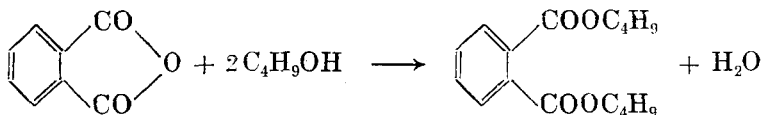


磷-苯二甲酸二丁酯的製備

劉達夫 楊仁忠



於一2 升的圓底短頸燒瓶中，置磷-苯二甲酸酐 400 克(2.5M)，加入較計算量過量 30% 的全乾正丁醇及反應物總量的 0.10—0.15% 的硫酸。瓶口裝分餾柱及一分液濾斗，分餾柱與直形冷凝器連接。加熱，使磷-苯二甲酸酐逐漸溶解，並繼續加熱至沸騰。保持分餾柱出口溫度在 93—110° 之間，使反應生成的水分與正丁醇成共沸混合物餾出。隨時由分液濾斗補充加入全乾的正丁醇，使反應物保持原來的體積。餾出的正丁醇及水分可用碳酸鉀乾燥，另行收回。至餾出液不含水分，或反應瓶內液體的酸度不變時，反應即已完全，通常需 7 小時。冷卻後，依所用硫酸量計算加入過量 100% 的 10% 碳酸氫鈉溶液，振盪中和後靜置待分為兩層。用分液濾斗分去水層，用水洗除過量的碳酸氫鈉。過濾後於 110° 的定溫烘箱中以除去少量水分，即得澄清的液體。在減壓下緩緩加熱蒸餾，除去過量的正丁醇和殘餘的水分，然後在 20 毫米的壓力下蒸餾，接受沸點為 203—206° 的餾分。產品率依磷-苯二甲酸酐的用量計算可達理論值的 90%。

產品的物理性質：1. 比重(25°)，1.044—1.050，

2. 凝固點 - 35°，

3. 沸點範圍，330—340° (部分分解) 203—206° (20 毫米)，

4. 水溶性，< 0.01% (20°)，

5. 揮發速率 0.000221 克/厘米²/小時/100°。

1) 分析方法：取 125 毫升帶玻璃塞的三角瓶，加入 25 毫升的冰醋酸，而後加入試料及 1—2 毫升的碘化鈉溶液。於室溫下，放置 15 分鐘後，加水 50 毫升，用澱粉溶液作指示劑，以 0.1N Na₂S₂O₃ 的規定液滴定之。

$$\text{CHP}(\%) = \frac{0.1N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 的消耗數(cc.)} \times 0.076 \times 100}{\text{試料(克)}}$$

【註】用碳酸氫鈉溶液沖洗或水洗時，可能因存在較多量的正丁醇使生成物懸於上層，為便利分離可加四氯化碳少許，所加四氯化碳可在定溫烘箱中和減壓蒸餾時驅除。