

无机分析用

新有机试剂 的合成

张帆 樊祺泉 安镜如 编著

海洋出版社



无机分析用

新有机试剂的合成

张帆 樊祺泉 安镜如 编著

海洋出版社

1984·北京

内 容 简 介

本书主要介绍了用于无机分析的特别是近年来新发展的有机试剂的名称、分子结构式、合成方法、提纯要点和物理化学性质及其在分析化学上的应用,同时注明了主要参考文献。

本书可供地质、冶金、化工、海洋、环境监测、高等学校和有关研究单位的化学分析技术人员和化学试剂生产人员参考,也可作为高等学校有机化学专业师生的参考书。

无 机 分 析 用 新 有 机 试 剂 的 合 成

张 帆 樊祺泉 安镜如 编著

海 洋 出 版 社 出 版 (北京市复兴门外大街)

新华书店北京发行所发行 北京市新村印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 16³/₄ 字数: 430千

1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷

印数: 1—6,000

统一书号 13193·0312 定价: 3.30 元

前 言

分析化学中有机试剂的理论与应用是在分析化学、有机化学、结构化学和无机化学等几个化学分支学科之间发展起来的一个新的领域。有机试剂已渗透到近代化学分析的各个方面。但这一类试剂的合成、性质与应用的论文至今还散见于各种化学文献和有关专著中。同时由于有机试剂品种繁多,新的试剂层出不穷,应用范围日益扩大,因此国内外市场都无法满足科研、教学和生产部门的实际需要,不少单位常因缺乏这类试剂而无法开展工作。

我们汇编了四百多种用于无机分析的新有机试剂的名称、分子结构式和合成方法,归纳了它们的物理化学性质和应用。我们希望本书能提供有参考价值的合成方法,使一般的化学实验室可照此进行试剂的研制,从而推进有机试剂的理论研究与实际应用以及满足生产、教学和科研的需要。

本书的资料取自于各种化学文献和专著,虽然我们尽力从中择优选录,但难免挂一漏万。根据有机化合物的结构特点和分析化学的习惯用法,我们尝试对有机试剂进行了分类并力图使有机试剂的命名统一,但限于我们的水平,一定存在许多不合理甚至错误的地方,敬希读者批评指正。

中山大学潘庆洪同志协助审阅全稿并提出许多宝贵意见。谨在此表示深切的谢意。

张 帆 樊祺泉 安镜如

一九八二年十一月于福州大学

目 录

第一章 偶氮类试剂	(1)
第一节 吡啶偶氮类试剂	(1)
第二节 喹啉偶氮类试剂	(36)
第三节 噻唑偶氮和苯并噻唑偶氮类试剂	(49)
第四节 偶氮胂酸类试剂	(80)
第五节 偶氮膦酸类试剂	(105)
第六节 偶氮羧酸类试剂	(123)
第七节 羟基偶氮化合物	(131)
第八节 其他偶氮化合物	(174)
第二章 含羟基试剂	(177)
第一节 苯基荧光酮类试剂	(177)
第二节 苯并吡喃类试剂	(188)
第三节 酚	(195)
第四节 西佛碱	(203)
第五节 氟基甲胍衍生物	(222)
第三章 醛、酮和酸	(228)
第一节 醛和酮	(228)
第二节 羧酸	(233)
第三节 氨基酸	(239)
第四章 含硫试剂	(258)
第一节 巯基酸	(258)
第二节 巯基乙酰苯胺类试剂	(265)
第三节 硫脲衍生物	(268)
第四节 氨基荒酸衍生物	(286)

第五节	二芳基硫代卡巴腓	(308)
第六节	绕丹宁类试剂	(322)
第七节	巯基杂环化合物	(328)
第八节	烷基硫代磷酸盐	(354)
第九节	其他含硫化合物	(359)
第五章	含硒试剂	(374)
第六章	含氮试剂	(381)
第一节	脞及其他羟氮衍生物	(381)
第二节	脞	(408)
第三节	安替比林衍生物	(422)
第四节	三嗪衍生物	(433)
第五节	氨基化合物	(443)
第六节	其他含氮化合物	(447)
第七章	三芳基甲烷化合物和罗丹明	(455)
第八章	元素有机化合物	(468)
第九章	卟啉	(474)
第十章	冠醚和穴醚	(483)
中文名称索引		(503)
英文名称索引		(516)

第一章 偶氮类试剂

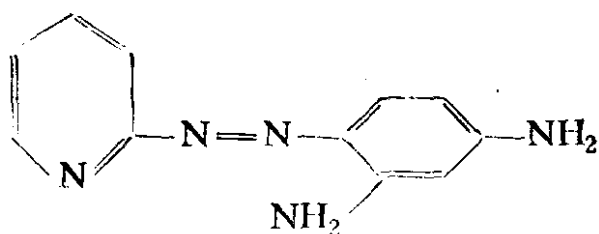
第一节 吡啶偶氮类试剂

4-(2-吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯

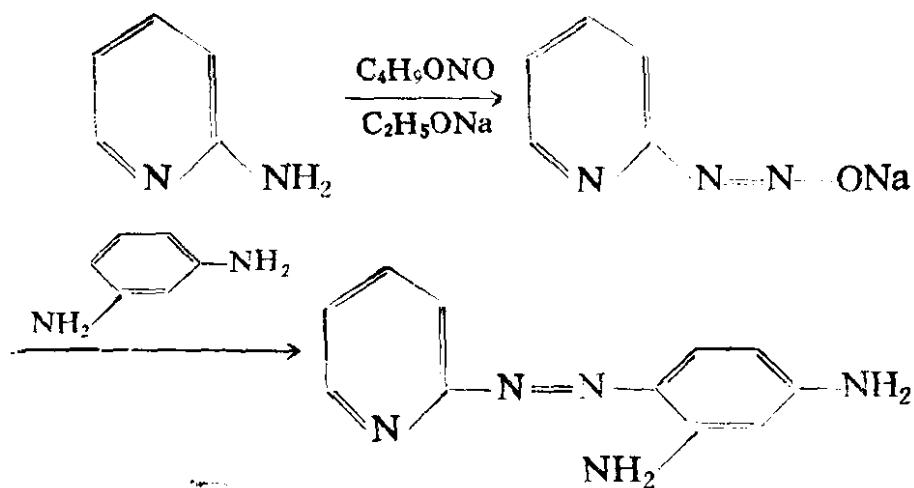
英文名称 PADAB

(4-(2-pyridylazo)-1, 3-diaminobenzene)

分子结构式



合 成



PADAB 是用 2-氨基吡啶重氮化后与间苯二胺偶联而成。

1. 2-氨基吡啶的纯化

重新蒸馏，收集 202—204°C 馏分。

2. 重氮化

2.4 克金属钠溶于 80 毫升无水乙醇中，加入 0.1 摩尔纯的 2-

氨基吡啶,待完全溶解后,加入 10 毫升新制备的亚硝酸正丁酯,然后回流 20 分钟。冷却,得重氮酸盐溶液。

3. 偶联

18.1 克 (0.1 摩尔) 间苯二胺盐酸盐溶于 150 毫升水中,在不断搅拌下迅速加入到上述重氮酸盐溶液中,放热反应立即开始,控制在 50°C 左右加热 30 分钟。反应混和物用水稀释至有混浊出现,然后静置几小时,有沉淀析出。在冰浴中冷却,抽滤。粗产品用水洗至洗液无色,然后在乙醇-水中重结晶,在 100°C 时干燥过夜。

试剂可用于分光光度法测定钴、钯等金属离子。

参 考 文 献

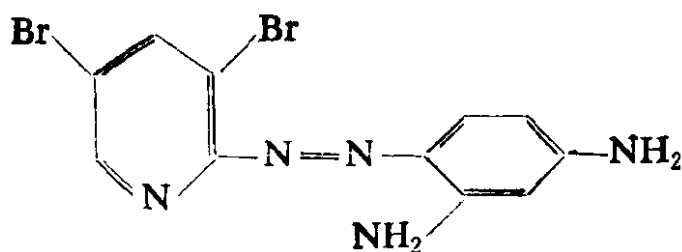
- [1] Kiss, E., *Anal. Chim. Acta*, 66, 385(1973).
- [2] 张帆, 吴其庄, 樊祺泉, 黄仲豪, 化学试剂, (3), 6(1979).

4-(3, 5-二溴-2-吡啶偶氮)-1, 3-二氨基苯

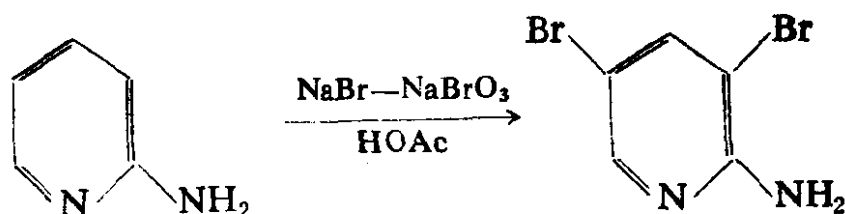
英文名称 3, 5-diBr-PADAB

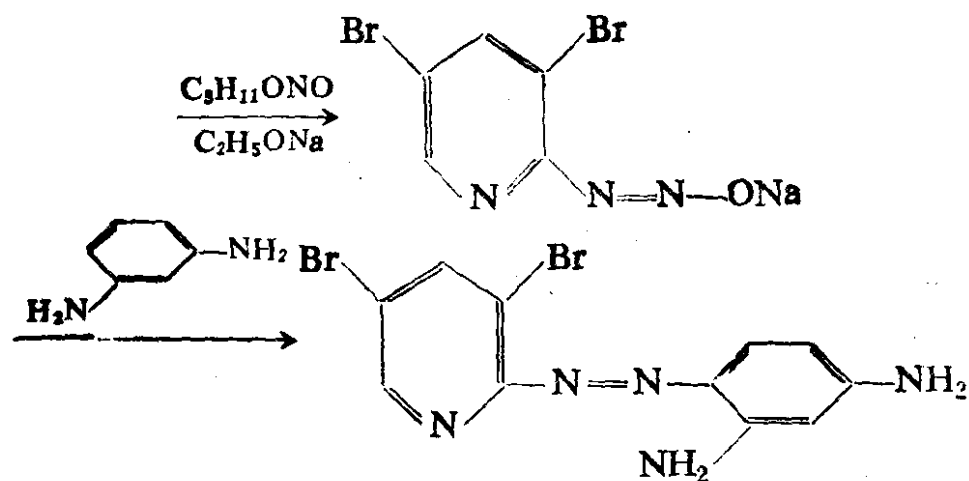
(4-(3, 5-dibromo-2-pyridylazo)-1, 3-diaminobenzene)

分子结构式



合 成





3, 5-diBr-PADAB 是用 2-氨基吡啶在醋酸介质中, 用 溴化钠-溴酸钠溶液进行二溴代, 制得 3, 5-二溴-2-氨基吡啶, 然后再进行重氮化制得重氮酸盐并与间苯二胺偶联而成。

1. 3, 5-二溴-2-氨基吡啶的制备

配制 2-氨基吡啶的醋酸溶液(溶液 1) 把 0.5 摩尔(47 克)的 2-氨基吡啶放入 1 升容量瓶中, 加入冰醋酸至刻度。

配制溴化钠-溴酸钠溶液(溶液 2) 把 1.875 摩尔(193 克)的 溴化钠和 0.375 摩尔(56.5 克)的溴酸钠放入 1 升容量瓶中, 用水溶解, 并加水稀释至刻度。

取 226 毫升溶液 1 于烧杯中, 装上搅拌器搅拌; 取 200 毫升溶液 2 于滴液漏斗中, 并缓慢向烧杯中滴加, 滴加速度以稍加搅拌后看不到游离溴为宜, 滴完后再继续搅拌半小时。

将上述反应液在不断搅拌下, 用氢氧化钠溶液中和至碱性, 析出沉淀物。用倾倒法水洗沉淀物数次, 抽滤, 在 80°C 以下烘干, 得浅黄色粉末状固体。熔点 104°C, 产率达 90% 以上。

2. 重氮酸盐的制备

把 0.1 摩尔(25 克)制得的 3, 5-二溴-2-氨基吡啶溶于 100 毫升无水乙醇中。5 克金属钠溶于 150 毫升无水乙醇中。两者混和后, 装入圆底烧瓶中。装上冷凝管, 在水浴上回流半小时。冷却, 加入 25 毫升新制备的亚硝酸异戊酯, 在 65—75°C 水浴上反应, 不时摇动。2 小时后让其冷却, 即有固体析出。抽滤, 并放在

真空干燥器中干燥,得淡黄色重氮酸盐,产率 40—56%。

3. 偶联

在三口瓶中,装上搅拌器,加入 0.05 摩尔 (14 克)重氮酸盐溶于 100 毫升乙醇加 20 毫升水的溶液。在不断搅拌下,迅速加入 0.055 摩尔 (10 克)的间苯二胺盐酸盐溶于 75 毫升水的溶液,此时 $\text{pH} = 3$ 左右。继续搅拌,在 50°C 水浴上加热半小时,加水稀释至析出沉淀物。静置一段时间,抽滤,用水洗至洗液无色。最后用 1:1 的乙醇-水进行重结晶,得红色有光泽的粉末晶体。熔点 232°C 。

性质和用途

将试剂的乙醇溶液放在显微镜下观察,可看到桔红色的针状晶体。

试剂难溶于水,易溶于乙醇或其他有机溶剂。固体及其乙醇溶液是稳定的,溶液保存于冷暗处,至少能稳定数月。

试剂可与多种金属离子发生显色反应。可用于分光光度测定钴(II)、钼等金属离子。

参 考 文 献

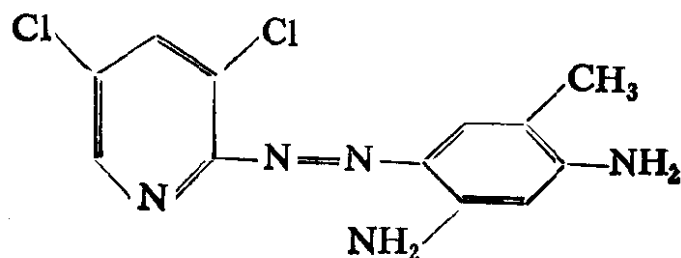
- [1] 张帆,樊祺泉,黄仲豪,化学世界, (5), 132(1981)。
- [2] 柴田正三,古川正道,(日)分析化学, 23, 1412(1974)。

5-(3, 5-二氯-2-吡啶偶氮)-2, 4-二氨基甲苯

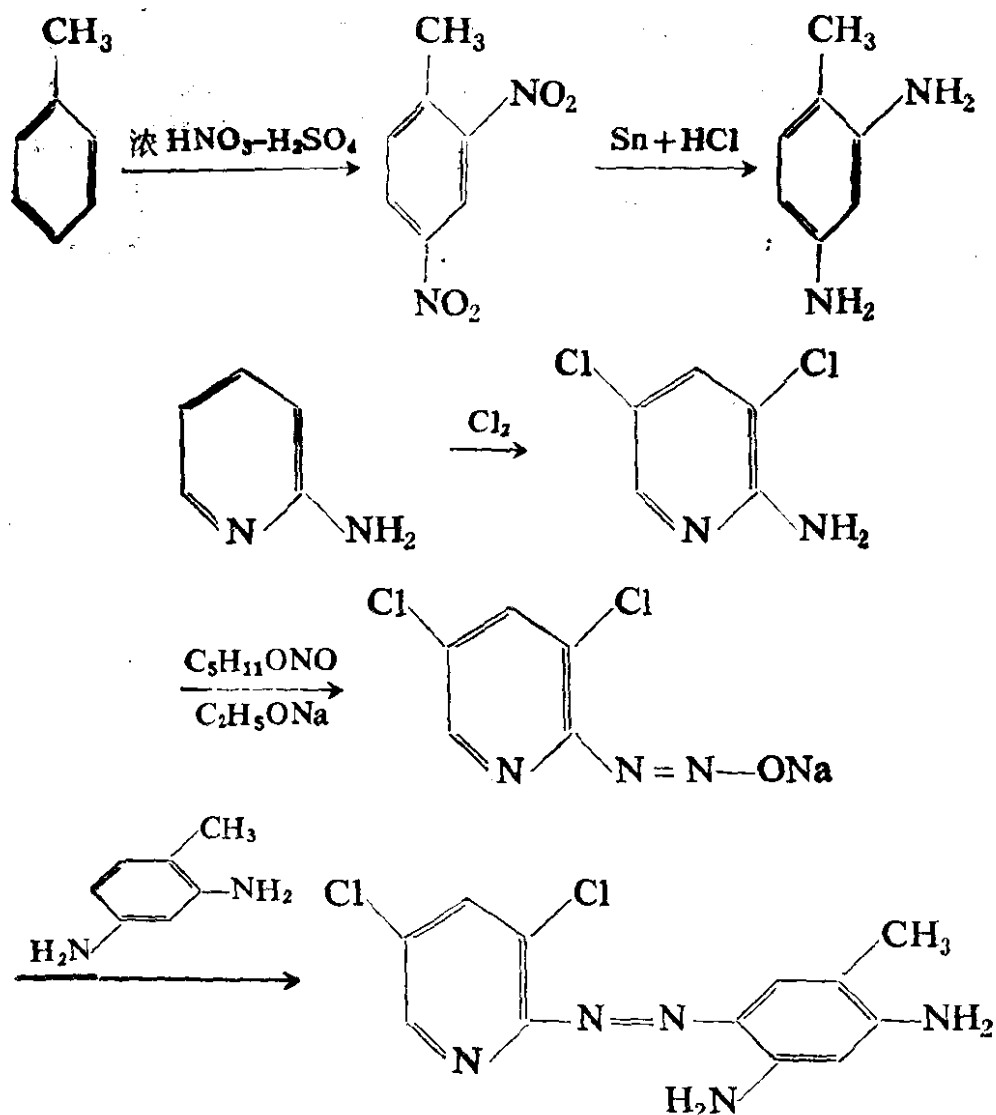
英文名称 3, 5-diCl-PADAT

(5-(3, 5-dichloro-2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene)

分子结构式



合 成



1. 2, 4-二氨基甲苯的制备

甲苯的硝化 取浓硝酸(65—68%) 50 毫升放入烧杯中,在冰水冷却下慢慢加入浓硫酸(95—98%) 66 毫升,搅拌混匀,即得硝化剂(10℃ 以下)。取 30 毫升甲苯放入三口瓶中,在搅拌下滴加硝化剂,三口瓶内混合物温度须保持在 30℃ 以下。加完硝化剂后,在搅拌下于 25—30℃ 保温半小时。然后升温到 75—80℃,在搅拌下保温 40 分钟。

取下三口瓶,将全部反应混合物倒入盛有 300 毫升冷水的烧杯中。冷却后,浅黄色粗品沉积在烧杯底部,上层溶液中有白色氧化产物析出。倒出上层混和物,将粗品溶于热的乙醇中,冷至室温

(20—25°C)重结晶,即得浅黄色的 2, 4-二硝基甲苯针状晶体。熔点为 71°C, 产率 50%。

2, 4-二硝基甲苯的还原 取 2, 4-二硝基甲苯 10.8 克放入三口瓶中, 加入 36 克锡箔碎片, 混匀。在搅拌下滴加浓盐酸 120 毫升。反应温度须保持在 50—70°C 范围内, 起初宜低(50—60°C)后期宜高(70—75°C)。全部酸加完后, 于 70—75°C 保温 1 小时, 使 2, 4-二硝基甲苯还原完全。将反应混合物全部倒入烧杯中, 在冰水冷却下加入 40% (W/V) 氢氧化钠溶液到溶液显碱性 (pH 8) 为止。滤出析出的白色沉淀, 用氢氧化钠溶液调节溶液的 pH 为 12, 用乙醚萃取三次。合并乙醚萃取液, 用片状氢氧化钠干燥。小心蒸去乙醚, 得到白色的 2, 4-二氨基甲苯片状晶体。熔点 99—100°C, 产率 80%。

2. 3, 5-二氯-2-氨基吡啶的制备

取 2-氨基吡啶 47 克放入三口瓶中, 加入 25% (W/V) 浓硫酸 100 毫升。溶解后, 在搅拌下于 50—60°C 时通入氯气, 直到三口瓶内反应混合物的重量不再增加时为止。倒出全部反应混合物, 在冰水冷却下, 用 40% 氢氧化钠溶液中和到混合物显碱性 (pH 8)。抽滤, 水洗几次除去无机盐。抽干后, 水蒸气蒸馏, 即得纯净的产品。产品为白色晶体。熔点 82—83°C, 产率 40%。

3. 3, 5-diCl-PADAT 的制备

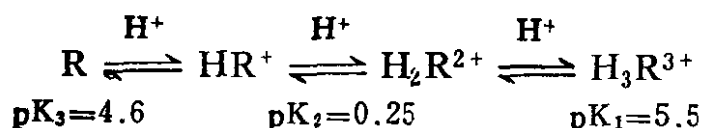
重硝酸盐的制备 金属钠 2.1 克溶于 50 毫升无水乙醇中, 得乙醇钠溶液。取 3, 5-二氯-2-氨基吡啶 8.2 克放入三口瓶中, 加入无水乙醇 82 毫升。溶解后, 加入乙醇钠溶液, 在搅拌下于 $92 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水浴上回流 30 分钟。然后降温到约 70°C, 加入新蒸馏过的亚硝酸异戊酯 8.2 毫升。在搅拌下继续保温 ($70 \pm 2^\circ\text{C}$) 3.5 小时, 即得含有 3, 5-二氯-2-吡啶重硝酸盐的混合物。

偶联 将以上所得 3, 5-二氯-2-吡啶重硝酸盐混合物冷却 (冰水浴) 到 0—5°C。在搅拌下滴加 2, 4-二氨基甲苯盐酸溶液 (6.2 克 2, 4-二氨基甲苯溶于 82 毫升 1:9 盐酸溶液)。滴加完毕

后在 0—5°C 继续搅拌 30 分钟。然后在 25—30°C 保温搅拌 3 小时。倒出全部反应混合物，加入 180 毫升冷水，用 40% 氢氧化钠溶液中和到混合物呈碱性(pH 9)。冰水冷却，抽滤析出的沉淀，用冷水洗涤，抽干，即得粗品。用少量近沸的乙醇溶解粗品，在冰水冷却下从 1:1 醇-水溶液中重结晶，抽滤，用少量 1:1 醇-水溶液洗涤 2 次。在 100°C 干燥 2 小时即得产品。

性质和用途

3, 5-diCl-PADAT 为浅紫黑色晶体。不溶于水，略溶于四氯化碳。溶于苯。易溶于乙醇、乙醚、丙酮、三氯甲烷和磷酸三丁酯等有机溶剂中。易溶于强酸水溶液中。在弱酸性水溶液中呈橙色，在强酸性水溶液中显黄色。当溶液酸度逐渐增加时，氢离子依次与偶氮基对位，邻位两个氨基上的氮原子相结合，然后再与吡啶环中的氮原子相结合，即在酸性水溶液中存在如下平衡：



3, 5-diCl-PADAT 可用于分光光度测定铜(II)、钴(II)、钡等金属离子。

参 考 文 献

陈明德, 刘玉茹, 唐祖光, 分析化学, 4, 263 (1979).

5-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2, 4-二氨基甲苯(I)

5-(3, 5-二溴-2-吡啶偶氮)-2, 4-二氨基甲苯(II)

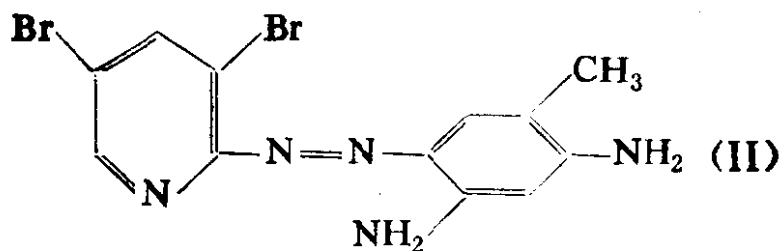
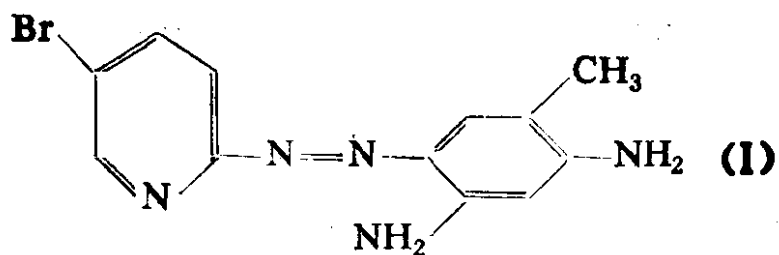
英文名称 5-Br-PADAT (I)

3, 5-diBr-PADAT (II)

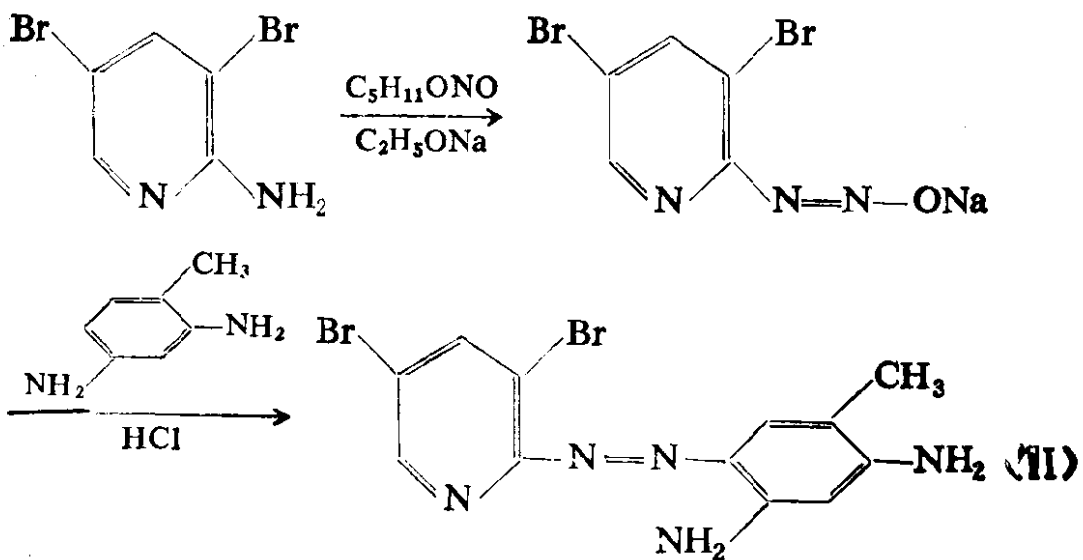
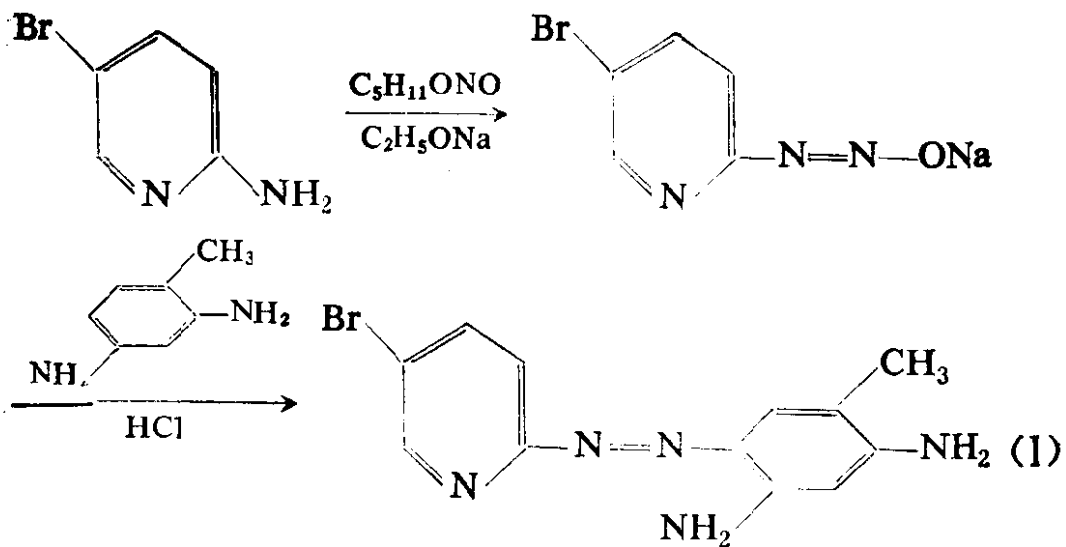
(5-(5-bromo-2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene (I))

(5-(3, 5-dibromo-2-pyridylazo)-2, 4-diaminotoluene (II))

分子结构式



合成



将 5-溴-2-氨基吡啶或 3, 5-二溴-2-氨基吡啶进行重氮化制得其重氮酸盐,再分别与 2, 4-二氨基甲苯偶联而得 5-Br-PADAT 及 3, 5-diBr-PADAT。

1. 5-溴-2-氨基吡啶重氮酸盐的制备

将 7 克 (0.3 摩尔) 金属钠溶于 200 毫升无水乙醇中, 加入 34.6 克 (0.2 摩尔) 5-溴-2-氨基吡啶, 加热溶解后, 让混合物稍冷, 滴加 37.2 克 (0.3 摩尔) 新蒸馏的亚硝酸异戊酯, 回流 2 小时。抽滤, 得到有光泽的浅黄棕色沉淀, 移入烧杯中, 用无水乙醚充分洗涤, 抽滤, 得淡黄色有光泽的片状重氮酸盐 25.6 克 (产率 57.3%)。

2. 3, 5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐的制备

将 11.5 克 (0.5 摩尔) 金属钠溶于 375 毫升无水乙醇中, 加入 63 克 (0.25 摩尔) 3, 5-二溴-2-氨基吡啶, 加热溶解, 待稍冷, 滴加 58.5 克 (0.5 摩尔) 新蒸馏的亚硝酸异戊酯, 回流 5 小时。抽滤, 得黄色沉淀, 移入烧杯中, 用无水乙醚充分洗涤, 抽滤, 得浅黄色重氮酸盐 56.6 克 (产率 74.6%)。

3. 2, 4-二氨基甲苯的提纯

市售的 2, 4-二氨基甲苯, 无论是 LR 级或 CP 级, 均为炭黑色的粉末或块状固体, 可在氮气流保护下进行减压蒸馏来纯化, 收集 154—155°C/10 mmHg 的馏分, 一次即获得白色的 2, 4-二氨基甲苯固体, 省时间, 得率高 (约 90%), 纯度好。熔点 90°C (校正)。

4. 5-Br-PADAT 的合成

将 7.6 克 (0.034 摩尔) 5-溴-2-氨基吡啶重氮酸盐溶于 93 毫升 (1:1) 乙醇中, 再把 4.2 克 (0.034 摩尔) 2, 4-二氨基甲苯溶于 80 毫升 95% 乙醇并加到重氮酸盐溶液中, 混合后得浅黄色澄清溶液。用冰浴冷至 -5°C, 滴加 (1:3) 盐酸 8.5 毫升, 反应混合物出现橙红色。在 0—5°C 继续搅拌 2 小时, 静置过夜。抽滤, 得桔红色细针状结晶 4.6 克, 用 (1.3:1) 乙醇重结晶, 得棕红色有光泽的针状结晶 3.5 克 (产率 33.6%)。熔点 216—216.5°C (分解, 校正)。

5. 3, 5-diBr-PADAT 的合成

将 6 克 (0.02 摩尔) 3, 5-二溴-2-氨基吡啶重氮酸盐溶于 65 毫升 (1:1) 乙醇中, 再把 2.4 克 (0.02 摩尔) 2, 4-二氨基甲苯溶于 50 毫升 95% 乙醇并加到重氮酸盐溶液中, 混合后得棕黄色的澄清溶液。在搅拌下滴加 (1:3) 盐酸 7 毫升, 溶液颜色由棕黄变为透明的酒红色, 再变为红色, 最后呈不透明的深红色, 继续在室温搅拌反应 1 小时; 静置过夜。抽滤, 得深枣红色粉末结晶 6.2 克, 用 95% 乙醇重结晶, 得有金属光泽的短棒状结晶 4.7 克 (产率 61%), 对自然光的反射呈闪烁的墨绿色, 透射光呈紫红色。熔点 210—210.5°C (分解, 校正)。

5-Br-PADAT 和 3, 5-diBr-PADAT 可用于分光光度法测定钴、钼等金属离子。

参 考 文 献

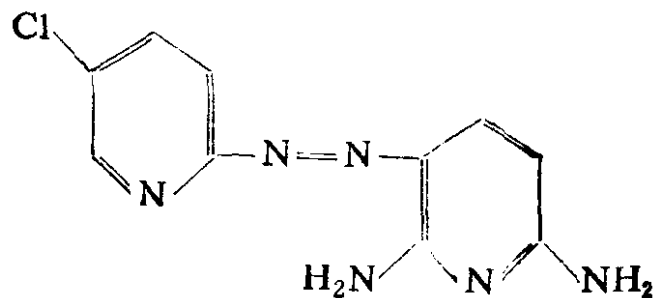
潘庆洪, 叶翠霞, 中山大学学报 (自然科学版), (1), 82 (1982)。

3-(5-氯-2-吡啶偶氮)-2, 6-二氨基吡啶

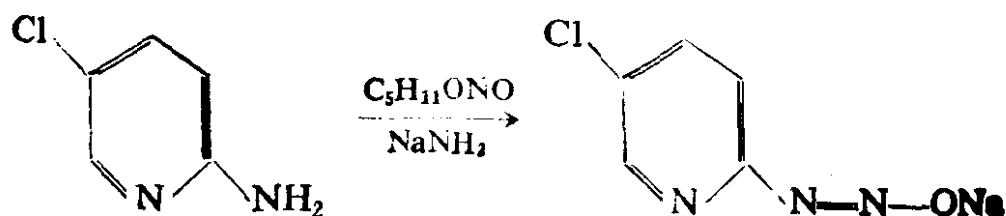
英文名称 5-Cl-PADAP_y

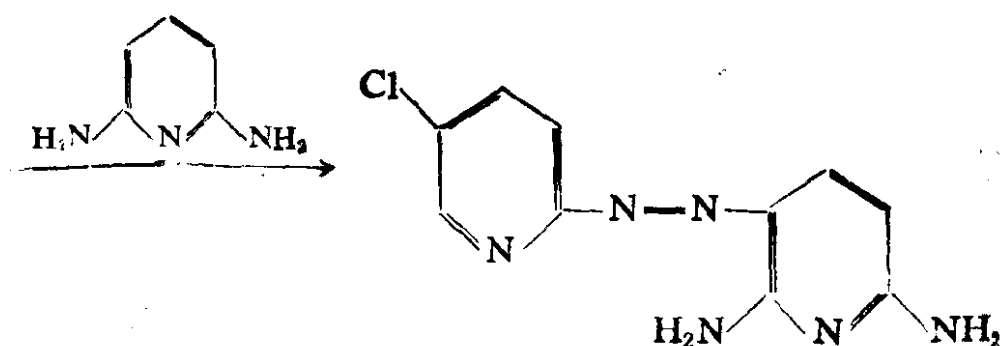
(3-(5-chloro-2-pyridylazo)-2, 6-diaminopyridine)

分子结构式



合 成





1. 重氮酸盐的制备

5.46 克新制备的亚硝酸异戊酯加到含有 6 克 5-氯-2-氨基吡啶和 2.4 克氨基钠的 80 毫升无水乙醇中,回流 2 小时,冷却,得重氮酸盐溶液。

2. 偶联

5.1 克 2, 6-二氨基吡啶溶于 100 毫升乙醇中,在 5°C 时加到上述重氮酸盐溶液中,溶液中不断通入二氧化碳。让反应液冷却过夜,把红棕色结晶过滤,用水洗涤,溶于热乙醇,再加水重结晶。所得固体在 200°C 左右升华提纯。高纯度的试剂可用减压升华法进一步提纯。

性质和用途

5-Cl-PADAP_Y 难溶于水。可溶于各种有机溶剂,如丙酮、乙醇和二噁烷以及强酸中。试剂在溶液中存在下列离解平衡。

