〔美〕ALAN G. MacDIARMID 主编

无机合成

第十七卷

.4

科学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

无 机 合 成

第十七卷

〔美〕ALAN G. MacDIARMID 主编

陆秀菁 译

申泮文 校

科 学 出 版 社

1986

内 容 简 介

本书是根据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》第十七卷译出的．全书按化合物类型编排，包括金属氢化物、π 酸配体络合物、其他过渡金属化合物、主族化合物等四章共53个合成．这些合成都紧跟无机化学基础研究工作的发展趋势，并有一定的应用价值．

Editor-in-Chief Alan G. MacDiarmid
INORGANIC SYNTHESES Vol. XVII
McGraw-Hill Book Company 1977

无 机 合 成
第十七卷
〔美〕Alan G. MacDiarmid 主编
陆秀菁 译
申泮文 校
责任编辑 赵世雄
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6月第一版 开本：850×1168 1/32
1986年6月第一次印刷 印张：7 3/8
印数：0001—3,900 字数：189,000
统一书号：13031·3189
本社书号：4228·13—4
定价：2.10元

译 者 前 言

本书是根据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》第十七卷(1977)译出的. 全书是按化合物类型编排的,包括金属氢化物、π酸配体络合物、其他过渡金属化合物、主族化合物等四章53个合成. 这些合成都紧跟上了无机化学基础研究工作的当前发展趋势,有许多化合物的合成是我们感兴趣的,并在应用上有一定价值.

本书的译者为南开大学元素有机化学研究所的陆秀菁同志,南开大学化学系的尹子琴、郑吉民和刘占泉同志参加了少部分工作,由申泮文同志负责总校阅工作. 由于译者水平所限,难免失误,恳望读者不吝指正.

前　言

本卷采用的格式遵循了前几卷的组织形式，试图按照人们关心的专门领域把合成分入不同的章中。第一章记述了含金属-氢键的化合物，它分为两部分：主族金属和过渡金属负氢离子络合物。为了方便起见，不含金属-氢键的过渡金属化合物是分开来处理的。仅含羰基、膦、烯烃和类似配体的化合物组合在一起列在第二章里。所有其他类型的过渡金属化合物则记述在第三章里。除了金属氢化物已记述在第一章第一节之外，第四章包括所有的主族元素的化合物。

无机合成编委会是一个非盈利组织，它致力于选择和提供经过验证的化合物制备方法，所注意的化合物要比人们日常关注的更高出一筹。在实现这一目标方面编委会寻求整个科学社会的合作。第十八卷的主编为 B. E. Dovglas；第十九卷的主编为 D. F. Shriver 和第二十卷的主编为 D. H. Busch。

我特别感谢许多科学家，他们为复核这些合成自愿地贡献了他们的时间和材料，也感谢文章的作者们，他们与复核人密切合作，在必要时为了取得更大的明确性而修改了他们的原稿。

最后，我愿向无机合成编委会的成员们表示感谢，他们阅读了原稿并且给予我以宝贵的建议和帮助。我特别感谢 E. C. Ashby 教授和 H. D. Kaesz 教授，他们分别与主族元素氢化物和过渡金属氢化物诸合成的作者们进行了联系。我也愿意感谢 W. H. Powell 和 T. E. Sloan 先生，他们在物质命名法上以及抄写加工稿件方面给了我以宝贵的帮助。我也对 W. C. Fernelius 教授详细阅读全卷校样表示感谢。

Alan G. MacDiarmid

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目　　录

前言……vii

第一章　金属氢化物

I. 主族氢化物（E. C. Ashby）…… 1
1. 二氢化镁 …… 1
2. 二氢化锌 …… 6
3. 三氢合锌酸(1-)锂和四氢合锌酸（2-）锂…… 10
A. 三氢合锌酸(1-)锂 ……11
B. 四氢合锌酸(2-)锂 ……13
4. 三氢二甲基合锌酸(1-)钠和三氢合锌酸(1-)钠 …… 14
A. 三氢二甲基合锌酸(1-)钠…… 15
B. 三氢合锌酸(1-)钠…… 17
5. 双[四氢合硼酸(1-)]钙 …… 18
6. 七氢二硼酸的四取代铵盐和四取代磷盐 …… 23
A. 四氢合硼酸(1-)—甲基三苯基膦 ……24
B. 四氢合硼酸(1-)四丁基铵…… 25
C. 七氢二硼酸(1-)甲基三苯基膦…… 26
D. 七氢二硼酸(1-)四丁基铵…… 27
7. 三(仲丁基)一氢硼酸(1-)钾 …… 28
8. 双(二甲氨基)甲硼烷 …… 33
9. 双-μ-(二甲氨基)-乙硼烷(6) …… 35
10. μ-(二甲胺基)-乙硼烷(6) …… 38
11. 三氢(三甲胺)合铝和(二乙胺基)氢化铝络合物 …… 41
A. (三甲胺)合三氢化铝 …… 42
B. (二乙胺基)二氢化铝…… 44
C. 双(二乙胺基)一氢合铝…… 46
12. (三甲胺)合三氢化镓 …… 47
13. 四氢合镓酸(1-)锂 …… 50

14. 四氢合镓酸(1-)钠和四氢合镓酸(1-)钾 …… 53
II.过渡金属的负氢离子络合物 (Herbert D. Kaesz) ……57
15.钼的负氢离子、膦、芳烃络合物 …… …60
A. 双 (η^6-苯)钼 ……61
B. (η^6-苯)二氢基双(三苯基膦)合钼 …… …63
C. 六氟磷酸(1-) (η^6-苯)三(二甲基苯基膦)氢基合钼…… …65
D. 双[六氟磷酸(1-)](η^6-苯)三(二甲基苯基膦)二氢基合钼 …… …67
16. 双[乙撑双(二苯基膦)]氢基(2,4-戊二酮基)合钼 (II)…… …68
17. 三(二甲基苯基膦)五氢基合铼(V) …… …71
18.十二羰基三-μ-氢基合三角状三铼(I) …… …73
19. 双[乙撑双(二苯基膦)]氢基铁络合物…… …76
A. 氯化双[乙撑双(二苯基膦)]氢基合铁 (II) …… …79
B. 四苯硼酸(-1)双[乙撑双(二苯基膦)]氢基合铁(II)…… …77
C. 双[乙撑双(二苯基膦)]氢基合铁 (I)……78
20. 氢基亚硝酰基三(三苯基膦)合钌(I)…… …81
21. 二氢基四(三苯基膦)合钌(II)……83
22. 四氟硼酸(1-)氢基[(η^6-苯基)二苯基膦]-双(三苯基膦)合钌(II)……85
23. (乙酸根)氢基三(三苯基膦)合钌(II) …… …87
24. 氢基双[(+)-diop]合铑(I)…… …89
25. 镍和钯的一氯一氢基双(膦)络合物 …… …92
A. 反式-[一氯一氢基双(三环己基膦)合镍] …… …93
B. 反式-[一氯一氢基双(三异丙基膦)合镍] …… …95
C. 反式-[一氯一氢基双(三环己基膦)合钯] …… …97
26. 一氢基[四氢硼酸根(1-)]合镍和钯的络合物 …… …98
A. 反式-[一氢基[四氢硼酸(1-)根]-双(三环己基膦)合镍] …… …99
B. 反式-[一氢基[四氢硼酸(1-)根]双-(三环己基膦)合钯] …… 101
27.双 (η^3-环戊二烯基)[四氢硼酸根(1-)]合钛 …… 102

第二章 过渡金属的羰基、膦、烯烃和有关的络合物

28. 铬和钨的(亚碳)五羰基络合物 …… 106
A. 五羰基(甲氧基甲基亚碳)合铬(0)…… …106
B. 五羰基(甲氧基甲基亚碳)合钨(0) ……108
C. 五羰基[1-(苯硫基)乙叉]合铬(0) ……109
D. 五羰基[1-(苯硫基)乙叉]合钨(0) ……110

29. 六氟磷酸(1-)二羰基 (η^5-环戊二烯基)(硫羰基)合铁(1+)和二羰基 (η^5-环戊二烯基)[(甲硫基)硫羰基]合铁 …… 111
30. 铬、钼和钨的三羰基-(η^5-环戊二烯基)甲硅基络合物 …… 115
31. 铼的膦络合物 …… 122
A. 三氯氧双(三苯基膦)合铼 (V) …… 122
B. 子午式-三氯三(二甲基苯基膦)合铼 (III) …… 123
32 π-环辛烯基-π-1,5环辛二烯合钴 …… 125
33. 十二羰合四铑 …… 128
34. 镍(0)的烯烃、乙炔、膦、异腈和偶氮联苯络合物 …… 130
A. 四(叔丁基异腈)合镍(0) …… 131
B. 四(三苯基膦)合镍(0) …… 133
C. (偶氮联苯)双(叔丁基异腈)合镍(0) …… 134
35. 铂系金属的(羧酸根)(三苯基膦)络合物 …… 136
A. 双(乙酸根)二羰基双(三苯基膦)合钌 (II) …… 138
B. (乙酸根)羰基一氯双(三苯基膦)合钌 (II) …… 138
C. (乙酸根)羰基负氢离子双(三苯基膦)合钌 (II) …… 139
D. 羰基双(三氟乙酸根)双(三苯基膦)合钌 (II) …… 139
E. 亚硝酰基(三氟乙酸根)双(三苯基膦)合钌 (II) …… 139
F. 羰基一氯代(三氟乙酸根)三(三苯基膦)合锇(II) …… 140
G. 羰基双(三氟乙酸根)双(三苯基膦)合锇 (II) …… 140
H. (乙酸根)三(三苯基膦)合铑 (I) …… 141
I. 双(乙酸根)亚硝酰基双(三苯基膦)合铑 (III) …… 141
J. (乙酸根)二负氢离子三(三苯基膦)合铱 (III) …… 142
K. 顺式-[双(乙酸根)双(三苯基膦)合铂 (II)] …… 142
36. 反式-[氯乙基双(三乙基膦)合铂 (II)] …… 146
37. 四(叔丁基异腈)二-μ-氯合二钯(I) …… 148

第三章　其他过渡金属化合物

38. 衍生自二肟的铁(II)和钴(III)的包笼形螯合物 …… 153
A. 四氟合硼酸(1-) [[三-[μ-[(2,3-丁二酮二肟基)-O:O']] -二氟二硼酸根(2-)]-N,N',N'',N''',N'''',N'''''']合钴 (III) …… 154
B. [[三-[μ-[(2,3-丁二酮二肟基)-O:O']]-二氟二硼酸根(2-)]-N,N',N'', N''', N'''', N''''']合铁 (II) …… 156
C. [[三-[μ-[(1,2-环己二酮二肟基) -O:O']]-二氟二硼酸根(2-)]-N,N',

N″, N‴, N⁗, N⁗′] 合铁 (II) ……157
D. [[三-[μ-[(1,2-环己二酮二肟基)-O:O′]]-二羟基二硼酸根(2-)]-N,N′,
N″, N‴, N⁗, N⁗′] 合铁 (II)……158
E. [[三-[μ-[(2,3-丁二酮二肟基)-O:O′]]- 二丁氧二硼酸根 (2-)]-N, N′,
N″, N‴, N⁗, N⁗′] 合铁 (II)……159
F. [[三-[μ-[(1, 2-二苯基-1, 2-乙二酮二肟基)-O:O′]]-二丁氧基二硼酸根
(2-)]-N,N′, N″, N‴, N⁗, N⁗′] 合铁 (II) ……160
39. 二水合顺式-[二水双(草酸根)合铬 (III) 酸]钾和三水合反式-[二水
双(草酸根)合铬 (III) 酸]钾……162
A. 二水合顺式-[二水双(草酸根)合铬 (III) 酸]钾…… 163
B. 三水合反式-[二水双(草酸根)合铬 (III) 酸]钾 …… 164
40. 钴(III)、铑(III)和铱(III)的五氨合型碳酸根络合物 ……167
41. 氧化锇 (VII) …… 170

第四章　主族化合物

42. 三(二烷氨基)硼 …… 175
A. 三(二乙胺基)硼 …… 175
B. 三[(1-甲基丙基)氨基]硼……176
43. 三(N-甲基苯胺基)硼 …… 178
44. 1,3-二氮-2-硼杂环烷烃 …… 181
A. 1, 3-二甲基-1, 3-二氮-2-硼杂环戊烷 …… 182
B. 1, 3-二甲基-1, 3-二氮-2-硼杂环己烷 …… 183
45. 三氯化镓 …… 185
46. 环戊二烯基甲硅烷和(甲基环戊二烯基)甲硅烷 …… 189
A. 环戊二烯基甲硅烷 ……190
B. (甲基环戊二烯基)甲硅烷 ……192
47. 环戊二烯基甲锗烷 …… 194
48. 环戊二烯基三甲基锡烷 …… 196
49. 氧化双(三甲基锡)(六甲基二锡氧烷)…… 199
50. 氧化甲基二苯基膦和氧化二甲基膦 …… 202
A. 氧化一甲基二苯基膦 ……202
B. 氧化二甲基一苯基膦 ……203
51. 二苯基膦化锂和二苯基(三甲硅基)膦 …… 204
A, 二苯基膦化锂 ……205

B. 二苯基(三甲硅基)膦 ……206
52. 五氮化五硫基 $[S_5N_5]^+$ 正离子的盐 …… 207
A. 四氯合铁酸(1-)五硫化五氮和四氯合铝酸(1-)五硫化五氮 ……209
B. 六氯合锑酸(1-)五硫化五氮 ……210
53. 在合成硫代磷酸钠中过量碱的重要性 …… 212
物名索引…… 216
化学式索引…… 220

第一章 金属氢化物

I. 主族氢化物 (E. C. Ashby[1])

主族元素的简单的和络合的金属氢化物在无机和有机合成中已获得了广泛的应用. 本章的目的在于给各种典型的主族金属氢化物提供合成制备方法. 在这方面，介绍了包括锌、镁、硼和镓化合物在内的一些简单的和络合的金属氢化物. 其中的一些氢化物如 MgH_2 和 ZnH_2 都是人们熟知的. 不过本文的制备方法为这些化合物以及具有特殊活性的化合物提供了简易的途径. 本文介绍的其他氢化物，例如 $Li[ZnH_3]$, $Li_2[ZnH_4]$, $Na[Zn_2(CH_3)_2H_3]$, $Na[ZnH_3]$ 和 $K[(仲\text{-}C_4H_9)_3BH]$ 等都是比较新的化合物，但它们具有作为还原剂的潜在用途.本文为氨基甲硼烷、络合铝氢化物以及络合金属镓氢化物提供了简易而优越的制备方法，这将使这些化合物比较合于未来开发之用. 为制备 $Ca(BH_4)_2$ 以及七氢二硼酸的四取代铵盐和磷盐而介绍的诸方法将使这些相当基本的氢硼酸盐更容易获得，从而使它们在无机合成工作中可以更广地用为还原剂和中间体.

1. 二氢化镁

$$Li[AlH_4] + 4n\text{-}C_4H_9MgBr \longrightarrow 2MgH_2 + MgBr_2 + BrMg[Al(n\text{-}C_4H_9)_4] + LiBr$$

撰稿人: E. C. Ashby[1] 和 R. D. Schwartz[1]

---

1) Department of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332.

需要全本请访问 www.ertongbook.com

复核人： G. L. Bratten[1] 和 J. A. Djlts[1]

制备二氢化镁现有四种通用方法[1].

$$(C_2H_5)_2Mg \xrightarrow{175℃} MgH_2 + 2C_2H_4 \quad (1)$$

$$Li[AlH_4] + 2(C_2H_5)_2Mg \longrightarrow 2MgH_2 + Li[Al(C_2H_5)_4] \quad (2)$$

$$2NaH + MgBr_2 \xrightarrow{THF} MgH_2 + 2NaCl \quad (3)$$

$$Mg + H_2 \xrightarrow[200大气压]{570℃} MgH_2 \quad (4)$$

二乙基镁[2] 的热解 (方程式 1)、二乙基镁同四氢合铝酸锂(1-)[3]的反应(方程式 2)、以及氢化钠同二溴化镁[4]的反应 (方程式 3),产生了一种活性氢化镁,它在空气中能自燃,并同水或其它含质子化合物剧烈地作用. 与此相反,金属镁同氢反应(方程式4)产生了一种对空气和水都不活泼的二氢化镁.

虽然四氢合铝酸(1-)锂和二乙基镁的反应产生了一种活性的纯二氢化镁,但由于二乙基镁是买不到的,因而必须另行制备. 对于二乙基镁热解的方法来说,也有这个问题. 氢化钠同二溴化镁在乙醚中的反应，是从容易得到的原料制备活性二氢化镁的一条经济的途径; 不过这个反应的时间较长并且产物会含有溴化钠杂质. 本方法[5]向一种 Grignard 试剂的乙醚溶液加入商品四氢合铝酸(1-)锂的乙醚溶液,为合成二氢化镁提供了最方便的途径. 二氢化镁对于有机化合物和无机化合物都是一种重要的还原剂和活性氢的供源. 这个化合物对于含质子化合物尤其是水以及空气中的湿气都是很敏感的;因此,制备工作应该在干燥的和无空气的气氛中进行[6].

溶剂和试剂

■注意事项 在一定条件下，对四氢呋喃(THF)进行干燥时会引起严重的爆炸. [见《无机合成》中译本第十二卷附录及本卷

1) Department of Chemistry, University of North Carolina at Greensboro, Greensboro, NC 27412.

合成 4 和下面介绍的资料。]

在合成中使用的四氢呋喃，要在使用前及时进行干燥，并在氮气氛下，在四氢合铝酸(1-)钠之上进行常压蒸馏来提纯。应避免使用四氢合铝酸(1-)锂，因为有人报道说，在蒸馏时它发生了爆炸。在四氢合铝酸(1-)钠之上进行四氢呋喃的蒸馏时，应遵守如下的预防措施：

1. 用氢化钙预先干燥新开瓶的四氢呋喃。

2. 不要使用过量太多的四氢合铝酸(1-)钠（建议每升四氢呋喃用 10 克四氢合铝酸(1-)钠）。

3. 当烧瓶内液体的量低于三分之一时，不要再继续进行蒸馏。

4. 在通风橱中的一座防护屏后面进行蒸馏。还有别的方法进行四氢呋喃的干燥和提纯，例如在二苯甲酮钠之上进行蒸馏[2]。

在蒸馏四氢呋喃时，人们发现作为干燥剂四氢合铝酸(1-)钠比四氢合铝酸(1-)锂好。四氢呋喃在 65℃ 时馏出，在这个温度上，四氢合铝酸(1-)锂已开始缓慢地分解了。随着四氢呋喃从装有四氢合铝酸(1-)锂的烧瓶中蒸馏出来时，瓶中的温度逐渐升高并能达到 90℃，在这个温度上，四氢合铝酸(1-)锂快速分解并已知道它会发生爆炸。在另一方面，四氢合铝酸（1-）钠在 185℃ 分解，这个温度比蒸馏时蒸馏瓶预期达到的温度要高得多。在任何条件下，在四氢合铝酸（1-）钠之上进行四氢呋喃的蒸馏时都不得蒸发到干涸。最好是在溶剂液面刚刚达到电热包的顶部时就停止蒸馏。

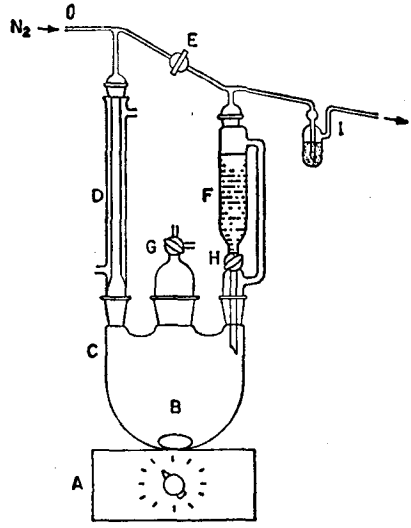
乙醚在使用之前，也要及时在四氢合铝酸(1-)锂之上进行蒸馏。在采取了正规预防措施的情况下，将乙醚放在四氢合铝酸(1-)锂之上进行蒸馏是完全安全的，因为乙醚的沸点(34℃)要比四氢合铝酸(1-)锂的分解温度低得多。

溴化正丁基镁是照常法在乙醚中从正丁基溴和镁来制备的[7]。溴离子是用 Volhard 法测定的[8]。镁是用乙二胺四乙酸(EDTA)[9]滴定法测定的。负离子氢是将一份称重样品放在一套标准真空管路中进行水解[10]，然后测量放出氢气的体积来测定的。

操 作 手 续

■注意事项 用这个方法制备的二氢化镁是能自燃的，并同水或其他含质子化合物剧烈地反应.

给一只干燥的充有氮气的 250 毫升三颈圆底烧瓶装配一支聚四氟乙烯搅棒、一支水冷凝管、一支 100 毫升滴液漏斗和一只三通活塞. 向烧瓶中加入 75 毫升溴化正丁基镁 (0.034 摩尔) 的 0.58 *M* 乙醚溶液(见第 1 图). 在加入 Grignard 试剂之前，关死弹簧夹 E，打开活塞 H，用煤气灯火焰快速烘烤仪器，同时向系统中吹入氮气以从仪器中排除氧气和水气. 用一只 100 毫升注射器通过三通活塞 G 把 Grignard 试剂加入到烧瓶 C 中. 在室温下，通过滴液漏斗 F，向搅拌着的 Grignard 试剂溶液中逐滴加入 45 毫升四氢



第 1 图 制备二氢化镁的仪器

A. 磁力搅拌器； B. 聚四氟乙烯包覆的搅棒； C. 250毫升三颈圆底烧瓶；
D. 水冷冷凝管； E. 弹簧夹； F. 100毫升滴液漏斗； G. 三通活塞； H. 滴液漏斗的活塞； I. 矿油计泡器； J. 聚氯乙烯管子.

合铝酸(1-)锂在乙醚中的0.242*M*溶液(0.011摩尔)．立即开始生成一种白色沉淀[1]．加完四氢合铝酸(1-)锂之后，继续搅拌溶液五分钟．

在一座干燥箱中，将白色沉淀物通过一只中等孔度的烧结玻璃漏斗过滤分离，并用三份25毫升剂量的乙醚洗涤．将滤液倾入200毫升煤油中，并在搅拌下滴加异丙醇将滤液破坏掉．将固体产物真空干燥一小时，得到1.73克(91%)的产物．分析依 $MgH_2 \cdot 0.8(C_2H_5)_2O$ 计算：Mg，28.3；H，2.34；$(C_2H_5)_2O$，69.4．分析结果：Mg，28.0；H，2.12；$(C_2H_5)_2O$，71.5[2]；Mg/H 比值，分析结果：1.0:1.96．

性　　质

二氢化镁是一种白色粒状固体，它在310℃分解为金属镁和氢气[11]．当隔绝湿气和氧气时，它在室温下是无限稳定的．它在空气中能自燃并同水剧烈地反应．二氢化镁的红外光谱显有两个宽的谱带，一个在1400—800厘米$^{-1}$处，另一个在800—400厘米$^{-1}$处．X射线粉末衍射图(镍滤光的 CuK_α)在3.17埃(强)；2.50埃(中强)；2.25埃(中强)；1.67埃(弱)等处显有谱线．

参 考 文 献

[1] K. M. Mackay "Hydrogen Compounds fo the Metallic Elements," p. 39, Wilmer Brothers, Ltd., Birkenhead, Cheshire, England, 1966.
[2] E. Wiberg and R. Bauer, *Z. Naturforsch. (B)*, **5**, 396 (1950).
[3] G. D. Barbaras, C. Dillard, A. E. Finbold, T. Wartik, K. E. Wilzbach and H. I. Schlesinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4585 (1951).
[4] E. C. Ashby, R D. Schwartz, and B. D. James, *Inorg. Chem.*, **10**, 355 (1971).
[5] E. C. Asbby and R. D. Schwartz, *Inorg. Chef.*, **11**, 919 (1972).
[6] E. C. Ashby and R. D. Shwortz, *J. Chem. Educ.*, **51**, 65 (1974).

1) 复核人发现，固体二氢化镁在生成过程中有一延滞，在几乎所有的四氢合铝酸(1-)锂加完之后它才开始沉淀．

2) 乙醚是在重量分析中用差减法测定的．

[7] G. B. Kauffman and L. A. Teter, Inorgahic Syntheses, 6, 87 (1960) 中译本《无机合成》第6卷，合成26，科学出版社(1972).
see also L. Fieser and M. Fieser, "Reagents of Organic Synthesis", Vol I, pp. 415—424, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967 and E. E Dreger, *Organic Syntheses*, 1, 306 (1921).
[8] Ray, U. Brumblay, "A First Course in Quantitative Analysis," pp. 317—320, Addison Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1970.
[9] T. R. Crompton, "Analysis of Organoaluminium and Organozinc Compounds," Pergamon Press, London, Englaud, 1968.
[10] D. R. Shriver, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", Chap. 7, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
[11] E. C. Ashby and P. Claudy, unpublished results, 1973.

2. 二氢化锌

$$(CH_3)_2Zn + AlH_3 \longrightarrow ZnH_2 + (CH_3)_2AlH$$

撰稿人：E. C. Ashby[1] 和 John J. Watkins[1]
复核人：D. Greig[2] 和 D. F. Shriver[2]

当二甲基锌同等当量的三氢化铝在乙醚或四氢呋喃（THF）溶剂中相互作用时，生成了二氢化锌和氢化二甲基铝。反应在室温下定量进行，二氢化锌成为沉淀析出，而氢化二甲基铝则留在溶液中。用二甲基锌同四氢合铝酸(1-)锂在乙醚中的溶液反应也可以得到二氢化锌[1]。不过用这种方法制得的二氢化锌中总是含有锂和铝杂质。按照本文的方法制得的二氢化锌就不会含有任何这种杂质。二氢化锌对空气是敏感的，因而制备这个化合物的工作必须在隔绝空气的气氛(氮或氩)中进行。象所有主族金属的氢化物一样，它在有机合成中用作还原剂。

溶剂和试剂

■注意事项 在某些条件下对四氢呋喃进行干燥时会引起严

1) Department of Chemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332.
2) Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, IL 60201.

重的爆炸[见《无机合成》中译本第十二卷附录及本卷合成 1].

在本合成中使用的三氢化铝溶液是通过 100% 硫酸同四氢合铝酸 (1-) 锂在干燥四氢呋喃中的反应制得的[3]. 在氮气氛下在 0℃ 用一支注射针管将计算量的硫酸滴加到四氢合铝酸(1-)锂的干燥四氢呋喃中的溶液里. 所用的仪器与第 2 图所示的一样. 不同的是使用了一座冰浴来冷冻反应烧瓶以防止醚(四氢呋喃)的裂解. 随着向四氢合铝酸(1-)锂中加入硫酸时生成了硫酸锂沉淀并放出氢气. 由于这个原因, 反应必须在一座通风橱中进行. 当硫酸全部加完之后,将得到的悬浮液继续搅拌两小时,然后在一座手套箱内过滤[4, 5], 滤液就是三氢化铝在四氢呋喃中的清澈溶液,把它保存在−20℃ 的冰箱中备用.

二甲基锌在干燥四氢呋喃中的溶液是用 Noller 的方法来制备的[6]. 甲基碘是在无水硫酸镁之上进行干燥的并在使用之前加以蒸馏.Zn/Cu 偶在使用前应放在真空下烘烤干燥过夜.令Zn/Cu 偶同甲基碘的反应进行过夜[1]. 在常压下的氮气氛下将二甲基锌从反应混合物中蒸出.

操 作 手 续

用来进行上述反应的仪器绘示在第 2 图中. 在 50 毫升圆底烧瓶 G 中装入一支磁力搅棒并在瓶子的颈口处放一块玻璃棉, 将它抽空,在真空下进行烘烤并充以氮气. 重复进行这个操作两次, 把活塞 I 旋到位置 E 以取得真空, 然后打开阀门 L 并把活塞 I 改变到位置 D. 当准备好要向烧瓶内加入反应物时, 把活塞 I 调到位置 B 并打开阀门 L 以便使氮气流吹过整个仪器.

开动磁力搅拌器, 用一支事先干燥过并用氮气冲洗过的注射针管向烧瓶内加入 6.1 毫升 0.820 *M* 的二甲基锌(0.005 摩尔) 在干燥四氢呋喃中的溶液, 随后加入 9.0 毫升 0.555 *M* 的三氢化铝(0.005 摩尔)在干燥四氢呋喃中的溶液. 加完这些反应物之后,把

1) 复核人发现,必须使回流的甲基碘超过 Zn/Cu 偶的两倍, 得到的二甲基锌才不至明显地混有甲基碘.

需要全本请访问 www.ertongbook.com