

S. YOUNG TYREE, JR. 主编

# 无机合成

第九卷

科学出版社



# 无机合成

## 第九卷

(美) S. YOUNG TYREE, JR. 主编

张允什 译

申洋文 校

科学出版社

1977

## 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》第九卷译出的。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成功。本卷按照元素周期系的族次分章,共介绍了50项合成实验方法,在每项合成实验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。

Editor-in-Chief S. Young Tyree, Jr.

INORGANIC SYNTHESSES, VOL. IX

McGraw-Hill, New York, 1967

## 无 机 合 成

### 第 九 卷

[美] S. Young Tyree, Jr. 主编

张 允 什 译

申 泮 文 校

\*

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

\*

1977年10月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1977年10月第一次印刷 印张 5 1/4

印数: 0001—6,960 字数: 134,000

统一书号: 13031·597

本社书号: 874·13—4

定 价: 0.67 元

## 译 者 的 话

随着我国社会主义革命和社会主义建设事业的蓬勃发展,对无机合成工业和学科提出了日益增多的要求.为了适应当前的需要,我们继续翻译了《无机合成》第九卷.本卷的内容是按照元素周期系的族次分章的,在50项合成中络合物的合成占有相当大的比重,这是一种值得注意的发展趋势.

在《无机合成》这套丛书中,叙述每一个专题合成的操作手续之前,一般都对合成的方法作一简单的概括,而继操作手续之后又对所合成的化合物的性质作了扼要的说明,写法简洁明确,对于我们研究和合成特定的化合物能有一定的帮助.但本书的缺点是对合成的目的性和所合成的化合物在工业生产和科学研究工作中的实际意义,往往缺乏应有的介绍,这只有依靠读者自己在工作实践中去体会和考查,以期适合我们的需要.

由于译者水平有限,本书译文中可能存在一定缺点和错误,恳切希望读者批评和指正.

1974年6月

# 目 录

## 第一章 (IIB 族)

1. 二氯双(羟氨)合锌(II) (Crismer 盐)..... 1

## 第二章 (IIIA 族和 IIIB 族)

2. 四氢硼酸[二氨二氢合硼](1+)(乙硼烷的二氨合物)..... 3
3. 三甲胺合甲硼烷, (二甲氨基) 甲硼烷和 N,N',N''-三甲基硼氮环 ... 6
- A. 三甲胺合甲硼烷 ..... 8
- B. 二甲胺合甲硼烷 ..... 8
- C. N,N',N''-三甲基硼氮环 ..... 9
4. 联氨合一甲硼烷和联氨合双甲硼烷 ..... 10
5. 十氢十硼酸(2-)双(三乙基铵) ..... 13
6. 二苯基膦和双聚(二苯基膦)代甲硼烷 ..... 16
- A. 二苯基膦 ..... 17
- B. 双聚二苯基膦基二碘代甲硼烷 ..... 18
7. 铝的乙酰乙酸乙酯衍生物 ..... 20
8. 三(1,1,1,5,5,5-六氟代-2,4-戊二酮基)合铝[三(六氟代乙酰丙酮基)合铝] ..... 22
9. 三甲胺合氢化铝和三甲胺合一氯二氢化铝(三甲胺合铝烷和三甲胺合一氯代铝烷) ..... 24
- A. 三甲胺合氢化铝 ..... 26
- B. 三甲胺合一氯二氢化铝 ..... 28
10. 二水合三(1-苯基-1,3-丁二酮基)合铀(III)[二水合三(苯甲酰丙酮基)合铀(III)] ..... 30
11. 乙酸铀(IV) ..... 33
- A. 由氯化氧铀制备 ..... 34
- B. 由乙酸氧铀制备 ..... 34

### 第三章 (IVA 族和 IVB 族)

12. 高氯酸六脲合钛(III) .....	36
13. 溴化钛(IV)(四溴化钛) .....	37
14. 四(1,1,1-三氟代-2,4-戊二酮基)合锆(和铪)[三氟代乙酰丙酮基合锆(铪)] .....	41
15. 二苯基双(1-苯基-1,3-丁二酮基)合锡(IV)[双(苯甲酰丙酮基)二苯基合锡(IV)] .....	43

### 第四章 (VA 族和 VB 族)

16. 磷化氢 .....	46
17. 三甲基磷 .....	48
18. 氟代磷烷(Fluorophosphoranes) .....	51
A. 一苯基四氟代磷烷(四氟化苯基磷) .....	52
B. (氯甲基)四氟代磷烷(四氟化氯甲基磷) .....	53
C. 二甲基三氟代磷烷(三氟化二甲基磷) .....	55
D. 二苯基三氟代磷烷(三氟化二苯基磷) .....	56
E. 三正丁基二氟代磷烷(二氟化三正丁基磷) .....	57
19. 一苯基二溴代磷(二溴化苯基磷) .....	59
20. 氟化磷氮(氟代磷氮环) .....	61
A. 三聚氟化磷氮[2,2,4,4,6,6-六氟代六氢-1,3,5,2,4,6,-三氮三磷环] .....	61
B. 四聚氟化磷氮[2,2,4,4,6,6,8,8-八氟代八氢-1,3,5,7,2,4,6,8-四氮四磷环] .....	63
21. 氧化钒(V) .....	65
22. 硝酸氧钒(V)和硝酸氧铬(VI)[硝酸钒(V)酰和硝酸铬(VI)酰] .....	68
23. 氯化铌(V)和六氯铌(V)酸盐 .....	72
24. 二卤化三甲基铋 .....	76
A. 二氯化三甲基铋 .....	76
B. 二溴化三甲基铋 .....	78
C. 二碘化三甲基铋 .....	79

### 第五章 (VIA 族和 VIB 族)

25. 四氮化四硫, S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> .....	80
--	----

26. 氯化氮硫 .....	83
A. 二氯化二氮三硫, $S_3N_2Cl_2$ .....	84
B. 一氯化三氮四硫, $S_4N_3Cl$ .....	86
C. 三氯化三氮三硫, $S_3N_3Cl_3$ .....	87
D. 一氯化二氮三硫, $S_3N_2Cl$ .....	89
27. 氟氯化硫酸酐和氟化硫酸酐 .....	91
28. 氟代亚硫酸钾(氟代亚磺酸钾) .....	92
29. 次硫酸钴(II) .....	95
30. 双(三芳基磷氮)硫酸酐和 N,N'-二烷基-N'-(三芳基磷氮)硫酸酐 ...	96
A. 双(三苯基磷氮)硫酸酐 .....	97
B. N,N'-二乙基-N'-(三苯基磷氮)硫酸酐 .....	98
31. 三羧基(环庚三烯)合铝(0) .....	99
32. 四氯化钨 .....	100

## 第六章 (VIIA 族和 VIIB 族)

33. 硝酸氯(I) .....	104
34. 氯化碘(I)(一氯化碘) .....	106
35. 无水金属氯化物 .....	109
36. 在第一过渡系中正二价金属的四卤络合物 .....	112
A. 锰化合物 .....	112
B. 铁化合物 .....	113
C. 钴化合物 .....	114
D. 镍化合物 .....	115
E. 铜化合物 .....	116
37. 三正高碘酸基合四钴(III)酸 .....	117
38. 铈(V)的络合物 .....	120
A. 一氧三氯双(三苯基膦)合铈(V) .....	120
B. 一氧三溴双(三苯基膦)合铈(V) .....	121
C. 一氧二氯(乙氧基)双(三苯基膦)合铈(V) .....	121
D. 一氧二溴(乙氧基)双(三苯基膦)合铈(V) .....	122
39. 高铈酸三甲硅基酯 .....	123

## 第七章 (VIII 族)

40. 金属-铁(III)氧化物 .....	126
------------------------	-----

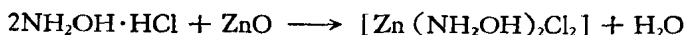
A. 镍铁(III)氧化物	127
B. 锰-、镍-、钴-和锌-铁(III)氧化物	128
41. 氯化六氨合钴(II)	130
42. 氯化一氯五氨合钴(III)	133
43. 一水合溴化顺式-一溴一氯双(乙二胺)合钴(III)和硝酸反式-一 溴一氯双(乙二胺)合钴(III)	136
44. 2,4-戊二酮基双(乙二胺)合钴(III)离子[乙酰丙酮基双(乙二胺) 合钴(III)离子的制备和拆解]	139
45. 四硝基二氨合钴(III)酸钾	142
46. 二硝基二甘氨酸基合钴(III)酸盐	144
A. 二硝基二甘氨酸基合钴(III)酸钾	145
B. 二硝基二甘氨酸基合钴(III)酸银	146
C. 二硝基二甘氨酸基合钴(III)酸汞(I)	146
47. 溴化一溴(四乙五胺)合钴(III)	147
48. 高氯酸基合镍(II)的络合物	149
A. 二高氯酸基四(3,5-二甲基吡啶)合镍(II)	149
B. 二高氯酸基四(3-溴代吡啶)合镍(II)	150
49. 四(亚磷酸三苯基酯)合镍(0)	151
50. 六氯铂(IV)酸铵	153
更正	155
物名索引	156
化学式索引	158



# 第一章 (IIB 族)

## 1. 二氯双(羟氨)合锌(II)

(Crismer 盐)



撰稿人: JOHN E. WALKER<sup>1)</sup> 和 DAVID M. HOWELL<sup>1)</sup>

复核人: RICHARD J. THOMPSON<sup>2)</sup> 和 BILLY C. ARCHIBALD<sup>2)</sup>

在水溶液或乙醇介质中用 Crismer 盐  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  处理醛或酮可以制备未取代的脂肪族一元肟<sup>[1,2]</sup>。Crismer 盐在真空中的热分解曾被用来制备纯的羟氨<sup>[3]</sup>。下述操作手续是 Crismer 最先使用的方法的改进<sup>[2]</sup>，这是一个快速的制备方法并提供了高产率的这个络合物。

### 操作手续

**注意事项** 热重分析的研究表明  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  在约  $170^\circ$  时爆炸。

在不断的搅拌下,将 50 克(0.72 克分子)盐酸羟氨溶解在 400 毫升沸热的乙醇中。然后在不断的搅拌下向这个溶液中加入 25 克(0.31 克分子)的氧化锌,并将此溶液保持在沸腾的温度。当最后痕量的氧化锌已被溶解时,开始有沉淀生成。将这个溶液从热源上移开并冷却至室温过夜。然后将沉淀过滤并用冷水洗涤。产量为 50 克(80%)。分析依  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$  计算: Zn, 32.30; Cl, 35.08; N, 13.83。分析结果(由复核人提供): Zn, 32.27; Cl, 34.48;

1) Northeastern University, Boston, Mass.

2) Texas Technological College, Lubbock, Tex.

## 性 质

Crismer 盐能溶于热水中,并微溶于甲醇和乙醇中. 它不溶于丙酮、苯、四氯化碳和石油醚中. 这个白色晶状物质在 155—158° 熔化,并在 120° 呈现轻微的分解作用.

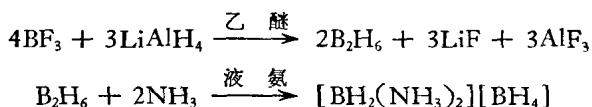
应用 KBr 晶片或 Nujol 矿油调糊技术,这个化合物在 NaCl 区由 2—15 微米的红外吸收光谱表现有下列的谱峰:3110(中强), 2700(中强), 2370(弱), 1600(中强), 1560(中强), 1540(中强), 1410(弱), 1230(中弱), 1170(弱),990(中强)厘米<sup>-1</sup>.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] P. Billon, *Ann. Chim. (Paris)*, 7, 314—332 (1927).
- [ 2 ] A. Crismer, *Bull. Soc. Chim.*, [3], 3, 119 (1890).
- [ 3 ] *Idem., ibid.*, [3], 6, 793 (1891).

## 第二章 (IIIA 族和 IIIB 族)

### 2. 四氢硼酸 [二氨二氢合硼] (1+) (乙硼烷的二氨合物)



撰稿人: SHELDON G. SHORE<sup>1)</sup>, KARL W. BODDEKER<sup>1)</sup> 和  
JO ANN PATTON<sup>1)</sup>

复核人: PAUL KU ZNESOF<sup>2)</sup> 和 D. F. SHRIVER<sup>2)</sup>

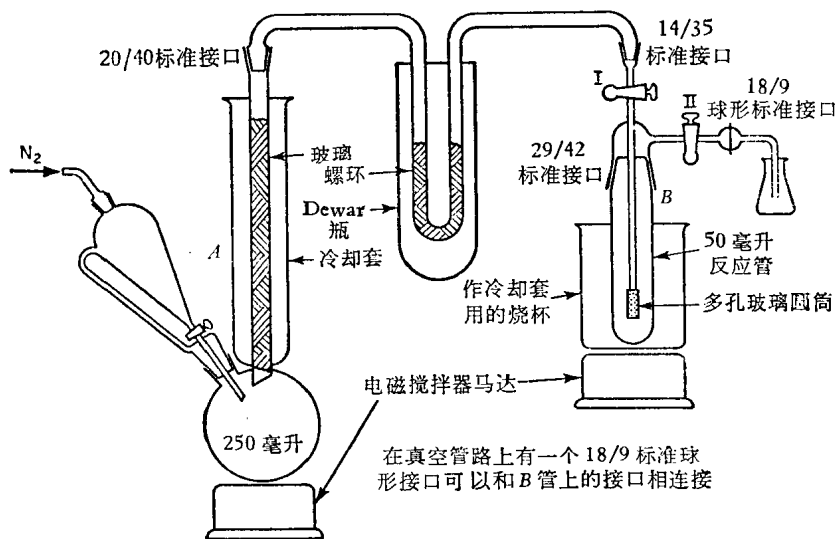
乙硼烷的二氨合物是 Stock 和 Kuss 于 1923 年首次制得的<sup>[1]</sup>, 它是将用氮气稀释的气态乙硼烷导入于  $-78^\circ$  的液氨中而生成的主要反应产物. 以前的一些方法<sup>[2]</sup> 仅能制备少量的这个化合物, 现在这个方法可以将用量按比例倍加起来而可能产出任何所需数量的产品. 在可用于产生乙硼烷<sup>[3-5]</sup> 的许多实验室方法中, 本文载述了根据 Shapiro 及其合作者<sup>[3]</sup> 的方法而改编成的一种操作方法.

### 操 作 手 续

**注意事项** 虽然在本合成中在任何给定的时间内已将系统中的自由乙硼烷缩减到最低量, 但仍然应该承认乙硼烷是一种易燃的和有毒的气体. 本合成必须在通风橱中进行, 并且应当特别注意防止仪器接口处漏气. 使用一套标准真空系统和一套如第 1 图所示的仪器, 其中包括乙硼烷发生器 A 和反应器 B. 将约 20 毫升在  $-78^\circ$  时经金属钠干燥过的液氨蒸馏到已被抽空的反应器中, 该

1) The Ohio State University, Columbus, Ohio.

2) Northwestern University, Evanston, Ill.



第 1 图

容器在整个反应过程中保持在  $-78^{\circ}$  (干冰-异丙醇冻膏)。用干燥的氮气彻底地冲洗乙硼烷发生器以及在冷却套管和捕集器中充填了干冰-异丙醇冻膏之后, 将 2 克精细的氢化铝锂<sup>1)</sup> 和 100 毫升试剂级无水乙醚加入于发生器的球形容器中, 加入试剂时可将滴液漏斗暂时地拿开。将 10 毫升的三氟化硼-乙醚<sup>2)</sup> (对氢化铝锂来说是过量的) 注入于滴液漏斗中, 并将系统再一次用氮气冲洗。为了将反应器同乙硼烷发生器连接起来, 需要暂停氮气流。在连接手续完成后, 小心地打开 B 上的活塞。首先打开活塞 I, 此时氮气瓶上的气阀仍然是关闭的。可以用氮气来补偿系统内压力的降低; 即在打开活塞 II 之前再一次小心地将氮气阀门打开。然后, 调节氮气的流速, 使通过与仪器相连的三角瓶内矿油中的气泡具有适中的速度。然后将三氟化硼-乙醚缓慢地滴加到搅拌着的氢化铝

- 1) 通过必要的预防措施, 可将氢化铝锂在一座敞开的通风橱中迅速地粉碎。不能用研磨的方法来粉碎它。这个化合物是一种易燃物质。
- 2) 三氟化硼-乙醚 (沸点约为  $125^{\circ}$ ) 可在常压下蒸馏来提纯。它即使在无水的条件下也会分解。不过只要其中杂质不过多则仍可用于这个反应中。

锂在乙醚中的悬浮液内。关于此反应的细节应该参阅文献[3]。将乙硼烷发生器的球形容器冷却至冰点后可以加快三氟化硼-乙醚溶液的加料速度,当以增大的用量进行工作时,这个冷却手续是必要的<sup>1)</sup>。与此同时用一套电磁搅拌装置搅拌反应器中的液体。在最后一滴三氟化硼-乙醚合物加入到乙硼烷发生器中的半小时之后,将反应器的活塞关闭,并将反应器放在盛有液氮的 Dewar 瓶中使反应溶液冻结。然后将反应器连接到真空系统上,再用干冰浴冷却反应容器,并通过真空升华过程除去溶剂氨,使氨通过 B 的侧管蒸馏进一只用液氮冷却的捕集器中。令反应器升温至室温,同时通过冷却捕集器减压抽空以排除最后痕量的氨。在一座干燥箱内将残留的不挥发性固体产物转移到适宜的小瓶中。

这个二氨合物的产量主要取决于氢化铝锂的用量和“活性含量”,因为所用的氨和三氟化硼都是过量的。当使用含有 95% 的  $\text{LiAlH}_4$  的新鲜样品时,得到的最高产率为 97%。

## 分 析

这个二氨合物可以通过它的 X-射线粉末衍射图<sup>[7]</sup>和化学分析来鉴定。为了进行分析,可将试样在预先抽空并熔封的管子中用 6N 盐酸在  $90^\circ$  时进行水解数小时,该管上有一支可折断的支管以便能将气体转移到真空系统中。用容量法测定负离子氢;用标准的酸碱滴定法测定氮和硼。分析 依  $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4]$  计算:负离子 H, 9.80; B, 35.05; N, 45.35。分析结果:负离子 H, 9.74; B, 34.5; N, 45.7。

## 性 质

用这个方法制得的乙硼烷二氨合物是一种白色的能自由流动的微晶状粉末,它能溶于液氨中。它容易被湿气所分解。即使是在严格的无水条件下,这个化合物在室温下会发生缓慢的自发分

1) 最好将发生器的球形容器用坚牢的塑料袋套起来以免仪器意外破裂时氢化铝锂同水接触。

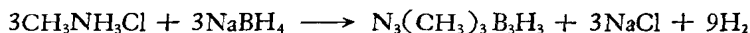
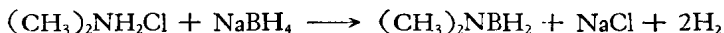
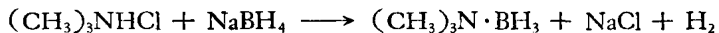
解作用同时放出氢气,致使贮存容器的压力增高。不过在  $-78^{\circ}$  贮存时,它似乎是长期稳定的。虽然在开敞的大气中可以短时间地处置这个化合物,但最好是在干燥箱中进行操作。在真空下高于  $75^{\circ}$  时它迅速地分解。

反应、结构数据和有关参考文献可以在一系列连续的论文中找到,在这里引用了其中最后的一篇<sup>[6]</sup>。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] A. Stock and E. Kuss, *Ber.*, **56B**, 807 (1923).
- [ 2 ] R. W. Parry and S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 15 (1958).
- [ 3 ] I. Shapiro *et al.*, *ibid.*, **74**, 901 (1952).
- [ 4 ] H. C. Brown and P. A. Tierney, *ibid.*, **80**, 1552 (1958).
- [ 5 ] R. O. Buttlar, doctoral dissertation, Indiana University, 1962; D. G. Gaines, *Inorg. Chem.*, **2**, 523 (1963).
- [ 6 ] R. C. Taylor, D. R. Schultz and A. R. Emery, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 27 (1958).
- [ 7 ] S. G. Shore and K. W. Bøddeker, *Inorg. Chem.*, **3**, 914 (1964).

### 3. 三甲胺合甲硼烷, (二甲氨基) 甲硼烷和 N, N', N' - 三甲基硼氮环



撰稿人: J. BONHAM<sup>1)</sup> 和 R. S. DRAGO<sup>1)</sup>

复核人: B. F. SPIELVOGEL<sup>2)</sup>, J. A. PHILLIPS<sup>2)</sup> 和  
C. R. PAYET<sup>2)</sup>

曾经使用过许多不同的方法<sup>[1-3]</sup>来制备硼氮环和硼烷衍生物。第一个方便的合成方法<sup>[4,5]</sup>是使用硼氢化锂和一种盐酸胺的乙醚溶液。曾试图改进这些操作手续,以便由硼氢化钠同相应的取代氯

1) University of Illinois, Urbana, Ill.

2) University of North Carolina, Chapel Hill, N. C.

化铵的反应, 仅用常规的实验室设备和技术即能制备上述的硼-氮化合物。和锂盐不同, 较便宜和便利的硼氢化钠不溶于乙醚中。不过它似乎能微溶于四氢呋喃中(约0.3—0.5克/100毫升)。因此在整个系列的反应中用四氢呋喃作溶剂, 但是用它作溶剂不能得到三甲基硼氮环。在初期的反应完成后加入正己醚<sup>[3]</sup>, 并将此混合物加热至正己醚的回流温度(约220°), 试图使单体三聚起来, 但是没有成功。本文采用两个相似的操作方法, 基本上是 Haworth 和 Hohnstedt 使用三乙二醇二甲醚(triglyme 三甘醇)的方法<sup>[6,7]</sup>, 被用于由硼氢化钠制备三甲基硼氮环。三甲胺和二甲胺衍生物是在四氢呋喃中制备的。

### 操 作 手 续

所有的反应都是在使用干燥的反应物、干燥的溶剂和在氮气氛下进行的。将反应物放在烘箱中于110°干燥并贮存在干燥器中。将四氢呋喃放在氢氧化钾上静置, 倾析出清液, 并在氢化铝锂上蒸馏来进行干燥。在加入氢化铝锂时必须小心, 因为这时仍然可能存在有可观数量的水分。(复核人提出一个获得干燥四氢呋喃的危险性较少的操作方法, 即将四氢呋喃与氢化钙一起回流1小时, 然后在氮气氛下将此溶剂由氢化钙上蒸馏出来。)四氢呋喃的沸点为63°, 因为它有形成过氧化物的倾向, 必须将它贮存在深色密闭的瓶子中并避免光照。可将三乙二醇二甲醚进行简单的蒸馏(沸点222°), 如果可能存在有过氧化物时, 可用正常的操作方法进行处理, 并按照与四氢呋喃相同的方式把它贮存起来。氮气是通过一只盛有硫酸的捕集器和一只干燥塔来进行干燥的。

在这三个合成中, 每一个合成所用的仪器, 是如下组成的: 在一只500毫升三颈圆底烧瓶上装备一支氮气进气管、一支连接着干燥管的冷凝管、一支衡压滴液漏斗(当必要时), 一具电热包和一架电磁搅拌器。任何特殊的附加物和技术将在各个制备中再行介绍。

### A. 三甲胺合甲硼烷

向硼氢化钠(7.6 克, 0.2 克分子) 在 125 毫升无水四氢呋喃的悬浮液中加入三甲胺盐酸盐(9.5 克, 0.1 克分子), 并将所得混合物搅拌 2 小时。发生了以适中速度逸出的氢气。然后使反应混合物回流过夜。将混合物通过一只熔结玻璃砂漏斗在真空下直接过滤到一只 200 毫升烧瓶中以除去氯化钠和过剩的硼氢化钠之后, 将滤液在水抽气泵真空下放在一座旋转蒸发器内(或用简单的 Kjeldahl 球瓶和导出管)进行浓缩。可以加入乙醚和低沸点石油醚以有助于蒸除四氢呋喃。收集得一种白色固体, 将它在 40—60 毫米压力下和 60—70° 时进行升华即得到三甲胺合甲硼烷。产量为 4.9 克(67%), 熔点为 93—95°; 文献报导的熔点为 93°, 沸点 171°。分析 依  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  计算: C, 49.45; H, 16.48; N, 19.22。分析结果: C, 49.55; H, 16.44; N, 19.04。

### B. 二甲胺合甲硼烷

将氯化二甲胺(8.1 克, 0.1 克分子) 加入到搅拌着的硼氢化钠(7.6 克, 0.2 克分子) 在 125 毫升四氢呋喃的悬浮液中。发生了以适中速度逸出的氢气。将反应混合物搅拌过夜, 然后回流 3 小时。俟混合物冷却后, 将它直接过滤到一只 300 毫升烧瓶中。安装上一支备有分馏柱头的 6 吋 Vigreux 分馏柱、一支简单的弯曲真空应接管和一只用冰冷却的接收瓶。因为产品很容易凝固, 需要将应接管用 电热丝缠绕起来。将溶液分级蒸馏, 收集两个主要的馏分。四氢呋喃约在 63° 时馏出, 随后二甲胺合甲硼烷在 70—76° 时馏出。产量为 2.3 克(40%), 熔点 72—73°, 沸点 76°; 报导的熔点和沸点是 73 和 76°。分析<sup>1)</sup> 依  $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$  计算: C, 42.27; H, 14.08。分析结果: C, 41.73; H, 14.00。

1) 分析人报告这个样品迅速地减失重量, 因而妨碍了氮的测定。



### C. N, N', N''-三甲基硼氮环

将一只液氮气体捕集器连接到上述的常规仪器的回流冷凝管上。这可以如下来完成，用一支带活塞的直角应接管连接到一只气体捕集器上，将这只捕集器浸置在装有液氮的 Dewar 瓶中。在出气管上应该连接一支干燥管来防止任何潮气侵入系统。将硼氢化钠(4.2 克, 0.11 克分子)和氯化甲基铵(6.7 克, 0.10 克分子)以固态混合起来并加入到反应瓶中。然后在大约 3 分钟的期间内缓慢地加入 100 毫升三乙二醇二甲醚。如果氢气发生得过快, 须将反应混合物放在冰浴中短暂地进行冷却。在氢气的发生减慢后, 将混合物回流约 8 小时。将在捕集器中凝聚的任何物质加回到反应瓶中, 将回流冷凝管换成一支带有蒸馏柱头、冷凝管和接收瓶的 6 吋 Vigreux 分馏柱, 并将混合物分级蒸馏。收集沸点低于  $132^{\circ}$  的馏分。在处置这个溶液时必须小心, 因为它对潮气和氧气都是敏感的(参阅性质)。当曝置在大气中时, 极容易形成一种未经查明的白色固体。在所收集的馏分中约含有 10% 的溶剂作为杂质。如果需要较纯的产品, 需要再进行一次蒸馏, 但产率将显著地降低。产量约为 2.0 克(50%), 沸点  $125-132^{\circ}$ ; 报导的沸点为  $132^{\circ}$ 。分析 依  $N_3(CH_3)_3B_3H_3$  计算: C, 29.41; H, 9.80; N, 29.22。分析结果: C, 30.25; H, 9.58; N, 31.97。

当用二乙二醇二甲醚(沸点  $188^{\circ}$ )作溶剂时, 所得粗馏产品的核磁共振谱和红外光谱表明, 所得 N, N', N''-三甲基硼氮环的产率还是差不多的。不过产品不能有效地同溶剂进行分离。

### 性 质

所有这些产品都是吸湿的并且是容易水解的, 但 N, N', N''-三甲基硼氮环是其中对水气最敏感的。三甲胺衍生物和二甲胺衍生物可以放在干燥器中贮存约两个月而不会有显著的分解。它们可以方便地在大气中处理。不过三甲基硼氮环同潮气或空气稍有接触时即形成一种白色固体, 因此最好是在一座干燥箱中在氮气氛