〔美〕G. W. PARSHALL 主编

无机合成

第十五卷

1.4
5

科学出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

无 机 合 成

第十五卷

〔美〕G. W. PARSHALL 主编

马 维等 译

申泮文 校

科 学 出 版 社

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》第十五卷译出的．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效果．本卷按照化合物类型分章，共介绍了51项合成实验方法． 内容以金属有机络合物的合成为主，以及硼、锗、磷和钢系元素化合物等．在每项合成方法之前对合成物做了概括介绍，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 G. W. PARSHALL
INORGANIC SYNTHESES Vol. XV
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, London 1974

无 机 合 成
第十五卷
〔美〕G. W. PARSHALL 主编
马 维等译
申泮文 校
责任编辑 陆晓明
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3月第一版 开本：850×1168 1/32
1986年3月第一次印刷 印张：8 1/4
印数：0001—8,600 字数：212,000
统一书号：13031·3080
本社书号：4607·13—4
定价：2.35元

译 者 的 话

我们翻译了“无机合成”这套丛书，目的在于介绍国外无机合成方面的一些工作成就，供我国科技工作者在工作中参考。

随着无机化学工业生产和科学实验工作的发展，在无机合成学科中络合物的合成占有越来越重要的地位。本卷所介绍的合成实验，大多是金属有机络合物的合成，其中包括烯烃、氢和氮的络合物。反映了近代无机化学科学研究工作的发展趋向。

参加本书翻译工作的有河北工学院化工系的潘品三、熊哲恺（已调上海石油化工总厂）、常幼星、李景舜、刘化合、杨连福、曹倩莹、潘德慧、马维等同志，由南开大学申泮文教授负责校核工作。由于我们的水平有限，译文中可能存在缺点和错误，恳切希望读者批评和指正。

1980 年 4 月

目　　录

第一章　金属烯烃络合物

1.双(1, 3, 5, 7-环辛四烯)合铁(0) …… 1
2.双 (1, 5-环辛二烯) 合镍(0) …… 4
3.(乙烯)双(三邻甲苯基亚磷酸酯) 合镍 (0) 和三(三邻甲苯基亚磷酸酯)合镍(0) …… 9
A. (乙烯)双(三邻甲苯基亚磷酸酯)合镍(0) …… 9
B. 三(三邻甲苯基亚磷酸酯)合镍(0) …… 11
C. 三(三邻甲苯基亚磷酸酯)合镍(0) …… 11
4.二-μ-氯-四(乙烯)合二铑 (I)、2,4-戊二酮基双(乙烯)合铑 (I) 和二-μ-氯-四羰基合二铑 (I) …… 13
A. 二-μ-氯-四(乙烯)合二铑 (I) …… 14
B. 2, 4-戊二酮基双(乙烯)合铑 (I) …… 16
C. 二-μ-氯-四羰基合二铑 (I) …… 17
5.铱 (I) 的环辛烯和 1, 5-环辛二烯络合物 …… 18
A. 二-μ-氯-双 (1, 5-环辛二烯)合二铱 (I) …… 18
B. 二-μ-氯-四(环辛烯)合二铱 (I) …… 19

第二章　二氮和氢的金属络合物

6.四苯基硼酸反式-二氮双[乙撑双(二乙基膦)]一氢合铁 (II) …… 21
A. 反式-二氯双[乙撑双 (二乙基膦)] 合铁 (II) …… 21
B. 反式-一氯双[乙撑双 (二乙基膦)] 一氢合铁 (II) …… 22
C. 四苯基硼酸反式-(二氮)双[乙撑双(二乙基膦)]一氢合铁(II) …… 24
7.反式-双(二氮)双[乙撑双(二苯基膦)]合钼(0) …… 25
8.(μ-二氮-*N*,*N*′) 双[双(三环己基膦)合镍(0)] …… 28
A. (乙烯)双(三环己基膦)合镍 …… 29
B. (μ-二氮-*N*, *N*′) 双[双(三环己基膦) 合镍(0)] …… 30
9.钌的二氮和氢的络合物 …… 31
A. 二氮二氢三(三苯基膦)合钌 (II) …… 31

需要全本请访问 www.ertongbook.com

B. 四氢三(三苯基膦)合钌(IV)…… 32
10.五氢双(三甲基膦)合铱(V)…… 34
A. 四氯双(三甲基膦)合铱酸(1－)三甲基膦和三氯三(三甲基膦)合铱(III) 34
B. 五氢双(三甲基膦)合铱(V)…… 36
11.铁(II)和钌(II)的氢络合物…… 38
A. 双[乙撑双(二苯基膦)]二氢合铁(II)…… 38
B. 四(三乙基亚磷酸酯)二氢合钌(II)…… 40
12.四氢四(甲基二苯基膦)合钼(IV)…… 42
A. 四氯双(甲基二苯基膦)合钼(IV)…… 42
B. 四氢四(甲基二苯基膦)合钼(IV)…… 43

第三章　过渡金属的三苯基膦络合物

13.钌、锇、铑和铱的氢、羰基或亚硝酰络合物…… 45
A. 一羰基一氯一氢三(三苯基膦)合钌(II)…… 47
B. 一羰基二氢三(三苯基膦)合钌(II)…… 48
C. 三羰基双(三苯基膦)合钌(0)…… 50
D. 三氯一亚硝酰双(三苯基膦)合钌(II)…… 51
E. 二亚硝酰双(三苯基膦)合钌…… 52
F. 一羰基一氯一氢三(三苯基膦)合锇(II)…… 53
G. 一羰基二氢三(三苯基膦)合锇(II)…… 54
H. 二羰基二氢双(三苯基膦)合锇(II)…… 55
I. 四氢三(三苯基膦)合锇(IV)…… 56
J. 三氯一亚硝酰双(三苯基膦)合锇(II)…… 57
K. 一氢四(三苯基膦)合铑(I)…… 58
L. 一羰基一氢三(三苯基膦)合铑(I)…… 59
M. 二氯一亚硝酰双(三苯基膦)合铑(I)…… 60
N. 亚硝酰三(三苯基膦)合铑…… 61
O. 二氯一亚硝酰双(三苯基膦)合铱(I)…… 62
14.铑(I)和铱(I)的氟络合物…… 64
A. 反式-一羰基一氟双(三苯基膦)合铑(I)…… 65
B. 反式-一羰基一氟双(三苯基膦)合铱(I)…… 67
15.铱和铑的共价高氯酸基络合物…… 69
A. 反式-一羰基一高氯酸基双(三苯基膦)合铱(I)…… 70
B. 反式-一羰基一高氯酸基双(三苯基膦)合铑(I)…… 71

16.反式-一羰基(一氯三氢硼酸基)双(三苯基膦)合铑 (I) …… 73

第四章　其它过渡金属化合物

17.钯和铂的 π-烯丙基络合物 …… 75
A. 二-μ-氯-双 [(1-乙基-2-甲基-π-烯丙基)合钯] …… 77
B. 二-μ-氯-双 {[1-(羟乙基)-3-甲基-π-烯丙基]合钯} …… 78
C. 四[一烯丙基一氯合铂(II)] …… 79
18.二羰基一氯(对甲苯胺)合铱 (I) …… 82
19.μ-氮-双(三苯基磷)(1+) ("PPN") 阳离子和金属羰基阴离子的盐类…… 84
A. 氯化-μ-氮-双(三苯基磷)(1+)… …… 85
B. 硝酸-μ-氮-双(三苯基磷) (1+) …… 87
C. 四羰基合钴酸(1-)-μ-氮-双(三苯基磷)(1+)…… 87
D. $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$(M = Cr, Mo, W) 的-μ-氮-双(三苯基磷) (1+)盐 … 88
20.六氟合磷酸 (1-) 二羰基-h^5-环戊二烯基亚硝酰合锰 (1+) …… 90
21.氯化六氨合铂 (IV) …… 93
A. 氯化二氯四(甲胺)合铂(IV)… …… 93
B. 氯化六氨合铂 (IV)…… 94
22.双 (1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2, 4-戊二酮基) 合镍 (II) 和双(1, 1, 1, 5, 5, 5-六氟-2,4-戊二酮基)合钴 (II) …… 96
23.五卤一氧合钼酸(2-)铵 …… 101
A. 五氯一氧合钼酸 (2-) 铵 …… 101
B. 五溴一氧合钼酸(2-)铵 …… 102
24.十三钒锰 (IV) 酸盐和十三钒镍 (IV) 酸盐…… 104
A. 钒 (V)酸钾…… 104
B. 十三钒锰 (IV) 酸钾 十八水合物 …… 106
C. 还原的 十三钒锰 (IV)酸钾 …… 107
D. 十三钒锰 (IV) 酸铵 十八水合物和五水合物 …… 108
E. 十三钒镍 (IV) 酸钾 十六水合物 …… 109

第五章　硼化合物

25.八氢三硼酸(1-)$[B_3H_8]^-$盐…… 111
26.戊硼烷(9)(B_5H_9) …… 118
27.二甲胺甲硼烷…… 122

28.二甲胺-三溴甲硼烷 …… 125
29.甲基二苯基膦-甲硼烷和二甲基苯基膦-甲硼烷 …… 127
A. 甲基二苯基膦-甲硼烷 …… 128
B. 二甲基苯基膦-甲硼烷 …… 131
30.三苯基甲硼烷 …… 133
31.三乙基一氢合硼酸钠、四乙基合硼酸钠和三乙基-1-丙炔基合硼酸钠 …… 135
A. 三乙基一氢合硼酸钠 …… 136
B. 四乙基合硼酸钠 …… 137
C. 三乙基-1-丙炔基合硼酸钠 …… 138
32.四烷基乙硼烷和9-硼二环[3, 3, 1]壬烷二聚物 …… 140
A. "四乙基乙硼烷"和"四丙基乙硼烷" …… 141
B. 9-硼双环[3, 3, 1]壬烷二聚物 …… 146
33.一氯二乙基甲硼烷和一氯二苯基甲硼烷 …… 143
A. 一氯代二乙基甲硼烷 …… 150
B. 一氯二苯基甲硼烷 …… 151

第六章 氢化锗的衍生物

34.一溴代甲锗烷和二溴代甲锗烷 …… 154
35.一氯代甲锗烷和一碘代甲锗烷 …… 159
A. 一氯代甲锗烷 …… 159
B. 一碘代甲锗烷 …… 161
36.一氟代甲锗烷和二甲锗烷基碳二亚胺 …… 162
A. 一氟代甲锗烷 …… 163
B. 二甲锗烷基碳二亚胺 …… 165
37.一碘代乙锗烷和一甲基乙锗烷 …… 167
A. 一碘代乙锗烷 …… 168
B. 一甲基乙锗烷 …… 170
38.五羰基甲锗烷基合锰 …… 172
39.一甲锗烷基膦 …… 175
40.二甲锗烷基硫(二甲锗硫醚) …… 180

第七章 磷的化合物

41.乙撑双(二甲基膦)[1, 2-双(二甲膦基)乙烷], 二硫化四甲基联膦

和四甲基联膦…… 183
A. 二硫化四甲基联膦 …… 184
B. 四甲基联膦 …… 185
C. 乙撑双(二甲基膦) …… 186
42. 氯化二甲基硫磷和氯化二甲基磷…… 189
A. 氯化二甲基硫磷 …… 189
B. 氯化二甲基磷 …… 190
43. 三卤化磷酰…… 192
A. 一氯二氟化磷酰 …… 193
B. 二氯一氟化磷酰 …… 194
C. 一溴二氟化磷酰 …… 195
44. 氯化 μ-氮-双[氨基二苯基磷](1+) …… 197

第八章　主族和锕系元素化合物

45. 三甲基镓…… 201
46. 六甲基二硅硫醚和六甲基环三聚硅硫…… 204
A. 通过 1-(三甲硅基) 咪唑合成六甲基二硅硫醚 …… 205
B. 通过一氯三甲基硅制备六甲基二硅硫醚 …… 207
C. 六甲基环三聚硅硫 …… 209
47. 硫、硒和碲的多原子阳离子 …… 210
A. μ-氟-双[五氟合锑 (V) 酸]八硫，$S_8[Sb_2F_{11}]_2$ 和六氟合砷 (V) 酸八硫，$S_8[AsF_6]_2$ …… 213
B. μ-氟-双[五氟合锑 (V) 酸]八硒，$Se_8[Sb_2F_{11}]_2$和六氟合砷 (V) 酸八硒，$Se_8[AsF_6]_2$ …… 215
C. μ-氟-双[五氟合锑 (V) 酸]四硒，$Se_4[Sb_2F_{11}]_2$和六氟合砷 (V) 酸四硒，$Se_4[AsF_6]_2$ …… 216
D. μ-氟-双[五氟合锑(V)酸]四碲，$Te_4[Sb_2F_{11}]_2$和六氟合砷 (V) 酸四碲，$Te_4[AsF_6]_2$ …… 217
48. 三氯合锗酸 (1−) 四乙铵和三氯合锡酸 (1−)四乙铵 …… 219
A. 三氯合锗酸 (1−) 四乙铵 …… 220
B. 三氯合锡酸(1−) 四乙铵 …… 221
49. 弱的和不稳定的溴配位和碘配位的阴离子络合物…… 222
A. 原料——氯配位化合物…… 224
1. 六氯合铈酸 (2−) 三苯基鳞…… 224

2.六氯合铼系酸(3－)三苯基鳞盐…… 225
3.四氯合铁酸(1－)四乙铵和四氯合金酸(1－)四乙铵 …… 227
B. 六溴合铈酸(2－)三苯基鳞 …… 228
C. 六碘合镧系酸根(3－)的盐 …… 229
D. 四碘合铁酸(1－)四乙铵和四碘合金酸(1－)四乙铵 …… 230
E. 其它碘配位络合物 …… 231
50.六卤合铀酸盐…… 232
A. 六卤合铀酸根(2－)的盐 …… 233
B. 关于对 $[UX_6]^-$ 盐进行操作的一般要求…… 234
C. 六氯合铀酸根(1－)的盐…… 234
D. 六溴合铀酸根(1－)的盐…… 236
E. 六氟合铀酸根(1－)的盐 …… 237
51.五氯(三氯丙烯酰氯)合铀(V)…… 239
物名索引…… 244
化学式索引…… 249

第一章　金属烯烃络合物

过渡金属的烯烃络合物作为均相催化的可能中间体曾被广泛地研究过．不过近年来人们已经认识到，烯烃络合物是合成许多其它过渡金属络合物的非常有用的中间体．烯烃配位体往往是不稳定的，它很容易被膦或一氧化碳所取代．

本章中介绍的铁、镍、铑和铱的烯烃络合物在这些金属的膦、亚磷酸酯和羰基衍生物的合成中有着很广的应用．在第二章中，介绍了另一个不稳定的烯烃络合物乙烯双(三环己基膦)合镍的合成，这是合成二氮络合物的初始的一步．

由于烯烃络合物在合成方面的用途已得到了充分评价，所以尽管在它们的制备工作中有危险和困难，我们仍将它们收列到本卷之中．

若干合成涉及到用烷基铝化合物来还原金属盐．由于这些还原剂对空气是非常敏感的，甚至能自燃，因此必须非常小心，如果没有适当的设备来处置这些化合物的话，不得进行这种制备工作．不过如果合成工作是严格地按照规定手续进行时，所有这些合成已经多次重复过，并给出一致的良好产率．

1. 双(1, 3, 5, 7-环辛四烯)合铁(0)

$$Fe(C_5H_7O_2)_3 + 2C_8H_8 + 3Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow$$

$$Fe(C_8H_8)_2 + 3Al(C_2H_5)_2(C_5H_7O_2) + \frac{3}{2}C_2H_4 + \frac{3}{2}C_2H_6$$

撰稿人：D. H. Gerlach[1] 和 R. A. Schunn[2]

1) 2522 Woodridge Drive, Decatur, Ga. 30033.

2) Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. 19898.

需要全本请访问 www.ertongbook.com

复核人：M. A. Bennett[1]，I. B. Tomkins[1]和T. W. Turney[1]

最近有人报道了在有环辛四烯的存在下，用异丙基格氏(Grignard)试剂还原无水氯化铁(III)来合成双(1，3，5，7-环辛四烯)合铁(0)[1]。这个化合物能促进若干不饱和烃的齐聚和共聚作用[1]，并且是制备许多二氢合铁络合物的有用的前体[2]。本文介绍的操作手续比原先的方法[1]简便，并能给出很高的产率。

原　　料

使1，3，5，7-环辛四烯[2]通过充填在一只粗孔度熔结玻璃砂漏斗上的1—2厘米厚的活性铝矾土层来进行提纯。无水三(2，4-戊二酮基)合铁(III)[3]和三乙基铝[3]可以直接使用而不需进一步提纯。

■注意事项　三乙基铝是一种能自燃的液体，它同水或醇能剧烈地反应。它只能在严格没有氧和水分的气氛中进行操作，并应带面具和手套。三乙基铝乙醚溶液是如下配制的：在一只充氮的烧瓶中加入150毫升乙醚并冷冻到约0℃，向其中缓慢地加入50毫升三乙基铝，然后用一支100毫升皮下注射器将它转移到加料漏斗中。

操　作　手　续

整个操作是在无水和无氧的气氛下使用无水的脱氧溶剂而进行的。在本实验中使用了在实验台上惰性气氛中进行反应的标准技术[3,4]。在一只1升的三颈圆底烧瓶上装配一支磁力搅拌棒、一支温度计、一只带有聚四氟乙烯活塞的衡压加料漏斗和一支冷凝管，在冷凝管的顶部装有一根与矿物油计泡器并联的氮进气管。在烧瓶中装入36克(0.10摩尔)三(2，4-戊二酮基)合铁(III)、80克

1) Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, Australia.
2) Aldrich Chemical Co., 2371 North 30th St., Milwaukee, Wis. 53210.
3) Alfa Inorganics, P. O. Box 159. Beverly, Mass. 01915.

(0.77 摩尔) 1, 3, 5, 7-环辛四烯和 400 毫升干燥的乙醚，并用氮气彻底吹洗．当混合物冷冻到 −15℃ 时[1]，将事前配制好的三乙基铝乙醚溶液注射进加料漏斗中．在 1.5 小时内逐滴加入三乙基铝溶液，同时把温度保持在 −10℃ 左右．[如果在滴加过程中温度上升到 0℃ 以上了，则会生成三 (2, 4-戊二铜基)合铝 (III)，并妨碍产品的提纯．]在滴加过程中，混合物的红色变成深棕色．将混合物在 −10℃ 搅拌 2 小时；缓慢地升温到室温，并轻微地沸煮 0.5 小时．在此过程中有气体逸出．将烧瓶冷冻到 −78℃，保持 16 小时，在惰性气氛中、在低温下将得到的黑色的晶状固体过滤收集起来[2),3)]．用 100 毫升冷 (−78℃) 乙醚洗涤它，并在室温下真空干燥数小时．产品的纯度对于制备 FeH_2L_4 络合物[2]来说是足够高的了．从乙醚、正戊烷、石油醚(沸点 38—51℃)溶液中重结晶可以获得分析纯的闪亮黑色针晶的样品．未重结晶产物的产量是 20 克 (74%)．分析 依 $C_{16}H_{16}Fe$ 计算：C, 72.75; H, 6.11; Fe, 21.14．分析结果：C, 72.38, 72.36; H, 6.14, 6.15; Fe, 21.38, 21.33.

性　　质

双 (1, 3, 5, 7-环辛四烯)合铁 (0) 是一种黑色晶状固体，它对大气氧是不稳定的．它在室温下可在惰性气氛中保存数星期而没有明显的分解．如果需要把此化合物贮存好几个月的话，应使它保持在 −40℃ 或更低些的温度．

这个络合物能溶于乙醚和常见的脂肪族和芳香族溶剂中．它在溶液中较不稳定，在室温下，即使严格地保持在惰性气氛中，也

---

1) 向甲苯浴中加入足够量的干冰来获得所需要的温度．也可以用一种冰-甲醇湿冷浴，但多少比较危险，因为三乙基铝能同水和甲醇剧烈地反应．

2) 图 1 例举的仪器适用于在温度低到 −78℃ 时过滤大规模制备的对空气敏感的化合物．对于较小规模的反应，可以用 Schlenk 管技术[3,4]．

3) 滤液中含有高度活性的乙基铝化合物，它同水或醇类猛烈地反应，最方便的处置办法是将它烧掉．另一种办法是向冷的、在搅拌下的溶液中小心地滴加 200 毫升乙醇(放出很多气体)，随后小心地加水来将此混合物分解掉．

会在几天内分解掉. 氯代烃类会迅速地分解 $Fe(C_8H_8)_2$，同时生成一些沉淀物.

$Fe(C_8H_8)_2$ 在固态和溶液状态的结构曾用X射线光谱[5]、红外光谱和质磁共振谱[6]确定过. 在固态中铁原子是五配位的，它同一个环上的六个碳原子和另一个环上的四个碳原子形成 π 键而达成一种惰性气体构型[5]. 在溶液中，根据质磁共振谱的时间标度，$Fe(C_8H_8)_2$ 在立体化学结构上是非刚性的. 在接近室温下所有环上的质子都是相同的，但是在低温时，三配位的和二配位的 C_8 环能被"冻结"出来[6].

参 考 文 献

[1] A. Carbonaro, A. Greco and G. Dall'Asta, *J. Organometallic Chem.*, **20**, 177 (1969).

[2] D. H. Gerlach W. G. Peet and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4545 (1972).

[3] D. F. Shriver, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

[4] R. B. King, in "Organometallic Syntheses", J. J. Eisch and R. B. King (eds.), vol. 1, Academic Press, Inc. New York, 1965.

[5] G. Allegra, A. Colombo. A. Imminzi, and I. W. Bassi, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4455(1968).

[6] A. Carbonaro, A. L. Segre, A. Greco, C. Tosi and G. Dall'Asta, *ibid.*, **90**, 4453 (1968).

2. 双(1,5-环辛二烯)合镍(0)

$$Ni(C_5H_7O_2)_2 + 2C_8H_{12} + 2Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow Ni(C_8H_{12})_2 + 2Al(C_2H_5)_2(C_5H_7O_2) + C_2H_4 + C_2H_6$$

撰稿人：R. Aschunn[1]

复核人：R. Baker[2], R. J. Cole[2], J. D. Gilbert[2] 和 D. P. Madden[2]

1) Central Research Department, Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del. 19898.

2) Department of Chemisty, The University, Southampton, S09 5NH England.

双(1, 5-环辛二烯)合镍(0)在合成多种新的镍络合物[1-5]的工作中是有用的，因为环辛二烯配位体容易被取代。本文提供的方法是以 Wilke[6] 的工作为基础的；用丁二烯来防止生成金属镍[6]。

原　　料

无水双(2, 4-戊二酮基)合镍(II)是通过水和甲苯的共沸蒸馏从 $Ni(C_5H_7O_2)_2 \cdot 2H_2O$ 来制备的。在氮气氛下将此热的暗绿色悬浮液通过塞里塑料(celite)助滤剂进行过滤，并将滤液放在旋转蒸发器上蒸发至干涸。把绿色固体滤渣放在研钵内碾碎，并在 80℃/0.1 微米下干燥 16 小时，得到无水的络合物。将 1, 5-环辛二烯通过一级中性氧化铝过滤以除去过氧化物杂质；反复过滤一直到氧化铝不再显黄色时为止。不需要进一步提纯，但此液体应立即使用。将丁二烯通过盛有 3A 分子筛的U形捕集器进行干燥，令气体在 −78℃ 冷凝，并把它贮存在一只小不锈钢瓶中。

■注意事项　三乙基铝是一种能自燃的液体，它同水或乙醇能剧烈地进行反应。只能在严格无水和无氧的气氛中进行操作，需要戴上面罩和手套。三乙基铝甲苯溶液可以最方便地在一座惰性气氛手套箱中配制[7]，并用一支 100 毫升的皮下注射器把它转移到加料漏斗中。

操 作 手 续

整个操作是在无水无氧的气氛中使用无水的脱氧溶剂进行的。在本实验中使用了在实验台上惰性气氛中进行反应的标准技术[7,8]。在一只 1 升四颈圆底烧瓶上装配一支末端有一软管的活塞应接管、一支温度计和一只顶端带有T形管的干冰冷凝器，T形管一端连接一只矿物油计泡器，另一端连接干燥氮气源。烧瓶的中心颈口是打开的。用氮气彻底冲洗烧瓶，并通过中心颈口装入 102.8 克(0.4 摩尔)无水的双(2, 4-戊二酮基)合镍(II)、250 毫升甲苯和 216 克(2.0 摩尔) 1, 5-环辛二烯。然后在中心颈口上

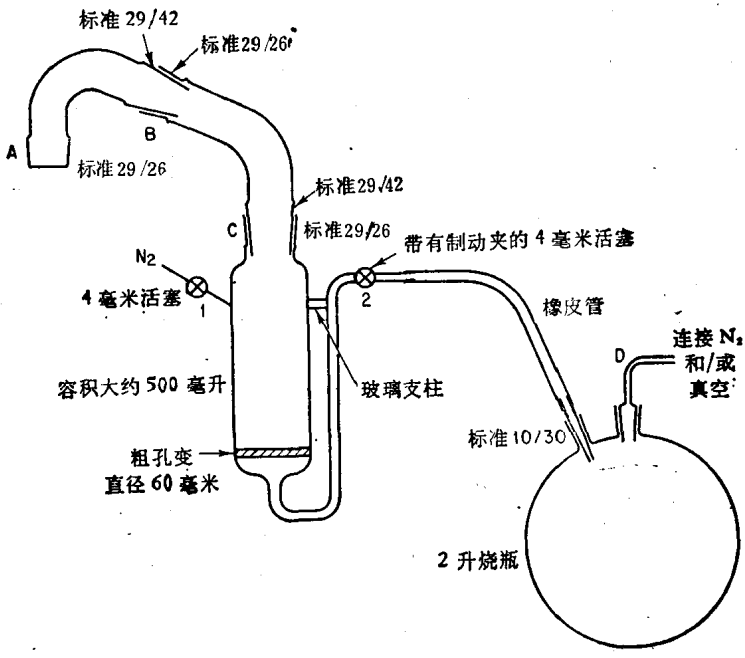


图 1　低温过滤装置

装配一架机械搅拌器，搅拌此混合物并将它冷冻至 −10℃[1]；在冷凝器中充入干冰和丙酮混合物．然后通过活塞应接管向烧瓶中通入约 18 克 (0.33 摩尔) 的无水 1，3-丁二烯[2]；此气体即溶解在冷的混合物中．然后将活塞应接管拿开，换上一支用氮气冲洗过的、带聚四氟乙烯活塞的 250 毫升衡压滴液漏斗．取下加料漏斗顶端的塞子用氮气冲洗此系统．在滴液漏斗中放入 103 克 (0.9 摩尔) 三乙基铝在 100 毫升甲苯中的溶液，并在搅拌下逐滴加入到冷的混合物中．把温度保持在 −10 到 0℃；滴加过程约需要 45—90 分

1) 向甲苯浴中加入足够多的干冰以取得所需的温度，也可以用一种湿的冰-甲醇冷浴，但多少有些危险，因为三乙基铝同水和甲醇能剧烈地反应．

2) 向烧瓶中输入气体的重量可以如下来测定：把气体钢瓶放在一架台称上，同时通过与活塞应接管末端的软管相连接的橡皮管向烧瓶中通入气体．

钟．在加料过程中，绿色悬浮液变成黄棕色，并生成一种黄色晶状固体． 在0℃搅拌0.5小时以后，令混合物升温到室温，并搅拌[1]过夜．也令干冰冷凝器升温． 有气体(主要是乙烯和乙烷)放出．

将黄色悬浮液在 −15℃ 搅拌2—3小时．在用快速氮气冲洗的同时，取下加料漏斗，并换上一支与氮气管线相连接的应接管，把温度计和机械搅拌器取下换上活塞，所有的接头都用标准接口夹子夹紧．装起如图1[2]所示的仪器，并充入氮气．接头B和C用标准接口夹子夹紧． 在使氮气通过活塞1冲洗烧瓶的同时，从反应烧瓶上取下干冰冷凝器并换上接头A；把接头A用接口夹子夹紧．必须小心把反应烧瓶架稳，并一定把它再放回到冷浴中．将过滤器浸置在一个冷浴 (−15℃)中，旋转接口 B，将反应溶液一份一份地转移到过滤器上，打开活塞2， 用氮气加压将混合物过滤；为此可以用一个汞计泡器代替矿物油计泡器[7]． 必须小心用足够的压力进行压滤，但要防止将接口或活塞振脱． 另一种办法是，可以在D处抽吸，但必须小心防止将空气吸入系统中．当全部反应混合物过滤完毕时，向反应烧瓶中加入100毫升甲苯(将皮下注射器针头穿过温度计接口而注入)，将甲苯冷冻到 −15℃，并将它倾注到过滤器上来洗涤产物．洗涤三次以后，滤液呈淡黄色．最后用100毫升冷无水乙醚洗涤，使其易于干燥．通过活塞1用氮气快速冲洗的同时，将接头C处的应接管取下，换上一只塞子．并将活塞2关闭[3]．将一套真空管路与活塞2连通，关闭活塞1，并给

---

1) 搅拌数小时或许就够了．由于产物常常是光敏性的，在这期间应把反应烧瓶包起来．

2) 这一套仪器适用于在温度低到 −78℃ 时过滤大量对空气敏感的化合物． 可以用一种适当能随意弯曲的软管接头代替玻璃应接管 (接头 A. B. C)． 对于小批量反应，可以用 Schlenk 管技术[7]．反应混合物也可以在室温下过滤，不过由于产物的溶解度增加，产量会相应地减少．

3) 滤液中含有能同水或乙醇剧烈反应的高度活性的三乙基铝化合物，最方便的处置办法是把它烧掉．另一种办法是，小心地向冷冻并搅拌着的溶液中滴加200毫升乙醇(有很多气体放出)，随后小心地加入水来把这个混合物分解掉．

需要全本请访问 www.ertongbook.com