

〔美〕FRED BASOLO 主编

无机合成

第十六卷

科学出版社

591/96/36

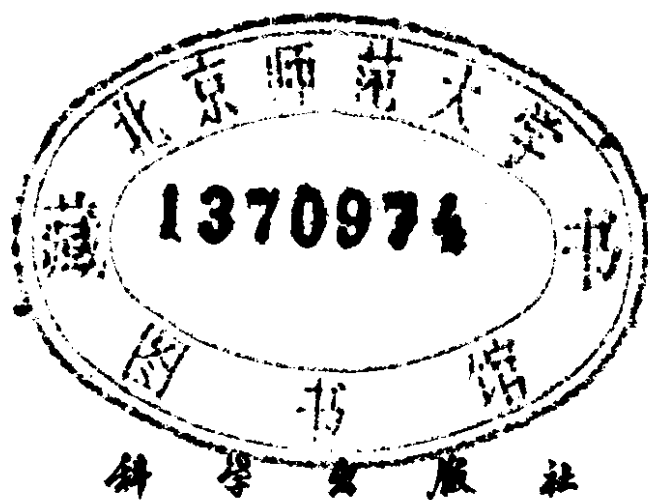
无机合成

第十六卷

〔美〕FRED BASOLO 主编

张靓华 等 译

申泮文 校



1986

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》第十六卷译出的,其主要目的是提供每项合成方法的要点,供化学工作者工作时参考。本卷按照当前无机化学各重要研究领域来分章,介绍了七个方面共 62 项合成的实验方法。在每项合成方法之前对合成物都作了概括介绍,最后阐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 Fred Basolo
INORGANIC SYNTHESSES, Vol. XVI
McGraw-Hill Book Company 1976

无 机 合 成

第 十 六 卷

〔美〕FRED BASOLO 主编

张靓华 等 译

申泮文 校

责任编辑 张英娥

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

*

1986 年 7 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1986 年 7 月第一次印刷 印张: 9

印数: 0001—3,400 字数: 231,000

统一书号: 13031·3215

本社书号: 4664·13—4

定价: 2.55 元

译 者 的 话

在我国社会主义现代化建设事业中，无机合成工作正在日益得到发展。为此，我们翻译了《无机合成》这套丛书，希望本项工作能够对我国的无机化学科学研究和生产起到一定的促进作用。虽然本书所包括的各项合成都是经过复核的，照规定的条件进行实验，都可以无误地得到重复，但由于实际工作中往往有我们自己的特定条件，因而要掌握合成原理，结合现有条件，进行我们自己的创造性劳动，做到仿中有创，“有所发现，有所发明，有所创造，有所前进”。这样，本书也就起到它应尽的作用了。

本书按照当前无机化学重要领域分章，包括金属亚硝酰基络合物、金属羰基化合物、维尔纳型金属络合物、过渡金属络合物、主族和铜系化合物、配位体合成和有生物学意义的化合物等七个方面的六十二项合成实验方法，总共包括 130 个化合物的制备。本书以配位化合物为主，从中可以看出国际上无机化学发展的趋势，值得读者注意。

由于我们水平有限，译文难免有缺点和错误，恳望读者批评和指正。参加本书翻译工作的有山西大学化学系张靓华、魏缙志、孙天祥、陈亮、陈兆斌、刘京华、王靖芳、李耀龙、陈复之、马信中、齐景韶和上海化工学院化工系朱声逾等同志。南开大学化学系申泮文同志负责本书的最后校核工作。

原 序

本卷包括已经复核过的 130 种化合物的合成方法。编者根据它们所涉及的专门领域试图把它们归列在不同的章次中。举例来说,第一章介绍了一些金属亚硝酰基化合物的合成,最后一章则介绍了一些有生物学意义的化合物的制备。还有一章是关于配位体的合成,把这一章列入《有机合成》一卷里或许更为合适。我把这一章放在这里的理由是这类化合物往往是由无机化学家来制备,而且这些配位体肯定大部分都为配位化学家和(或)金属有机化学家们所利用。其他的合成则都以比较传统的标题归列在不同的章中。

无机合成出版公司是一个非盈利组织,它致力于选择和发表超过通常意义的一些化合物的合成方法。该公司编辑部在实现这些目标方面希望得到整个科学社会的合作和帮助。对于合成重要化合物较为熟悉的人士应当主动为《无机合成》撰稿,而且应当鼓励无机合成领域里的其他人士为它写稿。愿意给这些方法进行复核以及同撰稿人进行合作为改进这些合成而作出重大修改的人们也是同等重要的。我同撰稿人和复核人在一起合作的经验是极为令人高兴的,我愿对他们在准备第十六卷过程中所给予的合作和帮助表示感谢。

《无机合成》征稿注意事项附在序言的后面。第十七卷的主编是 A. G. MacDiarmid, 第十八卷的主编是 B. E. Douglas, 第十九卷的主编是 D. F. Shriver.

最后我应当感谢无机合成出版公司的成员,他们通读了原稿并且给我提出了有价值的建议和帮助。我特别感谢 Robert D. Feltham 教授和 Devon W. Meek 教授,因为他们分别同合成金属亚硝酰化合物和配位体化合物的有前途的作者进行了联系。我也应当感谢 S. Kirschner 和 W. H. Powell 所给予的帮助。

Fred Basolo

目 录

第一章 金属亚硝酰基络合物

1. 四亚硝酰基铬和羰基三亚硝酰基锰	1
A. 四亚硝酰基铬	2
B. 羰基三亚硝酰基锰	4
2. 铁和钴的亚硝酰基二硫代氨基甲酸根络合物	5
A. 双(二乙基二硫代氨基甲酸根)亚硝酰基铁	5
B. 双(二甲基二硫代氨基甲酸根)亚硝酰基钴	7
3. 铕的氨络合物, 包括亚硝基氨络合物	9
A. 碘化五氨(二氮)合铕(II)	10
B. 碘化五氨一碘合铕(III)	10
C. 碘化六氨合铕(III)	11
D. 一水合卤化五氨一亚硝酰基合铕(3+)	11
E. 卤化四氨一羟基一亚硝酰基合铕(2+)	12
F. 卤化四氨一卤一亚硝酰基合铕(2+)	13
4. 亚硝酰基氨合钌络合物	14
A. 氯化四氨一氯一亚硝酰基合钌(2+)	15
B. 高氯酸四氨一酸根一亚硝酰基合钌(2+)	16
5. 二亚硝酰基合钴络合物	18
A. 四苯硼酸(N, N, N', N'-四甲基乙二胺)二亚硝酰基合钴(1+)	19
B. 四苯硼酸双(三苯基膦)二亚硝酰基合钴(1+)	20
C. 四苯硼酸[乙撑双(二苯基膦)]二亚硝酰基合钴(1+)	21
6. 四氟硼酸双(三苯基膦)一氯二亚硝酰基合钌(1+)	23
7. 二羰基- η -环戊二烯基一亚硝酰基合钼和双(二卤- η -环戊二烯基亚硝酰基合钼)的衍生物	27
A. 二羰基- η -环戊二烯基亚硝酰基合钼	27
B. 双(二氯- η -环戊二烯基亚硝酰基合钼)	29
C. 双(二溴- η -环戊二烯基亚硝酰基合钼)	30

D. 双(二碘- η -环戊二烯基亚硝酰基合钼)	31
8. 双(甲基二苯基膦)二氯一亚硝酰基合钴	32
A. 室温型	33
B. 低温型	34
9. 三(三苯基膦)亚硝酰基合钴和三(三苯基膦)亚硝酰基合铈	36
A. 三(三苯基膦)亚硝酰基合钴	37
B. 三(三苯基膦)亚硝酰基合铈	37
10. 羰基氯亚硝酰基合铈化合物	39
A. 八羰基-二- μ -氯合二铈	40
B. 五羰基-三- μ -氯一亚硝酰基合二铈	40
C. 四羰基-二- μ -氯二氯二亚硝酰基合二铈	42
11. 十羰基-二- μ -亚硝酰基合三金属化合物	43
A. 十羰基-二- μ -亚硝酰基合三钨	44
B. 十羰基-二- μ -亚硝酰基合三钼	45
12. 四氟硼酸反式-双(三苯基膦)一氯一亚硝酰基合铈(1+)	46

第二章 金属羰基化合物

13. 十二羰基合三钨	49
14. 十二羰基合三钨	51
15. 十六羰基合六铈	53
16. 二- μ -氯-双[三羰基氯合钨(II)]	56
17. 二羰基(η -环戊二烯基)(硫羰基)合锰(I)	58
18. 铈的过渡金属羰基衍生物	61
A. 双(二羰基- η -环戊二烯基铁)双(四氢呋喃)合铈	62
B. 四(吡啶)双(四羰基钨)合铈	64
C. 双[二羰基- η -环戊二烯基(三丁基膦)合钨]四(四氢呋喃)合铈	65
19. 三(五羰基锰)合铈(III)	67
20. (烷氨基)二氟代膦和一卤二氟代膦四羰基铁络合物	70
A. (二乙胺基)二氟代膦四羰基合铁	70
B. 一氯二氟代膦四羰基合铁	72
C. 三氟代膦四羰基合铁	74
21. 铈和钨的六羰基合金属酸(1-)三[双(2-甲氧基乙基)醚]钾和六羰基合金属酸(1-)四苯基钾	75

A. 六羧基合铈酸(1-)-三[双(2-甲氧基乙基)醚]钾.....	76
B. 六羧基合铈酸(1-)-三[双(2-甲氧基乙基)醚]钾.....	78
C. 六羧基合铈酸(1-)-四苯基钾.....	79
D. 六羧基合铈酸(1-)-四苯基钾.....	80

第三章 维尔纳型的金属络合物

22. (一氧化二氮)五氨合钌(II)的盐.....	81
23. 四(异硫氰酸根)双(2, 2'-联吡啶)合铈(IV).....	84
24. 铬(III)的丙二酸根络合物.....	87
A. 三水合三(丙二酸根)合铬(III)酸钾.....	87
B. 三水合顺式-和反式-二水双(丙二酸根)合铬(III)酸钾.....	88
25. 硒脲金属络合物.....	90
A. 高氯酸四(硒脲)合钴(II).....	91
B. 一硫酸根三(硒脲)合钴(II).....	92
C. 二氯双(硒脲)合汞(II).....	93
D. 二溴双(硒脲)合汞(II).....	93
E. 二- μ -氯-二氯双(硒脲)合二汞(II).....	94
26. 七水合四氟一氧合钒(IV)酸镍.....	95
27. 聚合的双(次膦酸根)铬(III).....	97
A. 多聚[一水一羟基-双(μ -R, R'-次膦酸根)合铬(III)].....	98
B. 多聚[一羟基-双(μ -R, R'-次膦酸根)合铬(III)].....	100
28. 顺式--一溴一氨双(乙二胺)合钴(III)离子的拆解.....	101
A. (+)-顺式--一溴一氨双(乙二胺)合钴(III)(+)- α -溴代樟脑- π - 磺酸盐[(+)(+)-非对映异构体].....	102
B. 连二硫酸(-)-顺式--一溴一氨双(乙二胺)合钴(III).....	103
C. 氯化(+)-顺式--一溴一氨双(乙二胺)合钴(III).....	104
D. 氯化(-)-顺式--一溴一氨双(乙二胺)合钴(III).....	105
29. 双(烷基膦)三氯合钛(III)络合物.....	107
A. 双(甲基膦)三氯合钛(III).....	107
B. 双(二甲基膦)三氯合钛(III).....	109
C. 双(三甲基膦)三氯合钛(III).....	110
D. 双(三乙基膦)三氯合钛(III).....	111

第四章 其他过渡金属络合物

30. 用于合成三羰基铁和三羰基钌 η -二烯络合物的试剂	113
A. (苯亚甲基丙酮)三羰基合铁(0)	114
B. (1,5-环辛二烯)三羰基合钌(0)	115
31. 双(η -环戊二烯基)合铌络合物	117
A. 二氯双(η -环戊二烯基)合铌(IV)	118
B. 双(η -环戊二烯基)(四氢硼酸根)合铌(III)	120
C. 双(η -环戊二烯基)一氢基(二甲基苯基膦)合铌(III)	121
D. 六氟磷酸或四氟硼酸双(η -环戊二烯基)二氢基(二甲基苯基膦) 合铌(V)	122
E. 一溴双(η -环戊二烯基)(二甲基苯基膦)合铌(III)	123
32. 二氯(1,3-丙二基)合铂和反式-二氯双(吡啶)(1,3-丙二基)合铂的 衍生物	125
A. 二氯(1,3-丙二基)合铂	125
B. 反式-二氯双(吡啶)(2-苯基-1,3-丙二基)合铂	127
33. 烯炔(β -二酮基)合银(I)化合物	129
A. (1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮基)(1,5-环辛二烯)合银(I)	129
B. 烯炔(β -二酮基)合银(I)	130
34. 三氯化甲基钛和三溴化甲基钛	132
A. 三氯化甲基钛	135
B. 三溴化甲基钛	137
35. 乙烯双(三苯基膦)合钨(0)和有关的络合物	140
A. 乙烯双(三苯基膦)合钨(0)	140
B. 乙烯双(三环己基膦)合钨(0)和乙烯双(亚磷酸三-邻-甲苯基 酯)合钨(0)	143

第五章 主族和铜系化合物

36. 四乙基铵、四苯基铷和铯的氰酸盐和氰化物	145
A. 四乙基铵的氰酸盐和氰化物	145
B. 四苯基铷的氰酸盐和氰化物	148
C. 氰酸铵	150
37. 二苄基镁	151
38. 氟甲基硅烷	153

A. 三氟甲基硅烷·····	154
B. 二氟二甲基硅烷和一氟三甲基硅烷·····	156
39. 六氯化铀·····	158
40. 铀(IV)和钍(IV)的一氯三(η -环戊二烯基)络合物·····	162
A. 一氯三(η -环戊二烯基)合铀(IV)·····	163
B. 一氯三(η -环戊二烯基)合钍(IV)·····	165

第六章 用于制备金属络合物的配位体

41. 三甲基膦·····	168
42. 三取代膦·····	170
A. 一甲基二苯基膦·····	172
B. 一乙基二苯基膦·····	173
C. 一正丁基二苯基膦·····	174
D. 一环己基二苯基膦·····	174
E. 一苯甲基二苯基膦·····	175
F. 2-(二苯基膦基)三乙基胺·····	175
43. 二苯基膦·····	177
44. 三(苯基- d_5)膦·····	179
45. 二氟代亚磷酸甲酯·····	182
46. 二齿、三齿和四齿的磷-硫配位体·····	184
A. [邻-(甲硫基)苯基]二苯基膦·····	188
B. 双[邻-(甲硫基)苯基]苯基膦·····	189
C. 三[邻-(甲硫基)苯基]膦·····	190
47. 含有给予体原子氮、硫、磷和砷的三脚架式四齿配位体·····	191
A. 三[2-(二苯基膦基)乙基]胺·····	193
B. 三[2-(二苯基膦基)乙基]胺·····	194
C. 三[2-(甲硫基)乙基]胺·····	195
48. 二甲基(五氟代苯基)膦和二甲基(五氟代苯基)肟配位体·····	198
A. 二甲基(五氟苯基)膦·····	199
B. 二甲基(五氟苯基)肟·····	201
49. 三(邻-二甲肟基苯基)肟和三(邻-二甲肟基苯基)脒·····	202
A. 三(邻-二甲肟基苯基)肟·····	205
B. 三(邻-二甲肟基苯基)脒·····	206
50. 顺式-2-二苯肟基乙烯基二苯基膦和 2-二苯肟基乙基二苯基膦·····	207

A. 顺式-2-二苯膦基乙烯基二苯基膦	208
B. 二苯膦基乙基二苯基膦	210
51. [2-(异丙基苯基膦基)乙基]二苯基膦	211
52. [(苯基异丙基膦基)甲基]二苯基膦硫	214
53. N,N,N',N'-四(二苯膦甲基)乙二胺	218
54. 乙撑双(氮二亚甲基)-四(苯基次膦酸)	220
55. [2-(苯膦基)乙基]二苯基膦	223
A. 异丙基苯基乙烯基次膦酸酯	224
B. [2-(苯膦基)乙基]二苯基膦	225
56. 1,1,1-三氟-4-巯基-4-(2-硫茂基)丁烯-3-酮-2	228

第七章 具有生命意义的化合物

57. 金属卟啉化合物	233
A. 中位-四苯基卟啉合铜(II)	234
B. 血卟啉 IX 二甲酯-氯合铁(III)	237
58. (1,4,8,11-四氮杂环十四烷)合镍(II) 高氯酸盐和1,4,8,11-四氮杂 环十四烷	241
A. (1,4,8,11-四氮杂环十四烷)合镍(II) 高氯酸盐	242
B. 1,4,8,11-四氮杂环十四烷(环胺)	245
59. N,N'-乙撑双(一硫代乙酰丙酮亚胺基)合钴(II)及有关的金属络合物	246
A. N,N'-乙撑双(一硫代乙酰丙酮亚胺)	247
B. N,N'-乙撑双(一硫代乙酰丙酮亚胺基)合钴(II)	248
60. 金属跨环化合物	250
A. 1-乙基-2,8,9-三氧杂-5-氮杂-锗三环[3.3.3.0]十一烷	252
B. 1-乙基-2,8,9-三氧杂-5-氮杂-锡三环[3.3.3.0]十一烷	253
C. 2,8-二氧杂-5-氮杂-1-锡二环[2.2.0]辛烷(锡跨环)	255
61. 顺式-双(二乙基二硫代氨基甲酸根)二亚硝酰基合钼	258
62. 钛(III)的一些 η -环戊二烯基络合物	260
A. 二氯(η -环戊二烯基)合钛(III) 聚合物	261
B. 二氯(η -环戊二烯基)双(二甲基苯基膦)合钛(III)	262
物名索引	265
化学式索引	268
更正	275

第一章 金属亚硝酰基络合物

(通过 Robert 教授的合作而汇集的)

1. 四亚硝酰基铬和羰基三亚硝酰基锰

撰稿人: S. K. SATIJA¹⁾ 和 B. I. SWANSON¹⁾

复核人: C. E. STROUSE²⁾

在缓慢的 NO 气流^[1,2]存在下对相应的二元金属羰基化合物溶液(正戊烷、环己烷)进行辐照时,则形成三个与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为等电子和等结构系列的四配位金属亚硝酰基络合物: $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 和 $\text{Cr}(\text{NO})_4$. 将 NO 气以缓慢的气泡通到 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的正戊烷溶液约 15 分钟,能够以定量的产率而制得这个系列的第四个成员 $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$. 如果较长时间将 NO 通入此溶液,可以使 $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ 极缓慢地转化为 $\text{Co}(\text{NO})_3$ ^[3]. 合成 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ 的早期方法的产率低而且需要几步才能完成^[4,5]. 本文介绍以新的光化合成法,从 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 开始仅用一步即可获得高产率的 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$. 但是在 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和 NO 的光化反应中生成 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 的产率很低. 产率低是由于 $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ 连续地转化成 $\text{Fe}(\text{NO})_4$ ^[6] 以及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 聚合成不溶的铁多核羰基化合物而造成的. 若采用一个密闭的气体循环系统,和不时地除去 CO,则这个方法可以方便地用于制备 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ 和 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 的同位素取代化合物 (^{15}NO , N^{18}O , 和 $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$).

由于这些络合物在活塞润滑脂中有较高的溶解度,因此需要使用一套由 O-环形接口和无润滑脂的聚四氟乙烯针形活塞^[7]制

1) Department of Chemistry, University of Texas at Austin, Austin, Tex. 78712.

2) Department of Chemistry, University of California at Los Angeles, Los Angeles, Calif. 90024.

成的仪器。由于这些化合物对空气和水分的敏感性，所有的操作都必须在惰性气氛中或在真空系统中进行。

■ **注意事项** 由于 NO 容易被空气氧化成有毒的 N_2O_4 气体，反应应在一座通风橱里进行，并且室内要保持适当的通风。此外，一氧化碳、挥发性金属羰基化合物和金属亚硝酰基化合物都有很高的毒性。

A. 四亚硝酰基铬



操 作 手 续

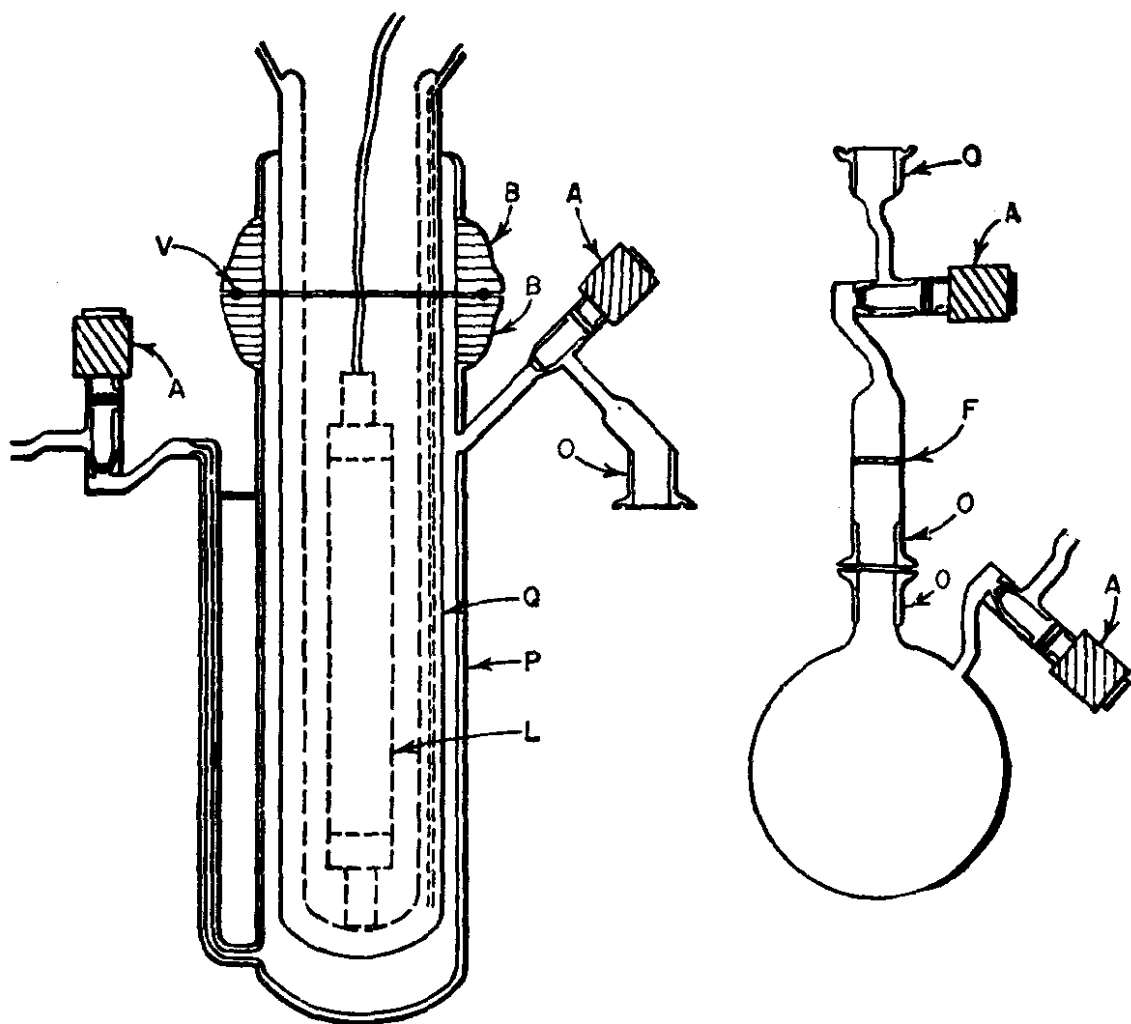
反应器(第1图)是一支带有 O-环形接头的硬质玻璃管，O-环形接头上有一支进气毛细管和无润滑脂的针形活塞。可以把一支装有 O-环形接头的石英浸入井管插入反应器中。在反应器中将 500 克 $Cr(CO)_6$ 样品直接溶解在 300 毫升戊烷¹⁾中，并将浸入井管插入。用一注缓慢的氮气吹洗溶液 30 分钟以驱除氧气。在连续通入氮气的同时，快速地用一个翻塞帽替换下反应器出口处的聚四氟乙烯活塞。驱除了氧气之后，使一注 NO 气以缓慢的气泡通入溶液²⁾。然后用一支 450 瓦汞灯(Hanovia 型)，用一片 Corex 滤光片对反应混合物进行辐照。在辐照过程中，为防止反应混合物和汞灯过热，在浸入井管的冷水套管里通入一注快速的冷水流。10 分钟以后溶液开始变红，表明已有 $Cr(NO)_4$ 生成。每隔 20 分钟从反应器内抽取一小整份试样用红外光谱追踪 1968 厘米^{-1} $Cr(CO)_6$ 峰的出现来监测反应的进行情况、1.5 小时后反应就完成³⁾了。反应

1) 戊烷是用浓 H_2SO_4 、 $NaHCO_3$ 溶液和蒸馏水进行洗涤来提纯的。然后用无水硫酸钙进行干燥，并用一支 4 英尺长的分馏柱进行分馏 ($36^\circ C$)。

2) C. P. 级的 NO 在通入反应混合物之前，从钢瓶来的 N_2 和 NO 气应先通过一个装有玻璃珠的冷冻捕集器 ($-78^\circ C$) 以除去水分和其他可冷凝的杂质。

3) 辐照的时间决定于汞灯已用过的时间长短。

完成时立即把翻塞换成聚四氟乙烯塞子（参见上述的注意事项），并停止通入 NO 气流。将深红色的 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 溶液通过一个熔结玻璃砂漏斗板，经真空过滤到一只 500 毫升烧瓶中（第 1 图）^[7]。烧瓶保持在室温下，将溶剂真空蒸馏到一只 0℃ 的捕集器中，直到红色溶液的体积减少到 20 毫升时为止。将剩余的溶剂在高真空及 -78℃ 的烧瓶中蒸馏到一只液氮捕集器里。产品在 15℃ 和 0.5 托压力下用升华法提纯，最终产量约为 200—210 毫克（为理论产量的 50—55%）。由于 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 很容易分解，现在还不能对它进行元素分析。这个化合物用质谱鉴定，质谱在 172 处给出一个母体



第 1 图 金属亚硝酰络合物光化制备的反应器、浸入式井管和过滤装置^[7]

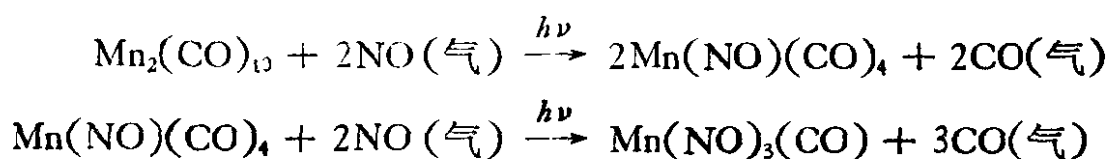
A = 聚四氟乙烯针形活塞，O-5 毫米；B = O-环形接口，管子内径 75 毫米；F = 熔结玻璃砂漏斗板，外径 15 毫米；L = 汞灯；O = O-环形接口，管子内径 15 毫米；P = 硬质玻璃管，外径 80 毫米，长 10 英寸；Q = 水冷却的石英浸入式井管，外径 65 毫米；V = Viton O 形垫圈。

离子峰和碎片 $\text{Cr}(\text{NO})_x: X = 1, 3$ 的质谱峰。

性 质

四亚硝酰基铬是一种红黑色挥发性固体，熔点为 $38-39^\circ\text{C}^{[2]}$ 。它极易溶于常见有机溶剂中，在溶液中显深红色。此络合物的戊烷溶液在红外光谱中 1716 厘米^{-1} 处有极强的吸收。 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 在室温和真空下显有分解的迹象，生成金属铬和 $\text{NO}^{[1]}$ 。这个化合物可贮存在 0°C 的干燥氮气中，但长时间贮存最好在 0°C 的环己烷溶液中。

B. 羰基三亚硝酰基锰



操 作 手 续

合成 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ 的操作手续与合成 $\text{Cr}(\text{NO})_4$ 的方法相同，所不同的有如下改变。辐照的时间是 $30-45$ 分钟，辐照时间过长会使 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ 转化成一种浅棕色的固体，迄今尚未得到鉴定。用一个硬质玻璃滤光片来辐照 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 的溶液，反应经过一个中间体 $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$ ，它的生成可用红外光谱的 2106 (弱)、 2034 (强)、 1979 (强) 和 1763 (强) 厘米^{-1} 的谱峰加以证明^[3]。最终产量约为 $210-220$ 毫克 (为理论产量的 $45-50\%$)。分析 依 $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ 计算: Mn, 31.77 ; C, 6.94 ; N, 24.27 。分析结果: Mn, 31.70 ; C, 6.77 ; N, 24.03 。

性 质

羰基三亚硝酰基锰是一个暗绿色的挥发性固体 (熔点 27°C)。它极易溶于常见有机溶剂中。这个化合物在戊烷中的红外光谱在

2091、1824 和 1733 厘米⁻¹处显有强的谱峰。Mn(NO)₃(CO) 中的 CO 基团可以很容易地被多种配位体例如膦、肟、腈和胺所取代,生成 Mn(NO)₃(R) 型的衍生物^[9]。这个络合物 Mn(NO)₃(CO) 在 40℃ 时真空下分解,但它可以贮存在 0℃ 的氮气中。

参 考 文 献

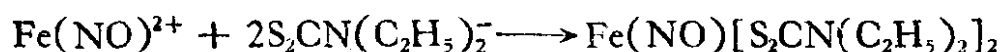
- [1] B. I. Swanson and S. K. Satija, *Chem. Commun.*, 1973, 40.
- [2] M. Herberhold and A. Razavi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 11, 1092(1972).
- [3] A. Burg and I. Sabherwal, *Chem. Commun.*, 1970, 1001.
- [4] H. Wawersik and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 6, 1066(1966).
- [5] C. G. Barraclough and J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4842.
- [6] W. P. Griffith, J. Lewis, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3993.
- [7] D. F. Shriver, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds," McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- [8] P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King, and F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2593(1961).
- [9] W. Heiber and H. Tengler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 318, 136(1962).

2. 铁和钴的亚硝酰基二硫代氨基甲酸根络合物

撰稿人: O. A. ILEPERUMA¹⁾ 和 R. D. FELTHAM¹⁾

复核人: E. D. JOHNSON²⁾

A. 双(二乙基二硫代氨基甲酸根)亚硝酰基铁



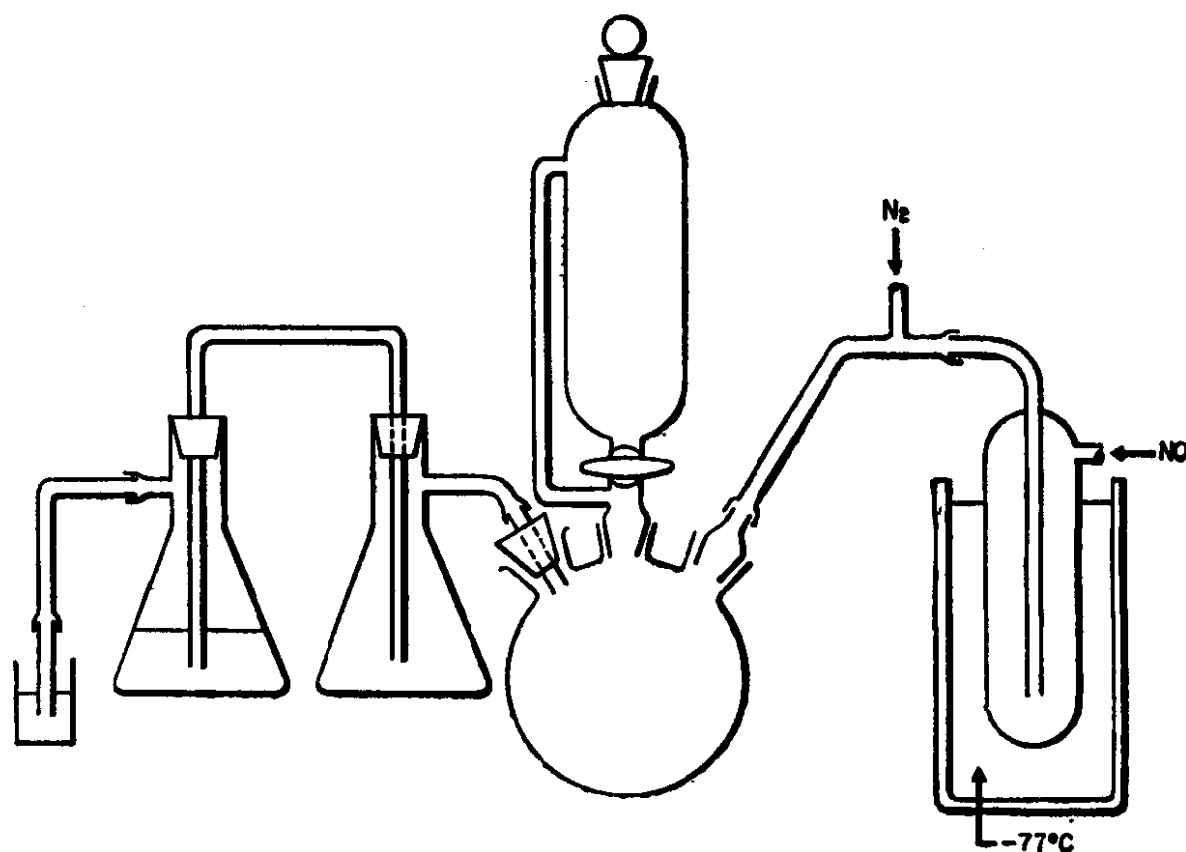
这个化合物的制备曾报道过^[1], 但这篇参考资料比较难于找到, 并且用此法制得的化合物总是不够纯净。下文介绍的制备方法可以得到一致的与可靠的结果。

1) Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Ariz. 85721.

2) Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Ill. 60201.

操 作 手 续

反应在一只 500 毫升的三颈圆底烧瓶中进行，瓶上装有一架电磁搅拌器和一支 100 毫升滴液漏斗。所有的接头都是用聚乙烯管子连接起来的，所有的接口都涂以高真空润滑脂。应使用超纯的氮气。放出的气体通过鼓泡捕集器而进入水中。在反应过程中务必小心不使空气进入烧瓶（见第 2 图）（■注意事项 由于 NO 气是有毒的，全部反应在一座高效的通风橱中进行。）



第 2 图 制备 $\text{Fe}(\text{NO})[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ 的仪器

将七水合硫酸铁(II)(5.56 克 20.0 毫摩尔)溶解在 100 毫升经细心脱过氧的水中，加入约 0.1 克精细的锌粉[将任何的铁(III)还原为铁(II)]，然后将此混合物在冰浴中冷却至温度 0—10℃。使氮气以气泡通入此溶液约 10 分钟。从钢瓶中出来的 NO 气通过三个用干冰和丙酮保持在一 78℃ 的气体捕集器进行净化。将精制过的 NO 气以中等流速通过铁(II)溶液约 30 分钟。在这一阶段上可以得到暗绿色的溶液。用滴液漏斗加入由 9.01 克二乙基二硫