丁基二氯代膦

(1) Grignard 试剂的制备

在一只 1 升三颈圆底烧瓶中，向 24.3 克（1 摩尔）镁卷屑中加入 100 毫升无水乙醚和 9.2 克（0.1 摩尔）新蒸馏的叔丁基氯。给烧瓶装配一架机械搅拌器、一支回流冷凝管和一支 250 毫升滴液漏斗。加入几滴溴来引发反应。将已溶解在 200 毫升乙醚中的下余的叔丁基氯（83.3 克，0.9 摩尔）通过滴液漏斗而加入，控制滴加的速度使反应混合物保持在其沸点上。俟药品加完之后，再将混合物保持回流 1 小时。然后在氮气氛围下将 Grignard 溶液通过一支弯曲的一头细的应接管倾入于一支 500 毫升有衡压支管的滴液漏斗中。在滴液漏斗的底部放上少量的玻璃毛以便防止活塞被堵。

(2) 一叔丁基二氯代膦的制备

进行反应的仪器和用于制备 Grignard 试剂的仪器一样。将溶解在 600 毫升乙醚中的三氯化磷（137 克，1 摩尔）溶液放在一只 2 升三颈圆底烧瓶中。将 Grignard 溶液装在一支 500 毫升滴液漏斗中，在搅拌下将 Grignard 溶液在 3 小时内滴加到三氯化磷溶液中。通过装在回流冷凝管顶部的一支 T 形管子通入一注缓慢的氮气流，同时在加料期间将浴温保持在 -20 到 $-10^{\circ}C$ 之间。

令反应混合物的温度升高至室温。然后将混合物回流一小

时。通过一只粗孔的熔结玻璃砂漏斗过滤以除去固体物料¹⁾。用两份 100 毫升剂量的乙醚洗涤残渣。借蒸馏除去乙醚和其他挥发性产物，开始时在常压下蒸馏，然后在真空下蒸馏直到压力达到 40 毫米汞柱。将残留的醚溶液分成小份加入一只 100 毫升烧瓶中，在此烧瓶上装了一支 12 英寸 Vigreux 分馏柱，以进行蒸馏。对高沸残渣的蒸馏得到一叔丁基二氯代磷，它是一种无色液体，沸点 142—145°C，在放置时固结。根据 *tert*-BuMgCl 的用量，产量²⁾为 70—80 克 (44—50%)。

(B) 二叔丁基一氯代磷

(1) Grignard 试剂的制备

Grignard 试剂是在一只 2 升三颈圆底烧瓶中制备的。在这只烧瓶上装备一支 500 毫升衡压滴液漏斗、一支带干燥管的回流冷凝管 and 一架机械搅拌器。使用 24.3 克 (1 摩尔) 镁卷屑和 92.5 克 (1 摩尔) 叔丁基氯在总量为 1300 毫升干燥乙醚中的溶液。在初始加入了 400 毫升乙醚之后，用微量的碘来侵蚀一下镁卷屑。然后加入叔丁基氯来开始反应，随后，逐渐地加入叔丁基氯的乙醚溶液，使乙醚溶剂保持在其沸点上 (约 3 小时)。为完成反应，令混合物再回流 1 小时。

很重要的一点是要立即使用如此制得的 Grignard 试剂。如果令此 Grignard 试剂放置任何一段时间，后来同三氯化磷的反应的产率便会猛烈地降低。此外，如果在 Grignard 反应的终了时看到有大量的白色沉淀生成，应把反应混合物弃去。

(2) 二叔丁基一氯代磷

这个制备工作是在制备 Grignard 试剂的那只烧瓶中进行的。在室温下，不断搅拌，将三氯化磷 (34.4 克、0.25 摩尔，在 50 毫升乙醚中) 加到 Grignard 试剂中，立即生成一种沉淀物。将反应混合物

1) 请参阅，例如 D. F. Shriver 著，“The Manipulation of Air-Sensitive Compounds”，第 147 页，第 7, 9 图；McGraw-Hill Book Company, New York, 1969。

2) 复核人建议进行第二次蒸馏以便制得极纯的产物。

煮沸并令它回流2小时.然后将含有产物的乙醚溶液小心地倾析到一只500毫升滴液漏斗中(在滴液漏斗中已加入了一些玻璃毛)使溶液和沉淀分离.这个操作是在一注逆流的氮气中进行的.然后将倾析出来的产物分成小份,使其通过一支12英寸 Vigreux 分馏柱加入到一只小烧瓶中进行常压蒸馏,将这样蒸馏后剩下来黄色油状产物进行真空蒸馏.得到的产物是沸点为70—72℃(13毫米汞柱)和100—102℃(48毫米汞柱)的无色液体.产量的范围为25—31.5克(55—70%).

性 质 和 用 途

这两种氯代膦 $tert-C_4H_9PCl_2$ 和 $(tert-C_4H_9)_2PCl$ 对空气和潮气都是敏感的,所有的操作任何时候都应该在氮气氛中进行.这两个化合物的最好提纯方法是蒸馏,但有报道说 $tert-C_4H_9PCl_2$ 也可以在25℃时真空升华(未规定压力)^[5].

第1表 $tert-C_4H_9PCl_2$ 和 $(tert-C_4H_9)_2PCl$ 的物理数据

化 合 物	熔 点,℃	沸 点, ℃	δ_P , p.p.m. ¹⁾²⁾	δ_H , p.p.m. ³⁾	$^3J_{P-H}$, 赫
$tert-C_4H_9PCl_2$	49 ^[4]	145—150 (760毫米) ^[4]	-198.6 ^[11]	-1.07 ^[11]	15.0 ^[9]
	51.5—52.5 ^[5]	140—145 ^[9]			15.0 ^[11]
	44—48 ^[14]	139 ^[14] (60/12毫米) ^[14]	-200 ^[14]	-1.22 ^[14]	15 ^[14]
$(tert-C_4H_9)_2PCl$	2—3 ^[8]	69—70 (10毫米) ^[4]	-145.0 ^{[11]4)}	-11.9 ^[11]	12.0 ^[8]
		70—72 (13毫米) ^[7]			12.2 ^[9]
		48 (3毫米) ^[8]			12.0 ^[11]
		68—69 (9毫米) ^[9]			

1) 相对于外标 H_3PO_4 .
2) 在苯溶液中记录的 1H 和 ^{31}P 核磁共振谱.
3) 相对于内标 $Si(CH_3)_4$.
4) 纯净的液体.

各研究工作者所报告的物理数据如熔点和沸点,以及 ^1H 和 ^{31}P 核磁共振数据汇列在第 I 表中。

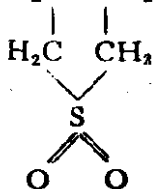
叔丁基氯代膦是重要的多功能的合成中间体。例如,在二噁烷中用钠脱除 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 和 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ 的卤素可以分别生成四叔丁基联膦和四叔丁基环聚四膦(四叔丁基四膦烷)^[6]。用氢化铝锂还原 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 得到二取代膦 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PH}$ ^[7]。 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 同格里雅试剂反应产生三取代膦 $\text{RP}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2$ 。 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 同有机锂化合物的反应^[7,14]是制备三取代膦的比较好的途径,特别是 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ 。三叔丁基膦作为一种配位体是当前极引人注目的。

这两类氯代膦 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_n\text{PCl}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) 都是制备氟代膦 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_n\text{PF}_{3-n}$ 的前体。在四氢噻吩 1,1 二氧化物(sulfolane¹⁾, 二氧四氢硫茂) 中用氟化钠对上述氯代膦进行氟化就可以得到相应的氟代膦^[11]。 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_n\text{PCl}_{3-n}$ 同硫加成产生相应的硫化物 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_n\text{P}(=\text{S})\text{Cl}_{3-n}$ ^[9,11]。通过 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$ 同 P_4S_{10} 的反应也可以得到叔丁基硫代膦酰二氯^[13,14]。 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ 和 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 水解产生了两种酸, $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{P}(=\text{O})(\text{H})(\text{OH})$ 和 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(=\text{O})(\text{H})$ ^[14]。 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ 同 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{Cl-AlCl}_3$ 反应产生 Kinnear-Perren 络合物,它水解就生成膦酰氯 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(=\text{O})\text{Cl}$ ^[14]。 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2\text{PCl}$ 和 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ 二者同氨和胺类的反应都曾得到过氨基衍生物^[8,15,16]。二氯代膦 $\text{tert-C}_4\text{H}_9\text{PCl}_2$ 是合成氯代膦 $(\text{tert-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)\text{PCl}$ 的一种中间体^[10]。

参 考 文 献

[1] Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie," Vol. 12, Sec.

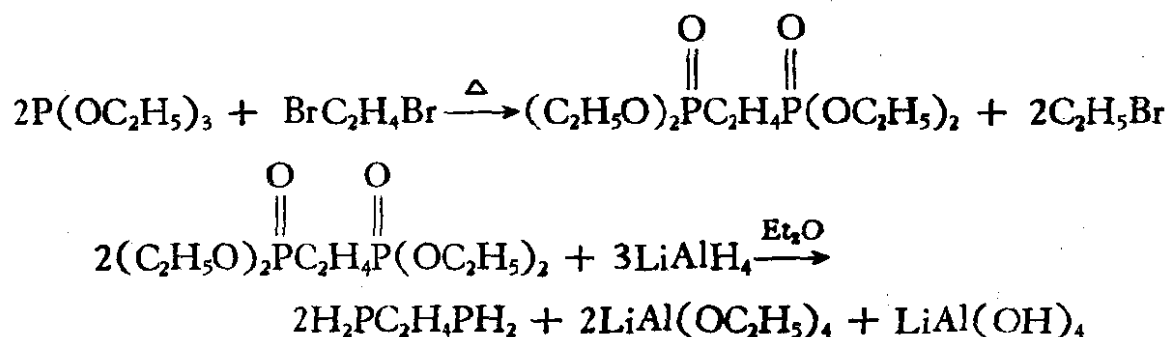
1) sulfolane, 结构式为 $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$, 是沸点为 287.3°C (760毫米汞柱, 分解) 的



一种溶剂。——译者注

- 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p. 203 (1963).
- [2] R. C. Miller, *J. Org. Chem.*, **24**, 2013 (1959).
- [3] K. Issleib and W. Seidel, *Chem. Ber.*, **92**, 2681 (1959).
- [4] W. Voskuil and J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 302 (1963).
- [5] S. H. Metzger, O. H. Basedow and A. F. Isbell, *J. Org. Chem.*, **29**, 627 (1964).
- [6] K. Issleib and M. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **99**, 1320 (1966).
- [7] H. Hoffmann and P. Schellenbeck, *ibid.*, **100**, 692 (1967).
- [8] O. J. Scherer and G. Schieder, *ibid.*, **101**, 4148 (1968).
- [9] G. Hägele, Ph. D. thesis, Technische Hochschule, Aachen, (1969).
- [10] O. J. Scherer and W. Gick, *Chem. Ber.*, **103**, 71 (1970).
- [11] M. Fild and R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, 2359 (1970).
- [12] H. Schumann, O. Stelzer and U. Niederreuther, *J. Organomet. Chem.*, **16**, p64 (1969).
- [13] P. C. Crofts and I. S. Fox, *J. Chem. Soc. (B)*, 1416 (1968).
- [14] P. C. Crofts and D. M. Parker, *ibid.*, (C), 332 (1970).
- [15] O. J. Scherer and P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **80**, 569 (1968).
- [16] O. J. Scherer and P. Klusmann, *Z. Anorg. Chem.*, **370**, 171 (1969).
- [17] O. J. Scherer and P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **81**, 743 (1969).

3. 1,2-双(膦基)乙烷



撰稿人: R. CRAIG TAYLOR¹⁾ 和 DOUGLAS B. WALTERS²⁾

复核人: E. R. WONCHOBA³⁾ 和 G. W. PARSHALL³⁾

乙二胺作为一种金属离子螯合剂的重要地位, 已经被很好地

1) Chemistry Department, Caklnad University, Rochester, Mich. 48063.

2) Chemistry Department, University of Georgia, Athens, Ga. 30601.

3) Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours & Company Wilmington, Del. 19898.

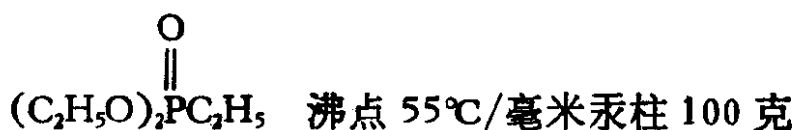
确立起来了^[1].这个化合物是简单双齿强碱的一个极好例子. 仅在最近 Maier^[2] 才报道了它的磷类似物的合成. 非常可能, 1,2-双(膦基)乙烷是一种双齿简单弱碱的极好的一个例子, 不过它的化学很少有人研究过. 特别是这个配位体与金属离子的反应还未见报道过. 本文提出的详细操作手续希望能促进这个配位体衍生物化学的研究工作. 下面提供的操作手续和 Maier 的方法是相似的, 不过包括了更多的细节和预防措施, 以便使合成工作更容易进行.

■ 注意事项 由于 1,2-双(膦基)乙烷有极高的毒性, 用氢化铝锂的还原步骤必需在一座良好的通风橱中进行. 这个产品在空气中能自燃, 因此, 所有的操作都必需在氮气氛下进行.

操 作 手 续

虽然原料乙二膦酸四乙酯是可以买得到的商品, 但在本文中也报告了它的合成方法. 这个中间体可以用许多种不同的方法^[3-5]来制备, 不过在已报道的诸方法中, Arbusov 型重排和其他方法相比是费时间最少的.

将 314 克 (1.89 摩尔) 亚磷酸三乙酯¹⁾ 和 200 克 (1.05 摩尔) 1,2-二溴乙烷的混合物放在一只 500 毫升二颈圆底烧瓶中, 在烧瓶上装一支温度计并管. 将烧瓶同一支 24 英寸 Nester-Faust 中间型旋带蒸馏柱连接起来, 蒸馏柱的内径为 8 毫米²⁾. 把反应瓶的温度维持在 145—150℃. 把烧瓶的内容物在此温度下加热 1½—2 小时之后, 开始有溴乙烷蒸馏出来. 约可收集到 130 毫升 (180—190 克, 1.6—1.7 摩尔) 的溴乙烷. 将溴乙烷蒸馏完以后, 将混合物冷却至室温, 随后在减压下进行分馏, 得到如下的馏分:



1) 复核人建议使用新蒸馏的亚磷酸三乙酯.

2) 可以用任何一种高效的分馏柱来代替本文叙述的仪器. 不过复核人发现分馏柱的内径对合成实验的成功是决定性的因素.