

目 录

一、金属有机化合物简介	1
1. 金属有机化合物的分类	1
2. 18电子规则	3
3. 金属有机化合物的命名	4
4. 金属有机化合物的合成方法	4
二、无氧无水条件下的金属有机合成技术	12
1. 金属有机化合物对氧和水的活泼性	12
2. 惰性气体及纯化	13
3. 在惰性气流中实验台上的有机合成操作	17
三、金属有机化合物的合成	27
1. 锂、钠、钾、铷、铯有机化合物	27
2. 铍、镁、钙有机化合物	40
3. 硼、铝、镓、铟、铊有机化合物	47
4. 硅、锗、锡、铅有机化合物	90
5. 磷、砷、锑、铋有机化合物	146
6. 铜、银、金有机化合物	168
7. 锌、镉、汞有机化合物	172
8. 镧系和铜系金属有机化合物	184
9. 钛、锆、铪有机化合物	189
10. 钒、铌、钽有机化合物	205
11. 铬、钼、钨有机化合物	216
12. 锰、锝、铼有机化合物	231
13. 铁、钌、钹有机化合物	242
14. 钴、铑、铱有机化合物	273

15. 镍、钨、铂有机化合物.....	297
附录一 溶剂和配位体略语表	337
附录二 金属有机化学实验常用溶剂物理性质	338
附录三 金属有机化合物分子式索引	340
附录四 金属有机化合物名称 (英、中对照) 索引	378

一、金属有机化合物简介

金属有机化合物一般指含有金属—碳键的化合物，也包括一些金属有机配位络合物。但有机基团通过氧、氮、硫等与金属键合的不含金属—碳键的化合物，一般不属于金属有机化合物范畴。

1827年Zeise首次合成了乙烯铂络合物， $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ ；1842年Bunsen合成了砷有机化合物， $As_2(CH_3)_4$ ；其后陆续制得金属—碳键的锌、汞、锡的烷基化合物。二十世纪前期镁有机化合物和锂有机化合物应用于有机合成，开拓了金属有机化合物广泛应用的新途径。1950年齐格勒-纳塔催化剂的发现，使金属有机合成的发展达到又一新阶段。

由于有机基团与金属的全新的结合方式引起人们的普遍重视，1951年发现的二茂铁，成为现代价键理论研究的重点。由此而开展研究的过渡金属有机化学成为现代化学非常活跃的领域之一，不仅在理论上日益深入，而且成为均相催化反应的基础。

1. 金属有机化合物的分类

(1) 按有机配位体分类

金属有机化合物可按与金属键合的配位体形式上向金属提供的电子数进行分类。配位体可以分为几类，如表1-1所示。无电子配位体，如 BH_3 ， BF_3 等，这些配位体必须与具有一对电子的金属才能结合。单电子配位体，如卤素、烃基、氢等有

机基团，它们与金属结合时提供一个电子形成一价的键。双电子配位体，如 π - C_2H_4 、 CO 、 PR_3 等提供一对电子与金属配位。从给两个电子配位体开始，许多配位体以 π 键与金属原子结合，就是说配位体并不是由一个碳原子提供一对电子与金属成键，而是以两个或更多个碳原子的 p 电子或杂化轨道上的电子与金属成键。例如， π -乙烯配位体以每个碳原子的 p 电子、即两个碳原子提供两个 p 电子与金属配位成键。丁二烯有两个双键，四个碳原子各提供一个 p 电子，共四个电子与金属配位。许多过渡金属可以与烷基以 σ -键相结合，同时又可与烯烃以 π -键相结合。另外、有些配位体，例如烯丙基、环戊二烯基，可以两种方式与金属结合。它们可提供一个电子与金属形成 σ -键，也可提供 3 个或 5 个电子与金属形成 π -键。

表 1-1 配位体的给电子数目

电子数	配 位 体 举 例
0	BH_3 、 BF_3
1	卤素、各类烃类、 $-H$ 、 $-NO$ (弯曲型)、 $-CN$ 、 $-COR$
2	烯烃、 CO 、 R_3N 、 PR_3 、 RCN 、 RNC 、卡宾
3	π -烯丙基类基团、 $-NO$ (直线型)、碳炔
4	π -丁二烯、 π -环丁二烯
5	π -环戊二烯基、 π -茚基、 π -戊二烯基
6	π -苯、 π -环庚三烯、 π -己三烯、吡咯
7	π -环庚三烯基
8	π -环辛四烯、 π -环庚三烯负离子
10	π -环辛四烯双负离子

(2) 按金属元素各族分类

金属有机化合物按金属元素在周期表上的位置，即按照族和组讨论它们的组成、性质和结构也是比较便利的。周期表中

主族元素有 ns 和 np 轨道，在周期表中，从左向右元素的电负性逐渐增加，从上向下则电离势降低。同周期两端元素形成离子化合物，那些非金属和类金属元素彼此形成共价化合物。

主族元素化合物中，金属利用 ns 和 np 给电子轨道的倾向很强。形成中心原子具有八隅体电子构型。这与过渡金属有机化合物中的18电子规则相对应。

2. 18电子规则

大多数稳定的过渡金属有机化合物遵循惰性气体电子结构的18外层电子规则，就是说中心金属原子与配位体结合时，需要填满 $(n-1)d$ 、 ns 、 np 这三层轨道。也即价电子层上含有18个电子时可以得到稳定的过渡金属有机化合物。过渡金属要从配位体获得电子，有时要接受几个配位体的电子才能达到18个电子。18电子规则与络合物稳定性之间的内在联系，可能既与热力学因素有关，也与动力学因素有关。

金属有机化合物中中心金属原子的外层电子数目可根据以下原则计算。(1)首先计算金属原子在未与配位体结合时的电子数目，再加上或减去金属络合物的总电荷数。如正一价铁化合物中铁的电子数为 $8-1=7$ ；在中性铁化合物中，铁有8个电子；在负一价铁化合物中，铁有 $8+1=9$ 个电子。(2)计算出配位体与金属成键的电子数目的总和。此电子总数加上金属本身电子数目应等于18。例如， $\eta^5-C_5H_5Fe(CO)_2(C_2H_4)]^+$ 正离子，电子来自 $Fe^+=7$ ， $\eta^5-C_5H_5=5$ ， $(CO)_2=4$ ， $C_2H_4=2$ ，电子总和为 $7+5+4+2=18$ 。有的化合物分子式已知而结构未知，可以应用18电子规则对其结构进行预测。如在 $C_7H_7Co(CO)_3$ 中，Co提供9个电子，每个CO提供2个电子，3个CO提供6个电子，根据18电子规则， C_7H_7 应提供 $18-9-6=3$ 个电子，

因此 C_7H_7 基有 3 个碳原子各提供 1 个电子与金属键合, 此结果已得到分子结构测定的证实。

18 电子规则不是对所有的过渡金属有机化合物都适用。有一些化合物不服从 18 电子规则, 例如目前还未发现 18 电子的钛有机化合物。镍经常形成 16 电子络合物, 而铜经常形成 14 电子络合物。

3. 金属有机化合物的命名

σ -键合的配位体如烷基等与金属形成的化合物是在金属前面加配位体名称, 例如 $(C_2H_5)_3Al$ 称作三乙基铝, $(C_2H_5)_2AlCl$ 称作二乙基氯化铝, $(CH_3)_4Ti$ 称作四甲基钛。 π -配位的配位体则不同, 烯丙基有两种方式与金属络合。如烯丙基金属络合物在烯丙基前面冠以“ π ”字首, 可以是金属与烯丙基双电子配位, 也可以是三电子配位。用 π 不能说明烯丙基有多少个碳原子与金属原子配位络合, 因而必须标出以 π -键与金属等距离相连的碳原子数目。例如三碳链的烯丙基冠以 η^3 代替 π , 四碳链的环丁二烯金属络合物则用 η^4 代替 π 。 $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ 称作双(η^5 -环戊二烯基)铁, 通常称作二茂铁, $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ 称作双(η^5 -环戊二烯基)二氯化钛, $(\eta^3-C_7H_7)Co(CO)_3$ 称作三羰基(η^3 -环庚三烯-1,3,5-基)钴。双核络合物 $(\eta^5-C_5H_5)_2ClZrOZrCl(\eta^5-C_5H_5)_2$ 称作 1,1,3,3-四(η^5 -环戊二烯基)二氯- μ -氧合二锆。

4. 金属有机化合物的合成方法

金属有机化合物没有普遍适用的合成方法, 但是同一配位体的同一族金属有机化合物的合成一般可用同一方法。这里归纳了制备金属有机化合物的一般方法, 特殊的制备方法在各有

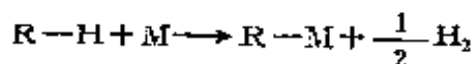
关化合物合成中讨论。

(1) 主族金属有机化合物的合成方法

含金属—碳键的主族金属有机化合物可以分为两大类：碱金属和碱土金属化合物主要以离子键存在，它们的性质比较活泼，主要作为有机和金属有机合成试剂；其余非过渡金属化合物主要以共价键形式存在，有的可作为试剂，有的比较稳定，如磷、硅有机化合物可用作药物、材料等。在这里主要介绍碱金属和碱土金属有机化合物的合成方法。

I. 金属与烃类直接反应

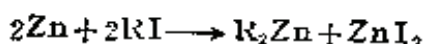
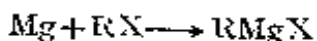
具有酸性氢的烃类可按如下反应生成金属有机化合物。



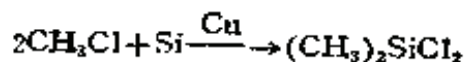
此反应仅限于那些具有活泼氢的烃类如乙炔、三苯甲烷、环戊二烯及其衍生物。

II. 金属与卤代烃的反应

最方便且常用的制备碱金属和碱土金属有机化合物的方法是金属与卤代烃直接反应。有机合成中广泛使用的锂、镁、锌有机化合物均可按如下反应制取。

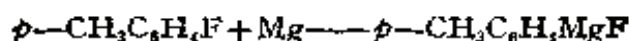


在铜催化下，硅、锗与氯代烃在高温反应，可合成相应元素的有机化合物。此法已成为工业上大规模制取烷基氯硅烷的主要方法。



镁与卤代烃反应，增大金属表面积，对反应是有利的。最近有报道说，在四氢呋喃中用金属钾还原镁盐，可以得到极活

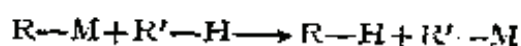
拨的甚至可与氟代烃反应的镁。



除了硼有极细密的晶体结构和镓的熔点低而不能用直接法合成其有机化合物外，所有 I、II、III、IV 和 V 族的主族金属的有机化合物都可用此法获得。

III. 金属化反应

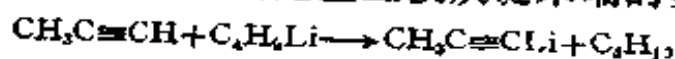
金属化反应是指金属有机化合物特别是碱金属有机化合物中金属置换烃类活泼氢的反应。此反应一般可看做广义的酸碱反应。



为使反应顺利进行，R'H 应比 RH 为更强的酸，也即 RM 必须是比 R'M 更强的碱。

丁基锂与一些含弱酸性氢的化合物如茴香醚、呋喃等反应时，锂可以把甲基的氢或呋喃中的 α -氢置换。四甲基乙二胺 (TMEDA) 有活化丁基锂的作用，其作用主要是把聚集态的丁基锂解离为单体，成为更强的碱，来夺取芳烃的氢，实现芳烃的金属化。在四氢呋喃中聚集态的丁基锂解离为单体的浓度很低，所以金属化反应很慢。在四氢呋喃中烷基锂的金属化反应速度为：苄基锂 > 烯丙基锂 > 正丁基锂 > 苯基锂 > 乙基锂 > 甲基锂。

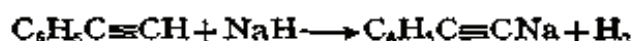
具有足够酸性氢的烯烃或炔烃也可发生金属化反应。在己烷中、丁基锂与丙炔反应能定量置换炔键末端的氢。



取代环戊二烯特别是难于直接同碱金属反应的五甲基环戊二烯，用丁基锂金属化反应可以得到五甲基环戊二烯基锂。

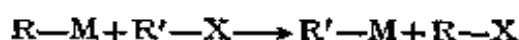


除了烷基锂之外，烷氧基钠、氢化钠也可使含活泼氢的烯烃和炔烃发生金属化反应。



钠、钾的氮化物，二异丙胺基锂和双（三甲硅基）胺基锂 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ 也常用作金属化试剂。

IV. 金属有机化合物与卤代烃的交换反应



金属有机化合物与卤代烃的金属-卤素交换反应是一个平衡反应，在反应中更加正性的金属与更加负性的有机基团相结合。因此，碱金属烷基化合物有利于反应的进行。实际上烷基锂（如丁基锂）与不易直接和金属锂反应的卤代芳烃发生金属-卤素交换反应，以制取芳基锂。

V. 金属-金属交换反应

两种不同金属有机化合物的金属或配位体可按以下反应相交换：

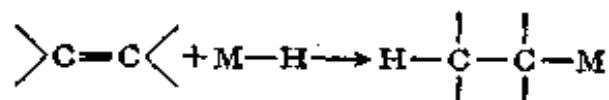


此反应的特点是有利于向更负性的R基与更正性的金属相结合的方向进行。如下面的反应就是如此：



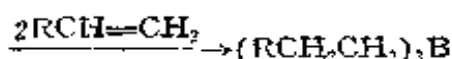
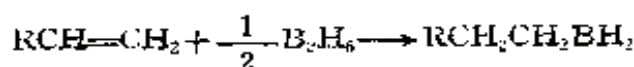
VI. 金属氢化物的加成反应

无催化剂存在下，金属氢化物与烯烃发生加成反应。

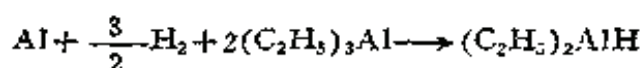


这类反应对于碱金属和碱土金属是不重要的。原因是这些金属的相应有机化合物可以直接由金属和卤代烃反应制取。但

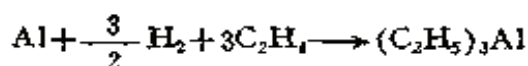
对第Ⅲ和第Ⅳ主族金属则是重要的反应。对于硼来说称为硼氢化反应，广泛用来合成有机硼化合物。



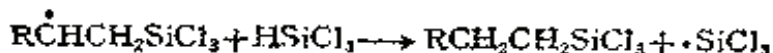
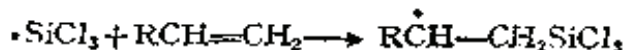
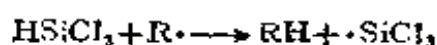
在工业上利用此反应合成齐格勒-纳塔催化剂的主要组分——烷基铝化合物。



总的反应是利用铝、氢、乙烯合成三乙基铝。



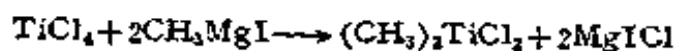
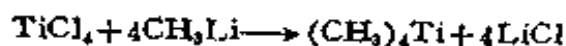
第Ⅳ族元素的氢化物与烯烃的反应是游离基的加成反应。

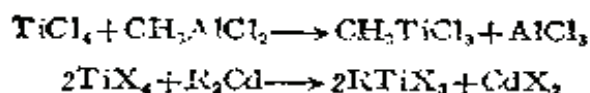


(2) 过渡金属有机化合物的合成方法

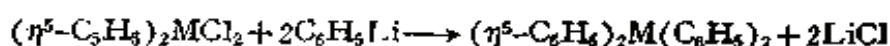
1. 金属无机盐与碱金属和碱土金属有机化合物的反应

碱金属和碱土金属有机化合物是在有机合成中最广泛应用的试剂。这些金属有机化合物用作合成过渡金属有机化合物的试剂也获得成功。但由于过渡金属有机化合物中 σ -键的烃基衍生物如 R_nM 类型是极不稳定的。只有钛族烃基衍生物和铂的 σ -烃基卤代物较为稳定，它们可以用镁有机试剂、烃基锂、烃基氯化铝、二烃基锌或二烃基镉制取。

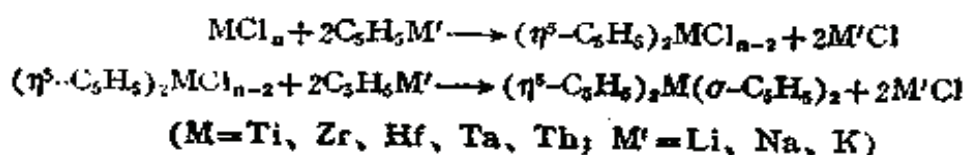




由于有机镁试剂活性较低，有时不足以使过渡金属烷基化，常用活性大的锂有机试剂。例如 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 不易反应，但与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 易反应。



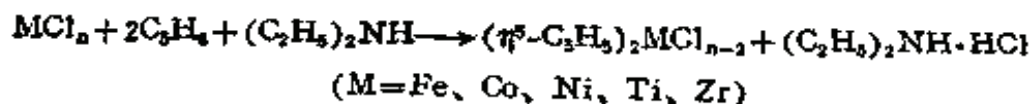
过渡金属的 π -环戊二烯基和 σ -环戊二烯基络合物最方便的制备方法是环戊二烯基锂、钠、钾与过渡金属卤化物反应：



其它常用的环戊二烯基化试剂尚有 $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ 或 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$ 以及 $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgCl}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}$ 和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}$ 等。

Ⅱ. 金属卤化物与环戊二烯的反应

在碱如二乙胺存在下，某些过渡金属卤化物与环戊二烯反应，可以从环戊二烯中去掉亚甲基上的酸性氢而获得 π -环戊二烯基金属化合物。

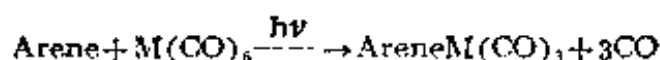


Ⅲ. 配位体的置换或交换反应

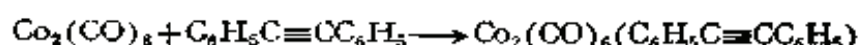
以二茂镍与烯丙基镁试剂反应为例，反应中烯丙基置换二茂镍的一个环戊二烯基，得到较稳定的另一新的镍有机化合物。

从羰基过渡金属络合物制备各种金属有机化合物也属于配位体的置换反应，有时羰基也加到新的配位体中去。利用这个反应可得到简单取代的化合物和较为复杂的双核络合物。苯及其衍生物与Ⅵ副族金属如铬、钼、钨的羰基络合物的反应属于

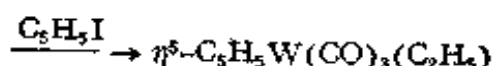
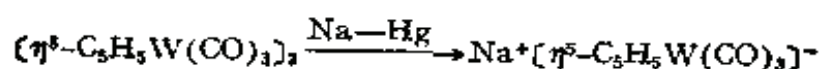
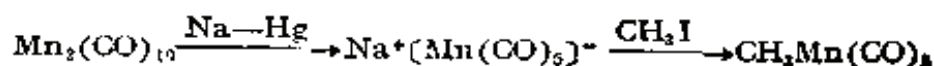
前一类。



第Ⅷ副族金属羰基络合物与二苯乙炔反应，取代两个羰基形成双核络合物：

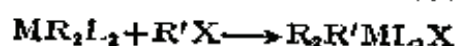


羰基金属负离子与卤代烃的亲核取代反应是制取 σ -烷基金属化合物的通用方法。在四氢呋喃中羰基金属络合物与钠汞齐作用，形成极为活泼的亲核羰基金属负离子，再与碘代烷反应，得到 σ -烷基羰基金属化合物。

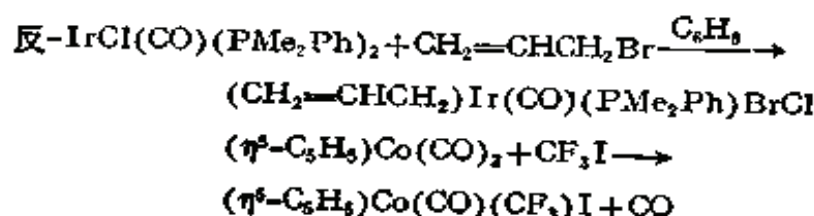


IV. 低价过渡金属化合物的氧化加成反应

过渡金属，尤其第Ⅷ族过渡金属，具有四方配位形式者可与卤代烃发生氧化加成反应，制取高配位的金属有机化合物。利用此法制备钴、铑、铱和镍、钯、铂等金属的烷基、烯丙基和其他 σ -配位络合物是很普遍的，其一般反应式如下：

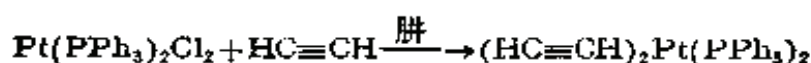
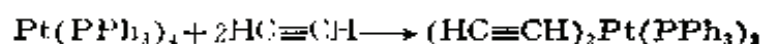


例如：



乙炔是比 PPh_3 电负性大的配位体，可从铂的 d 轨道吸引反馈电子，具有氧化性质，而氯是比乙炔电负性更大的配位

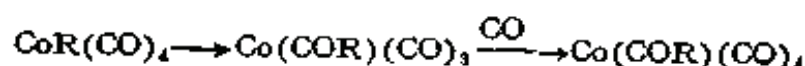
体, 乙炔取代氯时, 常有还原性质。



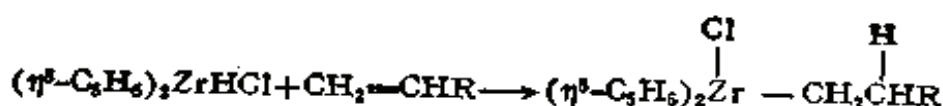
V. 利用插入反应制备过渡金属有机化合物

插入反应最适宜于制备活泼的混合型金属有机化合物。含 $\text{M}-\text{H}$ 、 $\text{M}-\text{X}$ 、 $\text{M}-\text{R}$ 、 $\text{M}-\text{CO}$ ($\text{X}=\text{卤素}$, $\text{R}=\text{烷基}$) 的金属化合物易与烯烃、炔烃、重氮甲烷、一氧化碳、腈等发生插入反应形成金属有机化合物。

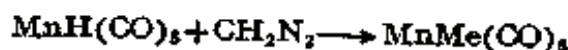
金属氢化物对不饱和键的加成反应是制备金属有机化合物广泛应用的方法。 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ 可和多种烯烃发生加成反应生成 $\text{Co}(\text{CO})_4\text{R}$, 而后分子内发生插入反应。



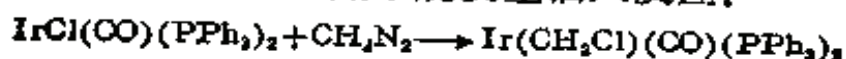
这是羰基钴作为烯烃羰基化反应的中间催化过程。双(环戊二烯基)氯化锆和烯烃的加成反应, 中间经过烯键和锆的结合, 然后转移, 在反应中 $\text{Zr}-\text{H}$ 键断裂, 使带负电荷的氢加到碳链的碳上。



类似的例子还有 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{HCl}$ 与烯烃的加成。金属氢化物还可与重氮甲烷反应, $\text{M}-\text{H}$ 键插入亚甲基, 这是一般的卡宾反应作用于 $\text{M}-\text{H}$ 键上。



金属氯化物也可与重氮甲烷发生插入反应,



二、无氧无水条件下的 金属有机合成技术

1. 金属有机化合物对氧和水的活泼性

一般金属—碳 σ -键的键能较小，多数化合物的 ΔH_f 值为正值，是吸热化合物，热力学上有利于分解成组分元素。当分解过程的活化能较高时，这些热力学不稳定的化合物有可能被分离出。

金属有机化合物与氧发生作用，生成的金属氧化物、二氧化碳和水都是热力学上非常稳定的化合物。因此所有金属有机化合物对氧化是热力学不稳定的。同样，金属有机化合物水解时也得到含金属—氧及碳—氧的生成物，这在热力学上是有利的过程。所以多数金属有机化合物对水解也是热力学不稳定的。

金属有机化合物氧化的第一步是氧对金属中心的自由基进攻。金属原子的能量低的未充满电子的轨道的存在对氧化过程是有利的。缺电子型的烷基化合物如 R_3B 、 R_3Al 或 R_2Zn 对空气十分敏感，可在空气中自燃。而象ⅣA族金属烷基化合物如 R_4Sn ，由于空 d -轨道可利用的程度较低，因之是稳定的。

金属有机化合物的水解是由于水对金属中心的亲核进攻。金属中心空轨道的存在也对之有利。但这一反应是极性反应，金属—碳键的极性对反应的影响较大。如ⅠA和ⅡA族金属烷基化合物对水非常活泼，而相对来说 R_3B 是不活泼的，这是因为

前两类化合物中金属—碳键的离子性约为22%，而后一类化合物中B—C键的离子性仅为6%。ⅢA族化合物因其饱和性而对水解稳定。中性的过渡金属 π -络合物中，配位体使金属原子的空轨道饱和，而且使金属中心的电子密度增大，因此对亲核进攻的水解反应也多是稳定的。

由于金属有机化合物对氧和水的活泼性，它们的操作需要在无氧无水条件下进行。无氧无水条件包括惰性气流中的操作和高真空系统中的操作，很多时候二者结合使用。下面分别叙述。

2. 惰性气体及纯化

(1) 常用的惰性气体

常用惰性气体有氮、氩和氦。氮是其中最便宜的。氮的比重与空气十分接近，因此在氮气中称重无需校正。但在室温下氮气对金属锂有反应活性，在较高温度下它对其他一些金属也有活性；分子氮还可与一些金属络合物反应。所以使用时，要根据工作情况来选择合适的惰性气体。

国外气体纯度分三级：干燥气体级，含氧0.1% (1000ppm体积)，含水0.001% (10ppm体积)；高纯气体级，含氧0.02%，含水0.0001%；特纯气体级，含氧0.002%，含水0.0001%。

国内气体纯度一般分为两级：普通纯度级和高纯级。例如天津华北氧气厂生产的高纯氩，含氧0.0001% (1ppm体积)，含水0.0003% (3ppm体积)；高纯氮，含氧60ppm，含水30mg/m³；普通纯氮的纯度>99.9%。国内高纯级气体质量优于国外。

如果反应容器体积为500ml，气体含氧和水的总量为50ppm，相当于0.01mmol，这对操作物质量较大时没有太多

影响。但当操作物质量较小或连续通入惰性气体时，引入的杂质质量则相对较大。一般说，氧和水的总量在10~15ppm时较为安全，如超过这个限度，所用惰性气体需要加以纯化。

(2) 惰性气体的干燥

由惰性气体中除去水可用低温凝结或用各种干燥剂，或用这两种方法的结合。较为方便的是使惰性气体通过装有干燥剂的容器。表2-1列出常用干燥剂。

表 2-1 惰性气体常用干燥剂

干 燥 剂	平衡水蒸汽压, (0.133kPa)	特 点
1. CaH_2	$<10^{-5}$	放出 H_2 ，不再生，碱性
2. P_2O_5	2×10^{-5}	只限于表层用，酸性
3. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	5×10^{-4}	能力较好，250℃真空下再生，遇还原性物质危险
4. 4A或5A分子筛	约 1×10^{-3}	能力较好，400℃真空下或干燥气流中再生
5. 活性氧化铝	约 1×10^{-3}	能力较好，500℃真空下或干燥气流中，700℃空气中再生
6. 细孔硅胶	约 2×10^{-3}	能力较好，300℃再生
7. KOH	约 2×10^{-3}	由于表面结成溶液，能力较小，碱性
8. 浓 H_2SO_4	约 3×10^{-3}	氧化剂，酸性
9. 变色石膏	5×10^{-3}	250℃再生
10. CaCl_2	0.2	能力较好，微酸性

(3) 惰性气体的除氧

除氧可以采用湿法或干法，都是使惰性气体通过装有干燥剂的容器。表2-2列出湿法除氧溶液。

湿法的缺点在于惰性气体同时被溶剂蒸气所污染。

干法常用的除氧剂为金属或金属氧化物。通常使惰性气体在一定温度下通过除氧剂保持一定的除氧速度。其中最常用的

是附载于硅藻土上的 Cu_2O 除氧剂，它有相当好的效果。具体制备方法如下：氯化铜水合物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 250g，溶于2L水中，加入硅藻土250g，再于 60°C 及剧烈搅拌下加入用200g氢氧化钠与250ml水配制的溶液中。生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 令其沉降，倾出上层清液，沉淀用10L水洗。所得物质成型为2~3mm直径的短条，在 $150\sim 180^\circ\text{C}$ 干燥，装入有加热套的玻璃柱中，其形式及安装方法见图2-1及图2-2。在 200°C 下以氢气流还原，生成的 Cu_2O 在 200°C 时有好的除氧能力，空速可达 1000h^{-1} 。此外，常用的除氧剂还有 MnO 。当 MnO_2 的小块在柱中用 $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气体于 550°C 还原时，得到 MnO 。除氧时在 150°C ， 2000h^{-1} 空速下进行，可使惰性气体的氧含量达2ppm。其它除氧剂列于表2-3。

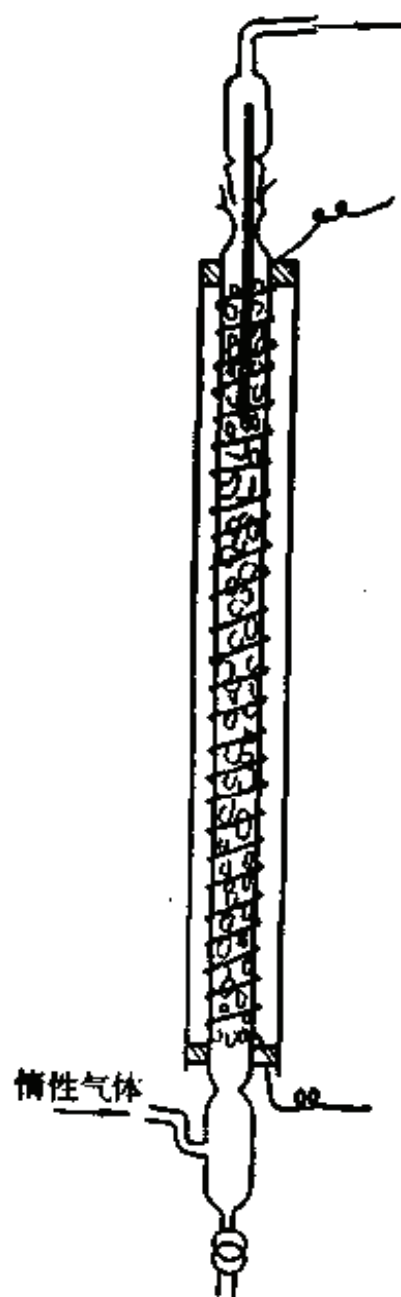


图 2-1 装有催化剂及加热套的玻璃除氧柱

表 2-2 湿法使用的除氧溶液及其制法

溶 液	制 法
1. 焦性没食子酸碱性水溶液	15g焦性没食子酸溶于50%KOH水溶液
2. 低亚硫酸钠水溶液	48g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 40g NaOH和12g萘醌磺酸, 溶于300ml水
3. 萘醌- β -磺酸钠水溶液	2%萘醌- β -磺酸钠在1.6mol/L NaOH中的溶液与金属锌放置在一起
4. 硫酸亚铬水溶液	0.4mol/L铬明矾新鲜溶液和0.05mol/L H_2SO_4 与锌汞齐放置一起
5. 二苯甲酮基离子油状液	1gNa分散于矿油中加到4g二苯甲酮在1L矿油中
6. 三异丁基铝油溶液	三异丁基铝按1:1溶于矿油

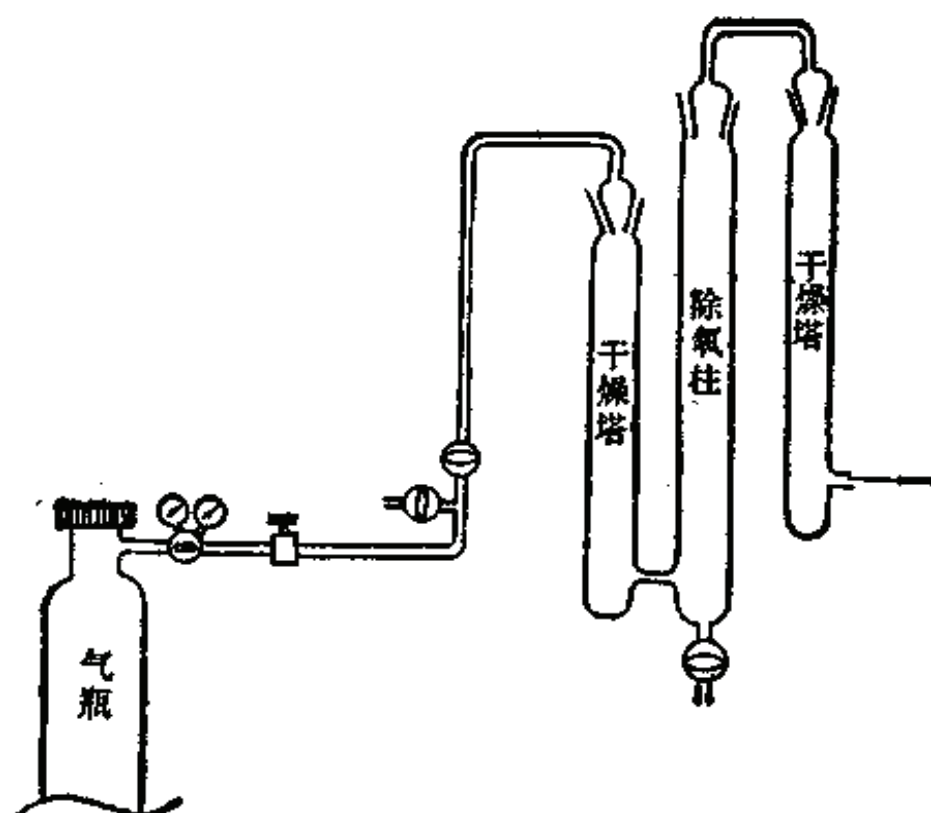


图 2-2 除氧柱与气瓶和干燥塔的连接

表 2-3 除氧剂及其特点

除 氧 剂	特 点
1. Na-K合金 (K重量在67~81%)	在0℃以上为液体, 可装入U-形管或计泡器, 可除氧、水和汞蒸气
2. CoO	CoCO ₃ 在340℃及真空中慢慢加热制的, 在室温下除氧
3. Cr ²⁺ 在硅胶中	硅胶吸收 Cr ²⁺ 溶液, 然后于500℃的H ₂ 中还原, 在室温下吸氧, 但能力较低
4. 钯或铂石棉	室温下从氢中除去痕量的氧
5. Ba, Ca, Ca-10% Mg 合金, La, Mg, Th, Zr	可分别在300、650、475、500、600、400和600℃从氢气中除去氧; 同时在400、650、500、800、640、800和1000℃除氧和氮
6. 黄铜, Cu, Ce, U	可分别在500、600、300和200℃从氢和氮中除氧

经过干燥和除氧的惰性气体, 可用于惰性气流中的操作。

3. 在惰性气流中实验台上的有机合成操作

(1) 提供惰性气流的装置

真空惰性气流操作线 (见图2-3), 通过几个 (通常为4个) 双斜三通活塞将两根直径为20mm的玻璃管平行连接到一根玻璃管与真空系统相连, 另一根玻璃管与惰性气体源相连。在两者之间同时装有计泡器和直型开口水银压力计。这个压力计既是汞封, 又是安全释压计泡器。双斜三通活塞的第三个方向与反应体系相连接。国外实验中常称这种操作线为Schlenk线。

这里所用的真空泵的真空度不需要很高。通过反复抽掉体系中空气、再通入惰性气体的过程, 反应体系中的氧含量可达到合格。比如真空泵的能力为266Pa(2mmHg), 第一次抽空剩下余压的空气, 则第二次抽空就剩下7Pa (0.0052mmHg), 第三次剩下1.33mPa (1×10^{-5} mmHg) 的空气。

(2) Schlenk类型的玻璃仪器 (见图2-4)

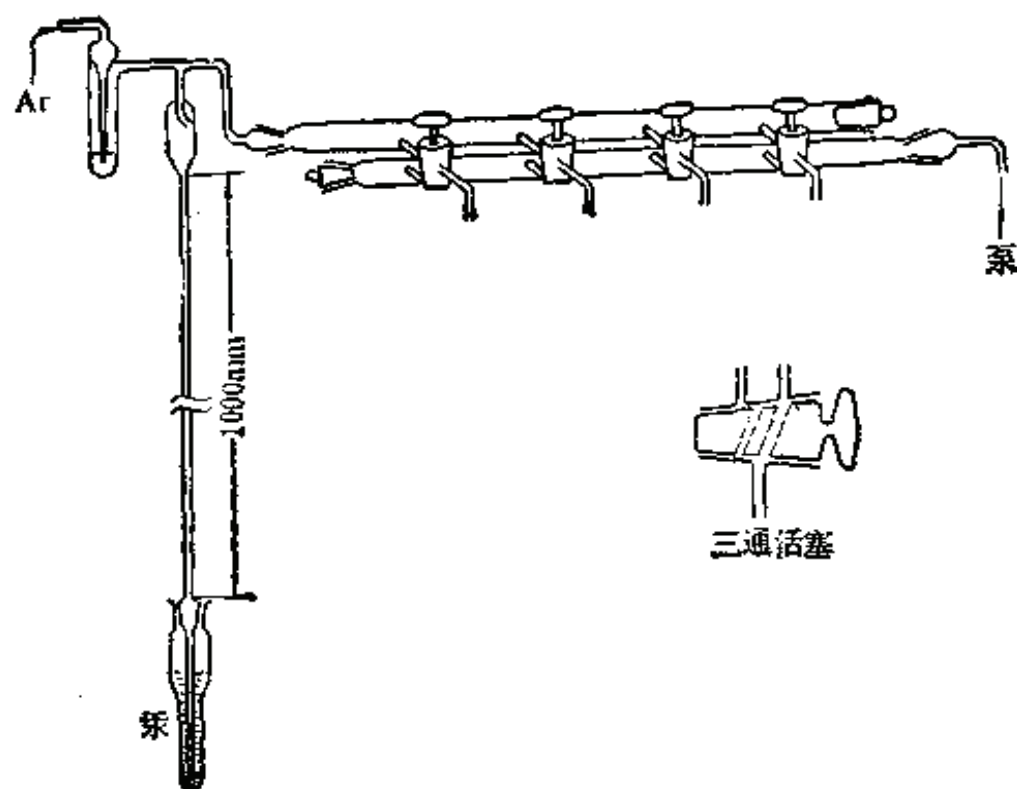


图 2-3 真空惰性气流操作线

这类玻璃仪器实际上是有机合成中各类玻璃仪器接上侧管活塞。通过这个活塞，将仪器与Schlenk操作线连接，进行抽空和充入惰性气体。当需要开启仪器时，通过这个侧管活塞保持仪器内的惰性气流为正压，使空气不能进入。

(3) 在惰性气流中的有机合成单元操作仪器装置

I. 搅拌反应装置 (见图2-5) 四颈反应瓶装电动搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗，第四口与惰性气体源相连接。回流冷凝管上端装有气体导出管，与计泡器相连接。惰性气体置换反应体系中的空气后即可开始反应。使用电磁搅拌的反应装置较简便一些。进行半微量操作时，可用三针装置，即一反应管，管口盖有隔膜橡胶塞，插入两根注射针做为惰性气体的导入口和导出口，第三根针可向反应管内注射试剂。与标准磨口

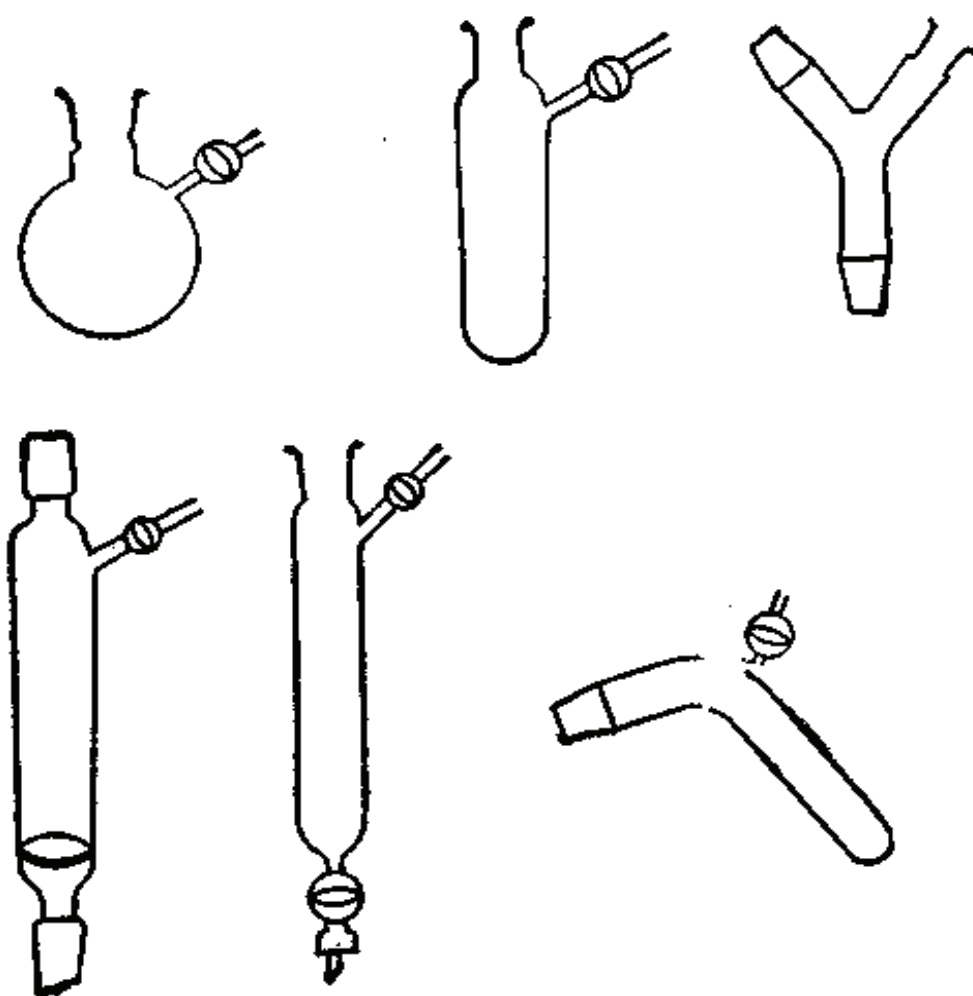


图 2-4 一些Schlenk类型的玻璃仪器

相应的各号隔膜橡胶塞可以定制。

I. 回流装置（见图2-6）可使用有侧管活塞的圆底瓶加冷凝管。冷凝管上端装气体导出管与计泡器相连。

II. 减压蒸馏（见图2-7）减压蒸馏装置中毛细管与惰性气体源相连接，此时的情性气体源可为一装有情性气体的气球或汽车车轮内胎。

IV. 过滤装置（见图2-8）可用带侧管活塞的玻璃砂板漏斗和带侧管活塞的圆底瓶，与Schlenk线连接，抽空并充入情

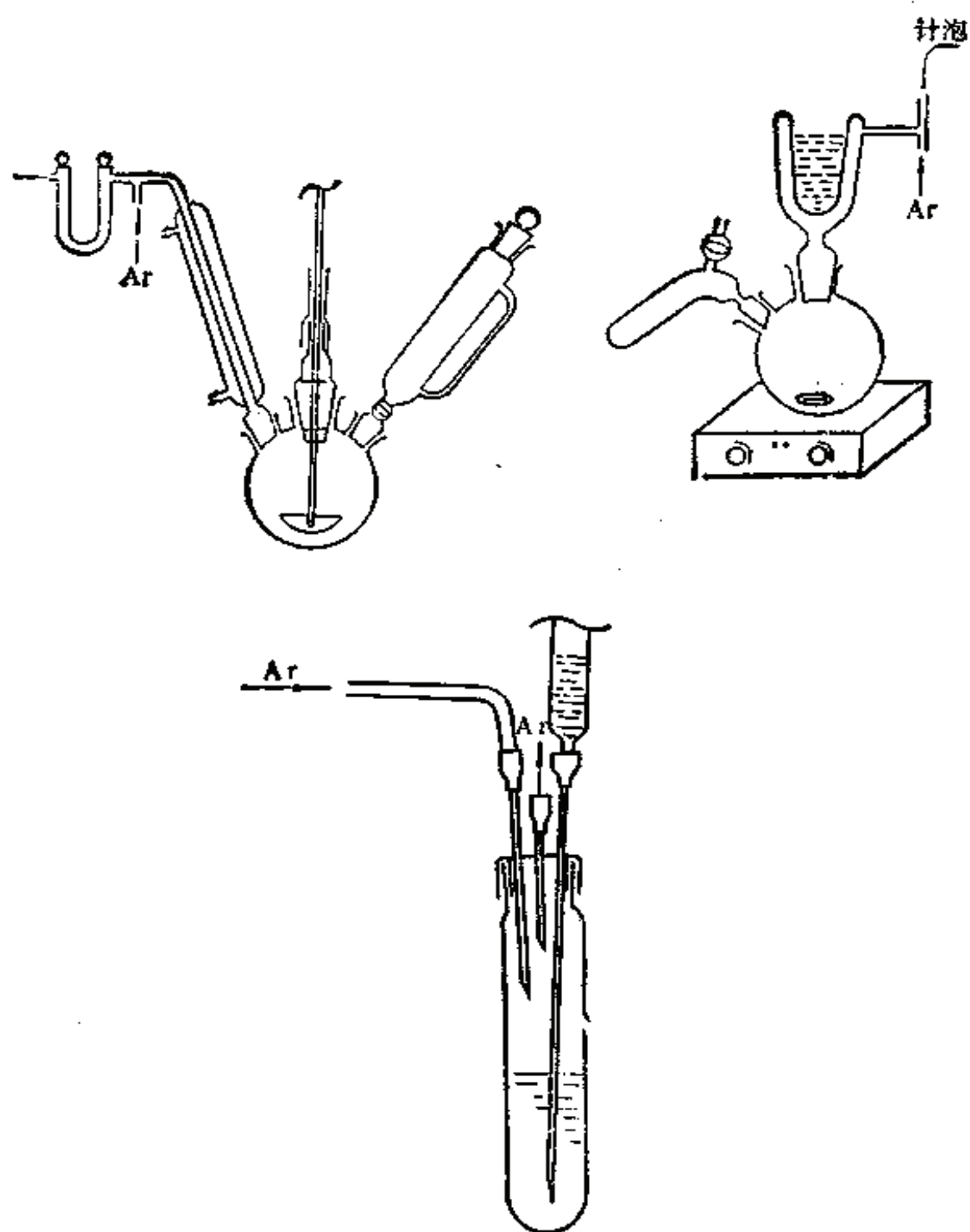


图 2-5 几种惰性气流下的反应装置

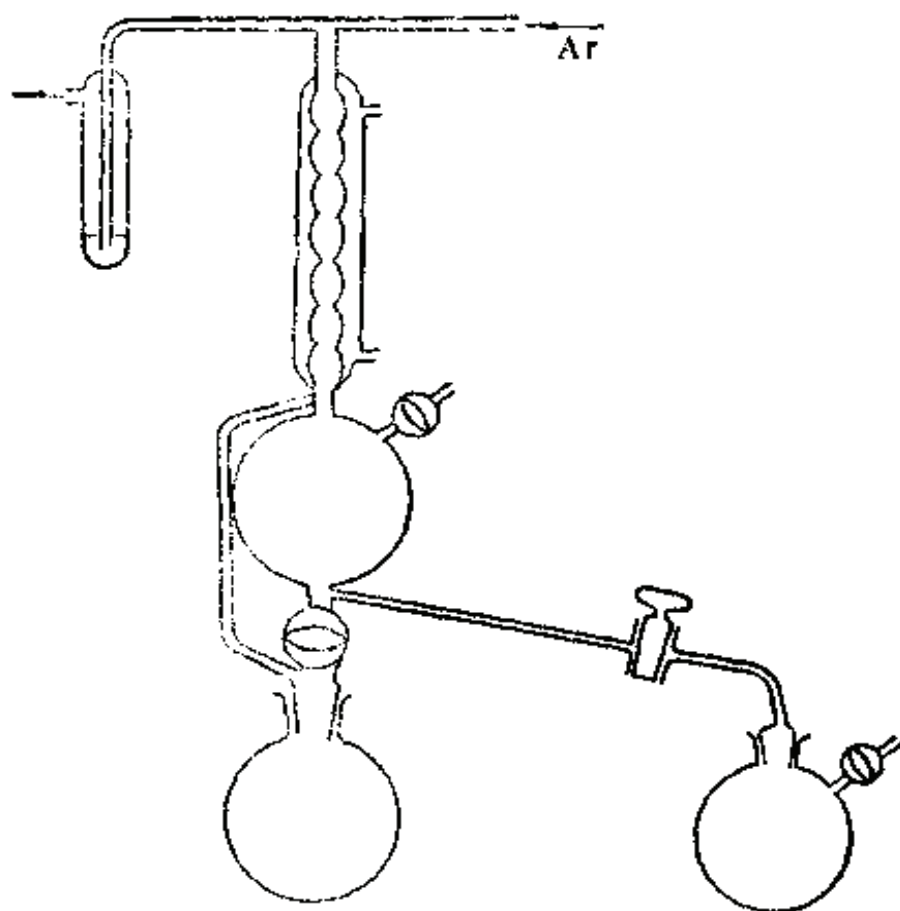


图 2-6 惰性气流下的回流和蒸出接收装置

性气体，再与装有要过滤物质的反应瓶相连接（见图2-8A）。当开启两部分装置时，均需要使之保持在惰性气流正压下，以免空气进入。将整个装置倒转，并从下面略抽真空，造成压差，使液体滤下。然后再充好惰性气体，在惰性气流正压下开启装置，根据需要保留滤液或固体。

当液体中含有的固体杂质不多时，也可以用一不锈钢导管从装有反应液的瓶中将反应液用惰性气体压入一个装有滤纸斗的滴液漏斗，此漏斗与另一带侧管活塞的圆底瓶相连，且都充有惰性气体。液体借重力自然滤下（见图2-8B）。

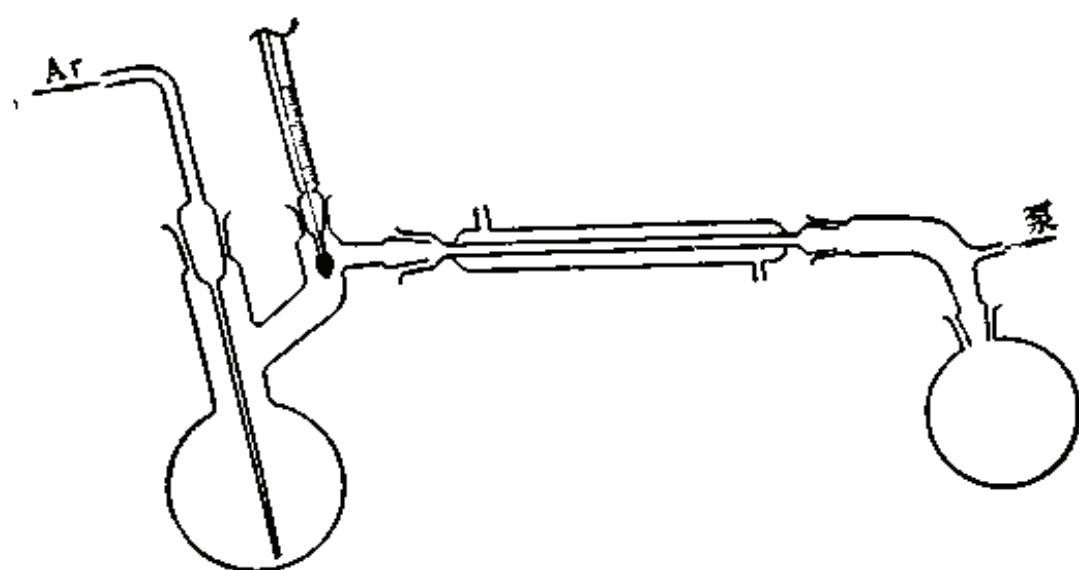


图 2-7 减压蒸馏装置

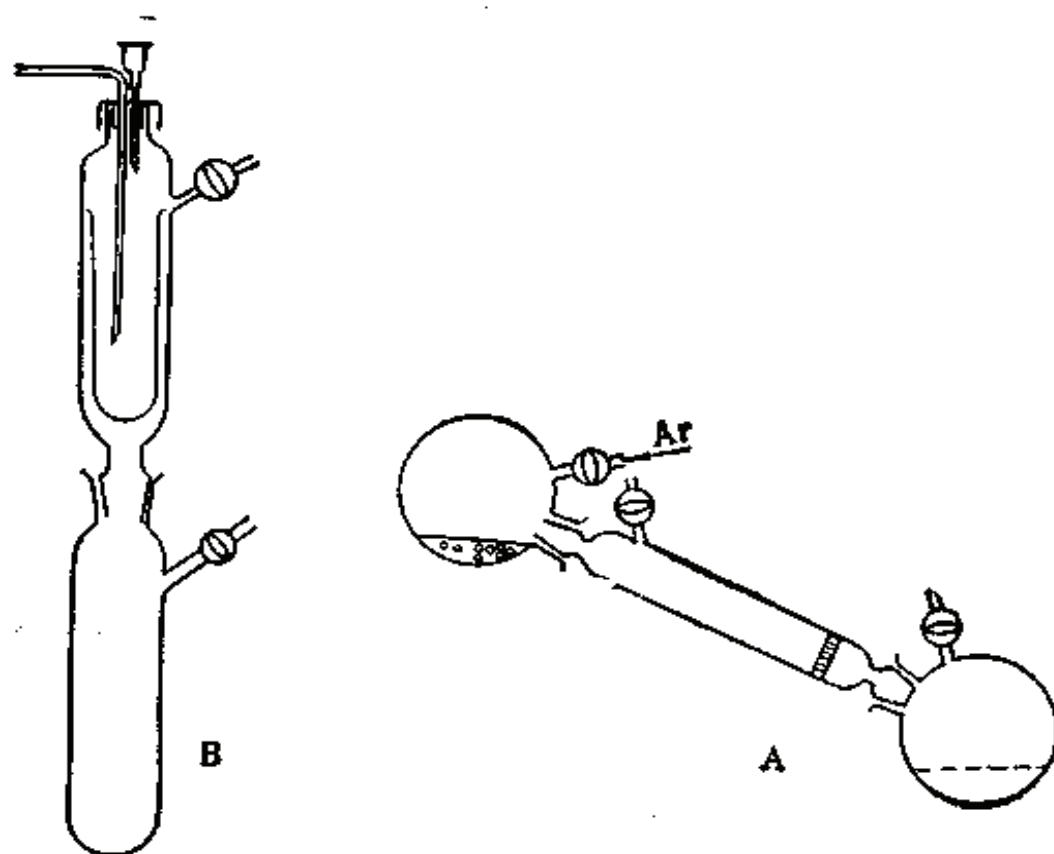


图 2-8 过滤装置

V. 物料转移 (见图2-9) 固体物料的转移可在装有侧管活塞的物料管间进行。液体物料的转移可用不锈钢导管在装有隔膜橡胶塞并带侧管活塞的圆底烧瓶间用惰性气体将液体由一个瓶压入另一瓶中。

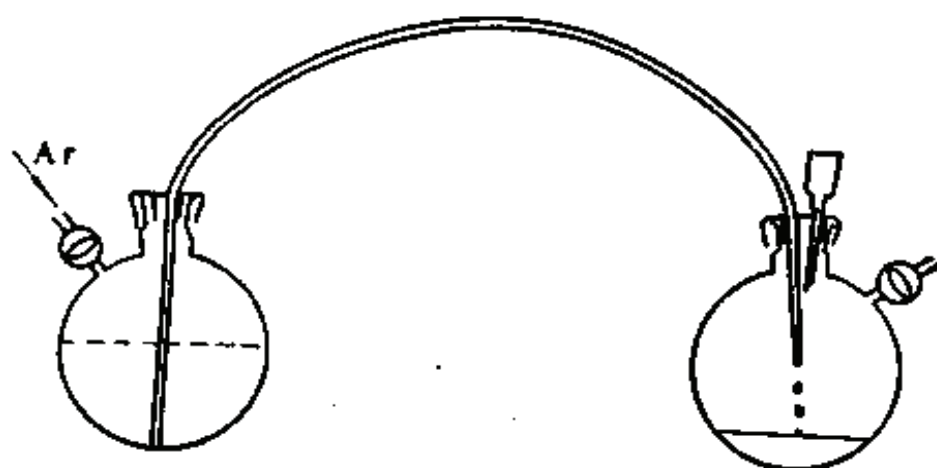


图 2-9 液体物料转移

(4) 惰性气流手套袋和手套箱

手套袋为气密性较好的透明塑料薄膜所制。将操作所需物品放入袋中后，封好袋口，反复抽空并充入惰性气体。在惰性气体恒压下，可进行称量、物料转移、一般过滤和布氏过滤等。手套袋可在实验室中自制。手套箱系金属结构并装有有机玻璃窗和照明设备。手套箱由循环净化惰性气体恒压操作室主体与前室两部分组成，两部分间有承压闸门。前室在放入所需物品后即关闭抽空并充入惰性气体。当前室达到与操作室相等压力时，可打开内部闸门将所需物品送入操作室。操作室内有电源、低温冰箱及抽气口，相当一小型实验室，可进行精密称量、物料转移、小型反应、旋转薄膜蒸除溶剂等。美国洛杉矶真空惰性气流装置公司有现货出售。天津市正试制简易型操作

箱。

(5) 高真空线 (见图2-10)

高真空线的真空度一般在 $133 \sim 0.133 \text{ mPa}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mmHg}$)。需要使用机械真空泵和扩散泵, 还必须有液氮冷阱。真空度由电真空计测量指示。

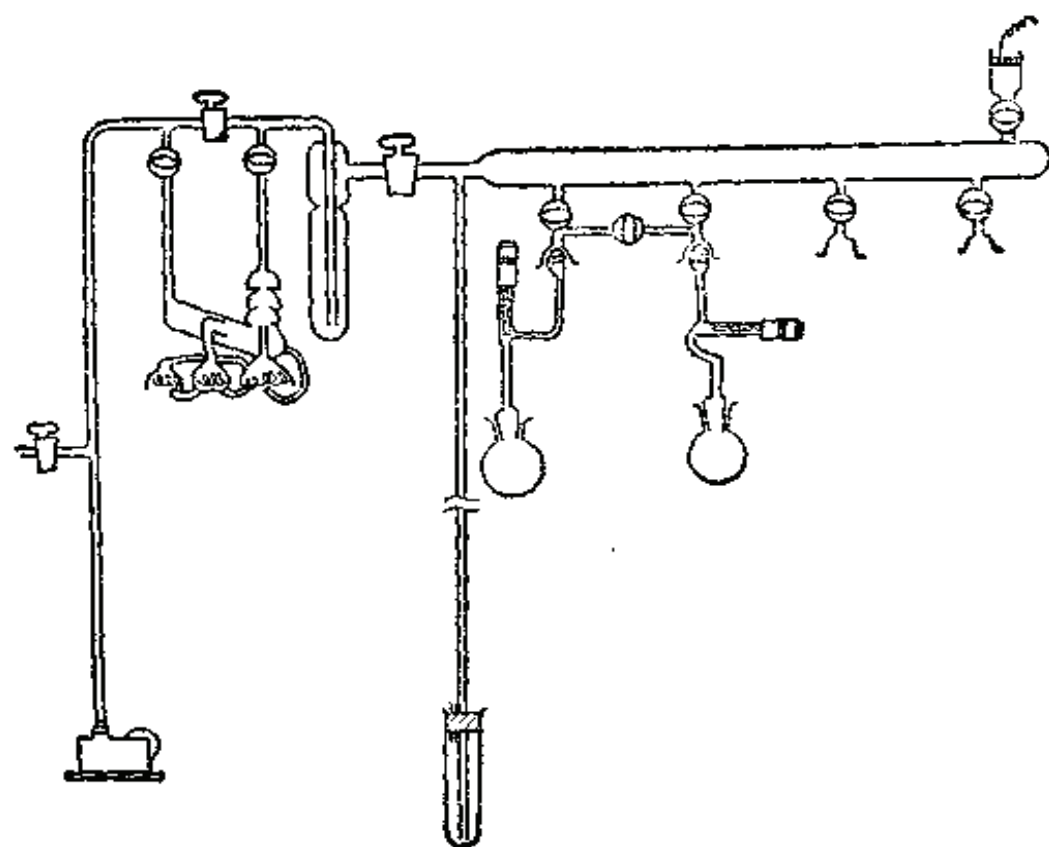


图 2-10 高真空线和真空液体转移

高真空线与真空—惰性气体操作线和手套袋或手套箱互为补充, 进行一些在后两种条件下不能进行的操作。有时一条简易的高真空线可与一条真空惰性气流操作线结为一体, 但此时的真空度至少需 0.133 Pa ($1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$)。高真空线上可进行下列操作:

1. 样品的熔封 (见图2-11) 活泼的金属有机化合物的样品无论是为了保存还是为了送分析, 常需要在真空下封装。以送核磁分析样品为例, 核磁样品管在手套袋或手套箱中装好, 加连两通真空活塞, 关好后拿出袋或箱。拿出后将活塞的另一端与高真空线接好, 再将样品部分以干冰-异丙醇或液氮冷冻。打开活塞, 抽去样品管中的气体。关闭活塞, 将样品融化, 此时溶于样品中的气体逸出。再次冷冻样品, 再抽真空, 如此反复三次。然后在抽真空的同时用尖的小火焰将样品管熔封。

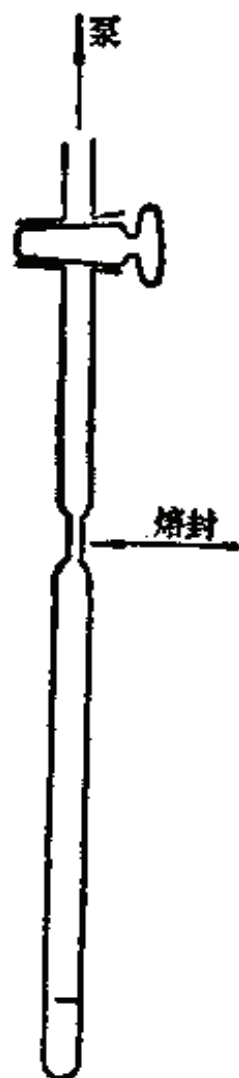


图 2-11 真空下样品熔封

Ⅰ. 真空转移液体
(见图2-10) 在真空及一定温差存在下, 液体化合物可由一个容器转入另一容器。经过这样转移的液体, 不溶有任何气体, 可经受惰性气流手套箱的前室抽空并送入操作室。液体的真空转移还适用于小量贵重液体试剂的提纯, 例如重氢溶剂。

Ⅱ. 真空干燥和真空升华 (见图2-12) 操作物料在手套袋

或手套箱中转移至相应装置，与真空线连接后进行操作。操作完毕仍送回手套袋或手套箱中。

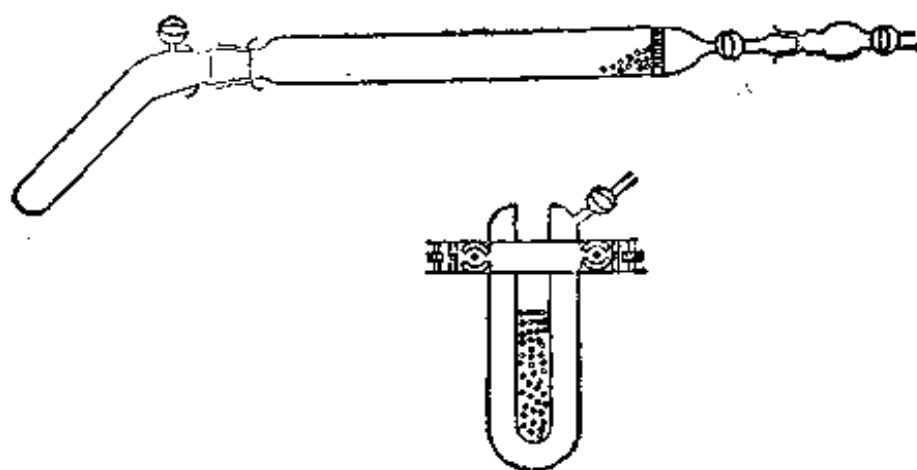
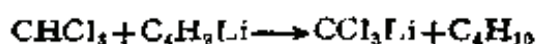


图 2-12 真空干燥和真空升华

三、金属有机化合物的合成

1. 锂、钠、钾、铷、铯有机化合物

三氯甲基锂 (CCl_3Li)

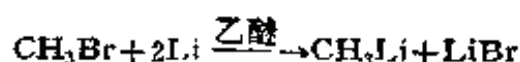


Hoeg, D. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 87, 4147(1965).

12.46g (104mmol) 氯仿的130ml四氢呋喃溶液冷却至 -105°C , 在45min内注入104mmol丁基锂的己烷溶液。反应物立即变暗, 从紫色进而变为最后的绿色糊状物, 即得三氯甲基锂。

利用相同的方法, 四氯化碳或二氯甲烷同丁基锂反应也可制得三氯甲基锂或二氯甲基锂 (Köbrich, G. et al., Angew. Chem., 76, 536(1964))。

甲基锂 (CH_3Li)

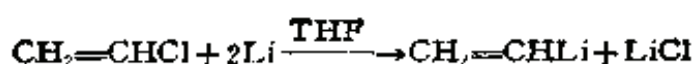


Wittig, G. et al., Organic Syntheses, 50, 67(1970).

在氮气流下进行。往装有电磁搅拌器、氮气导管和干冰冷凝器的1.5L三口瓶中加入800ml无水乙醚和16g (2.3mol) 小块锂丝。在搅拌下于4~5h内通入100g (1.05mol) 溴甲烷。反应物继续搅拌1h。为使不溶性物质沉淀, 反应物在氮气保护下静置过夜。在氮气流下将上清液转移到其它容器中, 备用。

乙烯基锂 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Li}$)

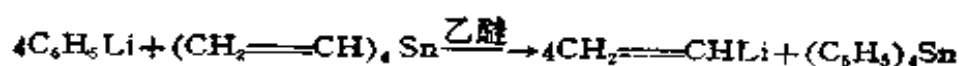
合成方法 1



West, R. et al., J. Org. Chem., 26, 2096 (1961).

在氮气保护下, 将钢瓶中的氯乙烯冷凝于称量过的冷阱中, 此6.0g (0.10mol) 氯乙烯通入到分散的1.5g (含2%金属钠) 锂和250ml干燥四氢呋喃混合物中。约通入1/4量的氯乙烯时反应开始, 保持温度在0~10℃至氯乙烯通入完毕, 而后在0℃搅拌2h。在氮气流下滤出生成的盐和未反应的锂, 得到乙烯基锂的四氢呋喃溶液, 收率60~65%。

合成方法2



Seyferth, D. et al., J. Am. Chem. Soc. 83, 3583 (1961).

在氮气保护下, 往装有回流冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的500ml三口瓶中加入5.7g (0.025mol) 四乙烯基锡, 随即迅速滴入87ml苯基锂 (0.10mol) 的乙醚溶液, 反应物中生成白色固体沉淀。反应混合物搅拌30min后得到乙烯基锂乙醚溶液。

乙基锂 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 63, 2480 (1941).

反应在氮气保护下进行。往装有回流冷凝器和滴液漏斗的250ml三口瓶中加入干燥的50ml石油醚 (28~38℃) 和0.7克 (0.10mol) 锂 (此时需在氮气流下进行, 方可使锂不与空气接触)。加热使溶剂慢慢回流, 在激烈搅拌下滴入0.05mol溴乙烷与石油醚混合物; 反应物回流速度加快表明反应开始。其后锂浮于液面并游动, 反应物略变灰色。约1h溴乙烷滴加完毕, 继续加热回流搅拌至锂周围无气泡产生为止, 收率

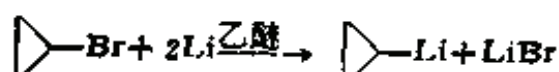
50%。

用同样的方法，在石油醚中制得烷基锂的收率列入表3-1。

表 3-1

卤代烷	收率, %	卤代烷	收率, %
<i>n</i> -C ₃ H ₇ Cl	85	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	70
<i>n</i> -C ₃ H ₇ Br	80	<i>i</i> -C ₄ H ₉ Cl	85
<i>i</i> -C ₃ H ₇ Cl	75	<i>s</i> -C ₄ H ₉ Cl	85
<i>i</i> -C ₃ H ₇ Br	15	<i>t</i> -C ₄ H ₉ Cl	50
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Cl	85	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ Cl	85

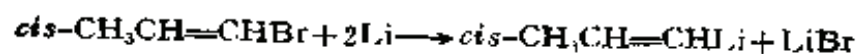
环丙基锂 (C₃H₅Li)



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 1.15(1963).

在氮气保护下，向装有温度计、氮气导管和滴液漏斗的三口瓶中加入17.9g (2.6mol) 锂丝和650ml干燥乙醚。反应瓶浸入冰浴中冷却，在1.5 h内滴入145g (1.20mol) 溴代环丙烷与350ml乙醚混合物。当滴入小量溴代环丙烷时，金属锂呈现金属光辉，表明反应开始。滴加完毕后继续搅拌1.5 h，得到尚有极少量锂的环丙基锂的乙醚溶液。

顺丙烯基锂 (C₃H₅Li)



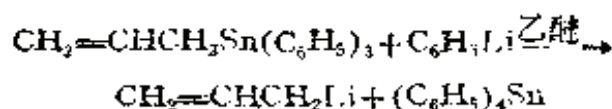
Braude, E. A. et al. J. Chem. Soc. 1951, 2078.

在氮气保护下，往装有回流冷凝器、搅拌器和滴液漏斗的三口瓶中加入500ml干燥乙醚，将6.9g (1mol) 锂丝直接切入反应瓶中。65g (0.54mol) 顺溴代丙烯的500ml乙醚溶液慢慢滴入反应瓶中，约滴加十分之一量后继续搅拌10~20 min 以使反应开始。控制反应回流速度，将其余顺溴丙烷滴入。滴

加完毕继续回流搅拌至锂几乎全部消失，通常约1~2 h，得到顺丙烯基锂乙醚溶液。

苯乙烯基锂可以用同样方法制备 (Wright, G. F., J. Org. Chem., 1, 457 (1936))。

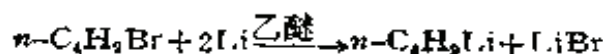
烯丙基锂 (C_3H_5Li)



Seyferth, D. et al., J. Org. Chem., 26, 4797 (1961).

在氮气保护下，往装有搅拌器、滴液漏斗和连有导气管回流冷凝管的500ml三口瓶中加入30g (0.077mol) 烯丙基三苯基锡的150ml乙醚溶液。在搅拌下滴入65ml苯基锂 (0.084mol) 乙醚溶液，立即析出白色沉淀。反应物继续搅拌，反应30min得到烯丙基锂乙醚溶液。

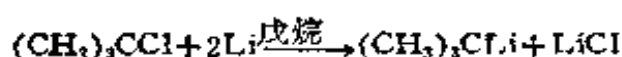
丁基锂 (C_4H_9Li)



Jones, R. G. et al., "Organic Reactions", Vol. 6, p352, Wiley and Son (1951).

向用氮气充分置换了空气的装有搅拌器、低温温度计和滴液漏斗的500ml三口瓶中加入200ml无水乙醚，并直接切入8.6g (1.25mol) 锂丝。反应瓶用于冰-丙酮浴 ($-40 \sim -30^\circ C$) 冷却至 $-10^\circ C$ 。在搅拌下滴入小量由68.5g (0.50mol) 溴代正丁烷和100ml乙醚组成的混合液。反应物变为混浊，表明反应开始，同时锂浮于液面而出现光泽。保持反应瓶温度在 $-10^\circ C$ ，在30min内将其余溴丁烷溶液滴入。滴加完毕后反应物在 $0 \sim 10^\circ C$ 搅拌反应1~2 h。在氮气流下，反应物用砂板漏斗过滤，得到收率为80~90%的正丁基锂溶液。

叔丁基锂 (C_4H_9Li)



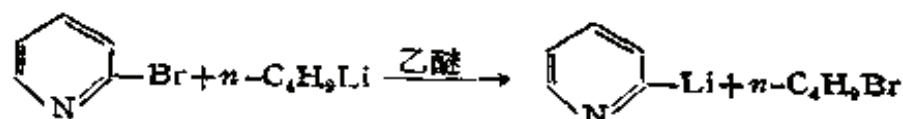
Smith, W. N. et al., J. Organomet. Chem, 82, 1 (1974).

反应分为两步，首先将金属锂在加热熔融下搅拌粉碎，第二步在戊烷中与氯代叔丁烷反应。

(1) 往装有高速搅拌器，热电偶和回流冷凝管（水、不流动）的2L不锈钢三口瓶中，加入250 g 1.2%钠—锂合金和750ml高沸点溶剂（煤油、癸烷等）以及3~4ml油酸。用氩气置换体系中空气后，慢慢开动搅拌并加热，使锂完全熔融（200℃），此时搅拌速度上升至2000r/min，温度高至210~215℃。在此温度下高速搅拌5~10min。停止加热和搅拌，反应瓶置于干冰—庚烷浴中尽快冷却，温度降至90℃后开动搅拌，进一步冷却至室温。在氩气流下过滤，并用钠处理过的戊烷洗涤三次。最后在氩气保护下使溶剂挥发至干，备用。

(2) 装有高速搅拌器、恒压滴液漏斗和回流冷凝管的三口瓶用氩气充分置换空气后，加入干燥的470ml戊烷和17.0 g 锂砂。加热使戊烷回流，在激烈搅拌下滴入含0.5ml叔丁醇的107ml (0.979mol) 氯代叔丁烷。在加入3~5ml后反应开始，待放出热量时停止加热。在保持一定的回流速度下继续滴加氯代叔丁烷，约3 h滴加完毕。其后进一步激烈搅拌2 h。置空气中自然冷却后用砂板漏斗过滤，反应瓶和滤出物用戊烷（200ml）洗涤，得到浓度为10.7%的叔丁基锂溶液475 g（收率80%）。

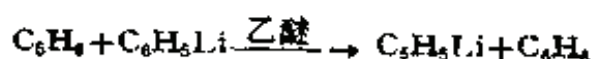
2-吡啶基锂 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{LiN}$)



Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 16, 1485 (1951).

在氮气保护下, 往装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的三口瓶中加入12.6g (0.08mol) 2-溴吡啶和50ml无水乙醚。冷却至 -18°C , 搅拌下于3min内滴入0.09mol丁基锂的200ml乙醚溶液。在反应过程中温度不得超过 -18°C 。滴加完毕后继续搅拌8min, 得到红色2-吡啶基锂乙醚溶液。此溶液按与苯甲酸的反应产物计算, 其收率为63~69%。

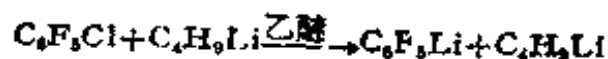
环戊二烯基锂 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$)



Linn, W. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 4970 (1957).

在氮气保护和搅拌下, 将新蒸馏的6.6g (0.10mol) 环戊二烯慢慢滴入苯基锂溶液中。该溶液由15.7g (0.10mol) 溴代苯和1.4g (0.20mol) 锂在乙醚中反应制得。进一步搅拌反应5分钟得到白色环戊二烯基锂的乙醚悬浮液。

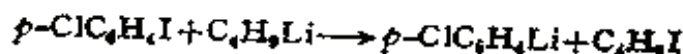
五氟苯基锂 ($\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$)



Cohen, S. C. et al., J. Organomet. Chem., 14, 241 (1968).

在氮气保护下, 往装有回流冷凝器、气密性搅拌器和滴液漏斗的三口瓶中加入5.06g (0.025mol) 五氟氯苯和75ml乙醚。冷却至 -78°C , 搅拌下慢慢滴加丁基锂乙醚溶液(0.025mol)。在此温度下搅拌1h得到五氟苯基锂乙醚溶液。

对氯苯基锂 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{LiCl}$)



Schlösser, M. et al., J. Organomet. Chem., 8, 193 (1967).

在氮气保护下, 往装有氮气导管、恒压滴液漏斗和带侧管砂板漏斗的三口瓶中, 加入115mmol对氯碘苯和40ml苯。在搅拌下于室温经1h滴入浓度为2mol/L丁基锂(100mmol)

己烷溶液，滴加完毕继续搅拌20min。将溶液部分用氮气压通过砂板漏斗转移出，瓶内加入50ml石油醚，搅拌5min使对氯苯基锂成悬浮状态，略静置后排掉洗涤液，重复洗涤一次。粉末状的对氯苯基锂在真空干燥以后加入50ml乙醚，重新溶解。此溶液慢慢浸入干冰—丙酮浴中冷却，析出纯的结晶。用上述方法排除上层液体，得到对氯苯基锂。

用同样方法也可得到较好收率的苯基锂、对甲苯基锂、对甲氧苯基锂。

苯基锂 (C_6H_5Li)



Jones, R. G. et al., "Organic Reactions", Vol. 6, p. 353, Wiley and Sons (1951).

在氮气保护下，往装有搅拌器，滴液漏斗和回流冷凝管的2L三口瓶中，加入500ml无水乙醚和29.4g (4.2mol) 锂丝。在室温和搅拌下滴入40滴由31.4g (2.0mol) 溴代苯和1000ml乙醚组成的混合物，约3min溶液变混浊，表明反应开始。以适当的速度滴加溴代苯溶液至激烈回流开始。将反应瓶置于冰浴中，控制溴代苯滴加速度，维持反应物回流，以免反应温度太低。滴加完毕后取下冰浴，继续搅拌至回流停止。全部反应约需2h完成。过滤，滤液转移至其它容器，备用，收率95~99%。

用同样的反应也可制取对二甲胺基苯基锂，对、邻、间甲基苯基锂 [Kamienshi, C. W. et al., J. Org. Chem., 25, 1807 (1960), Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 58, 1252 (1953)]。

苄基锂 ($C_6H_5CH_2Li$)

方法 1



Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 26, 8723 (1961).

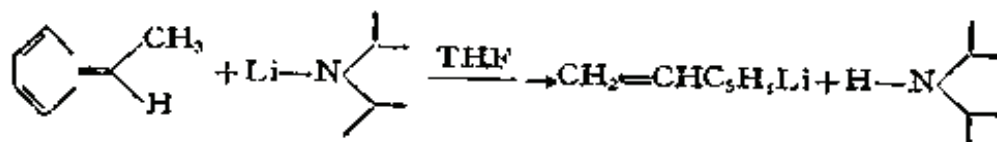
在氮气保护下, 往装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的三口瓶中加入2.6g (0.36mol) 小块锂丝和60ml四氢呋喃, 在 $-15\sim 5^\circ\text{C}$ 和激烈搅拌下慢慢滴入(约每min40~60滴)4.55g (0.023mol) 二苄醚的四氢呋喃溶液。滴加完毕后约20min呈红褐色, 证明醚键断裂。反应约40min完成, 得到收率81%的苄基锂溶液。

方法 2



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 2, 431 (1964).

在氮气保护下, 装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的200ml三口瓶先用氮气置换空气, 然后加入分散的锂丝4.6g (含有2%钠的30%锂的烃类润滑油液), 用100ml四氢呋喃洗两次以去掉烃类润滑油。加入30ml四氢呋喃, 在搅拌下约30min内滴入8.55g (0.02mol) 三苄基氯化锡的四氢呋喃溶液70ml, 反应物微微发热并变为绿褐色。在室温搅拌12h, 得到苄基锂四氢呋喃溶液。此溶液按与三甲基氯硅烷反应定量得到三甲基苄基硅烷计算, 苄基锂的收率为70%。

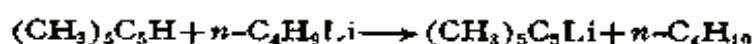
乙烯基环戊二烯基锂 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$)

Macomber, D. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 884 (1982).

6-甲基富瓦烯同二异丙胺基锂在四氢呋喃中于 25°C 反应, 得到乙烯基环戊二烯基锂的四氢呋喃溶液。同样的反应, 由

6,6-二甲基富瓦烯与二异丙胺基锂反应得到异丙烯基环戊二烯基锂四氢呋喃溶液。它们的收率在80~90%。

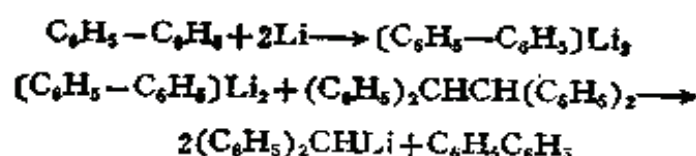
五甲基环戊二烯基锂 ($C_{10}H_{15}Li$)



King, R. B. et al., J. Organomet. Chem., 8, 287 (1967).

在氮气保护下, 往装有回流冷凝管、搅拌器和滴液漏斗的100ml三口瓶中, 加入0.83ml (0.68g, 5mmol) 五甲基环戊二烯和25ml干燥苯, 在搅拌下滴入4ml22%的丁基锂(9.3mmol)己烷溶液。随后搅拌几分钟, 得到约5mmol悬浮的五甲基环戊二烯基锂溶液。

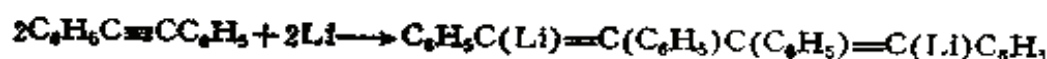
二苯甲基锂 ($C_{13}H_{11}Li$)



Eioch, J. J., J. Org. Chem., 28, 707 (1963).

在氮气保护下, 装有回流冷凝器, 气密性搅拌器和滴液漏斗的500ml三口瓶, 用氮气置换空气后, 直接蒸入干燥的150ml四氢呋喃; 再加入14.4g (0.10mol) 联苯和1.54g (0.22mol) 小块锂丝。反应物激烈搅拌1~2h。反应放热, 锂溶解而形成浓的灰绿色联苯游离基阴离子溶液。在搅拌下加入0.10mol1,1,2,2-四苯基乙烷和25ml四氢呋喃溶液即得二苯甲基锂溶液, 收率在93%以上。

1,2,3,4-四苯基丁二烯基二锂 ($C_{28}H_{20}Li_2$)

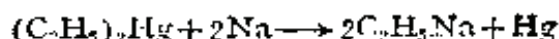


Smith, L. I. et al., J. Am. Chem. Soc., 63, 1184 (1941).

在氮气流下, 将8.9g (0.05mol) 二苯乙炔和20ml乙醚混合液滴入1g锂砂的乙醚混合物中。反应物搅拌15min后变热并析出相当量的红色粘状固体, 2h后反应物温度降至室温,

得到双锂化合物。

乙基钠 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$)



Carothers, W. H. et al., J. Am. Chem. Soc., 51, 588(1929).

在连有烧瓶和高真空扩散泵的反应管中放入含有一定量二乙基汞的小封管。在烧瓶内放入1~2g金属钠，在高真空[13.3Pa(0.1mmHg)]下用火焰加热烧瓶使钠蒸发、凝集(水冷却)于反应管管壁上。在高真空下熔封反应管所有管口，强烈振动反应管使含二乙基汞的小封管破碎，钠迅速与二乙基汞反应变成黑色。48h后二乙基汞反应完毕，定量生成乙基钠：

在石油醚中，钠与二乙基汞反应也可制得乙基钠沉淀[Schenh, W. et al., Ber., 50, 262(1917)]。

环戊二烯基钠 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$)



Stone, F. G. A. et al., "Advance in Organometallic Chemistry", Vol. 2, p. 365, Academic Press(1964).

在氮气保护下，往装有气密性搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的500ml三口瓶中加入干燥的二甲苯(或甲苯)125ml，11.5g(0.50mol)金属钠和0.11g硬脂酸铅(也可不加)。混合物加热到105℃以上使钠熔融，迅速搅拌使钠精细分散，停止搅拌后迅速冷却至室温。钠沉淀后倾出二甲苯(或甲苯)，用四氢呋喃洗两次。反应瓶中加入156ml四氢呋喃，氮气置换反应体系中的空气，在冷却下经1h滴入新蒸馏的44ml环戊二烯和44ml四氢呋喃混合液。在30~40℃下继续搅拌2h，使钠几乎完全反应。由此得到几乎定量收率的环戊二烯基钠四氢呋喃溶液。此溶液为粉红色或红色。

己炔基钠 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}$)



Gensler, W. J. et al, J. Org. Chem, 21,180(1956).

在氮气保护下, 将25ml (0.20mol) 1-己炔溶于干燥的50ml乙醚中。在搅拌和干冰-丙酮冷凝器冷凝下于45min内将上述1-己炔溶液滴入4.6g (0.20mol) 钠与300ml液氨溶液中。在此温度下搅拌反应2.5h, 此后加入液氨使反应混合物的量约为650ml, 再次滴入12.5ml (0.10mol) 1-己炔, 即得己炔基钠。

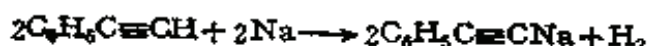
乙酰基环戊二烯基钠 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NaO}$)



Hart, W. P. et al, J. Am. Chem. Soc, 102,1196(1980).

在氮气保护下, 环戊二烯基钠与乙酸甲酯在四氢呋喃中加热回流搅拌2h, 给出乙酰基环戊二烯基钠。同样甲酸乙酯与环戊二烯基钠反应得到甲酰基环戊二烯基钠。它们的收率为60~90%。

苯乙炔基钠 ($\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}$)



Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 1,315(1936).

在氮气保护及搅拌下, 3.06g (0.03mol) 苯乙炔的30ml乙醚溶液慢慢滴入含有0.02mol钠片乙醚混合物的反应瓶中, 继续搅拌至全部钠反应完全为止, 一般约需8h。

烯丙基环戊二烯基钠 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{Na}$)



在氮气保护下, 往装有搅拌器、恒压滴液漏斗和回流冷凝管的250ml三口瓶中加入6.9g (0.30mol) 钠砂和90ml无水四氢呋喃, 在10~15min内滴入37.1g (0.35mol) 烯丙基环戊

二烯。在搅拌下加热回流使钠完全反应，一般约需6~8 h，得到淡黄色或粉红色烯丙基环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液。

利用同样的方法可以制得2-丁烯基、环-2-戊烯基、甲基和乙基环-2-戊烯基、环己烯基、环戊基和环己基环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液。

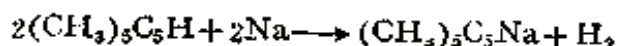
萘钠 ($C_{10}H_8Na$)



Ferry, C. W. et al, J. Am. Chem. Soc, 58, 2440 (1936).

在氮气保护下，往装有气密性搅拌器和回流冷凝管的2 L三口瓶中加入1 mol萘和1 L乙二醇二甲醚，体系用氮气充分置换空气后逐渐加入25 g钠片。加完后激烈搅拌2~3 min至反应开始，放慢搅拌速度并不断冷却。为安全起见最好用干冰—甲醇浴冷却，保持反应温度在-10~30℃。在-10℃以下则反应非常缓慢，在20~25℃反应2 h内完结。取出未反应的钠，即得萘钠的乙二醇二甲醚溶液。

五甲基环戊二烯基钠 ($C_{10}H_{15}Na$)



Bercaw, J. E. et al, J. Am. Chem. Soc, 94, 1219 (1972).

在氩气保护下，往装有搅拌器、冷凝管和滴液漏斗的1 L三口瓶中放入2.3 g (0.10 mol) 钠砂和少量硝酸亚铁晶体。反应瓶冷却至-78℃，注入500 ml液氨。溶液缓慢升温至-33℃并搅拌直至由最初的兰色变为淡灰色。此时将11.5 g (85 mmol) 五甲基环戊二烯注入氨基钠液氨悬浮物中。反应物在-33℃搅拌2 h，然后在真空下除去氨，析出淡黄色的五甲基环戊二烯基钠沉淀。为进一步纯化，晶体在室温和0.133 Pa (1×10^{-3} mmHg) 真空下除去游离的氨即得五甲基环戊二烯基钠。

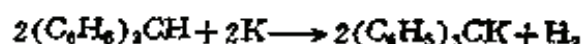
三苯甲基钠 ($C_{19}H_{15}Na$)



Renfrow, W. B. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. 2, p. 607, Willy and Sons (1943).

在氮气保护下, 在装有活塞的 2 L 反应瓶中加入 63 g (0.226 mol) 三苯基氯甲烷、1.5 L 无水乙醚和新制备的 1150 g 1% 钠汞齐 (含钠 0.50 mol)。反应瓶激烈振荡, 反应开始后放出热量, 可用湿毛巾冷却。10 min 反应物呈血红色, 3 h 后反应物回复至室温。取下反应瓶静置使氯化钠沉降, 用倾析法取出上清液, 得到几乎定量收率的三苯甲基钾的乙醚溶液。

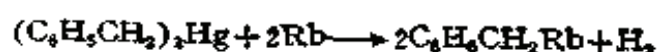
三苯甲基钾 ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{K}$)



Levine, R. et al., J. Am. Chem. Soc., 66, 1230 (1944).

在氮气保护下, 装有带干燥管的干冰冷凝器和气密性搅拌器的 500 ml 烧瓶用广口导管与另一盛有无水液氮 (300 ml) 的 500 ml 烧瓶相连接。将烧瓶中 150 ml 液氮蒸入到浸在干冰浴中的反应瓶里。将氮导管改换成活塞, 在搅拌下加入 7.8 g (0.20 mol) 钾片和小量铁屑而形成氨基钾。将活塞更换成滴液漏斗, 并滴入含 48.8 g (0.20 mol) 三苯基甲烷的乙醚溶液 250 ml, 滴加速度应保持液氮充分回流冷凝。反应物呈橙色, 1 h 后将冷凝器中干冰换成冰, 继续搅拌至反应物温度升至室温。然后在蒸汽浴回流 3 h 除去氮, 慢慢加入乙醚, 使反应物达 300 ml 左右。由此得到几乎定量收率的三苯甲基钾的乙醚溶液。

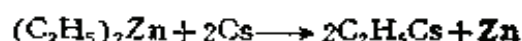
苄基铷 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Rb}$)



Kuwata, K., Bull. Chem. Soc. Japan., 33, 1094 (1960).

反应操作同合成乙基钠大致相同，所不同的是用四氢呋喃作溶剂。可用一般减压操作方法将溶剂蒸发到反应器中。将铷减压蒸发冷聚到反应器中，随后移入二苄基汞的四氢呋喃溶液，则得到苄基铷。

乙基铯 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cs}$)

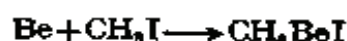


Von Grosse, A., Ber., 59, 2646 (1926).

将0.25 g 铯和1.50 g 二乙基锌分别封在两支封管中。此二封管放入反应器中使之破碎，铯与二乙基锌反应且放热，析出锌。反应2~3 h后分为两层：上层为含有少量乙基铯的流动性液体；下层为无色油状物，是在二乙基锌中的高浓度乙基铯溶液。

2. 铍、镁、钙有机化合物

甲基碘化铍 (CH_3BeI)



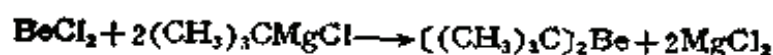
Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 49, 2904 (1927).

Gilman, H. et al., J. Chem. Soc., 1927, 2663.

Coates, G. E. et al., J. Chem. Soc., 1952, 4496.

在氯化汞存在下，碘甲烷与金属铍反应或二甲基铍与碘作用可得甲基碘化铍。二氯化铍与烷基格氏试剂或金属铍与二烷基汞反应得到二烷基铍。

二叔丁基铍 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Be}$)



Coates, G. E. et al., J. Chem. Soc., 1954, 2526.

在氮气保护及搅拌下，8.0 g 无水二氯化铍和150 ml 乙醚混合物慢慢滴入叔丁基氯化镁中，后者是由19.2 g 镁和74克氯

代叔丁烷在500ml乙醚中制备的。继续搅拌2h，在室温除去大部分乙醚，减压蒸馏即得二叔丁基铍。

二甲基、二乙基、二丙基和二苯基铍也可用同样的方法制得 (Gilman, H. et al., J. Chem. Soc., 1927, 2663)。

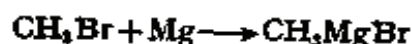
二环戊二烯基铍 ($C_{10}H_{10}Be$)



Fischer, E. O. et al., Ber., 92, 482 (1959).

在氮气保护及搅拌下，12g (0.15mol) 二氯化铍和1000ml 乙二醇二甲醚混合物滴加至环戊二烯基钠溶液中，后者是由7g (0.30mol) 钠砂和35ml (26.4g, 0.40mol) 环戊二烯在750ml乙二醇二甲醚中制得的。反应物搅拌反应3~4h后蒸出溶剂。残物在真空中升华得到15.5g (收率74%) 的二环戊二烯基铍。

甲基溴化镁 (CH_3MgBr)



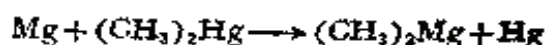
Ashby, E. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 5421 (1972).

非常纯净的甲基溴化镁乙醚溶液可用下法制备。

用碘化物工具切削的纯度为99.999%的单晶镁小片，用经过四氢铝锂处理过的乙醚洗涤数次，加入装有干冰—丙酮冷凝器和直接连有乙醚蒸馏装置的500ml圆底烧瓶中，装上电磁搅拌子。装置用煤气灯反复烘烤，充高纯氮数次。冷凝器中加入干冰，由烧瓶中直接蒸入50ml乙醚后，从装在靠近冷凝器底部的侧管导入小量溴乙烷。有气泡放出并放出热量，证明反应开始。其后开动电磁搅拌，继续通入溴甲烷并蒸入乙醚，不用加热使溴甲烷和乙醚保持回流，直至金属镁完全反应为止，其间使乙醚溶液在300ml左右为宜。在氮气流中取下烧瓶并加上塞子放入操作箱中，用玻砂漏斗过滤于烧瓶中，加盖聚四氟乙

烯活塞。这样得到无色透明甲基溴化镁溶液。其C:Mg:Br的分析值为1.00:1.03:0.99。

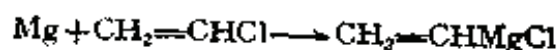
二甲基镁 (C_2H_6Mg)



Ashby, E. C. et al, J. Am. Chem. Soc., 95, 5186 (1973).

在通风橱内及氮气保护下, 将2.7g (0.11mol, 微过量) 单晶镁片与5.9g (0.075mol) 二甲基汞置于反应瓶中, 在干燥箱中搅拌过夜。将生成的二甲基镁用乙醚提取。提取液贮藏于带有三通聚四氟乙烯活塞的玻璃烧瓶中。二甲基镁溶液为无色透明液体, 用Gilman法和EDTA滴定分析, 其C—Mg:Mg为2.006:1.000。

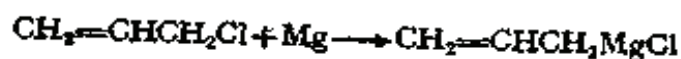
乙烯基氯化镁 (C_2H_3MgCl)



Sakurai, H. et al., Bull. Chem. Soc. Japan., 39, 1279 (1966).

在氮气保护下, 往装有气密性搅拌器、气体导管、温度计和干冰回流冷凝器的2 L 烧瓶中加入充分干燥的24.3g (1mol) 镁屑。反应瓶用煤气灯反复烘烤, 充氮数次。然后加入从四氢铝锂蒸馏的四氢呋喃600ml和小量碘粒, 干冰冷凝器顶端与干冰—丙酮浴中的冷阱相连接。通入氯乙烯并慢慢加热使反应开始。因反应放热, 反应开始后即停止加热, 继续通入氯乙烯使反应温度保持在40~60℃, 至所有的镁反应完毕为止, 收率90%以上。

烯丙基氯化镁 (C_3H_5MgCl)



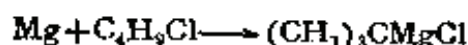
O'Brien, S. et al., Inorg. Synth., 13, 73 (1971).

在氮气保护下, 往装有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗和氮气导管的5 L 三口瓶中加入用苯和丙酮洗涤并用吹

风机吹风干燥的45.5g (1.87mol) 镁和1250ml乙醚。反应瓶中充入氮气、加入小量碘和1~2ml溴乙烷, 反应开始碘的颜色消失。将烧瓶浸入冰盐浴 ($-15\sim-10^{\circ}\text{C}$) 中, 反应温度保持在 -10°C 以下, 补加乙醚1000ml, 在3h内将131.7g (1.72mol) 氯丙烯和200ml乙醚溶液滴入。因反应放热, 在开始反应时应避免过于激烈, 同时也防止生成1,5-己二烯。随氯丙烯的滴入, 反应物变为透明的黑灰色。随实验条件的不同往往有大量白色固体出现, 但不影响格氏试剂的收率。氯丙烯滴加完后在 $-15\sim10^{\circ}\text{C}$ 搅拌30min。

用移液管取出50ml溶液放在250ml烧瓶中, 加入30ml浓度为1mol/L HCl使之水解。乙醚挥发后过量的酸用1mol/L NaOH水溶液滴定, 计算所得的格氏试剂收率, 一般为60%。

叔丁基氯化镁 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$)



Fild, M. et al., *Inorg. Synth.*, 14,5(1973).

在氮气保护下, 往装有搅拌器、回流冷凝器和滴液漏斗的1L三口瓶中加入100ml无水乙醚, 新蒸馏的9.2g (0.10mol) 氯代叔丁烷和24.3g (1mol) 镁, 然后加入数滴溴使反应开始。其余的83.3g (0.9mol) 氯代叔丁烷和200ml乙醚溶液在保持回流速度下滴入。滴加完毕后继续回流反应1h, 即得到叔丁基氯化镁溶液。

按照另一文献 (Whitmore, F. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 55 1559(1933)) 叔丁基格氏试剂的制法如下: 在上述的反应瓶中加入小量碘和98g (4.03mol) 镁, 用小火加热烧瓶使碘蒸发, 冷却后加入30ml 4mol叔烷基氯化物与500ml乙醚的混合液。此时如不发生反应可再加入数滴溴乙烷或溴代正丁烷。反应开始持续数分钟后加入200ml乙醚。在充分搅拌下, 以每秒1

滴的速度滴入其余的烷基氯化物乙醚溶液。对于高级叔烷基氯化物的滴加速度则要更慢些。氯化物加到一定程度后，反应物中加入300ml乙醚。继续滴加使溶液保持回流状态。滴加完毕后继续搅拌1 h。

由上述方法制得格氏试剂收率列如表3-2。

表 3-2 RMgCl 的收率

RMgCl	收率, %	RMgCl	收率, % ^①
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$	80.0	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CMgCl}$	70.4
$t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgCl}$	73.6	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{CMgCl}$	77.7
$n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2\text{CMgCl}$	79.0	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{CMgCl}$	70.0
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}(\text{CH}_3)_2\text{CMgCl}$	59.9	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CMgCl}$	58.3

① 收率是通过酸滴定法测定的。

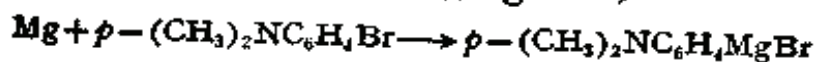
环戊二烯基溴化镁 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$)



Wilkinson, G. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 95 (1956).

环戊二烯基溴化镁乙醚溶液是将环戊二烯加到乙基溴化镁乙醚溶液中反应制得的。在减压下除去溶剂的干燥产物转移至升华器中，在 $200 \sim 230^\circ\text{C}/1.33\text{mPa}$ ($1 \times 10^{-5}\text{mmHg}$) 升华得到无色晶体，收率40%。

对二甲胺苯基溴化镁 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{MgBrN}$)

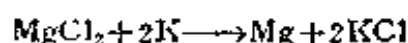


Mendel., A., J. Organomet. Chem., 6, 97 (1966).

在氮气保护下，往装有搅拌器（聚四氟乙烯搅拌片）、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和氮气导管的烧瓶中加入1.22 g (0.05 mol) 镁，在氮气流下搅拌一天，使其成为灰色或灰黑

色活性的粉状镁。然后在30min内滴入10g(0.05mol)对二甲氨基溴苯的四氢呋喃溶液75ml。因与活性镁反应是放热的,继续滴加以保持回流状态。滴加完毕后继续搅拌回流3h。得到良好收率的格氏试剂。


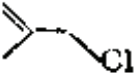
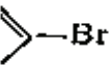
镁的活化与格氏试剂的制备



Riche, R. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 96, 1775 (1974).

反应在氮气保护下进行。在充分干燥的装有回流冷凝管、导管、加热器和电磁搅拌的100ml三口瓶中快速加入1.5g

表 3-3 活性镁与卤代烃反应的产物收率

卤化物	Mg/卤化物	Mg/KI	反应温度 ℃	反应时间 min	收率, % ^①		
					单	双	-CO ₂ H ^②
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ Br	4	2	25	15		100	
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Br	4	2	25	15	100	10	
				60	100	57	
				120	100	100	
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Cl	4	2	25	15	100	15	
				120	100	30	
	2	2	25	180	90	0	89
 Br	2		25	5	100		81
(CH ₃) ₃ CCl	2		25	10	100		62
 Cl	2		25	60			82
 Br	2		25	5	100		71
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ F	4	2	66	60	69		
CH ₃ (CH ₂) ₃ F	2	2	25	180	89		

① 水解后由GLC分析。

② 与固体CO₂反应后分离出的羧酸收率。

(38.4mmol) 钾、2.04 g (21.4mmol) 氯化镁、适量的无机盐（一般用碱金属碘化物如LiI、NaI、KI，KI最适合，用量为镁的1/2）和50ml四氢呋喃。在搅拌下加热回流使氯化镁还原，反应混合物变为灰黑或浓黑色粘稠状态。一般加热回流2~3 h反应完毕，然后用0.5 h降至室温。活性镁与卤代烃的反应基本上与格氏试剂的制法相同。卤代烃是液体的，可直接注入；是固体的，则可制成四氢呋喃溶液注入。在低温反应时，加卤代烃之前可用冰浴或干冰-丙酮浴冷却30min。在溶剂回流温度反应时，应先加热回流2~3 h，再加入卤代烃。表3-3给出活性镁与卤代烃反应的产物收率。可见通常极难直接与镁反应的氟代苯和氯代烃也可顺利进行。

烷基碘化钙



表 3-4 钙与卤代烃反应的产物和收率

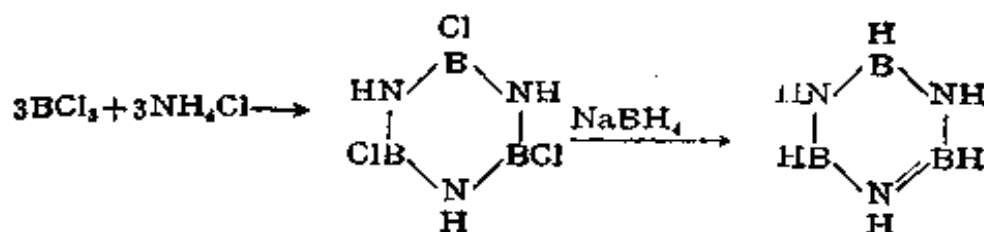
卤代烃	溶 剂	反应 温度 ℃	反应 时间 h	收 率 %	产 物 RCaX
CH ₃ I	甲苯	40	43	77~84	CH ₃ CaI
CH ₃ I	环己烷	40	43	71~76	CH ₃ CaI
C ₂ H ₅ I	甲苯	60	27	64	C ₂ H ₅ CaI
C ₂ H ₅ I	环己烷	60	45	70	C ₂ H ₅ CaI
n-C ₃ H ₇ I	甲苯	95	41	88	n-C ₃ H ₇ CaI
n-C ₃ H ₇ I	环己烷	75	44	77	n-C ₃ H ₇ CaI
n-C ₃ H ₇ Br	甲苯	65	29	72	n-C ₃ H ₇ CaBr
n-C ₃ H ₇ Cl	甲苯	44	46	50	n-C ₃ H ₇ CaCl
i-C ₃ H ₇ Br	甲苯	85	28	78	i-C ₃ H ₇ CaI
i-C ₃ H ₇ Br	甲苯	55	45	75	i-C ₃ H ₇ CaBr
C ₆ H ₅ CH ₂ I	苯	90	99	6	C ₆ H ₅ CH ₂ CaI
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	苯	90	145	6	C ₆ H ₅ CH ₂ CaBr
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	苯	90	94	2	C ₆ H ₅ CH ₂ CaCl

Kawabata, N. et al., J. Org. Chem., 38, 4268 (1973).

反应在氮气流下进行。在充满干燥氮气的反应瓶中加入 0.26 g (6.5 mmol) 金属钙，并用溶剂洗涤，然后加入 5 ml 溶剂。在一定温度下，由注射器注入 1% 的 5.0 mmol 有机碘化物和 3 ml 溶剂混合物。约 0.5 h 后加入 2 ml 溶剂，并在同样温度和搅拌下注入其余有机碘化物，继续搅拌数小时。在反应中产生亮黑色粉末。反应混合物中加入甲醇、乙酸或者水与甲醇 (2:1) 混合物以便分解有机碘化钙，测定产物含量计算收率。表 3-4 给出钙与卤代烃反应的条件和产物收率。

3. 硼、铝、镓、铟、铊有机化合物

环三硼氮烷 ($H_6B_3N_3$)



Rothgery, E. F. et al., Inorg. Chem., 6, 1065 (1967).

Dahl, G. H. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 380 (1960).

(1) B-氯代环三硼氮烷合成

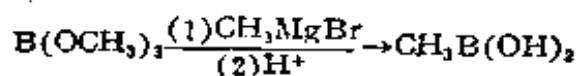
在氮气保护下，往 1 L 三口瓶中加入 200 ml 干燥的氯苯和 10.2 g (0.25 mol) 乙腈，在搅拌下注入三氯化硼。乙腈—三氯化硼络合物不溶，产生沉淀，当在侧口处有白烟生成时（此时表明乙腈已全部生成络合物）停止注入三氯化硼。然后加入 135 g (0.252 mol) 干燥的氯化铵粉末，反应混合物加热回流 2 h，固体几乎全部反应，生成不溶物。减压除去溶剂，得到的糊状残余物，减压升华 (50~65°C/266 Pa (2 mmHg))，得产物 8.8 g (收率 57%) B-氯代环三硼氮烷，熔点 52~54°C。

(2) 环三硼氮烷的制备

在氮气保护下，往2L三口瓶中加入含77g氢硼化钠的DGM溶液600ml，冷至0℃，滴加380克三丁胺，反应瓶中徐徐通入氮气。然后在1h内滴入含100gB-氯代环三硼氮烷的DGM溶液250ml。加完后搅拌30min，反应瓶需装有通回流冰盐水的高效冷凝管。反应物高真空蒸馏，先在室温，后加热至40~50℃，产物收集在干冰冷阱中。将此粗产品精馏，得产品20.3g（收率46%），沸点54.5℃。

另外通过氯化铵与氢硼化锂反应 [Schaeffer, G. W., et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 1612 (1951)] 或胂盐酸盐与硼氢化锂的反应也可制得该化合物 [Emelius, H. J. et al., J. Chem. Soc., 1959, 1306]。

甲基硼酸 (CH₃BO₂)



McCusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5179 (1957).

在氮气保护下，在3L的三口瓶中加入含264g (13.5mol) 硼酸三甲酯的乙醚溶液1L。氮气的出口与干冰冷阱相连，以便捕获从体系中逸出的三甲基硼。溶液冷至干冰温度以后，在激烈搅拌下滴加1L含3mol甲基溴化镁的乙醚溶液。加完后搅拌过夜，然后再回流2h，此时产生的三甲基硼冷凝在冷阱中。将反应瓶浸于冰浴中，滴加150ml15%的硫酸溶液。溶液分为两层，上层用氮气压至2L的分液漏斗中，加50ml水，摇荡，除去水层。醚层用无水氯化钙干燥，在分馏柱上分馏，分馏头温度达40℃后加入50ml水，继续蒸馏，到65℃时蒸出甲醇。然后加入100ml苯，蒸至75℃时，将成为两层的清液冷却，则有结晶析出，过滤，用苯-石油醚重结晶。滤液用氯化钙饱

和并用乙醚提取，干燥，加入苯后蒸出乙醚，苯溶液冷却后析出结晶，合并两部分结晶，得到产物 60 g（产率33%），熔点 96~100℃。

同法可制得乙基硼酸（熔点166~167℃），异丙基硼酸（熔点160~162℃），丁基硼酸（熔点92~94℃），异丁基硼酸（熔点87~88℃），戊基硼酸（熔点 93~94℃），己基硼酸（熔点 88~90℃），环己基硼酸（熔点 119~120℃），约 70% 收率 [Snyder, H. R., et al., J. Am. chem. Soc., 60, 105(1958)]。

乙基二氯化硼 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$)



McCusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5182(1957)。

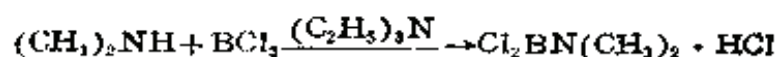
在一个200ml圆底瓶上，通过蒸馏头连上一根直插烧瓶底部的导气管和一个冷凝管，接收器为 - 500ml的二口瓶。其中一口通过活塞与冷凝管相连，另一口装有直径1.3cm，长60cm的分馏柱。首先用氮气置换体系中的空气，器壁要绝对干燥。在烧瓶中加入84 g (0.5mol) 乙基环三硼氧烷，然后在室温下15min内快速注入三氯化硼，加热进行蒸馏，产物接收在二口瓶中。完毕后关闭活塞与反应器断开，进行分馏，过量的三氯化硼冷凝于冷阱中，得乙基二氯化硼 108 g（收率 65%），沸点 50.8℃/99kPa (745mmHg)。产物应装封管保存。

同法可制得丙基二氯化硼（沸点 78.2℃/98.3kPa (739mmHg)，异丙基二氯化硼（沸点72℃/99.6kPa (749mmHg)，叔丁基二氯化硼（沸点88℃/103.9kPa (774mmHg) 异丁基二氯化硼（沸点96.8℃/99.3kPa (754mmHg)，戊基二氯化硼（沸点125℃/99.35kPa (747mmHg)，己基二氯化硼（沸

点157.2℃/99.35kPa (747mmHg), 环己基二氯化硼 (沸点167℃/99.5kPa (748mmHg))。低级烷基二氯化硼与空气接触可自然, 因此操作时必须与空气和潮气隔绝。

用三氯化硼为原料则得到相应的烷基二氯化硼 [Mc Cusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 4253(1955)]。

二甲胺基二氯化硼(C₂H₅BCl₂N)

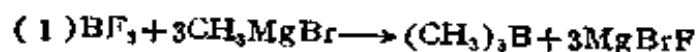


Brown, J. F., J. Am. Chem. Soc., 74, 1220(1952).

在氮气保护下, 将41ml (0.5mol) 三氯化硼的500ml苯溶液冷却后, 在充分搅拌下注入33ml (0.5mol) 二甲胺, 立即析出沉淀物 (熔点127~137℃)。冷却搅拌下加入含70ml 三乙胺的苯溶液180ml, 放置一夜。滤出生成的三乙胺盐酸盐, 将滤液分馏, 得到无色的产物45.5g (收率73%), 沸点51~53℃/12.0kPa(90mmHg)。此产物放置1~2日完全变为二聚体结晶。

同法可合成N-甲基苯胺基二氯化硼 (收率75%, 沸点96.5℃/1.33kPa (10mmHg)), N,N-二苯基胺基二氯化硼 (收率42%, 沸点105℃/0.133Pa (0.001mmHg)) [Bocher, H. J. et al., Ber., 98, 526(1968)]。

三甲基硼(C₃H₉B)

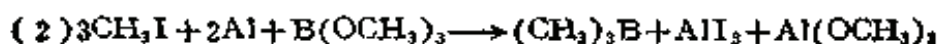


Brown, B. C., J. Am. Chem. Soc., 67, 394(1945).

在氮气保护下, 将72g (3.0mol) 镁和250ml无水乙醚加入1L三口瓶中, 滴加含有285g (3.0mol) 溴甲烷的500ml无水丁醚溶液, 制得格氏试剂。反应器串联两个用磨口接管连接的带活塞的冷阱 (放在干冰中), 然后4h内滴入含61g (0.9

mol) 三氟化硼的丁醚溶液400ml。随后在70℃下加热2h, 反应完毕将三甲基硼蒸馏到冷阱中, (在-80℃), 这样得到粗的三甲基硼 70ml产量44 g (收率87%)。

其纯化方法是将粗产品通到液氨中 (-80℃) 生成氨的加成物, 然后升华, 用氯化氢再生, 得到纯品 (纯度99%以上)。



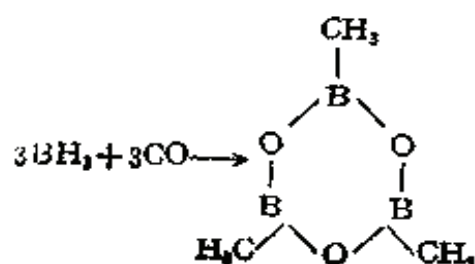
Muettterties, E. L., J. Am. Chem. Soc., 71, 16(1953).

在装有滴液漏斗、氮气导管及回流冷凝管 (管中通5℃的循环冷却水) 的反应器中加入34 g 硼酸三甲酯和30 g 铝粉 (20目), 冷凝管出口与-78℃下的冷阱相连。在3h内滴入127 g 碘甲烷, 加完后加热, 缓慢回流4h。这样在冷阱中收集到低沸物60.2 g (主要为碘甲烷, 其次为三甲基硼, 尚有微量硼酸三甲酯), 然后进行精馏, 得到16 g (收率97%) 三甲基硼, 沸点-20℃。

同样方法可合成三乙基硼, 此时可不用低温冷阱。

另外还可以通过三甲基铝与硼酸三甲酯反应制得三甲基硼。

三甲基环三硼氧烷 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_3$)

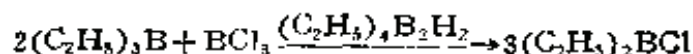


Rathke, M. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2606(1966).

在反应器中加入含1mol硼烷的344ml四氢呋喃溶液和0.02 mol氢硼化钠, 在搅拌下通入从自动还原装置中由甲酸与浓硫酸反应产生的一氧化碳气, 自动还原装置可自动控制甲酸的滴

加速度,使体系保持一定压力。吸收完毕,反应物用高效分馏柱分馏得到三甲基环三硼氧烷 35 g (收率 84%),沸点 79~80°C/99.0kPa (745mmHg)。它的三甲胺络合物的熔点 67°C。

二乙基氯化硼 ($C_4H_{10}BCl$)



Köster, R. et al., Ann., 719, 169 (1968).

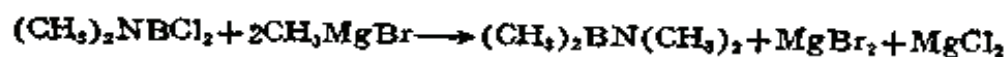
在氮气保护及快速搅拌下,将 900 g (7.7mol) 三氯化硼滴加到含有 5ml 四乙基二硼烷的 1470 g (15mol) 三乙基硼中。滴加速度以不使反应物沸腾为限 (~60°C)。然后加 15ml 1-辛烯,用分馏柱进行分馏即得 2300 g (收率 98%) 产物,沸点 81°C。同样的反应制得的化合物见表 3-5。

表 3-5

产 物	沸 点, °C	收率, %
二丙基氯化硼	127°C	99%
二异丙基氯化硼	51~53°C/0.053kPa(0.4mmHg)	77%
二丁基氯化硼	67°C/23.9kPa(180mmHg)	
二苯基氯化硼		77%

以三氯化硼为原料制得硼化物见表 3-6。

二甲基 (二甲胺基) 硼 ($C_4H_{12}BN$)



Erickson, C. E. et al., J. Org. Chem. 24, 1161 (1959).

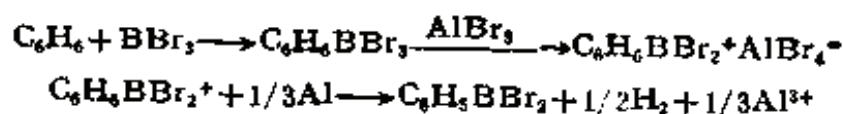
在氮气保护下,将用 20 倍乙醚稀释的二甲胺基二氯化硼放

表 3-6 R_2BBr

R	沸 点, $^{\circ}C$	收率, %
CH_3	28 $^{\circ}C$	91%
C_2H_5	101~3 $^{\circ}C$	70%
C_3H_7	70 $^{\circ}C$ /1.33kPa(10mmHg)	

于三口瓶中。在冰浴冷却下，在3 h内滴入理论量的甲基格氏试剂的乙醚溶液，加完后搅拌升至室温。然后减压将乙醚和产物蒸馏至用于冰冷却的接收器中（可短时加热），然后分馏乙醚溶液，得63~65 $^{\circ}C$ 馏分产物，收率为49~61%（粗产物收率69~71%）。

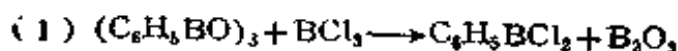
苯基二溴化硼 ($C_6H_5BBr_2$)



Muetlerties, E. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 4163(1960).

在氮气保护下，在烧瓶中加入50 g 三溴化硼，80 g 苯，2 g 铝粉和小量碘甲烷，回流6 h。蒸馏反应混合物，即得苯基二溴化硼，产量38 g，沸点71 $^{\circ}C$ /0.66kPa (5mmHg)。

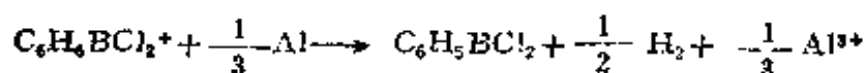
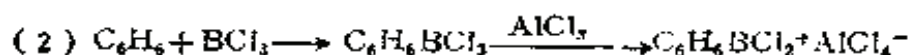
苯基二氯化硼 ($C_6H_5BCl_2$)



McCusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5185(1957).

在氮气保护下，在装有干冰冷凝器的二口瓶中加入208 g (0.66mol) 三苯基环三硼氧烷粉末，经水银气泡计通入三氯化硼，控制速度使其全部反应。2~3min后固体开始液化，温度上升，4 h后全部液化。冷却后减压快速蒸馏，接收器用干冰冷却。馏出物用分馏柱分馏，除去溶解的三氯化硼后，进行

减压蒸馏, 得透明的苯基二氯化硼125.2 g (收率55%), 沸点59.5~63℃/1.73~2.00kPa (13~15mmHg)。残余物可用水处理, 脱色, 回收72 g 三苯基环三硼氧烷。

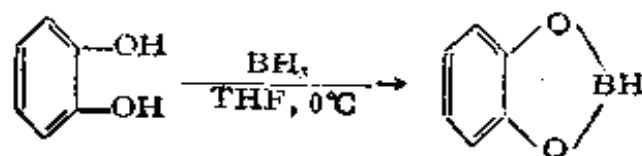


Muettterties, E. L., J. Am. Chem. Soc., 82, 4163(1960).

在氮气保护下, 在不锈钢压热釜中加入120 g 苯、60 g 三氯化硼、30 g 铝粉、0.1 g 碘及0.1 g 碘甲烷。混合物在搅拌下于150℃加热45min, 然后在30~50℃下加热约4 h。反应物经过滤并蒸馏, 得产物59 g (纯化后收率为60~79%), 沸点95℃/6.4kPa (48mmHg)。

同法可制得甲苯基二氯化硼, 沸点64℃/6.6kPa (50mmHg)。(二甲苯基)二氯化硼, 沸点72℃/0.66kPa (5mmHg) (对位), 80℃/0.80kPa (6mmHg) (邻位), 83℃/0.53kPa (4mmHg) (间位)。

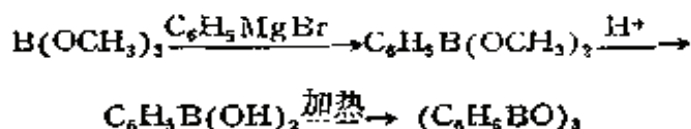
邻苯撑硼酸酯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$)



Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 1816(1971).

在氮气保护下, 在500ml反应瓶中加入100ml浓度为2mol/L的硼烷四氢呋喃溶液, 在0℃下滴入含22 g 邻苯二酚的50ml四氢呋喃溶液。加完后, 在25℃下搅拌30min, 然后蒸馏得到产物19.2 g (收率80%), 沸点76~77℃/1.33kPa (10mmHg), n_D^{20} 1.5034。

苯基硼酸和三苯基环三硼氧烷 ($C_6H_7BO_2$ 和 $C_{18}H_{15}B_3O_3$)

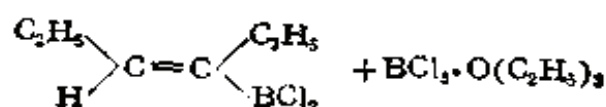
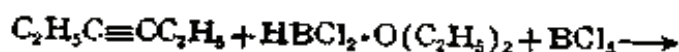


Washburn, R. M. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, p. 68 (1963).

在装有两个恒压滴液漏斗 (各为 1000, 500ml)、温度计和高效搅拌的 5 L 四口瓶中, 加入 1500ml 无水乙醚。在氮气保护下, 将 336ml (512 g, 3mol) 硼酸三甲酯蒸馏到 500ml 滴液漏斗中。在 1000ml 滴液漏斗中压入含 544 克 (3 摩尔) 苯基溴化镁的 3mol/L 乙醚溶液。用干冰将乙醚溶液冷至 -60°C , 在充分搅拌下从两个漏斗中交替加入反应物 (如先加硼酸三甲酯 10ml)。反应温度保持低于 -60°C , 加完后在 -60°C 保持 20min。然后, 在 0°C 下滴加 200ml 蒸馏水, 5min 加完。然后滴加用 84ml 浓硫酸与 1700ml 水配制的稀硫酸中和之, 倾入分液漏斗中, 分出醚层。水层用 250ml 乙醚提取 3 次, 合并于 5 升圆底烧瓶中, 在搅拌下蒸出乙醚至一半时, 加入 1500ml 蒸馏水, 直至蒸气温度达 100°C 。水溶液用冰冷却, 析出白色苯基硼酸结晶, 过滤, 用石油醚洗涤以除去二苯基硼酸。将此产物在常压下, 110°C 干燥 6 h, 脱水即得三苯基环三硼氧烷白色固体, 熔点 $214\sim 216^\circ\text{C}$, 产量 240~247 g (收率 77~79%)。

三苯基环三硼氧烷还可由三苯基硼与硼酸酐反应制得 (Hennion, G. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5194 (1957))。

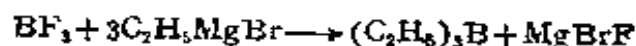
顺-3-己烯基二氯化硼 ($C_6H_{11}BCl_2$)



Brown, H. C. et al., J. Organomet. Chem., 61, C5 (1973).

在氮气保护下, 在300毫升圆底烧瓶中加入6.3 g (77 mmol, 10%过量) 3-己炔、70 mmol三氯化硼的35 mol 戊烷溶液及85 ml干燥的戊烷。在冰浴冷却并猛烈搅拌下徐徐加入70 ml (11.2 mmol) 二氯硼烷-乙醚^①, 在0℃搅拌15 min, 再在25℃下搅拌1 h。将反应物冷却至0℃, 密闭过滤转移至另一烧瓶中, 蒸出溶剂后, 减压蒸馏, 即得产物, 收率83%, 沸点56~58℃/2.26 kPa (17 mmHg)。

三乙基硼 ($C_2H_5)_3B$)



Brown, H. C., J. Am. Chem. Soc., 67, 374 (1945).

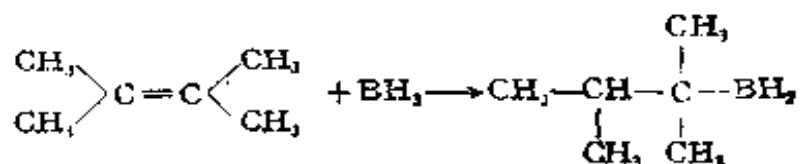
在氮气保护下, 用制三甲基硼同样的装置, 将三氟化硼滴入乙基溴化镁的丁醚溶液中, 试剂用量与制三甲基硼相同。反应完后, 将三乙基硼直接从反应混合物中蒸出, 收集94~97℃馏分得65 g (收率74%)。将其纯化, 可将粗产物与略过量的氨反应生成络合物, 此络合物可在高真空下蒸馏纯化。然后与略过量的氯化氢作用, 再生成三乙基硼并蒸出 (在-40℃下收集) 之。

用同样方法, 可制得三异丙基硼 (沸点159~160℃) 和三(叔丁基)硼 (沸点109℃/2.66 kPa (20 mmHg), 收率为60~65%) [Köster, R. Ann., 618, 31 (1958)]。此外, 还可合成三(异丁基)硼 (沸点68℃/0.93 kPa (7 mmHg), 收率60~70%) 以及三(正丁基)硼 (沸点59.7~60℃/0.27 kPa

① 二氯硼烷-乙醚的制备方法 [Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 2396 (1973)]: 在0℃搅拌下, 将三氯化硼的浓度为1.3~1.4 mol/L的乙醚溶液慢慢加入到硼氢化锂的浓度为1.3~1.5 mol/L的乙醚溶液中。在0℃搅拌2 h后, 在0~5℃放置一夜。滤去氯化锂沉淀, 水泵减压除去乙醚, 直至产物重量恒定。产物为透明液体 (室温下不太稳定, 在0~5℃可保持2~3周)。

(2mmHg), 收率约50%)(Hennion, G. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5190(1957))。

1, 1, 2-三甲基丙硼烷 ($C_6H_{15}B$)

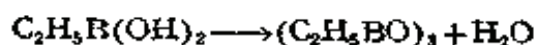


Zweifel, G. et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 2066(1963).

(1) 在二缩乙二醇甲醚(DGM)中合成 在100ml三口瓶中加入18ml DGM、9.4ml含1mol/L 氢硼化钠的 DGM 溶液和8.3ml含1.05g (12.5mmol) 2,3-二甲基-2-丁烯的 DGM 溶液。在冰浴冷却及充分搅拌下, 在15min内加入7ml浓度为1.83mol/L三氟化硼的DGM溶液。加完后, 在0~3℃再反应1h。由色谱分析表明, 尚有2%的烯烃未反应, 该化合物可直接用于其它烯烃的硼氢化反应。

(2) 在四氢呋喃中合成 在三口瓶中加入33ml含4.2g (50mmol) 2,3-二甲基-2-丁烯的四氢呋喃溶液。将反应瓶冷至-10℃, 滴加浓度为0.91mol/L二硼烷(27.5ml)四氢呋喃溶液。滴加后, 在20~25℃保持1h, 即可作为硼氢化试剂应用。

三乙基环三硼氧烷 ($C_6H_{15}B_3O_3$)



Mc Cusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5179(1957).

在氮气保护下, 使用合成甲基硼酸同样的装置, 不分离出中间体乙基硼酸可直接得到三乙基环三硼氧烷。乙基硼酸合成后加入苯, 用Stark-Dean装置回流反应液, 并除去甲酸, 蒸去过量的苯, 用装有小玻璃环的分馏柱分馏, 沸程取0.1℃范围, 沸点153℃/98.9kPa (736mmHg)。

同样方法, 可得到三(异丙基)环三硼氧烷(沸点 $184.3^{\circ}\text{C}/99.2\text{kPa}$ (746mmHg))。由相应的硼酸共沸脱水, 还可制得三丁基环三硼氧烷(沸点 $134^{\circ}\text{C}/2.13\text{kPa}$ (16mmHg)), 三(异丁基)环三硼氧烷(沸点 $95^{\circ}\text{C}/0.66\text{kPa}$ (5mmHg)), 三(叔丁基)环三硼氧烷(沸点 $89^{\circ}\text{C}/0.09\text{kPa}$ (0.7mmHg)), 三戊基环三硼氧烷(沸点 $121^{\circ}\text{C}/0.13\text{kPa}$ (1mmHg)), 三己基环三硼氧烷(沸点 $211^{\circ}\text{C}/3.06\text{kPa}$ (23mmHg))。

此外, 三乙基环三硼氧烷还可通过三乙基硼与无水硼酸反应制得(Hennion, G. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 5194(1957))。

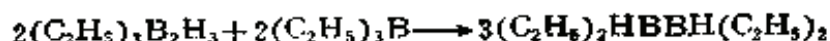
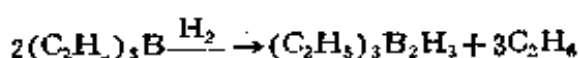
9-硼杂双环[3.3.1]壬烷 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{B}$)



Knights, E. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 5280(1968).

在氮气保护下, 往装有回流冷凝管、滴液漏斗、电磁搅拌及带硅橡胶塞侧管的2L烧瓶中, 加入冰冷却的800ml浓度为 1mol/L 硼烷的四氢呋喃溶液。在猛烈搅拌下, 在约30min内滴入200ml含86.4g (0.8mol) 1,5-环辛二烯的四氢呋喃溶液。反应物加热回流1h, 冷却后, 有少量结晶产物析出。用冰冷却, 结晶在氮气保护下过滤, 用干燥的戊烷洗涤, 收率65%, 熔点 $140\sim 2^{\circ}\text{C}$, 沸点 $195^{\circ}\text{C}/1.6\text{kPa}$ (12mmHg)。它对空气是稳定的, 作为硼氢化试剂有高的选择性和活性。

四乙基二硼烷 ($C_8H_{22}B_2$)



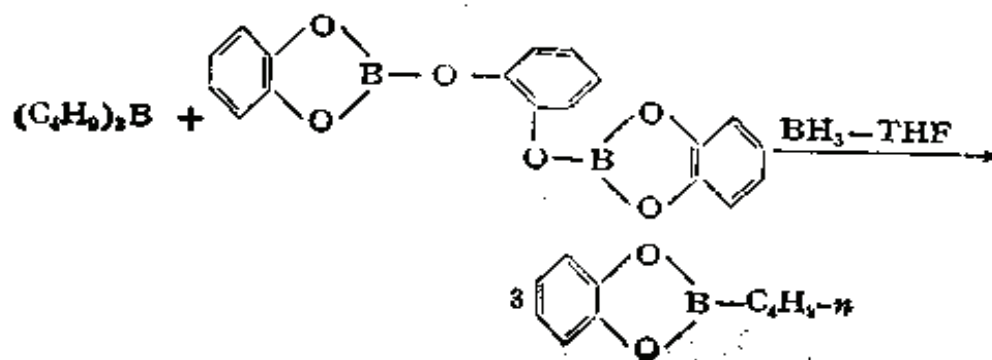
Köster, R. et al., Ann., 644, 1 (1961).

在氮气保护下, 将136.8g (1.4mol) 三乙基硼放于500ml 热压釜中, 振荡下与氢气 (20℃下30.4MPa(300atm)) 在165~185℃反应 (加热时最大压力42.5MPa(420atm)/142℃)。最初30min从180℃加热至185℃, 然后降至165℃, 3~4h内压力降至28.4MPa(280atm)/155℃, 冷却 (23℃) 后压力为15.9MPa(157atm)。放掉氢气及其它气体后, 则得到有臭味透明的三乙基二硼烷液体77.5g。将所得之三乙基二硼烷与68.8g (0.7mol) 三乙基硼混合搅拌约40min, 蒸馏得四乙基二硼烷 (沸点109~111℃), 此步收率为90%。

同样方法可制取四丙基二硼烷 (沸点58~63℃/1.73kPa (13mmHg)), 四丁基二硼烷 (沸点98℃/16Pa(0.12mmHg)), 三丁基二硼烷 (沸点86~106℃/1.6kPa(12mmHg)), 四环己基二硼烷 (熔点102~106℃), 二苯基二硼烷 (熔点86℃)。

此外, 用真空系统, 以不同配比的二硼烷和三甲基硼的重分配反应可合成相应的甲基二硼烷 [Schlesinger, H. I., J. Am. Chem. Soc., 57, 621 (1935)]。

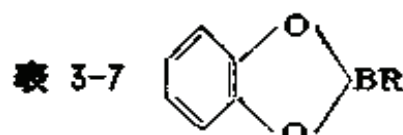
正丁基硼酸环邻苯撑酯 ($C_{10}H_{13}BO_2$)



Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 1816 (1971).

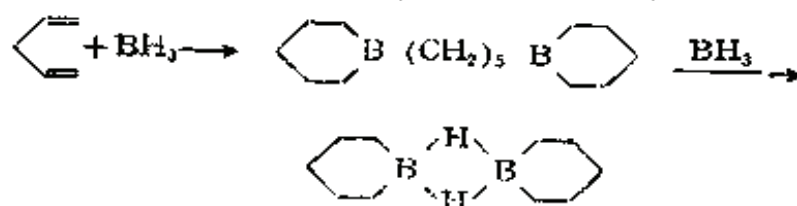
用16.8g (300mmol) 1-丁烯在四氢呋喃中与硼烷通过硼氢化反应制得三(正丁基)硼。蒸出溶剂, 剩余物在搅拌下与38g (110mmol) 邻苯撑硼酸酯和催化剂量的硼烷(10mmol), 在120℃下于四氢呋喃中反应2h。反应完毕后加入少许甲醇分解催化剂。蒸出溶剂后, 减压蒸馏, 得到45.5g 正丁基硼酸环邻苯撑酯, 沸点75℃/0.27kPa(2 mmHg), n_D^{20} 1.4955。

用同样方法制得硼衍生物列于表3-7。



R	沸点, °C/kPa(mmHg)	收率, %
2-丁基	42/0.027(0.2)	94
异丁基	56/0.053(0.4)	90
环戊基	72/0.027(0.2)	80
环己基	88/0.066(0.5)	88

二(1,5-环戊基) 二硼烷 ($C_{10}H_{22}B_2$)

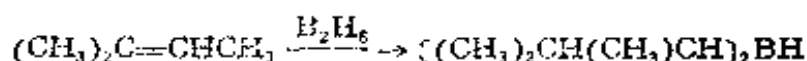


Brown, H. C. et al., J. Organomet. Chem., 26, C67 (1971).

在一装有带胶塞导管、温度计和搅拌的300ml三口瓶中, 在氮气保护下, 加入20.4g 1,4-戊二烯和100ml四氢呋喃。在0℃下滴加91ml浓度为2.2mol/L硼烷的四氢呋喃溶液, 1h后

蒸去溶剂。剩余物在170℃加热3 h，在室温下加入45.5ml浓度为2.2mol/L 硼烷的四氢呋喃溶液。蒸出溶剂，将析出的结晶升华，即得到产物，熔点52~54℃。

二 (3-甲基-2-丁基) 硼烷 ($C_{10}H_{23}B$)



Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1241 (1961).

在氮气保护下，在反应瓶中加入80ml DGM和4.7g (0.125 mol) 硼氢化钠及20ml含23.1g (0.33 mol) 2-甲基-2-丁烯的DGM溶液。在冰冷却及充分搅拌下，在30分钟内滴加23.5g (0.165 mol) 三氯化硼-乙醚，在0~5℃反应15h，所得产物可用于硼氢化反应。

三 (乙炔基) 硼吡啶络合物 ($C_{11}H_8BN$)



Ashby, E. C. et al., J. Org. Chem., 29, 3225 (1964).

在氮气保护及室温下，将含有1 mol乙炔钠的300ml吡啶溶液慢慢滴入200ml含0.33 mol三氯化硼-吡啶的吡啶溶液中，搅拌反应6h。滤去生成的氟化钠，减压除去部分溶剂后，加入400ml己烷，猛烈摇荡，有深褐色固体析出，粗产物收率75%。可从吡啶-水或四氢呋喃-苯中重结晶纯化，产物熔点153℃，易于升华。

二苯基氯化硼 ($C_{12}H_{10}BCl$)



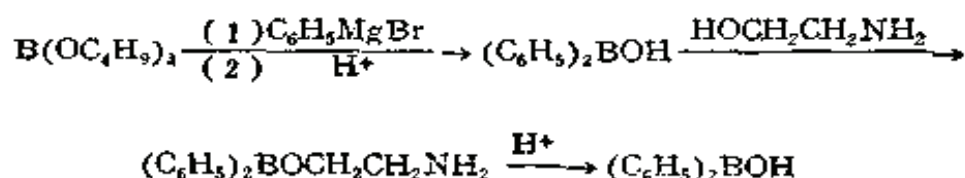
Niedenzu, K. et al., Inorg. Chem., 1, 738 (1962).

在氮气保护下，将10g (41.4 mmol) 三苯基硼用7.94g (50 mmol) 苯基二氯化硼覆盖。将之加热慢慢回流3 h，减压蒸馏得12.8g (收率77%) 二苯基氯化硼，沸点106~108℃/

0.4~0.53kPa (3~4mmHg)。

二苯基氯化硼也可由四苯基锡和三氯化硼在苯中加热，进行重分配反应合成[Niedengu, K., J. Am. Chem. Soc., 82, 4223(1960)]。

二苯基硼酸及二苯基硼酸氨基乙酯 ($C_{12}H_{11}BO$, $C_{14}H_{16}BNO$)

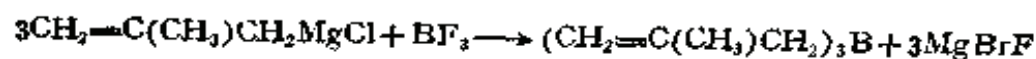


Lestinger, R. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 2489(1955).

在干冰冷却和搅拌下，在约1.5 h内将500ml含1.05mol苯基氯化镁的乙醚溶液滴加到含有115g (0.5mol) 硼酸三丁酯的乙醚溶液中。室温放置10 h后，用稀盐酸水解，分出醚层，加入250ml75%的乙醇和42.7 g 乙醇胺。反应物蒸汽浴上短时间加热，有酯沉淀析出，产量109 g，熔点182~185℃。从含水醇中重结晶，得白色针状结晶，产量64 g (收率67%)，熔点190~192℃。将该酯溶于最少量的甲醇中，搅拌下加入1 mol/L HCl水解，生成不溶树脂状物。用乙醚提取，无水硫酸钠干燥，减压除去溶剂（此操作要迅速，该硼酸在水和乙醚溶液中1h则全部分解）得到二苯基硼酸，沸点210~213℃。

同样合成表3-8的 R_2BOH 化合物。

三(2-甲基烯丙基)硼 ($C_{12}H_{21}B$)

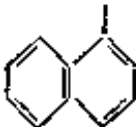


Köster, R. et al., Ann., 629, 89(1960).

Wilke, P. et al., Ann, 652, 7(1962).

在氮气保护下，将0.95mol三氯化硼-乙醚的150ml乙醚溶液滴加到1L含有1mol2-甲基烯丙基氯化镁的乙醚溶液中。反

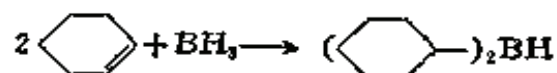
表 3-8 R_2BOH

R	熔点, $^{\circ}C$	收率, %
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	181~181.5	59.3
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	180~181	60.3
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	186~187	33.0
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	173~174	38.0
$p\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$	217~218	41.7
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	223~224	21.6
	202~203	62.0

应混合物加热回流1 h, 常压蒸去溶剂, 减压蒸馏两次, 收集 $77\sim 78^{\circ}C/1.33\text{kPa}$ (10 mmHg) 馏分, 收率71%。

同法可制得三烯丙基硼, 沸点 $48\sim 50^{\circ}C/1.33\text{kPa}$ (10 mmHg), 三(2-丁烯基)硼, 沸点 $90\sim 92^{\circ}C/1.06\text{kPa}$ (8 mmHg), 三苄基硼〔沸点 $160^{\circ}C/0.013\text{kPa}$ (0.1 mmHg), 收率29.8%〕[Köster, Ann 629, 89(1960)]。

二环己基硼烷 ($C_{12}H_{23}B$)



Zweifel, G. et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 2072(1963).

在装有温度计、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和带取样胶塞侧管的100ml三口瓶中, 在氮气保护下, 加入20ml含4.1g (50 mmol) 环己烯的DGM溶液和 19.7ml 1M的氢硼化钠的DGM溶液。在冰冷却及充分搅拌下, 在约15min内滴加3.3ml(26.3 mmol) 三氟化硼-乙醚的 7 ml DGM溶液, 产生二硼烷, 同时生成三环己基硼烷的沉淀, 进一步在 $0^{\circ}C$ 反应3h, 即可用于下一步反应。

此外，二环己基硼烷和一般的二烷基硼烷也可由相应的二烷基硼酸邻甲苯酯在己烷中用四氢铝锂还原而得，收率85~95% [Brown, H. C., J. Organomet. Chem., 32, C1 (1971)]。

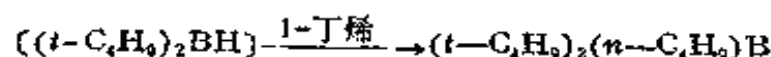
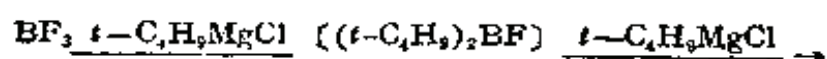
三 (异丁基) 硼 ($C_{12}H_{27}B$)



Köster, R., Ann., 618, 31 (1958).

在氮气保护下，首先在室温下，由294 g 三 (异丁基) 铝和160 ml 乙醚制成404 g 三 (异丁基) 铝-乙醚溶液 (1.485 mol)，然后慢慢滴入211 g 三氟化硼-乙醚 (1.48 mol)。反应放热，回流，滴入一半后，停止放热。加毕后，加热回流约5 h，反应物为透明溶液。反应物先蒸去乙醚，然后蒸馏，蒸出一半时溶液呈胶状 (内温100~120℃)，进一步加热至180℃，最后减压蒸馏即得到三 (异丁基) 硼，产量200 g，(收率87.5%)，沸点66~67℃/1.03 kPa (7.8 mmHg)。

二 (叔丁基) 正丁基硼 ($C_{12}H_{27}B$)



Mc Cusker, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1924 (1961).

在氮气保护下，往叔丁基氯化镁 (3.36 mol) 和1-丁烯 (4.15 mol) 的1800 ml 乙醚溶液中滴加1.01 mol 三氟化硼的450 ml 乙醚溶液。反应温度保持在大约30℃，低沸点物收集在干冰冷阱中，并不断使之返回到反应器中，继续搅拌3 h后，放置一夜。然后精馏得产物125 g (收率55%)，沸点47.5~48.9℃/0.23 kPa (1.7 mmHg)。

混合三烷基硼，一般也可由二烷基甲氧基硼烷在烯烃存在

下用四氢铝锂还原制得[Brown, H. C., J. Am. Chem. Soc., 92, 6648 (1970)]。

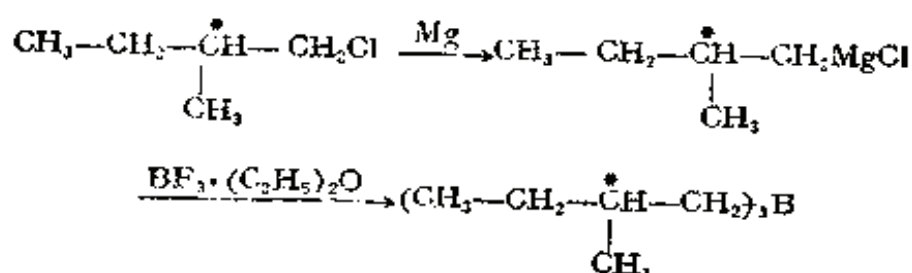
硼酸三丁酯 ($C_{12}H_{27}BO_3$)



Johnson, J. R., et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, P. 106, (1943).

在装有200ml滴液漏斗、高效分馏柱和冷凝器的2L三口瓶中,加入124g(2mol)硼酸和666g(9mol)丁醇及2~3粒沸石。反应物加热沸腾,控制每小时蒸出90~100ml馏出物,开始为丁醇和水的恒沸物,2h后馏出物分为两层,上层为丁醇。馏出物用无水碳酸钾或硫酸镁干燥后,再返回反应瓶中,蒸馏头温度逐渐上升,共约反应6h后,蒸气的温度上升为110~112℃。此时停止加热,反应物尽快移入克氏蒸馏瓶中(要注意防止潮气进入)。将未反应的丁醇减压蒸出,再蒸出产物,得到410~435g(收率89~94%),沸点103~5℃/11.57 kPa(87mmHg)。含少量丁醇的粗产物再进一步分馏得400~425g(收率87~92%)纯品。

(+)-三[(R)-2-甲基丁基]硼 ($C_{15}H_{33}B$)

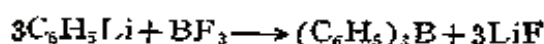


Pino, P. et al., Ann. Chem. (Rome), 52, 4961 (1962).

在氮气保护下,将(-)-(S)-2-甲基丁醇用氯化亚硫酸酯处理得到(+)-(S)-1-氯-2-甲基丁烷(沸点99~100℃, $[\alpha]_D^{20}$ 1.65°)。将106.5g这一氯化物制成格氏试剂,在冰水冷却下,2h内滴加入50g三氯化硼-乙醚。用气压或虹吸管将反应液移

入分液漏斗中，用碳酸钠水溶液洗涤除去酸，水洗，干燥。蒸去乙醚的残余物，减压蒸馏，得到产物53 g，沸点68℃/0.066 kPa (0.5 mmHg)， $[\alpha]_D^{25} 38.9^\circ$ 。

三苯基硼 ($C_6H_5)_3B$)

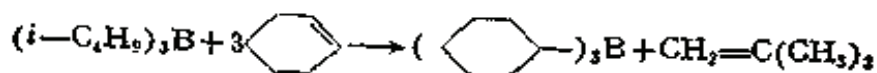


Wittig, G. et al., Ann., 536, 110 (1949).

在氮气保护下，将含28.5 g (0.2 mol) 三氯化硼-乙醚的30 ml 无水乙醚溶液加到1 l 三口瓶中。在冰水冷却及充分搅拌下，在80 min内滴加554 ml 含0.609 mol 苯基锂的乙醚溶液到上述溶液中。加完后，反应物在室温下保持2 h，回流3 h后分为两层，缓慢通氮气下蒸去乙醚。然后减压蒸馏（外浴180℃）得副产物联苯，沸点130~150℃/1.6 kPa (12 mmHg)。在浴温240~330℃下得到产物三苯基硼（淡黄色粘稠液体，很快固化），产量35.7 g（收率74%），沸点195~215℃/1.6 kPa (12 mmHg)，熔点147℃。

此外它也可用格氏反应合成，收率60%，[Brown, H. C., J. Am. Chem. Soc., 79, 2302 (1957)] 或由苯基氯化硼和四苯基锡的歧化反应制备 [Leffler, J. E., J. Am. Chem. Soc., 92, 6825 (1970)]。

三(环己基)硼 ($C_6H_{11})_3B$)

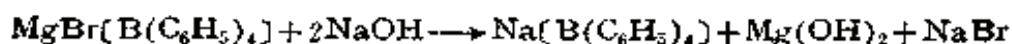


Köster, R. Ann., 618, 31 (1958).

在氮气保护下，向33 g (0.18 mol) 三(异丁基)硼中滴加44.7 g (0.55 mol) 环己烯，在160~170℃反应6~8 h。滴加烯烃时，反应混合物的温度不得低于150℃。滴完后加热至180℃，蒸馏得到30 g 异丁烯（收率98%）。剩余物继续蒸馏得到三(环

己基)硼, 沸点 $125 \sim 130^\circ\text{C}/0.08\text{kPa}$ (0.6mmHg), 熔点 118°C 。

四苯基硼钠 ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$)



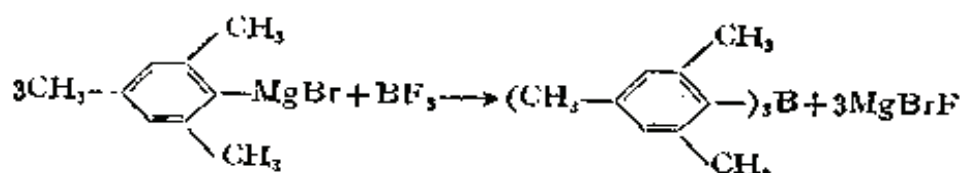
Holzappel, H. et al., J. Prakt. Chem., 26, 15 (1964).

用27 g 镁和160 g 溴苯在约260 ml 四氢呋喃中制成格氏试剂。在氮气保护和搅拌下, 将50 ml 含32 g 三氟化硼-乙醚的四氢呋喃溶液滴到上述格氏试剂中, 滴加至Gilman显色试验略显阳性。然后在搅拌下滴加用300 g 氢氧化钠和2 L 蒸馏水配成的溶液, 用氯化钠饱和, 分出四氢呋喃层, 水层用四氢呋喃提取两次。合并四氢呋喃液, 干燥, 蒸去溶剂后减压蒸干。剩余物加入1 L 蒸馏水, 过滤, 用氯化钠盐析, 抽滤后在 50°C 干燥。干燥物溶解于约150 ml 的乙酸乙酯中, 用300 ml 苯稀释。过滤析出的结晶, 干燥, 得产物65 g (收率83%)。

四苯基硼钾可由四苯基硼钠饱和水溶液加氯化钾沉淀而得。同样也可以变换成它的锂盐(Kunze, R. W. et al., J. Phys. Chem., 67, 385 (1963))。

此外, 其锂盐也可直接由苯基锂与三氟化硼-乙醚反应制得。

三(2,4,6-三甲基苯基)硼 ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{B}$)



Brown, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2302 (1957).

在氮气保护下, 在500 ml 三口瓶中, 用47.8 g (0.24 mol) 2,4,6-三甲基溴代苯和7 g (0.29 mol) 镁制成格氏试

剂。然后加入干燥的150ml甲苯，加热至回流，使沉淀的格氏试剂溶解。在回流搅拌下，30分钟内滴加新蒸馏的含5.1g (0.036mol) 三氯化硼-乙醚的50ml乙醚溶液。其后蒸去乙醚，加入50ml甲苯，回流搅拌4h。室温下将它移入加有300ml冰水的1L分液漏斗中，水解反应停止后，加入55ml盐酸使不溶物溶解，此时可加入适量冰以保持温度不再上升。有机层用20ml冷水洗涤三次，氯化钙干燥，将溶剂除去一半，加入95%乙醇，生成白色或淡黄色沉淀，用95%乙醇重结晶得白色固体4.5g，熔点190.5~191.5℃。滤液中还可得2g产物。

二甲基甲氧基铝 (C₃H₉AlO)

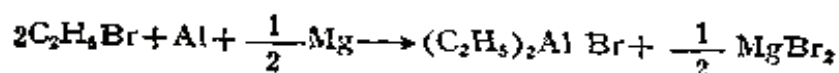


Gosse, A. V. et al., J. Org. Chem., 5, 106(1940).

在氮气保护下，将5.80g (48mmol) 三甲氧基铝蒸入反应瓶中，慢慢滴加6.95g (96mmol) 三甲基铝，反应放热。加完后在100℃加热，20min后升至135℃。反应混合物完全变为液体，减压蒸馏则得沸点为119~122℃/6.6kPa (50mmHg)的产物。进一步精馏得产物7.3g，沸点87~88℃/1.33kPa (10mmHg)，熔点30~33℃。

用同法可制得二乙基乙氧基铝，沸点108~109℃/1.33kPa (10mmHg)。

二乙基溴化铝 (C₄H₁₀AlBr)



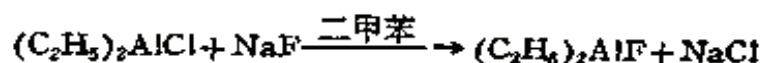
Grosse, A. V. et al., J. Org. Chem., 5, 106(1940).

在氮气保护下，将107g镁铝合金屑（其中铝含量70%）放入1L三口瓶中，加入少量溴乙烷和微量碘引发反应。反应开始后滴入496g溴乙烷，约2.5h加完。加完后在120~140℃

加热1 h, 然后真空蒸馏 (用空气冷凝管), 得透明的粘稠液体 376 g (收率 91%), 沸点 $75^{\circ}\text{C}/0.27\text{kPa}$ (2 mmHg)。它是 97.2% 二乙基氯化铝和 2.2% 乙基二氯化铝的混合物。

二乙基氯化铝可由氯乙烷和金属铝在压热釜中反应, 得到乙基铝倍半氯化物后再与三乙基铝进行重分配反应而得。此外, 也可由三乙基铝和三氯化铝重分配反应得到 [Dehar, D., J. Organomet. Chem., 4, 278 (1965)]。

二乙基氟化铝 ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$)

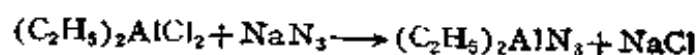


Laubengayer, A. W. et al., Inorg. Chem., 5, 603 (1966).

在氮气保护下, 用 0.685 mol 二乙基氯化铝与稍过量的氟化钠在二甲苯中激烈搅拌回流, 反应在 1~2 h 内完成。室温减压下除去二甲苯, 然后用 $2.5 \times 20\text{cm}$ 的分馏柱进行分馏, 收集 $55^{\circ}\text{C}/21.3\text{Pa}$ (0.16 mmHg) 产物, 收率 76%, $n_D^{20} 1.4169$ (分子量测定为四聚体)。

同样可由二甲基氯化铝得到二甲基氟化铝, 收率 90%, 沸点 $68\sim 70^{\circ}\text{C}/2.00\text{kPa}$ (15 mmHg)。由二丙基氯化铝得到二丙基氟化铝, 收率 85%, 沸点 $122\sim 3^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1 mmHg)。

二乙基叠氮铝 ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}_3$)



Prince, M. I. et al., J. Organomet. Chem., 5, 584 (1966).

在氮气保护下, 将 10 g (0.15 mol) 经 115°C 减压干燥数日的叠氮化钠细粉末加入到 50 ml 干燥的苯中, 在室温下激烈搅拌, 使之与重蒸的 12 g (0.10 mol) 二乙基氯化铝反应。反应 24 h 后, 用氮气压到玻璃砂板漏斗上过滤, 滤液减压蒸去苯,

再次过滤，得流动性液体产物6.9克。

二乙基氢化铝 ($C_4H_{11}Al$)

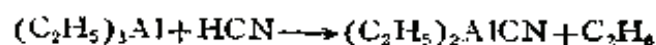


Ziegler, K. et al., Ann., 629, 1 (1960).

在氮气保护下，往200ml压热釜中加入 67 g (0.6mol) 三乙基铝，然后通入压力为18.75MPa (185atm) 的氢气，加热至145℃，振荡反应15 h (内压在145℃时从25.33MPa (250 atm) 降至18.24MPa (180atm))。冷却后放出气体，得到无色液体45 g。减压蒸馏先得到三乙基铝，沸点 55~65℃/93.3 Pa (0.7mmHg)。最后得到 35 g 二乙基氢化铝，沸点 65~75℃/93.3 Pa (0.7mmHg)，为所得反应混合产物的80%。

此外，二乙基氢化铝也可由二乙基氯化铝用氢化锂或氢化钠还原而得[Ziegler, K. et al., Ann., 589, 91 (1954)]。

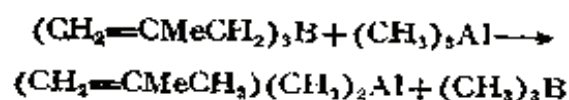
二乙基氰化铝 ($C_4H_{10}AlN$)



Nagata, W. et al., Tetrahedron. Lett., 1966, 1913.

在氮气保护下，将40ml含15.7 g (0.137mol) 三乙基铝的苯溶液用冰冷却，在搅拌下滴入含 3.7 g (0.137mol) 氰氢酸的35ml苯溶液，滴加过程猛烈放出气体(得到乙烷气体3.22 L，理论值为3.40 L)。加完后蒸去苯，残余物减压蒸馏得到极粘稠液体产物14.1 g (收率 93%)，沸点~150℃/9.3Pa (0.07 mmHg)。IR: 2211cm⁻¹(CN)，分子量约510 (苯中)。

二甲基(2-甲基烯丙基) 铝 ($C_6H_{13}Al$)



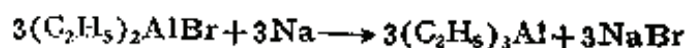
Stefani, A. et al., Helv. Chim. Acta., 55, 1110 (1972).

在氮气保护下，将50ml含8.8 g (0.05mol) 三(2-甲基烯丙基)

基)硼的甲苯溶液加入到100ml冷却至 -70°C 的含10.2g (0.15 mol) 三甲基铝的甲苯溶液中。室温放置过夜, 然后减压搅拌, 室温下除去溶剂和低沸物。残余物溶于20ml甲苯中, 然后加入等体积的戊烷。生成物在 -70°C 下重结晶纯化, 在砂板漏斗上快速滤出结晶, 用戊烷洗涤, 减压干燥, 收率为75%, 熔点 $72\sim 3^{\circ}\text{C}$ 。

同法制得二甲基烯丙基铝, 熔点 $52\sim 57^{\circ}\text{C}$ (分解), 收率61%。它在室温下慢慢分解, 故不能结晶纯化。

三乙基铝 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Al}$)

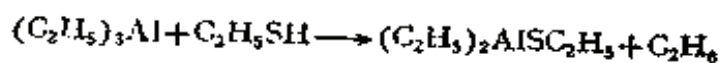


Grosse, A. V. et al., J. Org. Chem., 5, 106 (1940).

在氮气保护下, 在1L三口瓶中加入50.3g金属钠, 然后加入152g二乙基溴化铝, 加热至 105°C , 15min后激烈反应。待反应平稳后, 再加入186g二乙基溴化铝, 在 110°C 反应1h, 然后在 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$ 加热16h。冷却后液体吸附在灰白色多孔性固体之中, 将其在油浴低于 220°C , 真空度在2毫米汞柱下减压蒸馏, 得到107.4g (内含89%三乙基铝和10%二乙基溴化铝)。为了纯化, 将此产物与2.1g金属钠在 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 加热搅拌1h, $155\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下反应30min, 减压蒸馏所得的三乙基铝纯度为98.5%, 产量93.71g。若进一步精馏可得到纯度为99%的产物, 沸点 $128\sim 130^{\circ}\text{C}/6.67\text{kPa}$ (50mmHg)。

工业上, 三乙基铝是由铝、乙烯、氢直接合成的 (Ziegler, R. et al., Ann., 629, 1 (1960))。也可用格氏反应制得乙醚络合物。

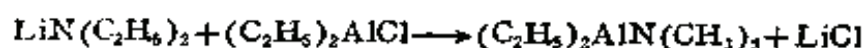
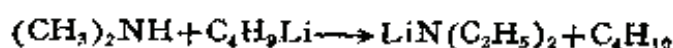
二乙基乙硫基铝 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlS}$)



Hirabayashi, T. et al., J. Organomet. Chem., 19, 299 (1969).

在氮气保护下, 将20ml含6.2 g (0.10mol) 乙硫醇的环己烷溶液小心地滴入到冷至 -78°C 的含有11.4 g (0.10mol) 三乙基铝的20ml环己烷溶液中。温度慢慢上升至 40°C , 并产生乙烷气。反应物减压蒸馏即得产物, 产量12 g (按三乙基铝投料量计, 收率85%), 沸点 $84\sim 85^{\circ}\text{C}/6.6\text{Pa}$ (0.05mmHg)。

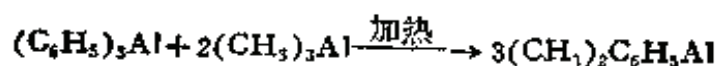
二乙基 (二甲胺基) 铝 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{AlN}$)



Hirabayashi, T. et al., J. Organomet. Chem., 19, 299 (1969).

在氮气保护下, 在 -5°C 的石油醚中, 由二甲胺和丁基锂制备二甲胺基锂 (0.09mol)。然后, 慢慢滴入10ml含10.8 g (0.09mol) 二乙基氯化铝的石油醚溶液, 除去氯化锂, 蒸去溶剂。剩余物减压蒸馏得8 g 产物 (收率68%), 沸点 $67\sim 69^{\circ}\text{C}/16.0\text{Pa}$ (0.12mmHg)。

二甲基苯基铝 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Al}$)

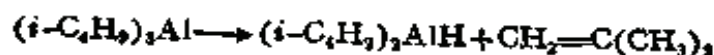


Mole, T. et al., Aust. J. Chem., 17, 310 (1964).

在氮气保护下, 将205mg三甲基铝和366mg三苯基铝在 80°C 下溶于2 ml苯中, 室温下用泵抽去溶剂。剩余物在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 石油醚中重结晶得产物, 熔点 $98\sim 103^{\circ}\text{C}$ (91°C 软化), 分子量264 (苯中)。

同法可制得二乙基苯基铝 (熔点 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$), 二(异丁基)苯基铝 (熔点 $67\sim 72^{\circ}\text{C}$), (异丁基)二苯基铝 [熔点 140°C (分解)]。

二异丁基氢化铝 ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Al}$)



Eisch, J. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2213, (1966).

在氮气保护下, 将250ml三(异丁基)铝蒸入带分馏柱的反应瓶中。将油浴慢慢加热至160~180℃, 反应产生的异丁烯用干冰—丙酮冷阱收集(气体产生情况可用气泡计观察)。12 h后气体产生速度变得极慢, 将反应液冷却。然后在减压下慢慢加热蒸馏, 收集96~107℃/13.3Pa (0.1mmHg) 的馏分。重蒸得沸点112~114℃/40Pa (0.3mmHg) 的馏分约100ml(油浴控制在130℃以下)。

四乙基铝钠 ($C_2H_5)_4AlNa$)



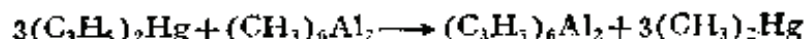
Baker, E. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 5193, (1953).

在氮气保护下, 先由10 g 钠和20 g 二乙基汞在150ml石油醚(65~100℃馏分)中制备乙基钠。然后将它在冰浴冷却, 搅拌下, 慢慢滴加41ml三乙基铝—乙醚, 滴液漏斗用50ml石油醚洗涤然后滴入。搅拌3 h, 过滤, 残渣用石油醚洗, 然后蒸去溶剂。蒸完后再在110℃下加热10min, 减压加热此产物, 可使乙醚从产物中脱掉。冷却后将其溶于150ml苯中, 热过滤后蒸去约100ml苯。放置析出结晶, 冷却至10℃过滤, 用15ml苯和石油醚各洗涤两次, 减压干燥。两次重结晶得产物10 g (收率40%), 熔点约125℃(真空)。

如用乙基锂可合成四乙基铝锂, 熔点约160℃, 收率35%。从三甲基铝和甲基锂可合成四甲基铝锂(R. T. Hurd., J. Org. Chem., 13, 711(1948))。

另外, 四乙基铝钠(或锂)还可由三乙基铝与钠(或锂)在苯中回流得到(Hurd, R. T., J. Org. Chem., 13, 711, (1948))。四甲基铝钠可由三甲基铝和钠在四氢呋喃中回流得到(Hach, K. et al., J. Organomet. Chem., 2, 419(1964))。

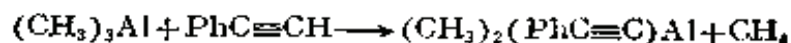
三环丙基铝 ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Al}$)



Sanders, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 5910 (1968).

在氮气保护下, 用三甲基铝与过量的双环丙基汞共热, 减压蒸出低沸点生成物。剩余的白色固体由区域共熔法纯制, 得到收率71%产物, 熔点58~61℃。

二甲基 (苯乙炔基) 铝 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Al}$)

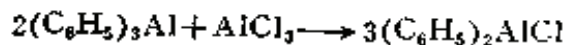


Mole, T., et al., Aust. J. Chem., 17, 1229 (1964).

在氮气保护下, 将230ml三甲基铝加入反应管中, 再用注射器注入313ml苯乙炔。加热反应管至110℃, 保温至不再产生气体为止(理论应得40.4ml, 所需时间约1.5h), 减压1h后得粗产物, 收率73%。在石油醚(40~60℃馏分)中重结晶, 熔点100~106℃(分解)。

同法用三苯基铝可制得二苯基 (苯乙炔基) 铝, 熔点144℃。

二苯基氯化铝 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AlCl}$)

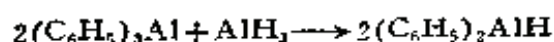


Eisch, J. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2976 (1966).

在氮气保护下, 将9.0g(0.035mol)三苯基铝和2.32g(0.0174mol)无水三氯化铝在185~190℃加热6h。冷却后溶于苯中, 用沙板漏斗过滤, 蒸去过量的苯, 加入干燥的戊烷, 冷却后得到针状结晶产物9.8g(收率88%), 熔点135~148℃。从苯-戊烷中重结晶可得纯品, 熔点148~150℃。

如三苯基铝和无水三氯化铝的摩尔比为1:2时, 用此法可得到苯基二氯化铝, 熔点90~95℃(Mole, T., J. Chem., 16, 794 (1963))。

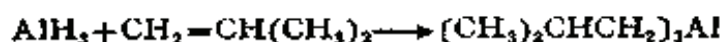
二苯基氯化铝 ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Al}$)



Surtees, J. R., Chem. Ind., 1964, 1260.

在氮气保护下, 将2mol三苯基铝和1mol氢化铝—乙醚混合物在苯中回流1.5h。减压浓缩后, 用石油醚处理, 则得到收率78%的产物, 熔点156~157.5℃(分解)。可从苯—石油醚中重结晶。

三(异丁基)铝 ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Al}$)



Ziegler, K. et al., Ann., 589, 91(1954).

在有氮气保护的500ml热压釜中, 加入含30%乙醚的氢化铝30g和充分干燥的200g异丁烯。振荡下加热, 加成反应在60~65℃下发生, 6~8h反应结束。排放过量的异丁烯后, 反应物用氮气压入克氏烧瓶, 减压蒸馏。在13.3~20.0Pa(0.1~0.15mmHg)下得到低沸物64g(沸点33~35℃), 提高真空度0.13Pa(0.001mmHg), 得到产物51g, 沸点58~59℃/0.13Pa(0.001mmHg)。

工业上三(异丁基)铝是由异丁烯、铝和氢直接反应得到[Ziegler, K., et al. Ann., 629, 1(1960)]。

三(叔丁基)铝 ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Al}$)

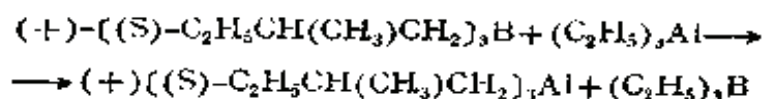


Lehmkuhl, H., Ann., 719, 40(1968).

在氮气保护下, 将350ml含有38g(595mmol)升华的叔丁基锂的戊烷溶液, 在20℃下慢慢滴加到500ml含有26.4g升华的三氯化铝的戊烷悬浮液中。离心分离出26g氯化锂。反应液在20℃下减压浓缩, 其压力是13.3Pa(0.1mmHg)。进一步从剩余物中蒸出产物(在-80℃下捕集), 沸点20℃/0.133Pa(0.001mmHg), 产量17.1g(收率44%)。

若用叔丁基格氏试剂与三氯化铝在乙醚中反应可得到上述产物与乙醚的络合物。升华产物 $[90^{\circ}\text{C}/0.133\text{Pa}(0.001\text{mmHg})]$ 的收率为73%。

(+) 三[(S)-2-甲基丁基]铝 ($\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{Al}$)

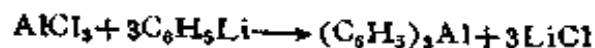


Lardicci, L. et al., J. Organomet. Chem., 39, 245(1972).

将0.1mol (+)-三-[(S)-2-甲基丁基]硼($[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 40.93^{\circ}$) (P. Pino, Ann. Chim(Rome), 52, 4961(1962)) 放入蒸馏瓶中, 滴入12g 三乙基铝。反应混合物搅拌2h。减压(66.6 Pa (0.5mmHg))下, 24h, 除去生成的三乙基硼。剩余物进行蒸馏, 得到目的化合物, 产量18g (收率75%), 沸点 $54\sim 55^{\circ}\text{C}/4\text{Pa}(0.03\text{mmHg})$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 28.20^{\circ}$ 。

同样方法制得收率73%的 $(\text{RR}'\text{CHCH}_2)_3\text{Al}$, 其中 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $i-\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ 。

三苯基铝 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Al}$)



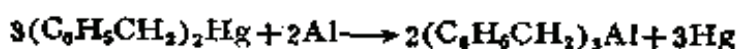
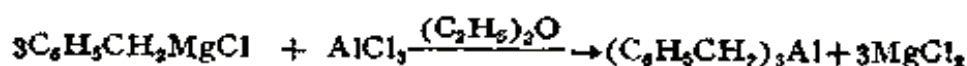
Wittig, G. et al, Ann., 606, 1(1957).

在氮气保护和冷却下, 向含有44g 三氯化铝的150ml 无水乙醚溶液中滴加1mol 苯基锂的乙醚溶液, 放置1h。移取上面的澄清液, 蒸去三分之二的乙醚, 在 0°C 析出三苯基铝。由甲苯中重结晶, 在 100°C 减压干燥得60g (收率54%) 产物, 熔点 $127\sim 128^{\circ}\text{C}$ (封管中)。为了将结晶中的溶剂乙醚除去, 取10克产物在真空下加热至 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$, 发泡終了后进一步在 200°C 加热30分钟。然后将残余物 (在双臂 Schlenk 管中) 溶于新蒸馏的100ml 二甲苯中, 将溶液热过滤到另一侧管中。将其浓缩至三分之一, 冷却至 0°C , 析出三苯基铝结晶。母液移入原来

的侧口管中（冷却至 -70°C ），将结晶分离出，进一步在二甲苯中重结晶，并将结晶在减压 140°C 干燥5h，收率70%，熔点 $225\sim 228^{\circ}\text{C}$ （分解）。

另外，还可利用二苯基汞与金属铝在二甲苯中反应得到该产物[Eisch, J. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 2976(1966)]。

三苯基铝 ($\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Al}$)

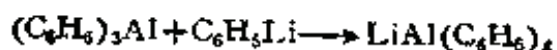


Eisch, J. J. et al., J. Organomet. Chem, 30, 167(1971).

由63g (0.498mol)氯化苄和14g (0.577mol)镁在250ml乙醚中制得格氏试剂，在氮气保护下。将其在30min内滴入到溶有18.9g (0.142mol) 升华的三氯化铝的200ml乙醚溶液中。此悬浮液在 25°C 搅拌过夜，然后回流3h。反应物中加入干燥的200ml苯，加热，蒸去部分乙醚，过滤。滤液减压浓缩，蒸去苯及乙醚（最终加热至 160°C ）。剩余物用二甲苯提取，再减压蒸除溶剂。剩余物用热的戊烷提取数次，提取液用干冰—丙酮浴冷却析出产物18.1g（收率34%），熔点 $48\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

另外，此化合物还可由12g (31.3mmol)二苯基汞和6g (0.222mol)纯度为99.992%的铝片在100毫升甲苯中回流3天，除去生成的金属后，用干冰—丙酮冷却得到结晶产物。从甲苯两次重结晶得到产物7.5g（收率80%），熔点 $114\sim 116^{\circ}\text{C}$ 。

四苯基铝锂 ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AlLi}$)



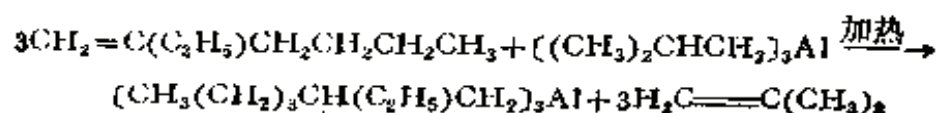
Wittig, G. et al., Ann., 566, 113(1950).

该反应在双Schlenk管中进行。在氮气保护下，将5.5ml

(6.6mmol)苯基锂乙醚溶液滴入到1.52 g (6mmol) 三苯基铝的乙醚溶液中。将反应液加热至分成二层，放置过夜或迅速在 -70°C 冷却至下层油状物结晶。在乙醚中重结晶，得到含有2或3个乙醚分子的络合物。络合物由四氢呋喃中（在 -80°C ）重结晶，得到含1分子四氢呋喃的络合物，熔点 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ （发泡，在 60°C 膨胀）。

四苯基铝钠可以从四乙基铝钠、醇钠和苯反应得到 [Lehmkuhl, H. et al., Ann., 705, 32(1967)]。

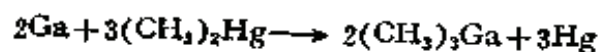
三（2-乙基己基）铝 ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{Al}$)



Ziegler, K. et al., Ann, 629, 14(1960).

在氮气保护下，将700 g 2-乙基己烯-1和200 g 三异丁基铝或142 g 二异丁基氯化铝的混合物激烈回流（开始沸腾温度为 100°C ，然后升至 150°C ）。将反应生成的异丁烯凝缩，并不时称量以确定终点（3~5 h得158 g）。反应完毕后冷却，再将反应物加热到 50°C 。过量的原料烯烃在减压下〔1.33kPa (10mmHg)〕蒸馏至充分冷却的容器中。终了时应将真空度提高使之蒸馏完全，剩余物为纯净的三（2-乙基己基）铝366 g。

三甲基镓 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Ga}$)

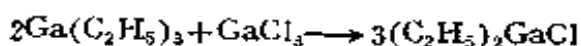


Coates, G. E., J. Chem. Soc., 1951, 2003.

在氮气保护下，将7 g 镓、39 g 纯化的二甲基汞及作为催化剂的少量氯化汞放于300ml反应瓶中。反应瓶装上填充玻璃螺旋环的20cm高效分馏柱，浸于 120°C 油浴中，则二甲基汞开始回流。2~3 h后，分馏头的温度从 92°C 下降到 56°C ，此温度为三甲基镓的沸点。12 h后蒸出1ml三甲基镓，蒸至馏出物完

结为止。每12 h重复上述操作，产物必须连续缓慢地蒸出，否则反应即便在二甲基汞的沸点也进行得很缓慢。反应瓶内沸点停止上升，所得三甲基镓的收率几乎是定量的，产物很纯。沉淀的二甲基汞可进一步在真空于 -50°C 和 -78°C 的冷阱中分别凝结两次而纯化。

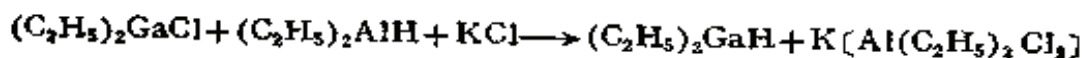
二乙基氯化镓 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{GaCl}$)



Eisch, J. J., J. Am. Chem. Soc., 84, 3830 (1962).

在氮气保护下，将15.7 g (0.1 mol) 三乙基镓在20 min内滴入8.81 g (0.05 mol) 氯化镓中。反应激烈放热后成为几乎无色的溶液，在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 加热1 h，然后减压蒸馏得到主馏分，沸点为 $60\sim 62^{\circ}\text{C}/0.27\text{kPa}$ (2 mmHg) 的产物 (收率98%)。

二乙基氢化镓 ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Ga}$)

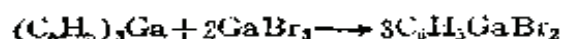


Eisch, J. J., J. Am. Chem. Soc., 84, 3830 (1962).

氮气保护下，在50 min内将37.8 g (0.43 mol) 二乙基氢化铝加入到70.2 g (0.43 mol) 二乙基氯化镓和灼烧的54 g (0.72 mol) 氯化钾粉末的混合物中。反应放热，内温可达 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。在此期间反应混合物充分混合，氯化钾呈悬浊状。2 h后，液体清晰分为三层，将二乙基氢化镓和三乙基镓的上层液在惰性气氛中用移液管移入克氏烧瓶中。加入6 g 氯化钾和1 g 汞 (它们的加入分别为了除去 $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ 和金属镓)，充分振荡后，连接汞扩散泵 (0.0133Pa ($1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$))，不加热将三乙基镓捕获于用液态空气冷却的冷阱中 (1 h)。然后在 60°C 加热1 h，引起分解，产生灰色沉淀，抽真空 (1.33Pa (0.01mmHg))，油浴温达 $70\sim 73^{\circ}\text{C}$ ，得到以 $51^{\circ}\text{C}/6.6\text{Pa}$ (0.05mmHg) 为主馏分的产物13.5 g (收率24%)。重蒸得无色透

明液体，沸点 $40\sim 42^{\circ}\text{C}/0.0133\text{Pa}$ ($1\times 10^{-4}\text{mmHg}$)，纯度为95%，它遇空气自燃，遇水激烈反应分解。

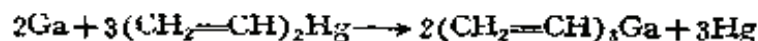
苯基二溴化镓 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{GaBr}_2$)



Perkins, P. G. et al., *J. Chem. Soc.*, 1965, 1038.

在氮气保护下，三苯基镓和溴化镓(1:2)的混合物在 170°C 下反应3~4h，得到淡褐色固体。将它升华则得到白色的产物，熔点 $129\sim 130^{\circ}\text{C}$ ，分子量617, 624(浓度分别为3.43%和2.08%的苯溶液中的测定值，其计算值为307)。

三乙烯基镓 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{Ga}$)

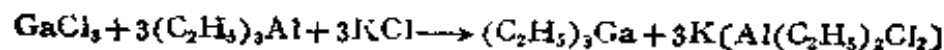


Oliver, J. P. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 953(1962).

在氮气流下，往反应器中加入1.20g镓，蒸入3.86g纯化的二乙烯基汞，放置12h后，加入玻璃碎片，电磁搅拌4h。由此得到纯净的三乙烯基镓1.31g(以二乙烯基汞计收率为87%)。

镓和二丙基汞、二(异丙基)汞在玻璃封管中加热，可分别得到三丙基镓(收率80%)和三(异丙基)镓(收率75%)。

三乙基镓 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Ga}$)



Eisch, J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3605(1962).

氮气保护下，将35.2g(0.20mol)氯化镓悬浮于200ml干燥的戊烷中，在1h内加入82ml(0.60mol)的三乙基铝。放热停止后，进一步加热回流1h，减压蒸去戊烷。将剩余的粘稠液体移入克氏蒸馏瓶，加入50g(0.67mol)干燥的氯化钾粉末后清晰地分为二层，上层为三乙基镓，下层为 $\text{K}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ 络合物。在 39.9kPa (300mmHg)下蒸馏得到三乙基镓(收率

89%), 沸点108~110℃。为进一步纯化, 粗产物可与10% (重量) 的氢化钠粉末共热1 h, 然后减压分馏得到纯化的产物。

同样由三(异丁基)铝可得到三(异丁基)镓, 收率92%, 沸点67~69℃/0.4kPa(3mmHg)。

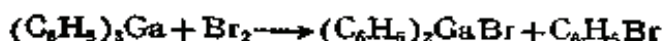
二乙基乙氧基镓 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{GaO}$)



Eisch, J. J., J. Am. Chem. Soc., 84, 3830(1962).

在氮气流下, 将新处理的4.6 g (0.1mol) 绝对无水乙醇滴入到35ml含6.3 g (0.04mol) 三乙基镓的戊烷溶液中。当激烈发生气体停止后, 将反应混合物回流30min, 减压蒸去戊烷, 蒸馏略带混浊的剩余物, 二乙基乙氧基镓在86~87℃/0.4kPa(3mmHg)蒸出, 收率87%。

二苯基溴化镓 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{GaBr}$)



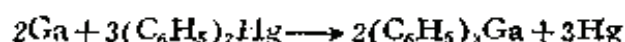
Perkins, P. G. et al., J. Chem. Soc., 1965, 1038.

在氮气保护下, 将0.0074mol的三苯基镓放于反应器中, 在冷却下抽真空, 蒸入0.0073mol的溴。反应混合物升至室温, 反应激烈进行, 有热量放出, 蒸去少量挥发物(苯、溴苯及少量的对二溴苯)。剩余的固体升华得到三个较纯的组分, 最纯的熔点为212~214℃, 分子量为597 (在浓度为1.36%苯溶液中测定, 其计算值为304)。此化合物也可由三苯基镓和溴化镓的(2:1)混合物在200℃加热2 h得到。纯化后熔点为219~220℃。

同样, 用等物质的量^①氯化氢代替溴可制得二苯基氯化镓, 熔点197℃。

① 根据GB3102.8-82的规定, 应称为“等物质的量”, 单位用mol。编者注。

三苯基镓 ($C_6H_5)_3Ga$)

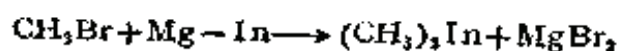


Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 62, 980 (1940).

在氮气流下，在Schlenk管中用电炉将 1g (0.0143mol) 金属镓和 5.45g (0.153mol) 二苯基汞加热至 130℃，50 h 后生成白色晶状固体。在氮气保护下加入 10ml 氯仿，随之微微加热，固体溶解后过滤。蒸出溶剂（约 4ml），直至有结晶析出为止。产物溶于 3ml 热的氯仿中，冷却后析出结晶，过滤并用石油醚洗涤、干燥，产量 1.85 g，熔点 163℃。

也可用理论量镓和二苯基汞在 130℃ 反应 35 h，得到熔点 165~166℃，收率 82% 的产物。产物暴露于空气中不受影响，但对湿气极为敏感，易分解 [Strohmeier, W. et al., Ber., 90, 2339 (1957)]。

三甲基铟 (C_3H_7In)



Todt, E. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 321, 120 (1963).

在氮气流下，将 66 g 铟镁合金（含铟 36 g，也可用小片的铟和镁）小片浸于乙醚中，加入少量溴甲烷，发生反应后，在搅拌下，滴加约 1600ml 含有 250 g 以上的溴甲烷的乙醚溶液。滴加完毕，加热反应使金属完全溶解。蒸去乙醚，然后减压蒸馏 [1.60kPa (12mmHg)]，在 47~62℃ 得到三甲基铟-乙醚，产量为 64 g (收率 87%) 三甲基铟-乙醚络合物中加入 50 毫升苯，重新蒸馏得到三甲基铟，沸点 66~67℃/1.6kPa (2mmHg)。

同样方法制得的三烷基铟见表 3-9。

环戊二烯基铟 (C_5H_5In)

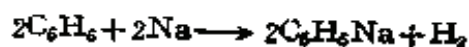
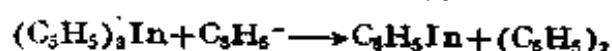
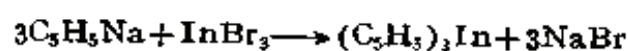


表 3-9 R_3In

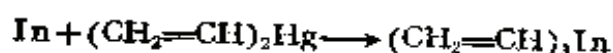
R	收率, %	沸点, °C/kPa(mmHg)
C_2H_5	72	83~84/1.59(12)
C_3H_7	75.2	97/1.59(12)
<i>i</i> - C_3H_7	70	88/1.59(12)
C_4H_9	71	85~86/0.013(0.1)
<i>s</i> - C_4H_9	79	70~72/0.013(0.1)
<i>t</i> - C_4H_9	85	71~72/0.0066(0.05)



Lalancette, J. M., et al., Can. J. Chem., 49, 2996(1971).

在氮气流下, 将0.6 g 小片钠加到新蒸馏的 9.5ml 环戊二烯的无水乙醚溶液中, 反应混合物搅拌回流12~14 h, 制得环戊二烯基钠。然后加入28克溴化铟, 加热回流12~14 h, 常压下除去溶剂。剩余物干燥, 高真空 (1.33mPa ($1 \times 10^{-5}\text{mmHg}$)) 下升华, 温度徐徐上升, 最高达150°C, 此间有淡黄色环戊二烯基铟结晶升华出来。产物对光和氧极为敏感。

三乙烯基铟 (C_6H_9In)



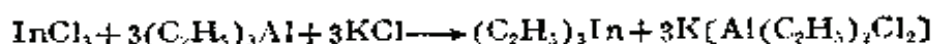
Visser, H. D. et al., J. Organomet. Chem., 40, 7(1972).

在氮气流下, 用合成三乙烯基镓的方法[Oliver, J. P. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 378(1961)], 即金属铟与过量的二乙烯基汞在室温搅拌下反应两天。金属铟成为合金, 反应持续一周。由反应溶液中蒸去二乙烯基汞, 得到粘稠的黄色油状物, 减压 (0.133mPa ($1 \times 10^{-6}\text{mmHg}$)) 加热至80°C, 升华得到白色固体产物, 熔点26.5~27.5°C。

此产物若与三甲胺反应则得1:1加成物。另外它也 和三甲

基铟一样不易溶于己烷、苯等烃类溶剂。

三乙基铟 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{In}$)

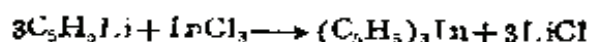
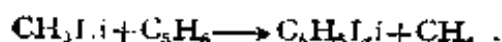


Eisch, J. J., J. Am. Chem. Soc., 84, 3605 (1962).

在氮气流下, 将43.6g (0.20mol) 氯化铟加到200ml干燥的戊烷中, 再加入82ml (0.60mol) 三乙基铝得到温热的无色溶液。冷却前加入70g (0.94mol) 的灼烧过的氯化钾, 蒸出苯后, 减压蒸馏, 主馏分在95~105℃/2.2kPa (17mmHg) 得粗产物三乙基铟36g (收率89%), 其中含1.5%的氯。进一步在51~54℃/0.4kPa (3mmHg) 重蒸, 得到纯品 (收率67%)。

用三 (异丁基) 铝时, 得到三 (异丁基) 铟, 沸点65~66℃/0.27kPa (2mmHg)。

三 (环戊二烯基) 铟 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{In}$)

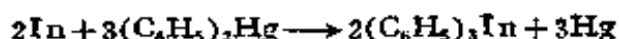


Poland, J. S. et al., J. Organomet. Chem., 42, 307 (1972).

在氮气流下, 将1.15g (52.2mmol) 甲基锂的25ml乙醚溶液在0℃加入到新蒸馏的4.2g (63.7mmol) 环戊二烯的30ml乙醚溶液中。反应混合物回流1h, 然后加入3.6g (16.3mmol) 氯化铟, 生成白色环戊二烯基铟沉淀。反应混合物加热回流4h, 减压蒸去乙醚。固体在1.33Pa (0.01mmHg) 下减压干燥2h, 加苯并加热溶解之。除去不溶物, 冷却后析出三 (环戊二烯基) 铟的亮黄色结晶1.76g。浓缩母液, 还可得到结晶产物, 总得量3.28g (收率65%)。

同样由甲基环戊二烯可得到三 (甲基环戊二烯基) 铟, 收率56%, 熔点124~126℃ (分解); 由茚得到三茚基铟-乙醚, 收率74%。

三苯基铟 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{In}$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 62, 2353 (1940).

装置及操作可参照三苯基铊的合成。在氮气流下，将3.0 g (0.0262 mol) 铟片放在Schlenk管中，然后放入10.0 g (0.028 mol) 二苯基汞，在130℃下加热48 h以上。生成的白色结晶溶解于25 ml 热氯仿中，热过滤，冷却，析出的结晶收集在玻璃漏斗上，用干燥的石油醚洗涤，收率65~68%，熔点208℃。

三甲基铊 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Tl}$)



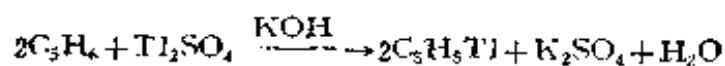
Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 517 (1946).

在氮气保护及搅拌下，将60 ml 含有0.072 mol 甲基锂的乙醚溶液滴到30 ml 含有17.5 g (0.065 mol) 二甲基氯化铊的乙醚悬浮液中。反应完毕后取下搅拌和滴液漏斗，在70~80℃水浴上加热，蒸去反应混合物中的乙醚。剩余物在减压下〔2.67~6.67 kPa (20~50 mmHg)〕加热至80~90℃蒸出三甲基铊，并收集在冰冷却的50 ml 克氏蒸馏瓶中（蒸馏时冷凝管中通温水以防析出结晶；另外，由于三甲基铊蒸气压很高，因此蒸馏最好在封闭体系中进行）。粗产物在减压〔3.99~10.6 kPa (30~80 mmHg)〕下重蒸，主馏分收集在小口克氏烧瓶中，最好蒸馏到梨形瓶中。在此过程中，事先将小的安瓿(0.2~1 ml) 底朝上立在烧瓶中，装置减压加热，通过干燥的氮气，充分用氮气置换干燥，将蒸出的三甲基铊慢慢加热，使之熔融，然后使真空体系在通氮下恢复常压，此时三甲基铊液体进入安瓿中。产物固化后，打开装置取出安瓿，用小煤气灯封好（注意小心操作以防爆炸）。

此外，三甲基铊还可由甲基锂，碘甲烷和碘化铊合成。

二甲基氯化铊是通过将甲基氯化镁的乙醚溶液慢慢滴加到冷的三氯化铊的醚溶液中反应而制得，反应完毕后生成的二甲基氯化铊用冷的浓氨水处理，以便与氯化铊分离，蒸去氨则得结晶，熔点约280℃(分解)[Coates, G. E. et al., "Organomet Compounds," Vol. I, p. 368, Methuen(1969)]。

环戊二烯基铊 (C_5H_5Tl)

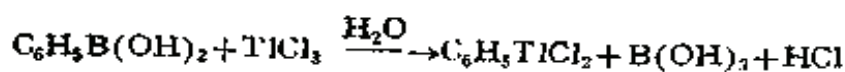


Lalancette, J. M. et al., Can. J. Chem., 49, 2996(1971)。

在氮气流下，将25 g 重结晶的硫酸铊和10 g 氢氧化钾溶于100ml水中，加入5 g 新蒸馏的含有少量甲醇的环戊二烯，室温搅拌下反应。沉淀定量析出后，过滤沉淀并用冷的甲醇洗涤，用氢氧化钾干燥。产物通过升华纯化(1.33mPa(1×10^{-5} mmHg))，此时温度慢慢上升至145℃，得到淡黄色的环戊二烯基铊结晶。

若以环戊二烯和三甲基铊为原料可得到二甲基(环戊二烯基)铊($(CH_3)_2C_5H_5Tl$)[Lee, A. G. et al., Chem. Commun., 1969, 441]。

苯基二氯化铊 ($C_6H_5TlCl_2$)

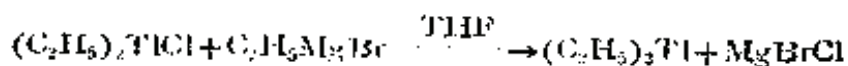


Challenger, F. et al., J. Chem. Soc. 1931, 1462.

为了避免二苯基氯化铊的生成，使用过量的氯化铊。将4.5g(3mmol)氯化铊的6~8ml水溶液与0.6g(1mmol)苯基硼酸煮沸1min，生成1.6 g(理论量1.76 g)沉淀，熔点234℃(分解)。用水重结晶得到白色针状苯基二氯化铊结晶，熔点235℃(分解)。

苯基二氯化铊与二苯基衍生物相比可很好地溶于水 and 多种有机溶剂。苯基二氯化铊的水溶液在水浴上小心地浓缩，没有变化。但如将其煮沸则会变成二苯基氯化铊。此外，用三溴化铊则可得到苯基二溴化铊，熔点151℃（分解）。

三乙基铊 (C_6H_5Tl)

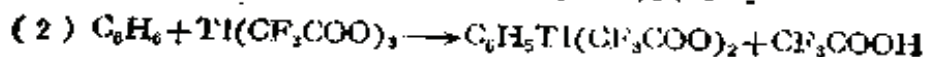
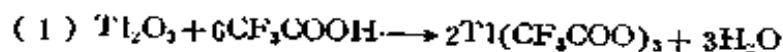


Zakharin, I. I. et al., *Tetrahedron*, 21, 881 (1965).

在氮气流和0~5℃下，将70ml由0.1mol溴乙烷制备的乙基溴化镁的四氢呋喃溶液，在40min内滴加到130ml含24.2g (0.081mol)二乙基氯化铊的四氢呋喃悬浮液中。反应物温热至20℃，减压蒸出溶剂。进一步减压蒸馏得到三乙基铊，收率48.5%，沸点43℃/133Pa(1mmHg)。

三乙基铊也可用乙基钾进行合成(Pochow, E. G. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 485(1935))。

苯基双(三氟醋酸)铊 ($C_{10}H_5TlF_6O_4$)



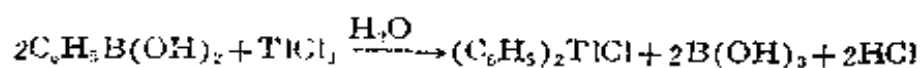
McKillop, A. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2423.

(1) 反应避光进行。将50g氯化铊悬浮于三氟醋酸中，搅拌下回流96h。反应物滤出少量不溶固体，得到无色透明的三氟醋酸铊(0.88mol)的三氟醋酸溶液。溶液减压蒸去溶剂，得到无色的、在水中不稳定的结晶产物，在100℃以上分解，不熔化，在室温下密闭避光可长时保存。

(2) 在室温下，将三氟醋酸铊的三氟醋酸溶液和苯直接反应2~3min，析出苯基双(三氟醋酸)铊结晶，过滤，收率96%，熔点184~189℃。

同样由甲苯得到(对甲苯基)双(三氟醋酸)铊($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)Tl(CF₃COO)₂, 收率75%, 熔点205~208℃; 与氯苯室温长时间反应或回流30min, 得到(对氯苯基)双(三氟醋酸)铊($p\text{-ClC}_6\text{H}_4$)Tl(CF₃COO)₂, 收率83%, 熔点159℃。

二苯基氯化铊 (C₁₂H₁₀TlCl)

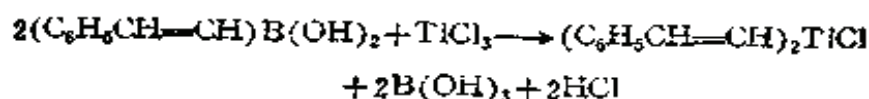


Challenger, F. et al., J. Chem. Soc., 1931, 1462.

将6ml含1.5g (5mmol)三氯化铊的水溶液与1.2g (10mmol)苯基硼酸一起煮沸1min, 生成白色固体1.4g。此固体几乎不溶于热水, 进一步在水中煮沸, 由吡啶中重结晶, 用乙醇和乙醚洗涤, 产物在310℃下熔解。

用三溴化铊时则得到二苯基溴化铊, 熔点>320℃。

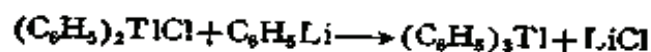
二(苯乙烯基)氯化铊 (C₁₆H₁₄TlCl)



Sazonova, V. A. et al., Zh. Obshch. Khim., 26, 1876(1956).

将0.47g 苯乙烯基硼酸在加热下溶于25ml 水中。在此溶液中加入含有0.49g 三氯化铊的水溶液, 析出白色沉淀。将反应混合物加热至沸, 冷却后将沉淀的二(苯乙烯基)氯化铊过滤出来, 水洗、干燥, 得产物0.59g (收率84%)。产物由吡啶中重结晶, 结晶熔点254℃ (分解)。

三苯基铊 (C₁₈H₁₅Tl)

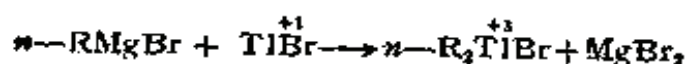


Birch, F., J. Chem. Soc., 1934, 1123.

操作在氮气保护下进行。将0.4g 小片锂悬浮在30ml 乙醚

中，慢慢加入含4.5 g 溴苯的10ml乙醚溶液，稍温热引发反应，1 h反应完毕。缓慢回流0.5 h后，将此溶液慢慢滴入用冰冷却的含有11 g 二苯基溴化铊的20ml乙醚悬浮液中。猛烈搅拌，随着苯基锂的滴入，悬浮的二苯基氯化铊消失。反应物变为淡棕黑色，撤去冰浴，过滤去过量的二苯基溴化铊，滤液分为两层，加热则完全混溶（可能是溴化铊和三苯基铊的乙醚溶液），稍稍减压除去乙醚。从溴化锂的残余物和未反应的二苯基溴化铊中用温热的苯萃取出三苯基铊，萃取液内加入石油醚（沸点60~80℃），得到白色针状结晶5 g，熔点188~189℃，215~216℃（分解）。

二烷基溴化铊 (R_2TiBr)



McKillop, A. et al., J. Organomet. Chem., 15, 500 (1968).

在氮气流下，将0.135mol溴化铊和40ml含有0.0675mol烷基溴化镁的四氢呋喃—苯（1:1）溶液一起搅拌回流5 h。冷却后加入稀盐酸使之成为酸性，滤出固体并溶于热吡啶中，过滤除去不溶的金属铊，滤液冷却，得到无色的二烷基溴化铊 (R_2TiBr) 结晶，由吡啶中重结晶。收率和熔点见表 3-10。

表 3-10 R_2TiBr

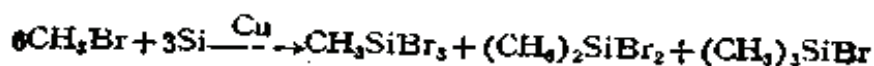
R	收率, %	熔点, °C
CH ₃	21	295 (分解)
C ₂ H ₅	40	>280
C ₃ H ₇	55	188 (分解)
C ₄ H ₉		212 (分解)
C ₅ H ₁₁	47	248 (分解)
C ₆ H ₁₃	48	206 (分解)

以上方法仅适用于直链烷基格氏试剂。烯丙基及仲烷基格氏试剂则得到偶合产物。二烷基氯化铯可由格氏试剂和三氯化铯反应得到。但由于烷基氯化铯不稳定常混有格氏试剂的氧化产物。

另外，二价的氯化铯也可用于这类化合物的合成。例如，将6.0 g (28 mmol) 氯化铯悬浮于25 ml 含4.3 g (28 mmol) 碘乙烷的乙醚溶液中。冰浴冷却并搅拌下，在45 min 内滴加75 ml 含有55 mmol 乙基锂的乙醚溶液，反应物溶液用水处理，得到二乙基碘化铯，产量9.7 g (收率100%)，若用溴乙烷则得到二乙基溴化铯 (收率91.3%) 用氯乙烷则得到二乙基氯化铯 (收率79%) [Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 72, 1760(1950)]。

4. 硅、锗、锡、铅有机化合物

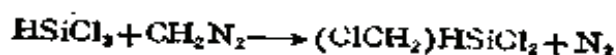
甲基三溴硅烷 (CH_3SiBr_3)



Moedritzer, K. et al., Inorg. Chem., 5, 547(1966).

将100 g 硅粉和40 g 铜粉仔细混合，均匀撒布在玻璃棉上装入内径为25 mm、长为50 cm 的硬质玻璃管中。在管式电炉中加热至395~405℃，通入溴甲烷 (400~600 ml/min)。反应管出口收集液体的烧瓶与干冰冷阱相连，得粗产物 829 g，其组成为15.6% mol 溴甲烷，71% mol 甲基三溴硅烷，11.2% mol 二甲基二溴硅烷和2.3% mol 三甲基溴硅烷。

(氯甲基) 二氯硅烷 (CH_3SiCl_3)



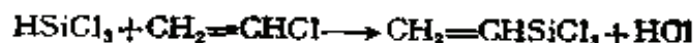
Seyferth, P. et al., Inorg. Synth., 6 37(1960).

在装有搅拌器、滴液漏斗、戊烷温度计及附有干燥管的 Y

字形管的1L三口瓶中，加入100ml含40g (0.296mol) 三氯硅烷的无水乙醚溶液，冷至 -60°C ，加入0.5g铜粉。在激烈搅拌下，滴入350ml冷却的含有0.194mol重氮甲烷的乙醚溶液，立即有氮气产生。加完后在 $-65\sim-60^{\circ}\text{C}$ ，氮气流下搅拌2h，室温搅拌2h，将反应物再用高效分馏柱蒸去乙醚。然后，用0.17mol重氮甲烷和0.296mol三氯硅烷进行同样操作。将二者合并分馏，得产物40g (收率73.3%)。沸点 $97\sim97.4^{\circ}\text{C}/103\text{kPa}$ (773mmHg)。

乙烯基三氯硅烷 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$)

合成方法一

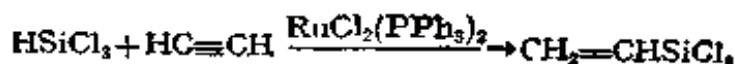


Mironov, V. F. et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 124, 102(1959).

将氯乙烯气体通过针形阀、氯化钙干燥管、流速计和预热器通入到直径100mm、长1m的玻璃反应器中。反应器温度控制在 $540\sim545^{\circ}\text{C}$ 。另外在有计量刻度容器中的三氯硅烷也同时以一定的速度滴入预热器，氯化后与氯乙烯一起进入反应器。反应产物收集于专用容器中，未反应的氯乙烯和三氯硅烷收集于冷阱中。

氯乙烯的通气速度为 $2.4\text{L}/\text{min}$ ，三氯硅烷的滴加速度为 $850\text{g}/\text{h}$ 。反应时间为9h，得到9600g，其中含有38.4% 乙烯基三氯硅烷，9.6%四氯化硅，其余为三氯硅烷。按反应中用去的三氯硅烷计算，乙烯基三氯硅烷的收率为78%，三氯硅烷的转化率为50%。

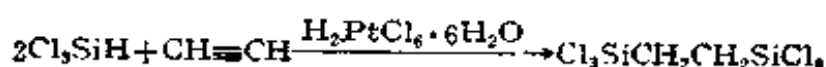
合成方法二



Watanabe, H. et al., J. Organomet. Chem., 195, 363(1980).

在装有干冰-丙酮冷凝器（上端装有氯化钙干燥管）和末端伸至反应瓶底部的导气管的80ml三口瓶中，加入50ml含6.8g（50mmol）三氯硅烷的二甲苯溶液和0.24g三（三苯基磷）二氯化钨。反应物在油浴上加热至80℃，通入乙炔3h，反应用气液色谱分析跟踪。反应终了经色谱分析，乙烯基三氯硅烷收率为90%，沸点91~93℃， n_D^{20} 1.4365。反应物中无1,2-双（三氯硅基）乙烷副产物。

1,2-双（三氯硅基）乙烷（ $C_2H_4SiCl_6$ ）

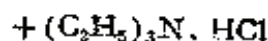
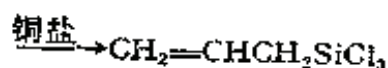
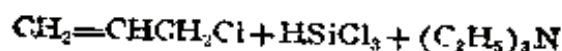


周一民，南开大学学报（自然科学版），6，70（1965）。

在装有回流冷凝管（用冰盐水冷却）、温度计和导气管的100ml三口瓶中，加入13.5g（0.1mol）三氯硅烷和0.2ml10%氯铂酸异丙醇溶液。由导气管均匀地通入干燥的乙炔（2~3个气泡/秒），温度自动地逐渐上升到120~130℃。待温度开始下降时用油浴加热，在170~180℃下通乙炔8~9h。减压蒸馏，得产物13.3克（收率91%），沸点200~202℃。

通过三氯硅烷与乙炔的硅氢化反应，制得表3-11所列1,2-双（烷基二氯硅基）乙烷和1,2-双（二烷基氯硅基）乙烷。

烯丙基三氯硅烷（ $C_3H_5SiCl_3$ ）



Furuya, N. et al., J. Organomet. Chem. 96 (1975).

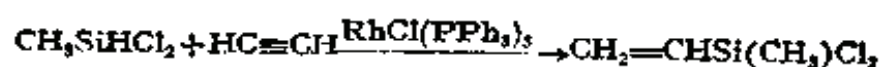
在氮气保护及室温搅拌下，将0.22mol三氯硅烷和0.20mol氯丙烯的混合物滴加到100ml含0.2mol三乙胺和氯化亚铜的乙

表 3-11 $\text{Cl}_2\text{RSi}(\text{CH}_2)_2\text{SiR}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{ClR}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiR}_2\text{Cl}$ 的收率及沸点

产 物	沸点, °C/kPa(mmHg)	n_D^{25}	收率 %
$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	210		90
$\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	90/0.399(3)	1.4742 ²⁰	88
$\text{Cl}_2(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$	89/0.93(0.7)	1.4737	79.2
$\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$	136/0.266(2)	1.4700	88
$\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	166/0.053(0.4)	1.5684	78.9
$\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	102/0.13(1)	1.4683 ²⁰	86.1
$\text{Cl}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$	115~116/0.013(0.1)	1.4727 ²⁰	41.0
$\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$	154/0.798(0.6)	1.4650	79.2
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	265/0.199(1.5)		86

醚溶液中。反应物在室温搅拌反应4 h, 滤去白色固体。滤液蒸馏得到收率79%的产物, 沸点117°C。

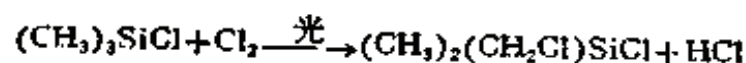
甲基乙烯基二氯硅烷 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_2$)



Watanabe, H. et al., J. Organomet. Chem., 195, 363(1980).

在装有干冰-丙酮冷凝器(上端装有氯化钙干燥管)的500ml三口瓶中, 加入28.8 g (0.25mol) 甲基二氯硅烷和150ml含有1.157 g (1.25mmol) 三(三苯基膦)氯化铑的二甲苯溶液。反应物用油浴加热至84°C, 在此温度通入乙炔14 h。反应物进行常压蒸馏, 得到14.1 g (收率40%) 甲基乙烯基二氯硅烷, 沸点为90~91°C, n_D^{20} 1.0856。

二甲基(氯甲基)氯硅烷 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{SiCl}_2$)

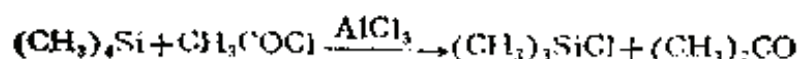


Krieble, R. H. et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 1810 (1945).

在装有搅拌器、气体导管及干冰冷凝管的2升三口瓶中加

入108.5 g (1.0mol) 三甲基氯硅烷。烧瓶用冰浴冷却, 干冰冷凝管与一装水容器相连。反应瓶通氮10min后, 通入干燥的氯气, 并用灯光照射 (4瓦杀菌灯, 也可用钨丝灯)。反应温度保持在24~40℃。滴定吸收氯化氢的水溶液。在定量的氯化氢生成后, 停止通氯。生成物用具有20个理论塔板的分馏柱分馏, 得二甲基(氯甲基)氯硅烷, 收率61.8%, 沸点115~115.6℃; 二甲基(二氯甲基)氯硅烷, 收率22.7%, 沸点149.1~149.9℃和甲基二(氯甲基)氯硅烷, 收率8.5%, 沸点171.1~172.8℃。

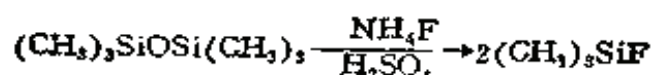
三甲基氯硅烷 (C_3H_9SiCl)



Sakurai, H. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1966, 5493.

100ml的三口瓶装干冰冷凝器、气密性搅拌器和滴液漏斗。将烧瓶加热干燥, 放入26.5 g (0.198mol) 经升华纯化的三氯化铝。冰盐冷却下, 迅速加入17.5 g (0.198mol) 四甲基硅。在搅拌下慢慢滴加16ml (约0.22mol) 乙酰氯, 用冰浴冷却, 保持适当的回流速度。将干冰冷凝管装满干冰, 其上端与浸于干冰的冷阱相连。滴加完毕 (约40min) 后, 去掉冰浴, 继续搅拌1h。然后装上短分馏柱, 进行蒸馏。蒸馏装置与冷阱相连, 得纯净的产物20.8 g (收率96.5%), 沸点58℃。

三甲基氟硅烷 (C_3H_9SiF)



Pray, B. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 433(1948).

在猛烈搅拌和冰冷却下, 于1h内将24.2 g (0.7mol) 氟化铵加到60ml含34.2 g (0.2mol) 六甲基二硅氧烷的浓硫酸溶液中。加热蒸馏, 得到31 g 无色透明液体。进一步分馏得到

3.2 g、沸点为15.4℃的馏分和27.8 g、沸点 15.8℃/96.5kPa (734mmHg) 的三甲基氟硅烷。

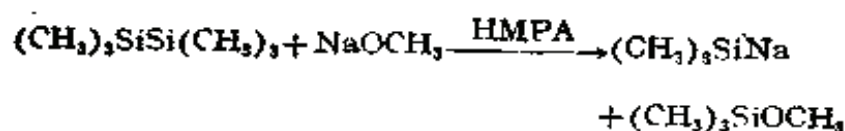
若改用氯化铵，可用此法制得三甲基氯硅烷，收率85%， n_D^{20} 1.3884。

另外，将有机硅烷加到冷的 KHF_2 或 NH_4HF_2 水溶液中，室温搅拌2~4h，用乙醚萃取后进行蒸馏，也可制得三甲基氟硅烷。还制得表3-12所列有机氟硅烷[Voronkov, M. G. et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 7, 1215(1964)]。

表 3-12

化 合 物	收率, %	沸点, °C	n_D^{20}
$(CH_3)_3SiF$	35	16~17	
$(C_2H_5)_3SiF$	58.3	110	1.3902
$(C_3H_7)_3SiF$	54.5	174.5	1.4120
$C_3H_9(i-C_3H_7)_2SiF$		147.5	1.4090
$(C_2H_5)_2SiF_2$	8.5	62.3	1.3902

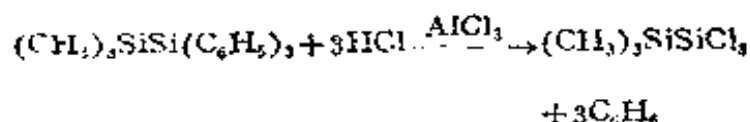
三甲基硅基钠 (C_3H_9SiNa)



Sakurai, H. et al., Tetrahedron Lett., 1971, 1511.

在接有真空换气装置的50ml三口瓶中快速加入0.54g (10mmol) 甲醇钠和5mlHMPA。滴液漏斗中加入7.5ml含1.46g (10mmol) 六甲基二硅烷的HMPA溶液。反复减压换入氩气，使体系处于氩气保护之中。将六甲基二硅烷溶液滴入反应瓶中，滴入约20%后溶液由黄色变成红色，继续滴加则得到红色的三甲基硅基钠溶液。

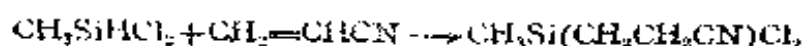
1,1,1-三甲基三氯二硅烷 ($C_3H_9Si_2Cl_3$)



Tamao, K. et al., J. Organomet. Chem., 30, 339(1971).

在一升三口瓶中加入280 g (0.84mol) 1,1,1-三甲基三苯基二硅烷、800ml苯和2 g 三氯化铝。室温下通入干燥的氯化氢。用色谱跟踪反应的终点。反应结束后加入约10ml丙酮，使三氯化铝失活，过滤。滤液蒸去溶剂后减压蒸馏，得到沸点65~66℃/5.32kPa (40mmHg) 产物132 g (收率75%)，熔点23.5~24.5℃。

甲基(2-氰乙基)二氯硅烷 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{SiCl}_2\text{N}$)

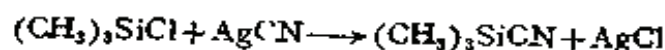


Bluestein, B. A., J. Am. Chem. Soc., 83, 1000(1961).

将23ml (0.22mol) 甲基二氯硅烷，10ml (0.15mol) 丙烯腈，1.0ml (0.07mol) N,N,N',N'-四甲基乙二胺，4ml (0.017mol) 三丁胺和2.0 g (0.02mol) 氯化亚铜的混合物加热回流40 h，其间沸腾温度从51℃升至126℃。将此黑色混合物减压蒸馏，得到83~85℃/1.06kPa (8mmHg) 的馏分20 g (收率79%)。

同法用三氯硅烷代替甲基二氯硅烷，反应20min后回流，温度上升至200℃，蒸馏得(2-氰乙基)三氯硅烷，收率68%。

三甲基氰基硅烷 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SiN}$)

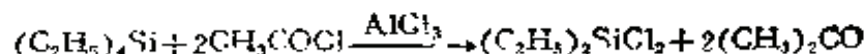


Evans, D. A. et al., J. Org. Chem., 39, 914(1974).

在装有包铝箔搅拌器的1 L 烧瓶中，放入269.8 g (2.01mol) 氰化银，然后加入730ml (6mol) 三甲基氯硅烷。混合物搅拌3天，过滤，固体用无水乙醚洗涤。滤液用分馏柱分馏，得到158.5 g 产物 (收率79.6%)，沸点114~117℃/

101kPa (760mmHg)。

二乙基二氯硅烷 ($C_4H_{10}SiCl_2$)



Sakurai, H. et al., Tetrahedron Lett. 1966, 5493.

往装有气密性搅拌器的100ml三口瓶中加入28g (0.19 mol) 四乙基硅烷和55g (0.41mol) 三氯化铝。搅拌下约在3h内滴加35g (0.45mol) 乙酰氯。开始滴加时可很慢, 大约滴加一半以后, 控制在60~70℃可较快滴加。烧瓶装上分馏装置, 搅拌下由混合物直接减压蒸馏[49℃/5.9kPa (45mmHg)], 进一步常压蒸馏得纯净产物28g (收率92%), 沸点128.5℃。

四甲基硅烷 ($C_4H_{12}Si$)

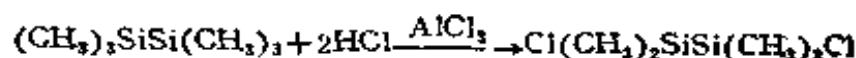


Sommer, L. H. et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 481(1946).

在连有干冰—丙酮冷阱并装有汞封搅拌、高效回流冷凝管及滴液漏斗的12L三口瓶中, 用6L乙醚制备含19.1mol的甲基溴化镁。在冰浴冷却下于8h内滴入748g (4.4mol) 四氯化硅。反应混合物搅拌14h, 然后慢慢蒸馏。馏出物滴入装有回流冷凝管、汞封搅拌并用冰浴冷却的含有1.8L浓硫酸的5L三口瓶中, 以便除去微量的乙醚。分离出透明的四甲基硅烷层, 并蒸馏到保持在-70℃的容器中。再重新分馏得到240g (收率63%) 产物, 沸点26.5℃。

四甲基硅烷沸点较低, 用乙醚做溶剂时产物与溶剂难于分离, 如用沸点较高的溶剂, 如二丁基醚, 可避免分离的困难。

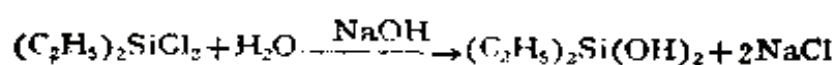
四甲基-1,2-二氯二硅烷 ($C_4H_{12}SiCl_2$)



Sakurai, H. et al., Tetrahedron Lett., 1966, 5493.

在300ml四口瓶中加入142 g (0.973mol) 六甲基二硅烷和6 g (约5mol%) 三氯化铝。搅拌下通入氯化氢气, 反应温度控制在50℃左右, 连续通3 h, 气相色谱法控制终点。当五甲基氯二硅烷峰消失后停止通气。搅拌下加入3 g 丙酮, 减压蒸馏得40~42℃/2.13kPa (16mmHg) 馏分, 然后常压蒸馏提纯, 得147~148℃馏分148 g (收率81%)。

二乙基硅二醇 ($C_4H_{12}SiO_2$)

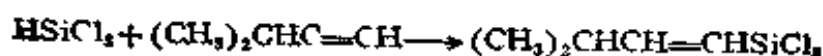


George, P. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 1585(1953).

在2升三口瓶中加入300ml含16g (0.4mol) 氢氧化钠的水溶液, 冰盐冷却下加入100ml乙醚。然后在激烈搅拌下于4min内从滴液漏斗滴入500ml预冷至0℃的含30 g (0.38mol) 二乙基二氯硅烷的乙醚溶液。加完后溶液温度为4℃, 必须使预先加入的酚酞保持红色。分出醚层, 下层再用乙醚提取一次, 合并醚层, 加入无水碳酸钾。从氯硅烷加毕至此时, 应在10min内完成。放置2 h后过滤, 滤液在水浴上通空气, 在10℃以下浓缩至250ml。加热浓缩物至沸, 加入沸腾的戊烷250ml, 冷却后放入冰箱中, 得长片状结晶13 g (熔点95~96℃)。母液浓缩还可得2 g 结晶。总收率65%。

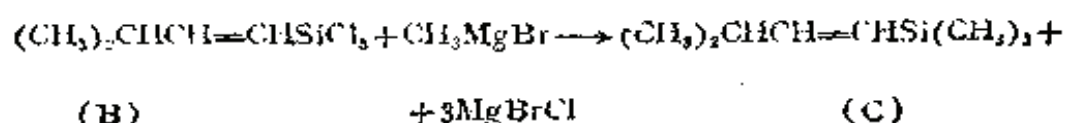
用碳酸氢钠代替氢氧化钠, 以甲基红为指示剂, 得二乙基硅二醇, 收率63%; 二正丙基硅二醇, 收率74%, 熔点99~100℃和二正丁基硅二醇, 收率75%, 熔点95~97℃。

反-1-三氯硅基-3-甲基-1-丁烯 ($C_5H_9SiCl_3$) 及其甲基化产物 ($C_6H_{11}Si$)



(A)

(B)



Benkeser, R. A. et al., J. Am. Chem. Soc. 83, 4385 (1961)

在一个200ml的耐压瓶中装入27 g (0.2mol) 三氯硅烷和2滴10%氯铂酸水溶液。振荡至盐酸气产生为止。加入6.8 g (0.1mol) (A)，将瓶密封，浸于保持在60~70℃的油浴中，3.5 h后取出。反应物冰冷却下倾入蒸馏瓶，蒸馏得16.1 g (收率79%) (B)，沸点60~61℃/3.06kPa(23mmHg)。将(B)与0.5mol甲基溴化镁反应，水解，提取，蒸馏得到7.1 g (收率63%) (C)，沸点124~125℃， n_D^{20} 1.4180。

同样以3,3-二甲基-1-丁炔为原料得到反-1-三氯硅基-3,3-二甲基-1-丁烯 (收率50%)。进一步甲基化，得到相应的甲基取代的硅衍生物 (收率64%)，沸点60~63℃/7.98kPa (60mmHg)， n_D^{20} 1.4212。

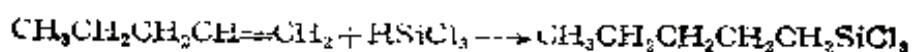
用过氧化苯甲酰为催化剂进行硅氢加成得到以顺式为主的混合物，其结果见表3-13。

表 3-13 硅氢加成制备的 $\text{RCH}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$

R	催 化 剂	顺式, %	反式, %	收率, % ^①	沸点, °C/kPa (mmHg)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	过氧化苯甲酰	79	21	77(35)	64/7.98(60)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		~100	93(84)	135
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	过氧化苯甲酰	77	23	78(36)	60/2.66(20)
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		~100	78(74)	60/266(20)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	过氧化苯甲酰	75	25	74(43)	100/9.18(69)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		~100	74(77)	100/9.18(69)

① 括号内为 HSiCl_3 加成物的收率，括号前为甲基化的收率。

正戊基三氯硅烷 ($C_5H_{11}SiCl_3$)

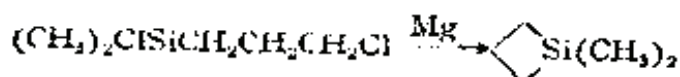


Speier, J. L. et al., *J. Org. Chem.*, 21, 1644(1956).

在封管中装入2:1mol比三氯硅烷与1-戊烯的混合物以及其量为1-戊烯的2mol%的过氧化安息香酸叔丁酯。密封后在80~90℃加热16h, 定量得到正戊基三氯硅烷, 沸点171℃/98.7kPa (742mmHg), $n_D^{25}1.4379$ 。

对此游离基加成, 还可以用其他催化剂, 如过氧化苯甲酰 (80℃, 对戊烯为0.1mol%), 偶氮双异丁腈 (80℃, 对戊烯为1mol%) 和过氧化叔丁基 (100℃, 对戊烯为1mol%)。

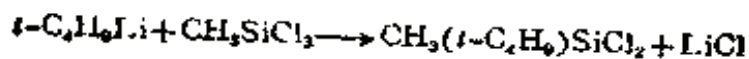
1,1-二甲基-1-硅杂环丁烷 ($C_5H_{12}Si$)



Seyberth, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3709(1971).

在氮气流中, 将3.63g (0.15mol) 镁条放入300ml 装有叶片型搅拌器和氮气导管的干燥的三口瓶中, 在真空和100℃下加热搅拌11h, 使镁活化变为暗灰黑色。冷却后加入20ml无水乙醚, 然后在5h内滴入180ml含25.6g (0.15mol) 二甲基-3-氯丙基氯硅烷的乙醚溶液, 搅拌5h时, 过滤。滤液先进行蒸馏, 馏出物收集在冷阱中, 再用一般的蒸馏柱浓缩, 然后用旋带蒸馏柱精馏, 得9.1g 产物 (收率61%), 沸点81~82℃/101kPa (760mmHg), $n_D^{25}1.4252$ 。

甲基(叔丁基)二氯硅烷 ($C_5H_{12}SiCl_2$)



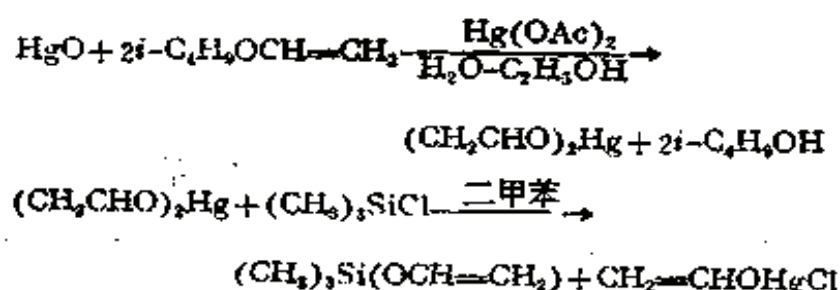
Sommer, L. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1030(1954).

在氮气保护下, 在20min内将165g (1.1mol) 甲基三氯硅烷加到180ml含1.4mol叔丁基锂的戊烷溶液中, 加完后回流

2 h, 滤去氯化锂。将戊烷溶液分馏得到甲基(叔丁基)二氯硅烷, 收率75%, 沸点135℃/98.4kPa (740mmHg)。

同样由苯基三氯硅烷可制得苯基(叔丁基)二氯硅烷, 收率80%, 沸点133℃/3.59kPa (27mmHg)。由二甲基二氯硅烷可制得二甲基(叔丁基)氯硅烷, 收率58%, 沸点125℃/97.5kPa (733mmHg), 熔点91.5℃。

三甲基(乙烯氧基)硅烷 (C_3H_7SiO)

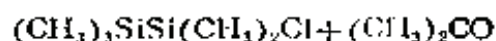
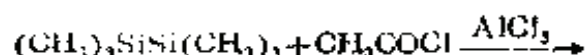


近畿化学工业会有机金属部会编, “有机金属ハンドブック”, P976, 朝仓(1967)。

将216 g (1mol) 氧化汞, 8 g 醋酸汞加到 40ml 水和80ml 乙醇的混合溶剂中。将反应温度保持在30℃, 搅拌下慢慢滴加 240 g (2.4mol) 异丁基乙烯醚。氧化汞从黄色完全变为灰白色后, 用冰水充分冷却。抽滤出灰白色沉淀, 用乙醚洗净后放在五氧化二磷保干器中减压干燥, 得 253 g (收率 88.5%) 二乙烯氧基汞。

将充分干燥的300ml二甲苯加到 286 g (1mol) 二乙烯氧基汞中, 充分搅拌下滴加100ml含99 g (0.92mol) 三甲基氯硅烷的二甲苯溶液。反应物继续搅拌1 h, 在80℃加热回流2 h, 然后在减压下蒸出液体产物, 与不挥发沉淀物分离。所得液体产物经两次蒸馏, 得纯净产物60 g (收率 56.6%), 沸点 74~74.2℃。

五甲基氯二硅烷 ($C_5H_{15}Si_2Cl$)



Sakurai, H., et al., Tetrahedron Lett., 1966, 5493.

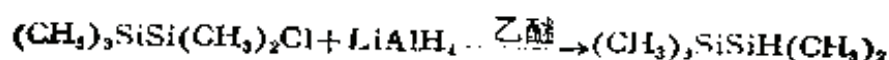
在1 l.三口瓶中加入390 g (2.67 mol) 六甲基二硅烷和400 g (3.0 mol) 三氯化铝。搅拌下3 h内滴加240 g (3.05 mol) 乙酰氯，反应大量放热，需不时用冰水冷却。烧瓶装上蒸馏装置，直接减压蒸馏，收集30~40℃/1.6 kPa (12 mmHg) 馏分，得粗产物439 g。用玻璃环填充的分馏柱精馏，得纯品342 g (收率77%)。

用乙酰氯—三氯化铝断裂Si—C键的方法还可用于制备多种氯硅烷，表3-14列出用Si—C键断裂的方法制备氯硅烷的条件和产物收率。

文献：

- (1) Sakurai, H. et al., Tetrahedron Lett., 1966 5493.
- (2) Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem., 7, 15 (1967).
- (3) Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem., 9, 11 (1967).

五甲基二硅烷 ($C_5H_{16}Si_2$)



Kumada, M. et al., J. Organomet. Chem., 2, 278 (1964).

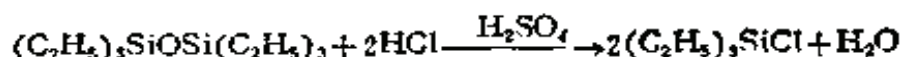
在氮气保护下，在300 ml三口瓶中加入150 ml无水乙醚、3.5 g (0.09 mol) 四氢铝锂，室温搅拌下得到四氢铝锂的悬浮液。在乙醚温和回流下滴加50 ml含28 g (0.17 mol) 五甲基氯二硅烷的乙醚溶液，加完后回流12 h。将反应物移入沙氏提取器中，用乙醚提取使产物与无机盐分离。分馏乙醚提取液，得到产物21 g (收率94%)，沸点97℃， n_D^{20} 1.4300。

表 3-14

氯 硅 烷	原 料	CH ₃ COCl与 AlCl ₃ 的摩尔 比	温度 ℃	收率 %	文 献
(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₃ Si	1	室温	97	1
(C ₂ H ₅) ₂ SiCl	(C ₂ H ₅) ₂ Si	2	室温	95	2
(C ₂ H ₅) ₂ SiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ Si	2	室温	92	1
(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂ Cl	(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂	1	室温	85	1
Cl(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂ Cl	(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂	2	室温	87	1
Cl(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃)Cl ₂	(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂	3	125	74	2
Cl ₂ (CH ₃)SiSi(CH ₃)Cl ₂	(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂	4	125	58	2
(CH ₃) ₂ SiSi(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl	[(CH ₃) ₂ Si] ₂ Si(CH ₃) ₂	1	室温	66	1
Cl(CH ₃) ₂ Si] ₂ Si(CH ₃) ₂	[(CH ₃) ₂ Si] ₂ Si(CH ₃) ₂	2	室温	84	1
Cl(CH ₃) ₂ Si] ₂ Si(CH ₃)Cl	[(CH ₃) ₂ Si] ₂ Si(CH ₃) ₂	3	室温	54	2
Cl(CH ₃) ₂ SiCH ₂ Si(CH ₃) ₂ Cl	(CH ₃) ₂ SiCH ₂ Si(CH ₃) ₂	2	室温	70	1
[Cl(CH ₃) ₂ Si] ₃ CH	[(CH ₃) ₂ Si] ₃ CH	3	室温	87	1
[Cl(CH ₃) ₂ SiCH ₂] ₂	[(CH ₃) ₂ SiCH ₂] ₂	2	室温	95	1
Cl(CH ₃) ₂ Si] ₄ C	[(CH ₃) ₂ Si] ₄ C	4	室温	88	3
[Cl(CH ₃) ₂ Si] ₄ Si	[(CH ₃) ₂ Si] ₄ Si	4	室温	80	3

① 原料为结晶，反应在戊烷中进行。

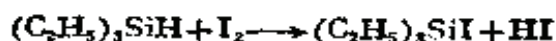
三乙基氯硅烷 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SiCl}$)



高味康雄, 有合化, 19,449(1961).

在装有回流冷凝管、密封搅拌器和伸到瓶底的导气管的100ml三口瓶中, 加入20.5g (0.08mol) 六乙基二硅氧烷, 冰冷却下加入12ml浓硫酸, 在冰冷却和搅拌下在2h内通入干燥氯化氢7.2L。然后静止, 分出上层液体, 快速粗蒸后重蒸, 得到产物18.2g (收率72.6%), 沸点144~146℃。

三乙基碘硅烷 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SiI}$)

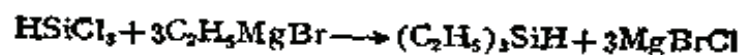


Eaborn, C., J. Chem. Soc., 1949, 2755.

在装有氮气导管并连有干燥系统的250ml三口瓶中, 加入48g碘, 在15min内滴加22g三乙基硅烷。滴加过程中大量放热, 使之温和回流, 产生大量碘化氢。进一步通15min干燥的氮气, 赶出碘化氢并继续回流。再加入约1g三乙基硅烷, 与残存的碘反应。反应物加热回流15min, 加入少量镁粉。反应物用避光并预先经氮气置换的分馏柱分馏, 得产物41g (收率85%), 沸点190.5℃/98.9kPa (744mmHg)。

此化合物可在三碘化铝存在下用四乙基硅烷与碘作用制得。

三乙基硅烷 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Si}$)

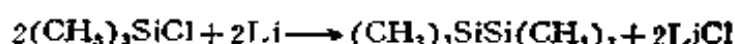


Whitmore, F. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 69, 2108(1947).

在氮气保护下, 在5L三口瓶中预先制备12.6mol乙基溴化镁。冷却下在6h内滴入1200ml含406.5g (3mol) 三氯硅烷的乙醚溶液。室温搅拌8h, 然后回流搅拌5h。将乙醚用分

馏柱蒸出，剩余物在水浴上加热 10 h。冷却反应物并加入 180 ml 水，然后加入 372 ml 浓盐酸分解。分出 水层，用 500 ml 乙醚提取两次，将有机层和提取液合并，水洗，用无水碳酸钾干燥，然后用有 20 个理论塔板的分馏柱精馏，得到纯品 270.3 g (收率 77.5%)，沸点 107℃。

六甲基二硅烷 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2$)



Gilman, H. et al., J. Organomet. Chem., 13, 323 (1968).

在氮气流中，将 3.5 g (0.5 mol) 剪碎的锂丝放入 250 ml 烧瓶中，再加入 32.4 g (0.3 mol) 三甲基氯硅烷的 40 ml 四氢呋喃溶液。混合物在室温下激烈搅拌 60 h，沉淀慢慢生成，混合物变成暗褐色。从反应混合物中滤去未反应的锂，分馏，收集 80~135℃ 馏分。在 0℃ 下有机层固化，与浓硫酸一起振荡至四氢呋喃完全除去。分出有机层，用水洗数次后干燥。用旋带分馏柱分馏，得到产物 16.6 g (收率 76%)，沸点 112~113℃， $n_D^{25} 1.4200$ 。

双(三甲硅基)胺锂 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{LiN}$)



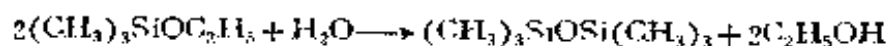
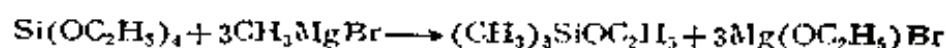
Amonoo-Neizer, E. H. et al., Inorg. Synth., 8, 19 (1966).

在氮气保护下，在 500 ml 三口瓶中加入 100 ml 含 66 ml (0.32 mol) 六甲基二硅胺的乙醚溶液，搅拌下慢慢加入 100 ml 含有 19 g (0.3 mol) 丁基锂的戊烷溶液。反应物回流 30 min，蒸去溶剂，减压蒸馏，得到双(三甲硅基)胺锂无色液体，沸点 80~84℃/1.33 Pa (0.01 mmHg)。冷却则成为无色结晶，产量 44 g (收率 88%)，熔点 71~72℃。它可溶于各种有机溶剂。对空气不稳定，作为强碱可很好地用于有机合成。

它与等摩尔的三甲基氯硅烷反应(在乙醚中)，可制得三

(三甲硅基)胺, 系蜡状固体, 收率50~60%, 熔点67~68℃, 沸点79℃/1.33kPa (10mmHg)。

六甲基二硅氧烷 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}$)

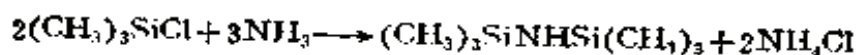


Pray, B. O., et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 433(1948).

在氮气流下, 将8.7mol原硅酸乙酯在激烈搅拌下滴到保持在10℃下的12L含有28mol甲基溴化镁的乙醚溶液中。加完后在冷却下继续搅拌1h, 然后回流2h。反应物蒸去乙醚后将产物溶于700ml浓硫酸, 再将此溶液倒入冰中。分出上层液体, 用水洗涤, 干燥, 分馏得到产物380g (收率54%), 沸点98~100℃, n_D^{20} 1.3771。

另外, 制备此化合物的常用方法是通过三甲基氯硅烷的水解[Patnode, W. et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 2284(1946)]。

六甲基二硅胺 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{N}$)



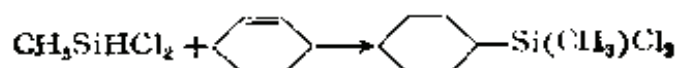
Amonoo-Neizer, E. H. et al., Inorg. Synth., 8, 19(1966).

在装有搅拌器、氮气导管和带干燥管的回流冷凝管的1L三口瓶中, 加入50ml (0.39mol) 三甲基氯硅烷和500ml无水乙醚, 搅拌下通氨3h。反应初期放热, 乙醚回流, 并不断补充乙醚。3h后抽滤去氯化铵, 用乙醚洗。滤液和洗涤液合并, 分馏得到产物23g (收率71%), 沸点124~126℃。产物极易水解。

用甲胺和苯胺进行反应可分别制得N,N-双(三甲硅基)甲胺, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ (收率35~40%) 和N-三甲硅基苯胺, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_6\text{H}_5$ (收率46~57%) [Osthoff, R. C. et al.,

Inorg. Synth., 5, 55(1957)).

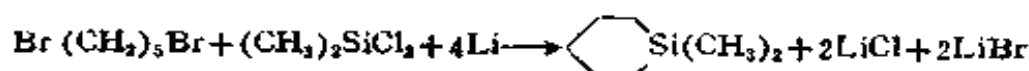
甲基(环己基)二氯硅烷 ($C_7H_{14}SiCl_2$)



Speier, J. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 974(1957).


在内径为25mm的硬质玻璃管中加入16.4g (0.2mol) 环己烯, 23g (0.2mol) 甲基二氯硅烷和0.05ml 氯铂酸 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 浓度为1mol/L的异丙醇溶液。熔封后在沸腾水浴中加热20h。冷却后小心打开封管, 进行蒸馏。定量得到产物, 沸点201~202°C, $n_D^{25} 1.4696$ 。

1,1-二甲基-1-硅杂环己烷 ($C_7H_{16}Si$)

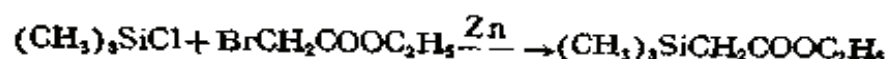


Fessenden, R. et al., J. Org. Chem., 26, 2530(1961).

在氮气保护下, 将0.2mol二甲基二氯硅烷和0.2mmol 1,5-二溴戊烷的混合物在1h内滴加到保持在10°C的含有0.8mol 锂砂的150ml无水乙醚中。反应物回流1h, 过滤, 锂盐用50ml乙醚洗三次。合并滤液和洗涤液, 浓缩至50ml, 过滤, 蒸馏得到产物, 收率27~32%, 沸点129~131°C, $n_D^{20} 1.4421$ 。

以 $Br(CH_2)_4Br$ 代替 $Br(CH_2)_5Br$ 为原料进行反应, 可制得1,1-二甲基-1-硅杂环戊烷, $(CH_3)_2Si$  (收率65%), 沸点103~105°C, $n_D^{20} 1.4340$ 。

三甲硅基醋酸乙酯 ($C_7H_{16}SiO_2$)



Fessenden, R. J. et al., J. Org. Chem., 32, 3535(1967).

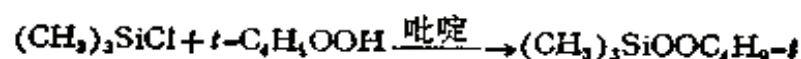
在带蒸馏装置的2L三口瓶中加入500ml苯和31.7g

(0.50mol) 锌片。为了干燥装置, 蒸出75ml苯, 然后将蒸馏装置换成带氯化钙干燥管的回流冷凝管。在缓慢回流下, 30min内滴入含 43.5g (0.40mol) 三甲基氯硅烷和 83.5g (0.50mol) 溴代醋酸乙酯的100ml苯与100ml乙醚的混合溶液。此时加入小片碘以引发反应 (若过于激烈则需冷却)。混合物在冰浴冷却并搅拌下, 在15min内加入 400ml 浓度为 1mol/L 盐酸。分出有机层, 再用100毫升浓度为 1mol/L 盐酸洗涤, 将所有水层合并, 用乙醚提取。合并有机层, 依次用水、碳酸氢钠饱和溶液、水洗涤, 干燥, 分馏, 得到粗产品 46.1g (收率72%), 沸点 $76\sim77^{\circ}\text{C}/5.33\text{kPa}$ (40mmHg), $n_D^{25}1.4136$ 。同法制得的有机硅化合物见表3-15。

表 3-15

产 物	收 率 %	沸点, $^{\circ}\text{C}/\text{kPa}(\text{mmHg})$
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	73	$66\sim67/0.133(1)$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	21	$68\sim69/1.73(13)$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	72	$132\sim135/1.20(9)$
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	60	$184\sim185/1.42(1.7)$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	33	

三甲基 (叔丁基过氧基) 硅烷 ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{SiO}_2$)

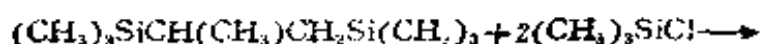


Buncel, E. et al., J. Chem. Soc., 1958, 1550.

将20ml含2.7g 过氧化叔丁醇和2.37g 吡啶的戊烷溶液在 0°C 下滴加到20ml含有3.54g 三甲基氯硅烷的戊烷溶液中, 立即有白色沉淀析出。反应完毕后过滤, 滤液蒸馏得到产物 4.33g, 沸点 $79^{\circ}\text{C}/28.6\text{kPa}$ (215mmHg), $n_D^{25}1.3935$ 。产物

有爆炸危险，须注意。

1,2-双(二甲氯硅基)丙烷 ($C_7H_{18}Si_2Cl_2$)



(A)



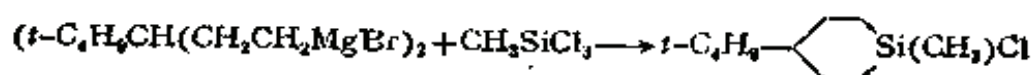
(B)

Ishikawa, M. et al., J. Organomet. Chem., 23, 63 (1970).

在装有高效分馏柱的100ml烧瓶中加入10g (0.053mol) (A), 50g (0.46mol) 三甲基氯硅烷和0.5g无水三氯化铝。加热至缓慢回流, 反应产生的四甲基硅烷立即被蒸出(沸点26~27℃), 4h后得到13ml (约90%)。反应物中加入约5ml丙酮, 使三氯化铝失效。升高温度蒸出过量的三甲基氯硅烷(约30ml), 然后减压分馏得到纯净产物(B) 33g (收率96%), 沸点104℃/3.19kPa (24mmHg), $n_D^{25} 1.4543$ 。

若反应中用三甲基溴硅烷或三甲基碘硅烷代替三甲基氯硅烷, 分别得到1,2-双(二甲基溴硅基)丙烷和1,2-双(二甲基碘硅基)丙烷。利用此法还合成表3-16的卤硅烷。

1-甲基-4-(叔丁基)-1-氯硅杂环己烷 ($C_{10}H_{21}SiCl$)



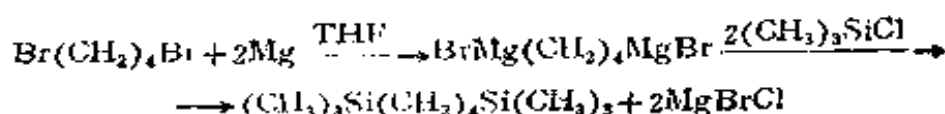
Sakurai, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 5080 (1972).

在氮气保护下, 将4g (0.16mol) 镁和100ml 四氢呋喃装入500ml三口瓶中, 在1h内滴加100ml含28.5g (0.10mol) 1,5-二溴-3-(叔丁基)戊烷和15g (0.10mol) 甲基三氯硅烷的四氢呋喃溶液。加完后将四氢呋喃尽可能完全蒸出, 加入200ml乙醚, 滤去生成的镁盐。滤液蒸去乙醚, 用有12个理论塔板的分馏柱分馏, 得到顺式与反式产物之比为1:2.3的无色液体产品10g (收率48%), 沸点103℃/2.66kPa (20mmHg)。

表 3-16

原 料		$(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$			AlX_3	生 成 物	收率
分 子 式	mmol	X	mmol	X	g	分 子 式	%
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	68	Cl	460	Cl	0.5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	93
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	68	Br	320	Br	0.5	$\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	82
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_3$	100	I	250	I	2.4	$\text{I}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{I}$	71
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	63	Cl	460	Cl	0.5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	89
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	57	Cl	460	Cl	0.5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	95
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	53	Cl	460	Cl	0.5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	92
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	49	Cl	460	Cl	0.5	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	86
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{C}$	16	Cl	460	Cl	0.2	$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{C}$	88
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$	31	Cl	460	Cl	0.5	$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_4\text{Si}$	84

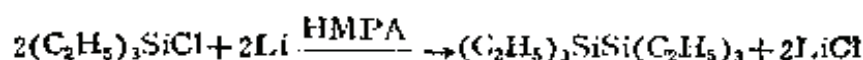
1,4-双(三甲硅基)丁烷 ($C_{10}H_{26}Si_2$)



Sommer, L. H, et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 2482 (1955).

在氮气保护下, 在5 L三口瓶中 加入 150 g (6.0 mol) 镁和500 ml四氢呋喃。保持液温为30~35℃, 在11 h内滴加1.5 L含604 g (2.8 mol) 1,4-二溴丁烷的四氢呋喃溶液, 加完后几乎所有的镁都反应完毕。然后在1 h内加入 981 g (9 mol) 三甲基氯硅烷。反应混合物加热回流9 h, 冷却后倒入碎冰和盐酸混合物中分解。分出有机层, 水层用戊烷提取后与有机层合并, 用碳酸氢钠水溶液和水洗涤, 氯化钙干燥后分馏, 得到产物376 g (收率 67%), 沸点 193℃/97.3 kPa (732 mmHg), n_D^{20} 1.4260。

六乙基二硅烷 ($C_{12}H_{30}Si_2$)



Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem., 36, C13 (1972).

在氮气保护下, 在300 ml三口瓶中加入 1.39 g (0.2 mol) 锂和100 ml乙醚, 再加入 36 g (0.20 mol) 六甲基磷酸酰胺 (HMPA), 立即有游离基阴离子的蓝色出现。反应物搅拌一段时间后, 滴加33 g (0.22 mol) 三乙基氯硅烷, 滴完后搅拌 3 h。混合物水解, 用乙醚提取, 干燥, 蒸馏得到六乙基二硅烷粗品。将粗品加到冰水冷却的30 ml浓硫酸中, 搅拌10 min, 分出上层液体, 水洗, 氯化钙干燥, 蒸馏得到纯净产物 (收率 74%)。

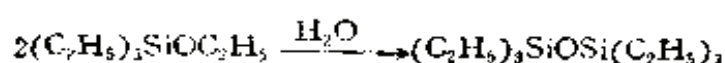
若以三甲基氯硅烷、二甲基乙基氯硅烷和二甲基(异丙基)氯硅烷为原料, 则可得到相应的二硅烷, 收率70~80%。

此法也可用于合成多硅烷 (Kumada, M. et al., J. Organomet. Chem., 1, 153(1963)). 和多碳直链烷撑环二硅烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n$ ($n=3, 4, 5, 6$) (Kumada, M. et al., J. Organomet.



Chem. 9, 43(1967)).

六乙基二硅氧烷 ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{O}$)



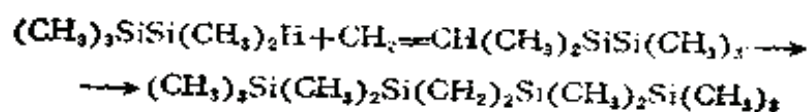
DiGiorgio, P. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 68, 1380(1946).

在1L四口瓶中加入153.0g (0.9mol) 四氯化硅, 冰盐冷却下, 在3h内滴入87.5g (1.9mol) 无水乙醇。然后反应物在水浴上加热40min, 水泵减压除去产生的氯化氢, 备用。

在另一个2L四口瓶中, 用73g 镁和348g 溴乙烷在1L乙醚中按常规方法制成格氏试剂。然后把上述制得的产物在30min内滴加到此格氏试剂中。加完后反应物室温搅拌30min, 加热回流5h, 放置过夜, 蒸去乙醚后在水浴上加热5h。将蒸出的乙醚倒回烧瓶中, 加冰水和10g 盐酸分解。分出醚层, 蒸去乙醚, 剩余物溶解于100ml浓硫酸中, 将之倒入冰上。分出上层液体, 用氯化钙干燥后分馏, 得到液体产物89.4g (收率90.2%), 沸点228~231℃。

同法可合成六丁基二硅氧烷, 收率72.2%, 沸点187~189℃/0.4kPa(3mmHg); 六甲基二硅氧烷, 收率86.4%, 沸点99~100℃。

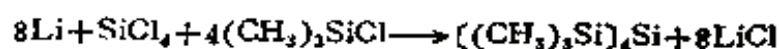
1,2-双(五甲基二硅基)乙烷 ($\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{Si}_4$)



Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem. 8, 65(1967).

在氮气保护下, 将4.75g (0.03mol) 乙烯基五甲基二硅烷和15.5g (0.117mol) 五甲基二硅烷加入100ml四口瓶中。将此混合物加热至回流温度(105℃), 并慢慢滴加1g (0.006mol) 过氧化二叔丁基和4.75g 乙烯基五甲基二硅烷的混合物。加完后反应物加热回流30h, 此过程中回流温度慢慢上升至135℃恒定。反应物分馏得到纯品15.1g (收率80%), 沸点121~123℃/2.66kPa (20mmHg), n_D^{20} 1.4664。

四 (三甲硅基) 硅烷 ($C_{12}H_{36}Si_5$)

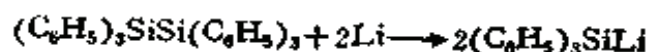


Merker, R. L. et al., J. Organomet. Chem., 4, 98(1966).

将94.18g (0.867mol) 三甲基氯硅烷溶于200ml四氢呋喃中, 加入15.13g (2.18mol) 锂丝。然后滴加150ml含有30g (0.18mol) 四氯化硅的四氢呋喃溶液。先在室温下加入20ml, 搅拌4h, 反应放热, 溶液变黑, 然后再滴加其余溶液。加完后室温搅拌过夜, 滤去固体, 滤液加入200ml15%的盐酸。分出有机层, 蒸去溶剂, 加入数毫升95%的乙醇, 滤出析出的结晶, 得40.5g (收率70%) 产物, 熔点261~263℃ (封管中)。在75℃/1.33Pa (0.01mmHg)下升华可得纯品。

用类似的方法, 以四氯化碳为原料可制得四 (三甲硅基) 甲烷, 熔点305~307℃, 收率66%。

三苯基硅基锂 ($C_{18}H_{15}SiLi$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc. 80, 608(1958).

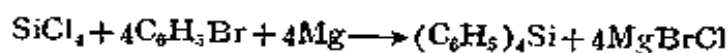
在氮气保护下, 将15g (0.029mol) 六苯基二硅烷和3g (0.43mol) 切碎的锂加入250ml三口瓶中, 再加入适量的无水四氢呋喃, 使之成为浆状以便于激烈搅拌。混合液立即变为黄色, 颜色逐渐变深。滴加150ml四氢呋喃, 室温搅拌3h至

六苯基二硅烷完全溶解。反应完成，得到三苯基硅锂的四氢呋喃溶液，应用于各种合成之中。

如用25ml该溶液与25ml含2ml三甲基氯硅烷的四氢呋喃溶液反应，加水分解，用乙醚提取。合并有机层，干燥，蒸去溶剂，固体用乙醇重结晶，则可得到1,1,1-三甲基-2,2,2-三苯基二硅烷， $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ，收率79%，熔点 $108\sim 109^\circ\text{C}$ 。

通过对称取代的二硅烷与锂发生断裂反应，生成硅基锂，而后与氯硅烷反应，是合成不对称取代二硅烷的常用方法。

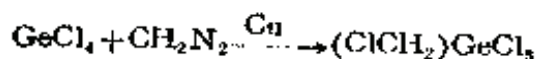
四苯基硅烷 ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Si}$)



Schumb, W. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 363 (1939).

在氮气保护下，将含有6g (0.035mol) 四氯化硅和30g (0.19mol) 溴苯的乙醚溶液滴入到用碘活化的4.8g (0.2mol) 镁中，反应激烈。反应完毕后，加水水解，处理有机层，最后得到产物88g (收率75%)。

氯甲基三氯化锗 (CH_2GeCl_3)

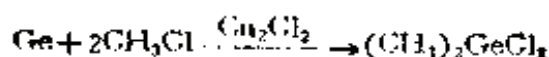


Seyferth, D. et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 907 (1955).

反应在氮气下进行。装有搅拌器、滴液漏斗和带有戊烷温度计及干燥管的Y字管的1L三口瓶内，加入130ml含28.0g (0.12mol) 四氯化锗的无水乙醚溶液。在激烈搅拌下，向反应瓶内慢慢滴入250ml冷却的，含0.128mol重氮甲烷的乙醚溶液，立即产生氮气。加完后在 $-70\sim -60^\circ\text{C}$ 搅拌2h，升至室温搅拌2h，蒸出乙醚。由剩余物分馏出未反应的四氯化锗(7.2g)和20.8g (收率93.7%) 产物，沸点 $60\sim 65^\circ\text{C}/4.65\text{kPa}$ (35mmHg)， $n_D^{25} 1.4989$ 。

氯甲基三氯化锗同过量甲基溴化镁反应, 得到79.8%收率的三甲基(氯甲基)锗, 沸点113~114℃/101.5 kPa (761.5 mmHg)。

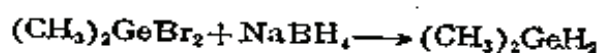
二甲基二氯化锗 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{GeCl}_2$)



Schmidt, M. et al., *Allg. Chem.*, 311, 341 (1961).

将36g (0.50 mol) 锗粉与新制备的60g (0.06 mol) 氯化亚铜(Keller, R. N. et al., *Inorg. Synth.*, 2, 1 (1946))。充分混合均匀, 并与玻璃棉相互交替装入反应管中, 加热至炉温到320~330℃。通入干燥氮气以置换空气, 然后以每小时7~8g (2~3个气泡/秒) 的速度通入氯甲烷。反应完成后在氮气流下冷却, 炉温降至180℃时停止通氮气。捕集在冷阱中的氯甲烷移入耐压瓶中。反应管装上氯化钙干燥管, 放置至室温。蒸馏反应物, 得到48g (收率56.6%) 二甲基二氯化锗。

二甲基锗烷 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{Ge}$)



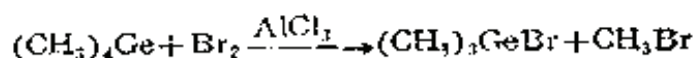
Griffiths, J. E. et al., *Inorg. Chem.*, 21, 375 (1963).

在500ml三口瓶上装有温度计、滴液漏斗和-78℃的回流冷凝管, 冷凝管出口连接5个用液氮冷却并与玻璃真空体系连接的U型冷阱。烧瓶内加入1.51g (5.75 mmol) 二甲基二溴化锗和70毫升浓度为1 mol/L氢溴酸, 开动电磁搅拌, 在1h内慢慢滴入100ml含5g (0.13 mol) 氢硼化钠的水溶液。生成的气体凝集在冷阱中, 滴加过程的压力保持在53.2 kPa (400 mmHg), 然后减压收集氢化物。

冷阱中的粗产物依次通过保持在-95℃、-150℃和-196℃的冷阱。二甲基锗烷收集在-150℃冷阱中, 产量

5.38mmol (收率93.7%), 沸点3℃, 熔点-144℃。

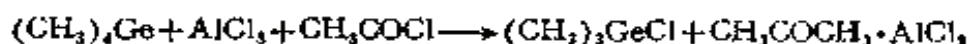
三甲基溴化锗 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{GeBr}$)



Abel, E. W. et al., *J. Organomet. Chem.*, 5, 130 (1966).

0.5 g 三氯化铝加到84.5g (0.637mol) 四甲基锗中, 在搅拌下慢慢滴入 102g (0.637mol) 溴, 反应激烈进行。反应物搅拌2 h后, 蒸馏得到104 g (收率83%) 产物。产物中加入少量汞, 振荡除去溶解的卤素, 重蒸馏得纯品, 沸点113℃, $n_D^{25} 1.4658$ 。

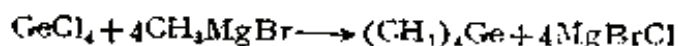
三甲基氯化锗 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{GeCl}$)



Sakurai, H. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1966, 5493.

在装有回流冷凝管、搅拌器和滴液漏斗的100ml 三口瓶内放入研细的 33.3g (0.25mol) 三氯化铝, 冷却和搅拌下滴入 30.3g (0.226mol) 四甲基锗, 反应放热。调节滴加速度使反应保持在室温, 必要时可冷却, 加毕后室温搅拌2 h。由反应瓶直接减压蒸馏得到28.0 g (收率80.9%) 产物, 沸点94℃。

四甲基锗 ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Ge}$)



van de Vondel, D. F., *J. Organomet. Chem.*, 3, 400 (1965).

在450ml 丁醚中, 40g (1.65mol) 镁和200g (2.11mol) 溴甲烷反应制得甲基溴化镁溶液。此溶液冷至-15℃, 滴加 500ml 含48g (0.224mol) 四氯化锗的丁醚溶液。加毕后慢慢升温至80℃, 保持2 h时。在冷却下, 滴加水, 水解过量的格氏试剂。反应物 (约 100ml) 蒸馏至溶剂的沸点温度, 馏出物用氯化钙干燥, 分馏得到 20 g 四甲基锗, 沸点 43~44℃。过滤

三口瓶中的剩余物，滤液分馏得4 g 产物，总收率80%以上。

甲基三甲氧基锗 ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{GeO}_3$)



West, R. et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 310 (1954).

在装有滴液漏斗和带干燥管的回流冷凝管的500ml烧瓶中，将13.3g (0.58mol) 钠溶于125ml甲醇制成甲醇钠溶液，然后滴入34.6g (0.178mol) 甲基三氯化锗。反应物回流2 h，冷却后滤去氯化钠沉淀。滤液分馏得到23.9 g (收率66%) 产物，沸点136.5~138℃， $n_D^{25} 1.4053$ 。

同样，二甲基二氯化锗与甲醇钠反应，得到收率为77%的二甲基二甲氧基锗，沸点118~118.5℃/101.7kPa (763mmHg)，相对密度 $d_4^{25} 1.4093$ 。三甲基溴或碘化锗与甲醇钠反应，得到收率为98%和56%的三甲基甲氧基锗，沸点87~88℃/100.4kPa (753mmHg)， $n_D^{25} 1.401$ 。

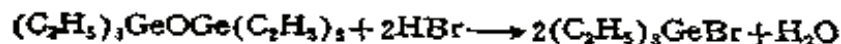
三甲基乙硫基锗 ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{GeS}$)



Abel, E. W. et al., J. Organomet. Chem., 5, 130 (1966).

将19.8g (0.10mol) 三甲基溴化锗加到过量的乙硫醇钠的乙醚溶液中。反应物加热回流12 h，分馏得到16.7 g (收率94%) 三甲基乙硫基锗，沸点148℃， $n_D^{25} 1.4788$ 。

三乙基溴化锗 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{GeBr}$)



Kraus, C. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 54, 1635 (1932).

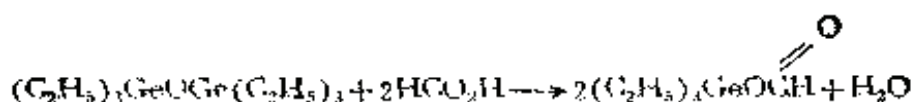
六乙基二锗氧烷与氢溴酸混合放置过夜。反应物用石油醚提取，提取液干燥、分馏得到三乙基溴化锗，沸点190℃。

按照同样的反应，六乙基二锗氧烷与氢氯酸、氢氟酸或氢碘酸反应，分别得到三乙基氯化锗 (沸点175.9℃)、三乙基氟

化锗、三乙基碘化锗（沸点212.3℃）。

在溴乙烷中，四乙基锗与溴反应可得到82%收率的三乙基溴化锗。

三乙基甲酰氧基锗 ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeOCH}=\text{O}$)

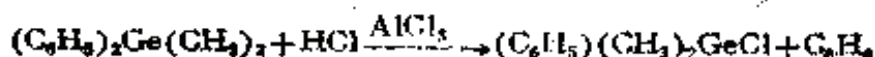


Anderson, J. L. H., J. Am. Chem. Soc., 72, 2089 (1950).

2.2ml六乙基二锗氧烷与26ml90%的甲酸反应，温度上升10℃左右，加热回流1h。从反应物中蒸出过量的甲酸，得到2.4ml（收率90%）产物，沸点185.7℃， n_D^{20} 1.4436。

六乙基二锗氧烷（6.4g，0.019mol）与乙酸酐（14.2g，0.041mol）的混合物加热回流反应2h，分离得到收率90%的三乙基乙酰氧基锗，沸点190.5℃， n_D^{20} 1.4413。

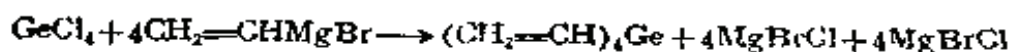
二甲基苯基氯化锗 ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$)



Kumada, M. et al., J. Organomet. Chem., 17, 2351 (1969).

装有回流冷凝器、搅拌器和氮气导管的200ml三口瓶内加入30.0g（0.117mol）二甲基二苯基锗和50ml氯仿，再加入少量升华纯化的三氯化铝。通干燥的氯化氢2h，由气相色谱确定原料消失后，加入2ml丙酮，以使三氯化铝失活。反应物蒸去溶剂后，减压蒸馏得到23.1g（收率97.1%）产物，沸点115~117℃/3.19kPa（24mmHg）。

四乙烯基锗 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH})_4\text{Ge}$)

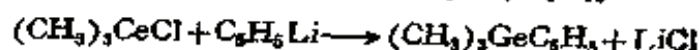
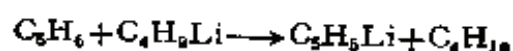


Seyferth, D. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2738 (1957).

将95.5g（0.445mol）四氯化锗滴入800ml含2.0mol乙烯

基溴化镁的四氢呋喃溶液中，滴加速度以保持溶液平稳回流为宜。加毕后反应物加热回流20 h，降至室温，用300ml饱和氯化钙水溶液水解。分出橙色的有机层，水层用乙醚提取，有机层与提取液合并，蒸馏得到28.5 g（收率35.4%）产物，沸点52~54℃/3.59kPa（27mmHg）， n_D^{25} 1.4676。副产物为六乙烯基二锗，产量17.8 g（收率26.1%），沸点55℃/33.2~46.5Pa（0.25~0.35mmHg）， n_D^{25} 1.5217。

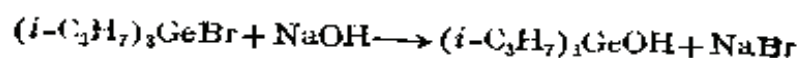
三甲基（环戊二烯基）锗（ C_5H_4Ge ）



Devilson, A. et al., *Inorg. Chem.*, 9, 289(1970).

在氮气保护下，将13.5ml（0.02mol）浓度为1.6mol/L的丁基锂己烷溶液和40ml无水乙醚混合物在水浴中冷却，在45min内滴入10ml含新蒸馏的1.65ml（0.02mol）环戊二烯的乙醚溶液。生成的白色悬浮液，在搅拌下恢复至室温，在1h内滴入10ml含2.46ml（0.02mol）三甲基氯化锗的乙醚溶液。反应物加热回流6 h，滤去氯化锂，常压蒸出乙醚和己烷。剩余物减压蒸馏得到产物，沸点48℃/1.73kPa（13.5mmHg）， n_D^{25} 1.4805。

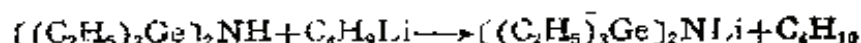
三（异丙基）氢氧化锗（ C_3H_7GeO ）



Anderson, H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 815(1953).

12g（0.043mol）三（异丙基）溴化锗与温热的浓度为6mol/L氢氧化钠水溶液摇动15min。分出有机层，水层用石油醚（30~60℃）提取两次。合并有机层，蒸出石油醚，得到几乎定量收率的产物，沸点216℃，65~66℃/0.133kPa（1mmHg），熔点-15℃， n_D^{20} 1.472。

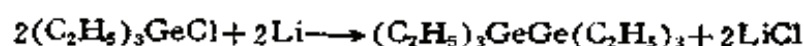
双(三乙锗基)胺基锂 ($C_{12}H_{30}GeLiN$)



Köster-Pflugmacher, A. et al., J. Organomet. Chem., 12, 349(1968).

在氮气流和搅拌下, 快速将39ml含0.1mol 丁基锂的己烷溶液滴入34g (0.10mol) 双(三乙锗基)胺, $[(C_2H_5)_3Ge]_2NH$ 中, 此时放热, 短时间沸腾。反应物搅拌加热, 回流20 h后加苯稀释, 再加热回流15 h, 得到金黄色溶液。

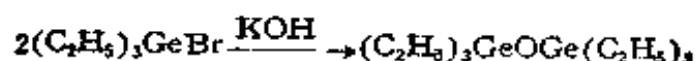
六乙基二锗烷 ($C_{12}H_{30}Ge_2$)



Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem., 36, C13(1972).

反应在氮气流下进行。在二口瓶中放入0.06g (0.0086mol) 锂、1.7ml (0.0097mol) HMPA和10ml乙醚, 搅拌至呈深兰色, 慢慢滴入51ml含1.5g (0.00768mol) 三乙基氯化锗的乙醚溶液。反应物加热回流至锂完全消失, 加水水解。分出有机层, 水层用乙醚提取。合并乙醚层, 蒸馏, 得到1.3 g (收率90%) 产物, 沸点149~150°C/0.4kPa (3mmHg)。

六乙基二锗氧烷 ($C_{12}H_{30}Ge_2O$)

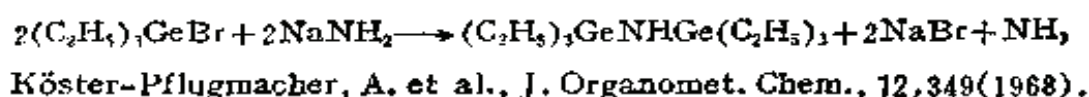


Kraus, C. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 54, 1635(1932).

三乙基溴化锗用氢氧化钾水溶液水解, 反应物用石油醚提取。石油醚液用硫酸钠干燥, 分馏得到收率为97%的产物, 沸点253.9°C。该产物为无色有樟脑气味的液体。

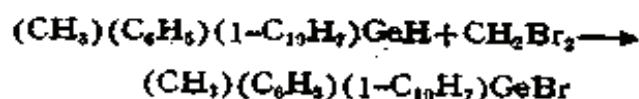
按上述同样方法, 由三甲基溴化锗可合成收率为57%的六甲基二锗氧烷, 沸点137°C, $n_D^{20} 1.4290$ 。[Abel, E. W. et al., J. Organomet. Chem., 5, 130(1966)]。

双(三乙锗基)胺 ($C_{12}H_{30}Ge_2N$)



在氮气保护和搅拌下, 快速将112.6g (0.52mol) 三乙基溴化锗滴入70g 50%氨基钠的苯悬浮液中, 反应放热。滴加后再加入小量苯, 加热回流搅拌24h。反应物在氮气下过滤, 用苯洗涤, 滤液蒸出溶剂后减压分馏, 得到43.8g (收率55.6%) 的产物, 沸点92℃/26.6Pa (0.2mmHg), $n_D^{25} 1.4755$ 。

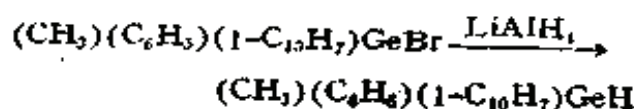
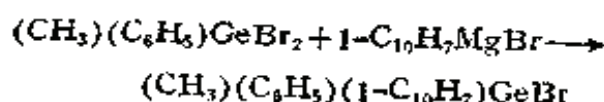
甲基苯基-1-萘基溴化锗 ($\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{GeBr}$)



Sakurai, H. et al., J. Organomet. Chem., 38, 275(1972).

在装有回流冷凝管的100ml二口瓶中加入14g (0.048mol) 甲基苯基-1-萘基锗烷、20g (0.12mol) 二溴甲烷和0.5g (0.0035mol) DTBP, 在135~140℃回流反应10h。由气相色谱确定反应完成后, 减压[约70℃/3.99kPa (30mmHg)] 蒸去溶剂, 得到定量的产物, 产量17.5g (0.048mol), 熔点59~62℃。

甲基苯基-1-萘基锗烷 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Ge}$)

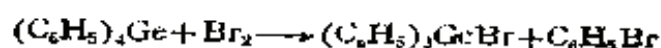


Brook, A. G., et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 1869(1963).

将41.5g (0.13mol) 甲基苯基二溴化锗溶于10ml乙醚-苯-四氢呋喃(3:2:1)混合溶剂中。将此溶液滴加至制备好的格氏试剂中, 后者是由26.9g (0.13mol) 1-溴萘和3.2g (0.13

mol) 镁在上述 60ml 混合溶剂中制成的。加热回流 2 h, 把上述反应物立即加到 200ml 含 4.0 g (0.10mol) 四氢锂铝的混合溶剂中, 加热回流 1 h 后加入 10% 的盐酸水解。按正常方法处理后减压蒸馏, 得到收率 70% 的产物, 沸点 155℃/66Pa (0.5 mmHg), 熔点 50~51℃。

三苯基溴化锗 ($C_6H_5)_3GeBr$)

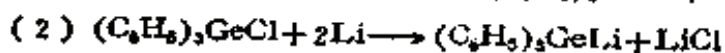
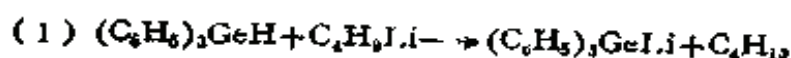


Johnson, O. H. et al., *Inorg. Synth.*, 5, 74(1957).

在装有回流冷凝管、滴液漏斗和搅拌器的 1L 三口瓶内放入 400ml 1,2-二溴乙烷和 58.4 g (0.15mol) 四苯基锗。加热至沸, 滴加 25.6 g (0.16mol) 溴, 加热回流约 30min 直至溴蒸气消失为止。减压蒸出溶剂和未反应的溴。剩余物约 50ml, 冷却得到结晶产物。粗产物减压蒸馏 (210℃/0.8kPa (6 mmHg)), 然后由冰醋酸重结晶两次, 得到 44~48 g (收率 75~82%) 产物。

按上述实验, 四苯基锗与 2 倍 mol 溴反应得到二苯基二溴化锗。但产物纯化困难, 可用四氢铝锂将产物还原得到二苯基锗烷, 分离提纯后再用溴处理可得纯品。

三苯基锗锂 ($C_6H_5)_3GeLi$)



Cilman, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5435(1956).

Tamborsk, C. et al., *J. Org. Chem.*, 27, 619(1962).

在氮气保护和搅拌下, 将 22ml (浓度为 1.38mol/L) 丁基锂 (0.03mol) 乙醚溶液滴加到 25ml 含 6.1 g (0.02mol) 三苯基锗烷的乙醚溶液中, 反应放热, 溶液回流。滴加约 2/3 丁基锂时回流停止, 滴加其余丁基锂时则无热量放出。加毕后即

得三苯基锗锂溶液。

此溶液通入二氧化碳，经处理得到6.4g（收率97%）的三苯基锗基甲酸 $(C_6H_5)_3GeCOOH$ ，熔点189℃。

三苯基氯化锗与锂在四氢呋喃中反应，也得到三苯基锗锂的四氢呋喃溶液。此溶液（0.016mol三苯基锗锂）同0.016mol氯化苄反应，得到60%收率的三苯基（苄基）锗，熔点85~86.5℃。

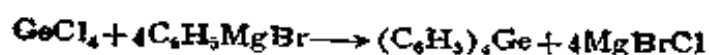
三(三乙锗基)胺 $(C_{18}H_{45}GeN)$



Köster-Pflugmacher, A., et al., J. Organomet. Chem., 12, 349(1968).

在氮气保护下，由含17g（0.05mol）二(三乙锗基)胺和3.3g（0.05mol）丁基锂的20ml己烷溶液制备的二(三乙锗基)胺锂溶液，在搅拌下滴加20g（0.08mol）三甲基溴化锗。加入苯后加热回流120h，滤出溴化锂，蒸出溶剂后减压分馏，得到10g，收率40%产物，沸点143~151℃/5.3 Pa（0.04 mmHg）， $n_D^{20} 1.5108$ 。

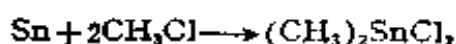
四苯基锗 $(C_{24}H_{20}Ge)$



Harris, D. M. et al. Inorg. Synth., 5, 70(1957).

将250ml含21.4g（0.10mol）四氯化锗的甲苯溶液在搅拌下滴入苯基溴化镁溶液中，后者是由24.3g（1mol）镁和157g（1mol）溴苯在500ml乙醚中制备的。蒸出乙醚，置换成甲苯，加热回流2h。加入醋酸（50%）以分解过量的苯基溴化镁，再加热至沸，趁热分出甲苯层，冷却后析出结晶产物，滤出结晶。滤液浓缩、冷却，第二次析出结晶，共得到26.4~28.0g（收率67~72%）产物，熔点225~228℃。由甲苯重结晶的纯品熔点为235.7℃。

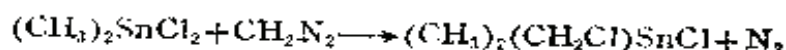
二甲基二氯化锡 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{SnCl}_2$)



松田治和, 工化, 64, 541(1961).

在不锈钢热压釜中放入20 g (0.17 mol) 锡片、0.06 g 镁、3.4 g 碘代丁烷和14 g 四氢呋喃。密封后注入试剂级50~60 g 氯甲烷, 在190℃反应6 h。反应后尽量将未反应的锡与白色针状结晶产物分开。产物在真空下升华, 除去杂质, 得到略微潮湿的粗产品, 进一步在100℃左右升华提纯, 收率90%, 熔点105~106℃。

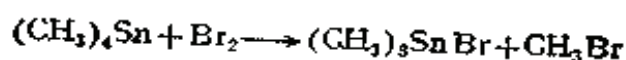
二甲基(氯甲基)氯化锡 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{SnCl}_2$)



Seyferth, D. et al., Inorg. Synth., 8, 37(1960).

反应在通风橱内进行。装有搅拌器, 回流冷凝器和1 L 滴液漏斗的3 L 三口瓶内加入50 g (0.228 mol) 二甲基二氯化锡和750 ml 乙醚。在-50℃激烈搅拌下, 慢慢滴加500 ml 含0.35 mol 重氮甲烷的乙醚溶液, 重氮甲烷的颜色立即消失, 产生氮气。反应物变为淡黄色, 继续搅拌至反应物温度升至室温。常压下蒸出乙醚, 剩余物转移入100 ml 烧瓶中, 分馏得到38.7 g (收率72.8%) 产物。沸点76~79℃/1.39 kPa (10.5 mmHg), $n_D^{25} 1.5263$ 。

三甲基溴化锡 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{SnBr}$)



Kraus, C. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 47, 2361(1925).

将计算量的溴 ($\text{Sn}:\text{Br}=1:1$) 慢慢加到冷却至10℃的含有四甲基锡的反应瓶中, 当反应混合物温度回升到室温时进行分馏。然后用结晶法纯化产物, 除去少量的二甲基二溴化锡和未反应的四甲基锡。产物的熔点27℃, 沸点165℃。

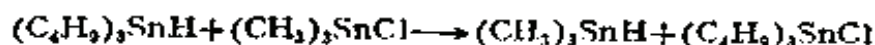
三甲基锡锂 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{SnLi}$)



Tamborski, C. et al., J. Org. Chem., 28, 237(1963).

反应在氮气流下进行。在搅拌下慢慢将 150ml 含 39.8 g 克 (0.20mol) 三甲基氯化锡的四氢呋喃溶液滴加到冷却的 150ml 含 13.9 g (2mol) 锂片的四氢呋喃混合物中。此过程保持温度在 5℃ 以下, 加入三分之一三甲基氯化锡溶液后反应物变为淡绿色, 此时 Gilman 显色试验为强的正性反应。滴加完毕后 1~2 h 反应物变为深绿色, 搅拌反应 3 h, 过滤得到三甲基锡锂溶液。

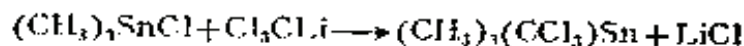
三甲基锡烷 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Sn}$)



Sommer, R. et al., J. Org. Chem., 33, 802(1968).

反应在通风橱内氮气流下进行。装有三通活塞、蒸馏瓶和冷阱的二口瓶用氮气置换空气后加入 160 g (0.55mol) 三丁基锡烷。搅拌下加入三甲基氯化锡使之溶解, 然后在 1.33~2.0kPa (10~15mmHg) 真空下蒸出三甲基锡烷至用液氮冷却的冷阱中。蒸馏期间将烧瓶慢慢加热至 50℃, 在此温度下保持 1 h。产物重蒸纯化, 得到收率 90~95% 的纯品, 沸点 60℃。

三甲基(三氯甲基)锡 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$)

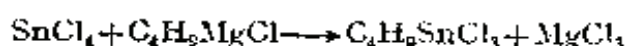


Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 16, 249(1969).

在氮气保护下, 装有高速搅拌器、恒压滴液漏斗、戊烷温度计(连接记录仪的热电偶)和导气管的 500ml 反应瓶中, 加入干燥的 13.8 g (0.115mol) 氯仿和 240ml 4:1:1 的四氢呋喃-乙醚-戊烷混合溶剂。混合物冷却至 -100℃, 搅拌下在 1 h 内滴入 72.3ml (0.112mol, 浓度为 1.55mol/L) 丁基锂的己烷

溶液。激烈搅拌2 h后在25min内滴入19.84 g (0.10mol) 三甲基氯化锡的乙醚溶液。反应物在-100℃搅拌2 h, 待温度升至室温后加入50ml 1,4-二氧六环, 析出氯化锂, 滤出褐色的固体7.2 g。滤液在7.89kPa (60mmHg) 下用薄膜蒸发器浓缩, 剩余物在1.33Pa (0.01mmHg) 冷阱到冷阱蒸馏(浴温70℃) 得两个组分。首先在装置的冷却面上出现升华性固体, 然后收集第二个馏分即得纯净的产物17.92 g (收率62%)。在-80℃由戊烷中重结晶, 熔点61~63℃ (在40~42℃半熔融)。三甲基(三氯甲基) 锡在空气中易潮解给出三甲基氢氧化锡, 熔点116~118℃。

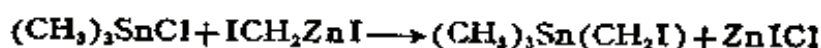
丁基三氯化锡 ($C_4H_9SnCl_3$)



van der Kerk, G. J. M. et al., J. Appl. Chem., 7, 366(1957).

在冷却和搅拌下, 将由185 g (2mol) 氯丁烷和48.6 g (2mol) 镁制备的丁基氯化镁的590ml乙醚溶液滴加到250ml含521 g (2mol) 四氯化锡的苯溶液中。滴加完毕后立即用1.2L水水解反应物, 分出有机层, 水层用250ml乙醚提取。乙醚溶液用硫酸钠干燥, 蒸出溶剂。分馏剩余物得到103 g粗产物, 进一步用分馏柱精馏得74 g (收率13%) 纯品, 沸点102~103℃/1.6kPa (12mmHg)。

三甲基(碘甲基) 锡 (C_4H_9SnI)

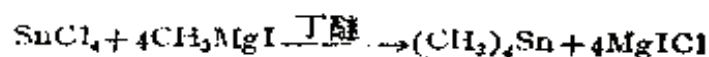


Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 30, 161(1971).

在氮气流下, 由2.6 g (40mmol) 锌和10.75 g (40.2mmol) 二碘甲烷在四氢呋喃中制备碘甲基碘化锌溶液。此溶液在40℃、30min内滴加至10ml含4.35 g (21.3mmol) 三甲基氯化锡的四氢呋喃溶液中。反应物搅拌3 h, 用气相色谱确定反应的完

成。将混浊灰色反应物倾入分液漏斗中，加入 25ml 苯，在 4℃ 用 50ml 5% 的盐酸提取。淡黄色的有机层用硫酸镁干燥，过滤，浓缩，然后由冷阱到冷阱蒸馏〔100℃/1.33Pa(0.01mmHg)〕，得到 17.8 g 粗产物。再用分馏柱分馏得到 4.1 g (收率 65%) 产物，沸点 54~55℃/7.31kPa(5.5mmHg)。

四甲基锡 ($C_4H_{12}Sn$)

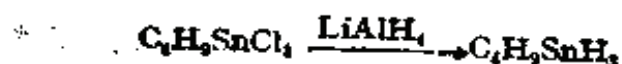


Edgell, W. P. et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 1169(1954).

反应在通风橱内氮气流下进行。在装有搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 1L 三口瓶中，由 50 g (2.06mol) 镁和 225 g (1.58mol) 碘甲烷在 600ml 丁醚中反应制备的甲基碘化镁(也可由镁与溴甲烷反应制备甲基溴化镁)。在室温和搅拌下经 2~2.5 h 滴入 50~75 g (0.19~0.29mol) 无水四氯化锡。反应物在 85~95℃ 加热回流 1 h，静置数小时。将冷凝管改换成蒸馏装置，蒸出丁醚和四甲基锡 (85~95℃)，再行蒸馏得到收率 85~91% 的四甲基锡纯品，沸点 75.6℃。

利用相同的方法可制得四乙基锡 (沸点 175℃)，四丙基锡 [收率 75%，沸点 119℃/2.0kPa (15mmHg)]，四丁基锡 [沸点 149℃/1.59kPa (12mmHg)]， n_D^{20} 1.4739，四苯基锡 (收率 57%，熔点 225℃) (Peiffer, P. et al., Ber., 37, 319(1904))。

丁基锡烷 ($C_4H_{12}Sn$)

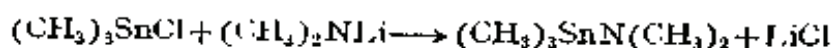


van der Kerk, G. J. M. et al., J. Appl. Chem. 17, 366(1957).

在氮气流下，将 100ml 含 28.3 g (0.10mol) 丁基三氯化锡的乙醚溶液滴入到 300ml 含 11.4 g (0.30mol) 四氢铝锂的

乙醚悬浮物中，有大量热放出。反应混合物在 30℃ 保持 1 h 后加入氢醌，按常法水解（见三乙基锡烷）。亮蓝色的乙醚溶液用硫酸钠快速干燥，蒸出乙醚。常压蒸馏剩余物，得到收率 37% 的无色液体产物，沸点 99~101℃。丁基锡烷在室温放置数小时即开始分解，生成黄色沉淀，与空气接触分解加快。

三甲基(二甲胺基)锡 ($C_5H_{15}SnN$)

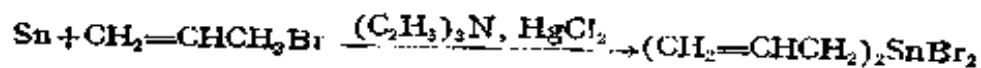


Jones, K. et al., J. Chem. Soc., 1965, 1944.

在 -78℃，将 95 ml 浓度为 1.587 mol/L 的丁基锂 (0.15 mol) 石油醚溶液用 100 ml 乙醚稀释后加入 7.2 g (0.16 mol) 二甲胺，反应物升至室温，蒸出过量的二甲胺。上述溶液中加入 50 ml 含 28.0 g (0.14 mol) 三甲基氯化锡的乙醚溶液，加热回流 1 h，在 20℃ 放置 12 h，然后进一步加热回流 2 h。滤去氯化锂 (6.4 g, 100%)，用 20 ml 石油醚洗两次。合并洗液和滤液，在常压蒸出溶剂，蒸馏剩余物得到 24.6 g (收率 91%) 产物，沸点 126℃，相对密度 d_4^{20} 1.2173， n_D^{20} 1.4572。

同样，由三甲基溴化锡与二乙胺基锂反应可得收率为 61% 的三甲基(二乙胺基)锡，沸点 156~162℃ (Sisido, K. et al., J. Org. Chem., 29, 907(1964))。

二烯丙基二溴化锡 ($C_6H_{10}SnBr_2$)



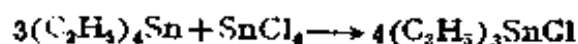
Sisido, K. et al., J. Org. Chem., 26, 2301(1961).

在 150 ml 甲基中加入 17.8 g (0.15 mol) 锡粉和 0.5 g (0.002 mol) 二氯化汞，加热回流搅拌 30 min，冷却后加入 0.2 g (0.002 mol) 三乙胺。此混合物充分搅拌，加热回流下滴加 18.2 g (0.15 mol) 溴丙烯，反应物沸点一度降至 103℃

后再度慢慢上升, 在 1.5 h 内达到 111℃ (最终达到的温度低时, 产物收率也低)。滤出未反应的锡粉和固体物 (共约 10.4 g), 滤液减压蒸发, 剩余油状物减压蒸馏, 得到 22.3 g (收率 81.7%) 产物, 沸点 77~79℃/0.27kPa (2mmHg)。

在小量丁酸和金属锂存在下, 碘代丁烷与锡加热回流 45 h, 分离得到收率为 90.5% 的二丁基二碘化锡, 沸点 134~138℃/133.3Pa (1mmHg) [Oakes, V. et al., J. Organomet. Chem., 3, 472 (1965)]。

三乙基氯化锡 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{SnCl}$)



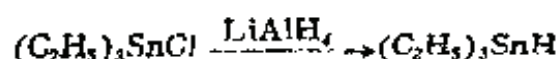
Koreschkow, K. A., Ber., 66, 1661 (1935).

21.1 g (0.09mol) 四乙基锡和新蒸馏的 7.8 g 四氯化锡在装有回流冷凝管的烧瓶中混合, 此时混合物温度立即升至 70℃。反应物先在水浴上加热 45min, 再在油浴上加热 (190~210℃) 2 h。反应混合物分馏得到收率为 86% 的产物, 沸点 209~211℃/100.4kPa (753mmHg), 100~101℃/2.13kPa (16mmHg)。

用同样的反应合成了三乙基溴化锡, 沸点 223~225℃/100.5kPa (754mmHg), 109~110℃/2.66kPa (20mmHg)。

四苯基锡与四氯化锡在 $220 \pm 10^\circ\text{C}$ 加热反应 4 h, 经分离纯化得到收率为 65.6% 的三苯基氯化锡, 熔点 104~106℃ [Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 5580 (1952)]。三甲基氯化锡也可由四甲基锡与四氯化锡或与二氯化汞反应制取, 沸点 152~154℃, 熔点 36~38℃ [Pappeffi, S. et al., J. Org. Chem., 22, 526 (1957), Grant, D. et al., J. Organomet. Chem., 4, 229 (1966)]。

三乙基锡烷 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Sn}$)



van der Kerk, G. J. M. et al, J. Appl. Chem., 7, 366(1957).

在氮气流下, 装有气密性搅拌器、带干燥管的回流冷凝管及导气管的 1L 三口瓶内加入 250ml 除氧的无水乙醚和 6.0 g (0.15mol) 四氢铝锂。在搅拌下慢慢滴加 100ml 含 38.5 g (0.15mol) 三甲基氯化锡的乙醚溶液, 加热回流 2.5 h。冷却后加入 0.5 g 氢醌, 再加入 12ml 水, 水解, 然后加入 300 毫升 20% 的酒石酸钾钠将沉淀出的氧化铝溶解。分出醚层, 水层用 200ml 乙醚提取。合并醚液并用硫酸钠干燥, 过滤, 滤液蒸出乙醚。减压蒸馏得到淡黄色的液体, 沸点 79~81℃/12.2kPa (92mmHg)。多次实验的平均收率为 66%。

与上述相同的反应, 由三丙基氯化锡还原得到收率 75% 的三丙基锡烷, 沸点 76~82℃/1.59Pa (12mmHg)。三苯基氯化锡还原得到收率为 49~70% 的三苯基锡烷, 沸点 168~172℃/66.6Pa (0.5mmHg), 熔点 26~28℃。

二丙基锡烷 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Sn}$)

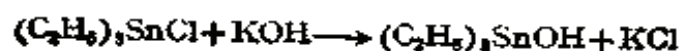


van der Kerk, G. J. M. et al., J. Appl. Chem., 7, 366(1957).

反应操作方法同三乙基锡烷, 二丙基二氟化锡用四氢铝锂还原, 得到收率为 12% 的二丙基锡烷, 沸点 39~40.5℃/1.59 kPa (12mmHg)。

用四氢铝锂还原二丁基二氯化锡, 得到收率为 66% 的二丁基锡烷, 沸点 75~76℃/1.59kPa (12mmHg)。

三乙基氢氧化锡 ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{SnO}$)



van der Kerk, G. J. M. et al., J. Appl. Chem., 6, 49(1956).

将260ml含110g氢氧化钾的水溶液(25%过量)和140ml含50g氢氧化钾的水溶液分两次加到含有407g(1.69mol)三乙基氯化锡的2.5L乙醚溶液的分液漏斗中。激烈振荡后分出醚层,蒸出乙醚。由三乙基氢氧化锡和六乙基二锡氧烷组成的剩余物在真空下加到浓硫酸中,以除去痕迹量的乙醚,此时三乙基氢氧化锡变为油状的二锡氧烷。在硫酸混合物中加入计算量的水15ml,此时放热,再生出三乙基氢氧化锡结晶。再在50%氢氧化钾水溶液上放置片刻,分出产物363g(收率96%),熔点49~50℃。

同样,三甲基氯化锡与氢氧化钠水溶液反应得到收率82.7%的三甲基氢氧化锡,熔点118~119℃。

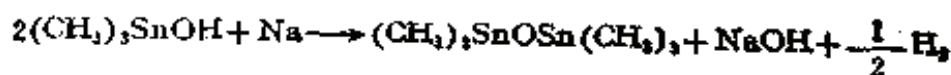
六甲基二锡烷 ($C_6H_{18}Sn_2$)



Clark, H. C. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 1868(1960).

40g(0.16mol)三甲基溴化锡与200ml液氮的混合物加到4.1g(0.18mol)钠与100ml液氮的混合物中,蒸去氮。剩余物用乙醚提取,水洗醚液、硫酸钠干燥、蒸馏得到16g(收率71%)产物,沸点181~182℃, 85~88℃/5.96kPa(45mm Hg),熔点23℃。

六甲基二锡氧烷 ($C_6H_{18}Sn_2O$)

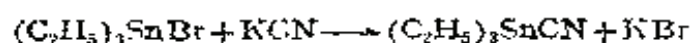


Kriegsmann, H. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 315, 283(1962).

将充分干燥的30g(0.17mol)三甲基氢氧化锡溶于干燥的、热的100ml苯中,慢慢加入2.5g(0.11mol)金属钠片,氢气停止发生后将反应物冷却。蒸出上层溶液中的苯,剩余物

减压蒸馏得到无色液体产物25 g (收率78%), 沸点84℃/2.92 kPa (22mmHg)。

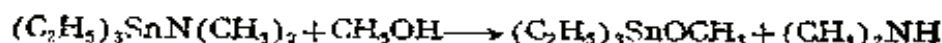
三乙基氰化锡 ($\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnN}$)



van der Kerk, G. J. M., J. Appl. Chem., 6, 49(1956).

含145 g (0.51mol) 三乙基溴化锡的1L乙醚溶液与含80g (1.23mol) 氰化钾的200ml水溶液在3 L 圆底烧瓶中混合搅拌后分出乙醚层, 蒸出乙醚得到94 g (收率80%) 针状结晶产物, 熔点163.5~164℃。

三乙基甲氧基锡 ($\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnO}$)

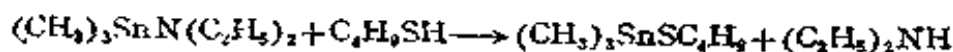


Jones, K. et al., J. Organomet. Chem., 3, 295(1965).

在20℃, 将含0.30 g (9.36mmol) 甲醇的10ml乙醚溶液滴加到2.05 g (8.20mmol) 三乙基(二甲胺基)锡中, 产生二甲胺。在20℃和1.99 kPa (15mmHg) 真空下除去溶剂。剩余物减压蒸馏, 得到1.90 g (收率97.5%) 产物, 沸点70℃/1.59kPa (12mmHg), $n_D^{20} 1.4750$ 。

同样的反应, 由三甲基(二乙胺基)锡可得到收率为95%的三甲基甲氧基锡。由三丁基(二甲胺基)锡得到收率为96.6%的三丁基甲氧基锡, 沸点99℃/106.4Pa (0.8mmHg)。

三甲基丁硫基锡 ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SnS}$)

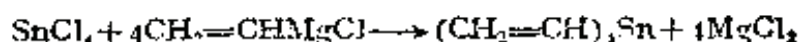


Abel, E. W. et al., J. Organomet. Chem., 5, 130(1966).

7.05 g (0.0782mol) 丁硫醇同18.4 g (0.0780mol) 三甲基(二乙胺基)锡反应, 反应放热。蒸馏反应混合物, 得到4.4 g (收率77%, 沸点56℃, $n_D^{20} 1.3861$) 二甲胺, 减压蒸馏剩余物, 得到18.1 g (收率92%) 产物, 沸点40~42℃/1.33

Pa (0.01mmHg), n_D^{20} 1.5090。

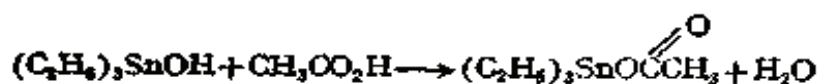
四乙烯基锡 ($C_8H_{12}Sn$)



Rosenberg, S. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2137(1957).

在装有搅拌器、2 L 滴液漏斗、大型干冰-丙酮冷凝器和温度计的 22 L 烧瓶中，由 394 g (16.2 mol) 镁和 1212 g (19.4 mol) 氯乙烯在 4 L 四氢呋喃中反应，制备乙烯基氯化镁。然后在 4 h 内滴加 10.8 L 含 663.6 g (2.54 mol) 四氯化锡的苯溶液，此过程中保持反应物回流。滴加完毕后取下温度计和冷凝器，换上大型回流冷凝器，将过量的氯乙烯赶出，加热回流 5 h。冷却后反应物小心地用 2.8 L 10% 盐酸水解，有机层倾入 22 L 烧瓶中。剩余物加 2 L 水，水解，分出有机层（约 300 ml），与前述有机层合并，然后在水浴上快速蒸出溶剂。剩余物移入 1 L 烧瓶中小心地减压分馏，收集沸点为 55~57℃/2.26 kPa (17 mmHg) 的馏分产物 642 g (收率 82%)。

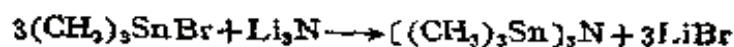
三乙基(乙酰氧基)锡 ($C_8H_{18}SnO_2$)



van der Kerk, G. J. M., J. Appl. Chem., 6, 49(1956).

在 500 ml 广口瓶中加入 111 g (0.50 mol) 三乙基氢氧化锡和 30 g (0.50 mol) 冰醋酸，先在蒸汽浴上加热 30 min，再在 150℃ 的油浴中加热 10 min。反应生成的水在加热过程中大部分蒸发掉，冷却瓶内反应物。粉碎的固体物用五氧化二磷干燥得到 125 g (收率 95%) 产物，熔点 134~135℃。

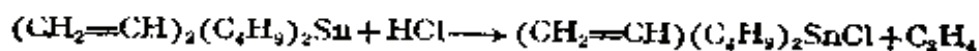
三(三甲锡基)胺 ($C_9H_{27}SnN$)



Sisido, K. et al., J. Org. Chem., 29, 904(1964).

在氮气保护下, 在 0.56 g (0.08mol) 锂和 0.01 g 硝酸铁 (Ⅲ) 于 50ml 液氨中反应制备的氮化锂悬浮液中加入 50ml 无水乙醚。悬浮液在室温蒸出氨, 进一步加热回流 1 h 以完全除去氨。将 30ml 含 12.1 g (0.05mol) 三甲基溴化锡的乙醚溶液加至氮化锂乙醚混合物中, 加热回流 3 h。反应物减压蒸馏得到 7.0 g (收率 83%) 的白色结晶产物。沸点 130℃/1.86kPa (14 mmHg), 熔点 22~24℃。

二丁基(乙烯基)氯化锡 ($C_{10}H_{21}SnCl$)

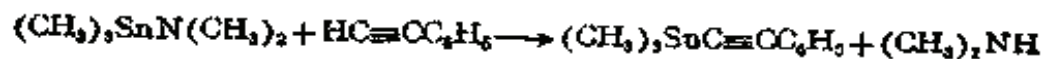


Seyferth, D., J. Am. Chem. Soc., 79, 2135 (1957).

将 28.7 g (0.10mol) 二丁基二乙烯基锡的氯仿溶液放入冷阱中, 冷阱的入口与氯化氢装置相连接, 出口与装有内含 12.8 g (0.08mol) 溴的氯仿溶液冷阱相连接。将二丁基二乙烯基锡溶液的冷阱在水浴 (50~60℃) 上加热, 通入氯化氢, 直至出口处冷阱中的溴溶液颜色消失为止。蒸出氯仿, 分馏剩余物得到 23.4 g (收率 79.3%) 的产物, 沸点 82~83℃/79.8 Pa (0.6mmHg)。

按照同样的反应, 由二甲基二乙烯基锡与氯化氢反应得到二甲基乙烯基氯化锡, 沸点 73~75℃/3.59kPa (27mmHg)。

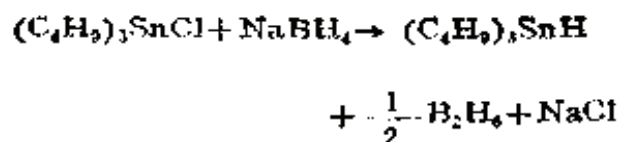
三甲基(苯乙炔基)锡 ($C_{11}H_{14}Sn$)



Jones, K. et al., J. Organomet. Chem., 3, 295 (1965).

在 20℃, 将 0.60 g (0.0059mol) 苯乙炔加到含有 1.19 g (0.00572mol) 三甲基(二甲胺基)锡的反应瓶中, 反应放热, 产生二甲胺。减压蒸馏反应混合物, 得到 1.40 g (收率 92%) 的产物, 沸点 68℃/39.9Pa (0.3mmHg), n_D^{20} 1.5695。

三丁基锡烷 ($C_{12}H_{28}Sn$)



Akhtar, M. et al., *Inorg. Synth.*, 12, 47 (1970).

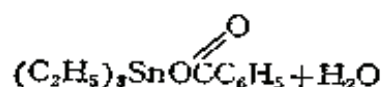
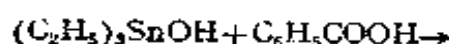
在通风橱内氮气流下进行。将19.2 g (0.059 mol) 三丁基氯化锡和140 ml 乙二醇二甲醚（氢化钙处理过）在250 ml 恒压滴液漏斗中轻轻摇动直至三丁基氯化锡完全溶解。将1 L 三口瓶置入载于电磁搅拌器上的铝锅中，烧瓶两端口分别连接气体导入管和导出管。在反应过程中不断通入除氧干燥的氮气。导出管另一端与计泡装置相连接。通入氮气数分钟之后，由中口加入6.2 g (0.16 mol) 氢硼化钠粉末，再加入纯化的230 ml 乙二醇二甲醚。将装有三丁基氯化锡溶液的滴液漏斗装在烧瓶中口上。将干冰—丙酮（或冰—盐）加到铝锅中使反应物保持在 $-11 \sim -10^\circ\text{C}$ ，冷却30 min。在激烈搅拌下于30 min内滴入三丁基氯化锡溶液，析出白色氯化钠沉淀。滴加完毕后在 $-11 \sim -10^\circ\text{C}$ 放置10~15 min。在氮气流下，将反应物移入冷却的1 L 圆底烧瓶中。将烧瓶连接于旋转薄膜蒸发器上并浸入保持在 0°C 的冷浴中，蒸发的接受瓶（1 L）浸入 -80°C 的干冰—丙酮中。然后将蒸发器通过用液氮冷却的杜瓦瓶保持在 -196°C 的与高真空体系相连接的真空冷阱中，不断抽真空使反应物蒸发。蒸发出的乙硼烷收集在 -196°C 的冷阱中。蒸馏完成后整个体系充氮气，恢复至常压。乙硼烷按下述方法分解：将 -196°C 冷阱在快速通氮气下与气密性冷阱（200~500 ml）和装有100~200 ml 丙酮的两个气体吸收瓶连接。将 -196°C 冷阱慢慢升至室温，乙硼烷导入丙酮中，生成的异丙氧基硼烷通过水流分解成硼酸和氢气。

从蒸发器中取下蒸馏瓶，剩余物（最好蒸干）在氮气流

下，用25ml无过氧化物无水乙醚提取三次。乙醚提取物用砂板漏斗过滤，滤液在0℃和133.3Pa(1mmHg)真空下，在30~40min内蒸出乙醚，得到无色液体产物16.5g(收率96%)， n_D^{20} 1.4715。

三丁基锡烷还可由三丁基氯化锡或六丁基二锡氧烷用四氢铝锂还原制取。

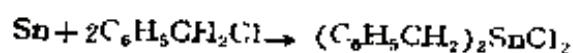
三乙基(苯甲酰氧基)锡($C_{13}H_{20}SnO_2$)



van der Kerk, G. J. M. J. Appl. Chem., 6, 49 (1956).

2.23g(0.01mol)三乙基氢氧化锡同1.22g(0.01mol)苯甲酸在苯中反应，反应中生成的水与溶剂一起在常压下蒸出，然后减压蒸馏。冷却后的剩余固体物用轻油(40~60℃)洗两次，再在真空下于硫酸上放置过夜，得到2.1g(收率64%)产物，熔点74~74.5℃。

二苄基二氯化锡($C_{14}H_{14}SnCl_2$)

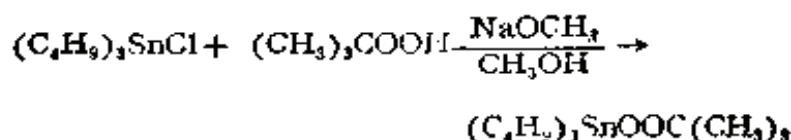


Sisido, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 588 (1961).

17.8g(0.15mol)锡粉加3滴(或锡重量的1~2%)水浸湿，此锡粉加入150ml甲苯充分搅拌成悬浮液。加热甲苯至沸，在3min内滴加19.2g(0.15mol)氯化苄，继续回流3h。当回流2h后，反应物变为灰色，同时析出细小的结晶。冷却、过滤糊状反应物，剩余物用丙酮提取。提取液减压，蒸出丙酮，得到21.6g黄色固体。甲苯滤液蒸发，得到3.0g固体。两者共24.6g(粗收率88%)。经醋酸乙酯重结晶得到22.4g

(收率80%) 白色晶体, 熔点161~163℃。

三丁基(叔丁过氧基)锡 ($C_{16}H_{36}SnO_2$)

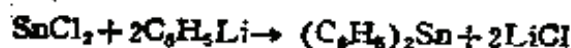


Alleston, D.L. et al., J. Chem. Soc., 1962, 246 E

将5ml含0.87g(纯度87%)叔丁基过氧化氢的甲醇溶液慢慢加到5ml由0.19g钠制备的甲醇钠的甲醇溶液中。然后在搅拌下慢慢加入5ml含2.72g(1.36mmol)三丁基氯化锡的甲醇溶液, 沉淀出氯化钠。蒸馏反应物得到2.66g(收率84%)产物, 沸点71~72℃/0.133kPa(1mmHg), $n_D^{25}1.4608$ 。

按上述反应, 由三甲基溴化锡制得三甲基(叔丁过氧基)锡, 沸点61~62℃/119.9Pa(0.9mmHg)。由二丁基二氯化锡制得二丁基二(叔丁过氧基)锡, 沸点100℃(浴温)/<0.133Pa(0.001mmHg), $n_D^{25}1.4652$ 。

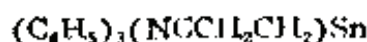
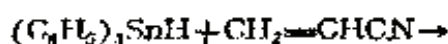
三苯基锡锂 ($C_6H_5)_3SnLi$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 531 (1952).

在氮气保护下, 将50ml内含8.54g(0.045mol)经仔细粉碎的无水二氯化锡乙醚悬浮液冷却至-10℃, 在搅拌下滴入137ml苯基锂(0.135mol)乙醚溶液, 反应物由深红色变为褐色, Gilman显色试验为负性。由此得到三苯锡基锂溶液。

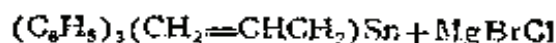
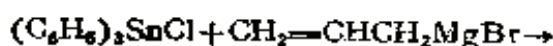
三苯基锡锂也可由六苯基二锡烷或三苯基氯化锡与锂反应制备 [Tamborski, C. et al., J. Org. Chem., 27, 619(1962)]。

三苯基(2-氰乙基)锡 ($C_{21}H_{19}SnN$)

van der Kerk, G. J. M., J. Appl. Chem., 1, 356 (1957).

将10.5 g (0.03 mol) 三苯基锡烷与3.2 g (0.06 mol) 丙烯腈在80℃加热5 h。在真空下蒸出丙烯腈, 剩余物冷却固化, 再由甲醇重结晶得到10.3 g (收率85%) 白色片状晶体, 熔点93~94℃。

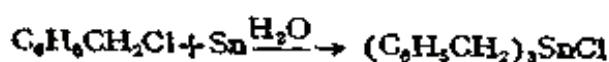
同样, 三苯基锡烷与丁烯腈反应, 得到收率为73%的三苯基(3-氰丙基)锡, 熔点80~81℃。

三苯基烯丙基锡 ($C_{21}H_{20}Sn$)

Gilman, H. et al., J. Org. Chem. 20, 763 (1963).

将27 g (0.07 mol) 粉末状的三苯基氯化锡在30 min 内通过由橡皮管和烧瓶相连的固体加料器, 加到190 ml 由溴丙烯和镁反应制得的0.10 mol 烯丙基溴化镁的乙醚溶液中。然后搅拌反应2 h, 反应物倒入冷却的氯化铵水溶液中水解, 乙醚层用硫酸钠干燥、蒸出乙醚。剩余的淡黄色油状物与100 ml 石油醚(75~115℃馏分)一起加热回流。冷却后过滤, 浓缩得到24 g (收率87.5%) 产物, 熔点73~75℃。由95%乙醇重结晶得到无色柱状晶体, 熔点73.5~74.5℃。

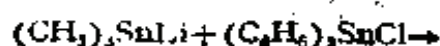
三丁基氯化锡与烯丙基锂反应可制得三丁基烯丙基锡, 沸点94~95℃/73.3 Pa (0.55 mmHg)。

三苯基氯化锡 ($C_{21}H_{21}SnCl$)

Sisido, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 538 (1961).

将锡粉（分析纯或商品级锡粉，150~200目）加到重量为2倍的10%氢氧化钠水溶液中，激烈振荡10min，以除去表面的氧化层和硬脂酸。然后水洗至石蕊不呈碱性为止，用甲醇洗后，在空气中干燥。17.5 g (0.15mol) 锡粉悬浮于150ml 保持在100℃的沸水中，充分搅拌下经2h 加入 19.2 g (0.15mol) 氯化苄，此时锡即开始成为砂粒状。激烈搅拌下加热回流1.5 h，冷却后，滤出产物和未反应的锡粉。滤出物在空气中干燥后用丙酮提取4h，回收 6.2 g (0.05mol) 锡。丙酮溶液减压蒸发得到 20.2 g (以氯化苄计收率为 94%) 淡黄色晶体。用醋酸乙酯重结晶得到 18.0 g (收率84%) 产物，熔点142~144℃。

1, 1, 1-三甲基-2, 2, 2-三苯基二锡 ($C_{21}H_{24}Sn_2$)



Kraus, C. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 47, 2361 (1925).

在氮气保护下，将75ml含38.5 g (0.10mol) 三苯基氯化锡的四氢呋喃溶液在搅拌下慢慢滴加到由三甲基氯化锡制备0.10mol三甲基锡锂的四氢呋喃溶液中，此过程应保持反应物温度在0℃以下。暗黑色反应物对Gilman显色试验(I)呈负性。反应物中加入饱和氯化铵水溶液水解，分出有机层，水层用乙醚提取。合并有机层，硫酸镁干燥，蒸出溶剂。往剩余的白色固体中加入乙醇，搅拌加热至沸，滤出不溶的六苯基二锡11.3 g (收率32.3%)。由滤液得到26.2 g (收率50.9%) 产物，熔点103~106℃。由乙醇重结晶得白色晶体，熔点107~108.5℃。

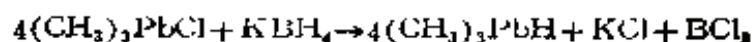
三甲基碘化铅 (C_3H_5PbI)



Calingaert, G. et al., *J. Org. Chem.*, 2, 535 (1938).

在通风橱内，往2 L 反应瓶中加入200 ml 含有134 g (0.50 mol) 四甲基铅的乙醚溶液，用干冰冷却至 -60°C 以下。在搅拌下由滴液漏斗滴入800 ml 含有127 g (1 mol) 碘的乙醚溶液。反应混合物温热蒸去乙醚和碘甲烷。含少量碘化铅的粗产物用热乙醚提取，蒸去乙醚，得到114 g (收率60%) 的淡黄色产物。

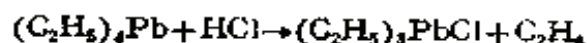
三甲基铅烷 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Pb}$)



Duffy, R. et al., *J. Chem. Soc.*, 1962, 1144.

在反应瓶中，将等当量的氢硼化钾和三甲基氯化铅置于液氨中反应，然后在 -78°C 慢慢蒸去氨。将反应瓶通过冷至 -196°C 的U型管与真空泵相连。反应瓶温热至 -5°C ，将铅化物、氨和硼氨络合物蒸至U型管中。通过不断抽真空，将妨碍蒸馏、加速产物分解的杂质排除掉，并不断振动反应瓶帮助蒸馏。2 h 后将U型管温热至 -110°C 继续蒸馏，氨从U型管升华。蒸馏完毕(4 h)后将U型管升温至 20°C ，其挥发物在 -196°C 快速凝集，然后通过 -78°C 冷阱分馏，取中间馏分，收率75%，熔点 -104°C 。

三乙基氯化铅 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PbCl}$)

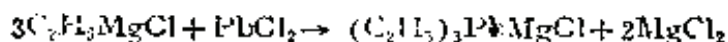


Heap, R. et al., *J. Chem. Soc.*, 1951, 658.

在振荡和冰浴冷却下，将64.8 g (0.20 mol) 四乙基铅慢慢加至用250 ml 氯化氢饱和的乙醚中，反应至停止发泡为止(约20 min)。然后在室温放置30 min，有白色针状结晶析出。滤出晶体，用无水乙醚洗涤、干燥，得到65 g (收率96%) 产

物。三乙基氯化铅大约在120℃分解。

三乙铅基氯化镁 ($C_6H_{15}PbClMg$)



Williams, K.C. et al., *J. Organomet. Chem.*, 22, 141 (1970).

在氮气保护下, 于5℃时, 将27.8 g (0.10 mol) 二氯化铅慢慢滴加到制备好的乙基氯化镁溶液, 得到绿褐色溶液即是。乙基氯化镁溶液是由8 g (0.33 mol) 镁和等mol氯乙烷在400 ml 四氢呋喃中制得。

同样用氯甲烷则得到三甲基铅基氯化镁。

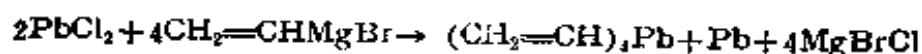
三乙基氢氧化铅 ($C_6H_{15}PbO$)



Saunders, B.C. et al., *J. Chem. Soc.*, 1949, 919.

将6.6 g (0.02 mol) 三乙基氯化铅和30 ml 乙醚放入分液漏斗中, 加入20 ml 30% 的氢氧化钠水溶液, 充分振荡。滤出醚层中的沉淀, 用乙醚洗涤、干燥 (注意: 因产物易与二氧化碳反应, 应隔绝空气), 得到三乙基氢氧化铅。

四乙烯基铅 ($C_8H_{12}Pb$)

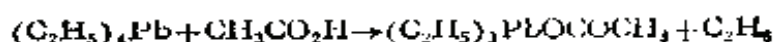


Juenge, E.C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3578 (1959).

将139 g (0.50 mol) 二氯化铅分批加到制备好的乙烯基溴化镁溶液中, 反应放热。乙烯基溴化镁由24.3 g (1 mol) 镁和107 g (1 mol) 溴乙烯在1000 ml 四氢呋喃中配制。控制加入二氯化铅的速度, 使回流速度较快。反应物依次变为黄色, 褐色, 暗绿色, 最后为黑色。二氯化铅加完后加热回流1 h, 冷却后过滤, 用四氢呋喃洗涤铅粉。溶液在微减压下蒸去四氢呋喃。剩余物减压蒸馏 (油浴温度在85~95℃, 不得超过95℃), 得

到32.3 g (收率41%) 产物, 沸点 $30\sim 40^{\circ}\text{C}/0.133\sim 0.266\text{kPa}$ ($1\sim 2\text{mmHg}$)。

三乙基乙氧基铅 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{PbO}_2$)



Saunders, B.C. et al., J. Chem. Soc., 1949, 919.

将40ml四乙基铅、12ml冰醋酸与硅胶一起加热回流1 h, 滤去固体, 用少量冷乙醚洗涤, 即得纯净的产物, 熔点 160°C 。

四乙基铅 ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Pb}$)

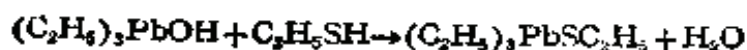


Saunders, B.C. et al., J. Chem. Soc., 1949, 919.

钠—铅合金 (含22%钠): 将390 g 铅在铁坩埚中加热熔融, 然后分次往其中加入5 g 钠片, 共加110 g。每次加入钠后立即盖上坩埚盖。加完钠后混合物用铁棒搅拌, 除去浮在表面上的残渣, 随即将合金倒入适当大小的圆筒铸模中备用。

四乙基铅: 反应在氮气保护下进行。往带有冷凝管、滴液漏斗和搅拌器的1 L 升三口瓶中迅速加入400 g 研细的钠—铅合金 (研磨时每次量要少, 注意放热), 再加入300ml 溴乙烷。反应物在搅拌下置沸腾水浴中加热, 每隔1 h 加2~3滴水, 8 h 时后加水至反应不再发生为止。反应物进行水蒸汽蒸馏, 分出馏出物下层, 依次用稀的氢氧化钠水溶液、稀硫酸和水洗涤, 氯化钙干燥, 蒸馏得到95 g 产物, 沸点 $83^{\circ}\text{C}/1.53\text{kPa}$ (13mmHg)。

三乙基 (乙硫基) 铅 ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{PbS}$)

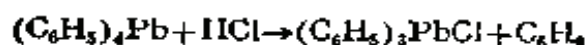


Heap, R. et al., J. Chem. Soc., 1949, 2983.

将0.97 g (0.016mol) 乙硫醇加到由4.9g (0.016mol) 三乙基氢氧化铅与50ml乙醚的混合物中, 充分摇动。分出生成的水

后立即加入氯化钙，以干燥在 1.5 h 反应期间生成的水，除去氯化钙。2 h 后生成少量的黄色沉淀，过滤、蒸去乙醚。将几次反应物汇集在一起 (19 g)，在氮气下减压蒸馏，得到无色液体，沸点 $76 \sim 78^{\circ}\text{C}/10\text{Pa}$ (0.075mmHg)。

三苯基氯化铅 ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$)

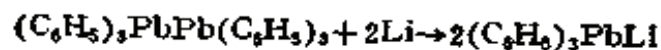


Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 51, 3112 (1929).

在加热近于沸腾或保持平稳回流情况下，往溶于沸腾 300 ml 氯仿的 20.2 g (0.04 mol) 四苯基铅溶液中通入氯化氢。约 15 min (随气体速度而变化) 出现二苯基二氯化铅光亮片状结晶，此时立即停止通气。沉淀物与氯化汞沉淀相似。当四苯基铅不纯时，在通氯化氢的初期，会生成轻浮的沉淀。此沉淀物可不必除去，因为二苯基二氯化铅沉淀极易分清。通氯化氢停止后，将溶液加热至沸，使溶解的氯化氢完全反应。过滤出二苯基二氯化铅，收率 1.5~2.0%。滤液在水浴上蒸去氯仿，剩余物用 200 ml 热乙醚提取两次。除去未反应的四苯基铅 (约 20%)，由乙醚溶液中得到收率为 75% 的纯净三苯基氯化铅。

用同样的方法，四苯基铅与过量的氯化氢在苯中反应，可得到收率 98.5% 的二苯基二氯化铅。

三苯基铅锂 ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbLi}$)

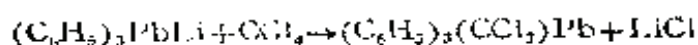


Willemsens, L. C. et al., J. Organomet. Chem., 15, 117 (1968).

在氮气保护下，将 87.7 g (0.10 mol) 六苯基二铅溶于干燥的 250 ml 四氢呋喃中，冷却至 -20°C 时加入 1.5 g (0.214 mol) 锂片。反应物在 -20°C 搅拌 24 h，锂慢慢反应消失。滤去含有泥状物的暗黑色溶液，滤液放入储藏瓶中保存，收率 90%。

三苯基铅锂也可由三苯基氯化铅与锂或二氯化铅与苯基锂反应得到 (Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 17, 630(1962))。

三苯基(三氯甲基)铅 ($C_6H_5)_3PbCl_3$)

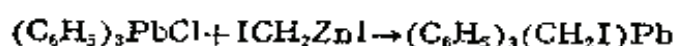


Willemsens, L. C. et al., J. Organomet. Chem., 23, 471(1970).

在氮气下, 将纯化的10ml四氯化碳与干燥的25ml四氢呋喃溶液冷却至 -70°C 以下, 加入50ml含0.014mol, 四苯基铅锂的四氢呋喃溶液。反应物在 -40°C 搅拌2h, 升至室温, 再次搅拌30min。得到黄褐色略混浊的溶液, 将其用水处理, 用0.25g冰醋酸中和。然后用硫酸钠干燥经氯仿提取的黄色氯仿溶液, 过滤, 浓缩, 得到10.7g (收率92%) 产物。由150ml苯重结晶, 得纯净的产物, 熔点 $172\sim 173^\circ\text{C}$ 。

二倍mol的三苯基铅锂与一倍mol的四氯化碳在四氢呋喃中反应, 即得到双(三苯基铅)二氯甲烷, $[(C_6H_5)_3Pb]_2CCl_2$, 收率80%, 熔点 $207\sim 208^\circ\text{C}$ 。

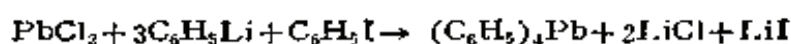
三苯基(碘甲基)铅 ($C_6H_5)_3PbI$)



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 30, 151(1971).

在氮气流下, 将20ml含4.74g (10.0mmol)三苯基氯化铅的四氢呋喃溶液滴加到制备好的碘甲基碘化锌溶液中, 后者是由1.64g (25.0mmol) 锌—铜合金和7.78g (29.0mmol) 二碘甲烷在20ml四氢呋喃内配制的。反应物在 40°C 加热搅拌3h。按三甲基(碘甲基)铅的处理方法得到黄色油状浓缩物。此物用乙醇提取, 重结晶得到1.76g (收率31%) 粗产物。由乙醇反复重结晶得纯品, 熔点 $72\sim 73.5^\circ\text{C}$ 。

四苯基铅 ($C_6H_5)_4Pb$)



Gilman, H. et al., *J. Org. Chem.*, 17, 630 (1952).

在氮气流和搅拌下，把由126g(0.80mol)溴苯和锂制备的苯基锂乙醚溶液（浓度约为1mol/L）慢慢滴加到69.5g(0.25mol)二氯化铅、56g(0.27mol)碘代苯和200ml乙醚的混合物中。调节滴加苯基锂溶液的速度，使反应混合物平稳回流。反应物主要为白色，时有黄色或灰色痕迹出现。滴加完毕后反应物加热回流2h。反应物在冰冷却下小心加水，滤出沉淀，置空气中干燥。沉淀用350毫升氯仿提取24h，过滤，得到103g（收率80%）产物，熔点227~229℃。

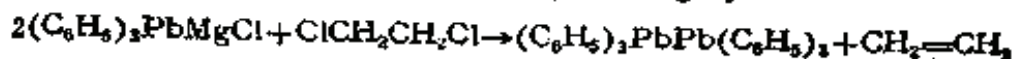
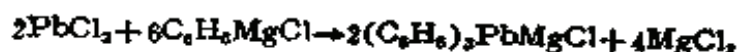
六丁基二铅 ($\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Pb}_2$)



Willemsens, L.C. et al., "Investigations in the Field of Organolead Chemistry", p105 (1965).

在氮气流下，将274g(2mol)溴丁烷和50g(2.06mol)镁于1L乙醚中制备的丁基溴化镁溶液在冰盐浴中冷却至0℃。5~10min内在激烈搅拌下滴加入278g(1mol)二氯化铅，温度保持在10℃以下，反应平稳，开始略有放热，反应物迅速变为暗褐色，有游离铅析出。在10℃反应1h，而后加热回流1h。将反应物倒入约500毫升冰水中水解，分出深黄色乙醚溶液，用硫酸钠干燥，过滤，滤液移入储藏瓶中，保存在-12℃的冷室中备用。

六苯基二铅 ($\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Pb}_2$)



Willemsens, L.C. et al., *J. Organomet. Chem.*, 21, 123 (1970).

在氮气保护搅拌和5℃下,分次少量把27.8g(100mmol)二氯化铅加到150ml含300mmol苯基溴化镁的四氢呋喃溶液中,反应物慢慢温热至30℃,使二氯化铅全部溶解。用Gilman显色试验(1)呈阴性(或极弱的阳性),证明反应完成。然后在室温下一次加入19.8g(200mmol)1,2-二氯乙烷,生成黄色沉淀并慢慢成为粘稠状。放置过夜后将反应物倒入冰中,小心地用醋酸中和,再用氯仿提取。提取液用硫酸钠干燥、蒸去溶剂。剩余物溶于最少量的氯仿(约150ml)成为透明溶液,从而表明不存在四苯基铅。溶液中加入96%乙醇(约150ml),析出六苯基二铅41.4g(收率95%),熔点170℃(分解)。

5. 磷、砷、锑、铋有机化合物

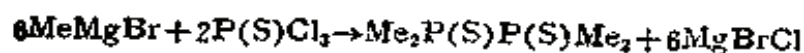
甲基乙基硫代膦酰氯 (C_3H_8PClS)



Maier, L. et al., Chem. Ber. 94, 3054 (1961).

搅拌下将10.5g 1,2-二甲基-1,2-二乙基二膦二硫化物悬浮于50ml苯中,滴加50ml含6.6g 氯化硫酰的苯溶液,有少量热量放出,成为透明溶液。蒸去溶剂后,减压蒸馏得产物11.5g(收率82.2%),沸点85~86℃/1.33kPa(10mmHg)。

四甲基二硫化二膦 ($C_4H_{12}P_2S_2$)

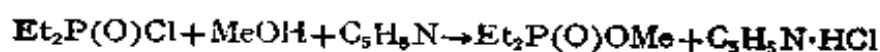


Parshall, G. W., "Organic Syntheses" Coll. Vol. V, p. 1016, John Wiley (1973).

在3L反应瓶中,放入800ml(2.4mol)浓度为3mol/L的甲基溴化镁乙醚溶液,加入600ml乙醚。将溶液冷却至0~5℃,搅拌下于3h内滴加85ml含135g(0.8mol)三氯硫磷的乙醚溶

液。滴加后将反应混合物倒入装有500 g 冰的4 L 烧杯内，在搅拌下于20 min 内加入100 ml 10% 的稀硫酸，滤出白色固体，用4 L 水洗涤。固体物用2 L 乙醇重结晶，产物在五氧化二磷真空干燥器中干燥，得白色结晶产物50~55 g (收率 67~74%)，熔点223~227℃。

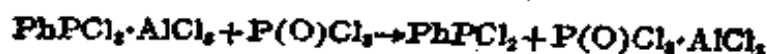
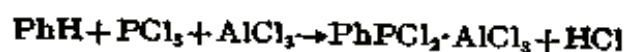
二乙基膦酸甲酯 ($C_5H_{13}PO_2$)



Rasumov, A. Z. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR., 91, 271 (1953).

将20 g 二乙基氯化氧膦滴加到用冰冷却和搅拌下的 4.5 g 甲醇、11.2 g 吡啶和6 ml 乙醚的混合物中，室温搅拌1 h 后再回流1 h，滤去吡啶盐，用乙醚洗。合并滤液及洗涤液，蒸去乙醚后，减压蒸馏，产物收率为48%，沸点93℃/66.6 Pa (0.5 mmHg)。

苯基二氯化膦 ($C_6H_5PCl_2$)

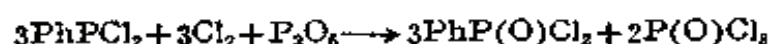


Bachner, B. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 784, John Wiley (1963).

在1 L 反应瓶中加入165 g (1.2 mol) 三氯化磷、23.4 g (0.3 mol) 苯和53 g (0.4 mol) 无水三氯化铝，搅拌并慢慢加热，不使其有太猛烈的氯化氢发生。温度上升后，反应混合物呈均匀的黄色溶液并开始回流，2 h 后将反应物加热，使之激烈回流，大约经1 h，氯化氢停止发生。趁反应物温热时，滴加64 g (0.4 mol) 三氯氧磷，则三氯化铝-三氯氧磷络合物就很快沉淀出来，反应物用石油醚提取6~8次 (每次100 ml)。残留的不溶物移入布氏漏斗，用少量石油醚洗数次。洗涤液与提取液合并，减压浓缩，除去溶剂后，经减压蒸馏和重蒸，得产物39 g

(收率73%), 沸点90~92℃/1.33kPa(10mmHg), n_D^{25} 1.5919。

苯基二氯氧磷 ($C_6H_5PCl_2O$)

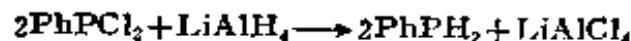


Toy, A. D. F., J. Am. Chem. Soc., 70, 186(1948).

在三升反应瓶中放入1611g (9mol) 苯基二氯化磷及511g (3.6mol) 五氧化二磷粉末, 搅拌成浆状物。通入氯气后反应放热, 温度上升到约150℃, 由于逐渐生成三氯氧磷, 使回流温度下降至130℃。继续通入氯气, 保持三氯氧磷回流, 反应约4h完毕, 温度下降, 停止通氯气。常压下蒸去大部分三氯氧磷, 减压蒸馏, 得到1550g (收率88.4%) 产物, 沸点137~138℃/1.99kPa (15mmHg), 104℃/0.53 kPa (4mmHg), n_D^{25} 1.5581。

苯基膦 (C_6H_5P)

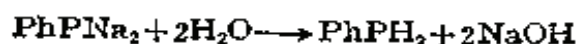
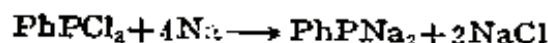
(1)



Pass, F. et al., Monatsh., 90, 153(1959).

在氮气流下, 将500ml含38g (1.0mol) 氢化铝锂的乙醚溶液用冰冷却, 搅拌并保持在5℃以下, 滴加200ml含304g (1.7mol) 苯基二氯化磷的乙醚溶液。上述过程需在低温下慢慢进行, 绝对不准有氯化氢产生。滴加后加热回流30min, 反应液用冰冷却, 加入1L 1:1的盐酸。分出有机层, 用硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 蒸馏得产物140克 (收率75%), 沸点160℃, 1.33kPa (10mmHg) 下为40℃, n_D^{20} 1.5796。

(2)



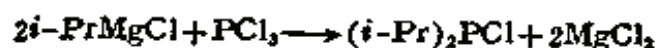
Pass, F. et al., Monatsh., 90, 154(1959).

在氮气流下，将200ml含30.4g (1.32mol) 钠砂的甲苯悬浮液加到反应瓶中，搅拌下滴加50ml含53.6g (0.3mol) 苯基二氯化磷的甲苯溶液，滴加速度以使甲苯保持平稳回流。加完后在90℃继续搅拌9h。溶液用冰冷却，搅拌下滴加200ml水，分出有机层，用硫酸钠干燥。然后，用一短分馏柱蒸出产物，得23.6g (收率71.5%)，重蒸后收率为60%，沸点159~160℃， n_D^{20} 1.5796。

其它一级磷的合成方法请参照文献：

- (1) Wagner, R. I. et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 3869(1953).
- (2) Krentzkamp, N., Chem. Ber., 87, 919(1954).
- (3) Horner, L. et al., Chem. Ber., 91 1583(1958).
- (4) Kuchen, W. et al., Chem. Ber., 91 2871(1958).

二(异丙基)氯化磷 ($C_6H_{14}PCl$)



Yoskuil, W. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, P. 211, John Wiley(1973).

在氮气流下，往500ml三口瓶中放入150ml含34.4g (0.25mol) 三氯化磷的乙醚溶液，用于冰-丙酮浴冷却至-45℃。在-30~25℃(内温)和搅拌下，1.5h内向其中滴加150ml含0.5mol异丙基溴化镁的乙醚溶液。加完撤去冷浴。反应物达室温后，继续搅拌回流30min，冷至室温并过滤。残渣经充分粉碎后，用100ml乙醚洗三次。合并乙醚液，减压蒸去溶剂，再用15cm的分馏柱减压蒸馏，得产物21~23g (收率55~60%)，沸点46~47℃/1.33kPa(10mmHg)， n_D^{20} 1.4752。其它类似物如二(异丁基)氯化磷、二(叔丁基)氯化磷、二环己基氯化磷等可用同样的方法合成，收率50~70%。

三乙基磷 ($C_6H_{15}P$)

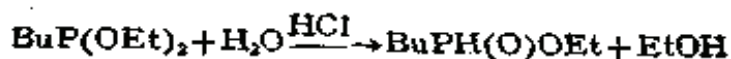


Müller, E. et al., "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", Vol. III/1, 2, p. 33, Georg Thieme Verlag (1963~1964).

在氮气保护下, 在2 L 三口瓶中放入55g (2.3mol) 镁和650ml 乙醚, 搅拌下滴加150ml (2.0mol) 溴乙烷的250ml 乙醚溶液, 使乙醚保持微沸回流, 加完继续加热回流30min。然后将反应瓶冷却, 激烈搅拌下向其中滴加50ml (0.57mol) 三氯化磷的100ml 乙醚溶液。加完在室温搅拌1~2h 后再次冷却, 然后再滴加500ml 水, 以分解残存的格氏试剂(开始要慢! 以防反应过激)。分出有机层, 水层用乙醚提取数次, 提取液与有机层合并, 水洗, 用硫酸钠干燥。蒸去乙醚后, 于氮气流下进行常压蒸馏, 产量17.6g (收率26%), 沸点128℃。该化合物易被空气氧化。

三甲基磷、三丁基磷和三苯基磷亦可用上述方法得到。

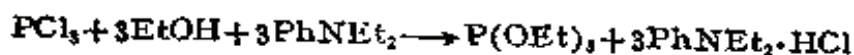
丁基次磷酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_2$)



Sander, M., Chem. Ber., 93, 1228 (1960).

将数滴稀盐酸加到11.2g 丁基亚磷酸二乙酯和10ml 水的混合物中, 立即放热, 并成透明溶液。将上述反应液于80℃水泵减压, 蒸去水和乙醇。剩余物在五氧化二磷干燥器中干燥, 再减压蒸馏得产物, 收率85%, 沸点105℃/1.99kPa (15mmHg)。

亚磷酸三乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_3$)

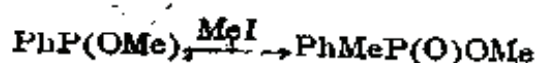


Ford-Moore, A. H. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, p. 955, John Wiley (1963).

将含有138g (2mol) 无水乙醇和447g (3mol) 新蒸的N,

N-二乙基苯胺的1L石油醚（沸点40~60℃）溶液置于3L三口瓶中，激烈搅拌下滴加400mol含137.5g（1mol）三氯化磷的石油醚溶液。同时将反应瓶用冷水冷却，控制滴加速度，使滴加的后半阶段反应混合物维持回流。约30min加完，然后继续搅拌回流1h。冷后滤去生成的二乙基苯胺盐酸盐，用石油醚将固体盐洗数次，最后加压抽干。合并滤液及洗涤液，用75cm长的分馏柱在水浴上蒸去石油醚，再减压蒸馏得产物138g（收率83%），沸点57~58℃/2.13kPa（16mmHg）， n_D^{25} 1.4105。

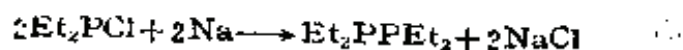
甲基苯基次膦酸甲酯（C₈H₁₁PO₂）



Harwood, H. J. et al., J. Am. Chem. Soc. 82, 423 (1960).

在搅拌下，将100g苯基亚膦酸二甲酯滴加到加热至100~120℃的含有数滴碘甲烷的9g苯基亚膦酸二甲酯中，可观察到反应发生，不时加入几滴碘甲烷，以维持反应进行。反应完毕后进行减压蒸馏，得产物100g（收率92%），沸点119℃/0.46kPa（3.5mmHg），147℃/2.96kPa（22mmHg）。

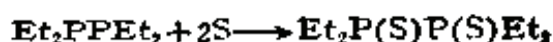
四乙基二磷（C₈H₂₀P₂）



Issleib, K. et al., Chem. Ber, 92, 2691 (1959).

在氮气流下，将4.9g钠加到150ml含26.5g二乙基氯化磷的二氧六环溶液中，激烈搅拌下加热回流。反应开始后立即有深紫色沉淀生成，继续加热回流至钠全部作用完。过滤，用二氧六环洗涤，合并滤液及洗涤液，分馏，得产物12.5g（收率65.8%），沸点221~222℃。

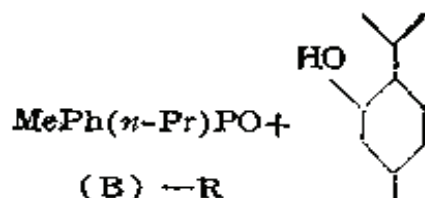
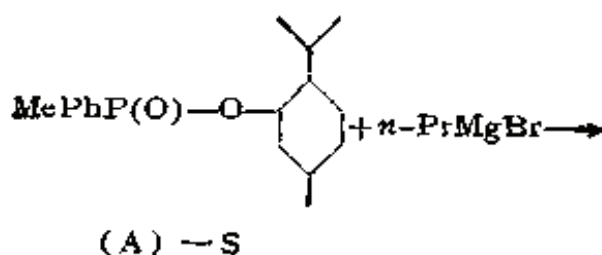
四乙基二硫化二磷（C₈H₂₀P₂S₂）



Issleib, K. et al., Chem. Ber., 92 2691(1959).

在氮气保护及冰冷却下, 将1.5 g 硫黄加到装有20ml含2.2 g 四乙基二磷的苯溶液的Schlenk管中, 减压蒸去苯。剩余物用丙酮重结晶, 得产物1.7 g (收率57%), 熔点77℃。

甲基苯基 (正丙基) 氧化膦 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{PO}$)

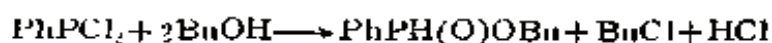


Korpiun, O. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 4846(1968).

将7g (24mmol)(A)-S的90ml苯溶液滴加到50ml含93mmol正丙基溴化镁的乙醚溶液中, 在70℃的外浴上蒸去乙醚后加热回流18h。冷却反应液, 搅拌下加入100ml氯化铵的饱和水溶液, 分出有机层, 水溶液用氯仿提取(1000ml×6), 与苯溶液合并, 硫酸钠干燥。溶液蒸去溶剂后, 油状物(8.7g)减压蒸去苯醇[110℃/13.3Pa(0.1mmHg)]。剩余物用己烷结晶得到2.3g产物(B)-R, 熔点57~58℃, $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$ (MeOH)。酯与格氏试剂的反应结果是磷原子立体构型的转变。

甲基苯基苄基氧化膦, $\text{MePh}(\text{PhCH}_2)\text{P}=\text{O}$ 及甲基苯基(对甲氧苯基)氧化膦, $\text{MePh}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)\text{P}=\text{O}$ 可用上述的同样方法得到。

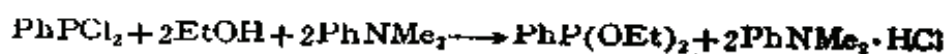
苯基膦酸丁酯 ($C_{10}H_{15}PO_2$)



Kosolapoff, G. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 429 (1950).

将1mol苯基二氯化磷滴加到搅拌着的用冰冷却并保持在5~10℃的3mol无水丁醇中。将混合液在搅拌下室温水泵减压蒸去挥发成分，剩余液减压蒸馏，产物收率70~75%，沸点140℃/0.399kPa (3mmHg)。

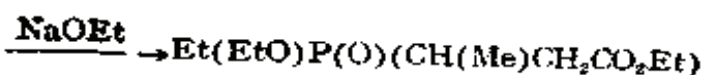
苯基亚膦酸二乙酯 ($C_{10}H_{15}PO_2$)



Hoffmann, F. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 1152 (1958).

将1mol苯基二氯化磷慢慢滴加到搅拌着的并由冰浴保持在20~30℃的2.2mol *N,N*-二甲基苯胺和6mol乙醇的混合物中，加完于室温搅拌3h。滤去固体盐，用乙醚洗几次。合并滤液及洗涤液，常压蒸去溶剂后，减压蒸馏，产物收率80%，沸点109℃/1.59kPa (12mmHg)。

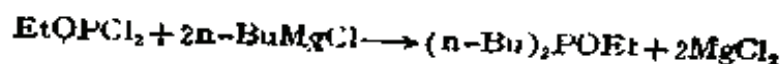
3-(*O*-乙基乙基膦酰基) 丁酸乙酯 ($C_{10}H_{21}PO_4$)



Pudovik, A. N. et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, 1954, 636.

将乙醇钠的乙醇浓溶液加到2.6g乙基膦酸单乙酯和2.4g巴豆酸乙酯的混合物中，至反应开始放热为止。反应物在水浴上加热2h后减压蒸馏，收率78%，沸点118~120℃/0.199kPa (1.5mmHg)。

二丁基次亚膦酸乙酯 ($C_{10}H_{23}PO$)

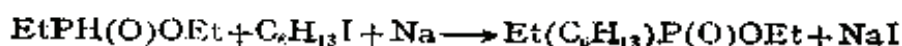


Sander, D. M., Chem. Ber. 93, 1227 (1960).

氯气流下，在300ml乙醚中由92.6g氯丁烷和24.3g镁制

备格氏试剂。在冰冷却和搅拌下, 2 h 内将上述试剂滴加到 200 ml 含 73.3 g 二氯亚磷酸乙酯的乙醚溶液中。加完加热回流 1 h, 滤去沉淀, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 得产物 50 g (收率 63%), 沸点 $88 \sim 92^{\circ}\text{C}/1.59\text{kPa}$ (12 mmHg)。

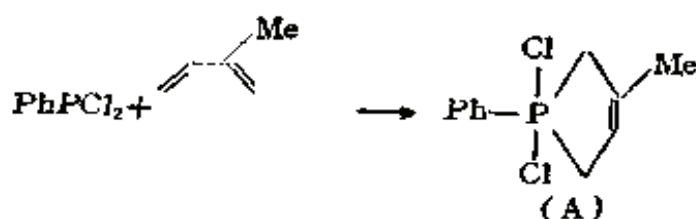
乙基己基次膦酸乙酯 ($\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{PO}_2$)



Arbuzov, B. A. et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, 1955, 253.

氮气流下, 将乙基膦酸单乙酯加到 30 ml 含 0.8 g 钠的乙醚悬浮液中, 将反应物加热回流 2 h。滤去未反应的钠后加入 6.4 g 碘己烷, 加热回流 1.5 h。滤去碘化钠, 用乙醚洗, 合并乙醚液, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 产物收率 48%, 沸点 $93^{\circ}\text{C}/66.6\text{Pa}$ (0.5 mmHg)。

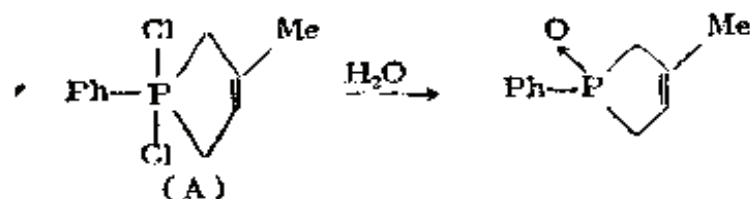
1,1-二氯-3-甲基-1-苯基-1-磷杂-3-环戊烯 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{PCl}_2$)



McCormack, W. B., "Organic Syntheses" Coll. Vol. V, p. 787, John Wiley (1973).

在 1 L 梨形反应瓶中放入 179 g (1.0 mol) 苯基二氯化磷、300 ml ($\sim 3.0\text{mol}$) 试剂级异戊二烯和 2.0 g 2,6-二叔丁基对甲基苯酚 (Ionol), 加塞密封, 用夹子压牢或用铁丝绑紧, 放置 5~7 天。2~4 h 后开始生成白色固体, 反应结束时全部成为固体。加石油醚搅拌将固体打碎, 用玻砂漏斗过滤, 漏斗上加表面皿, 以防产物水解, 用石油醚洗几次即得产物 (A)。

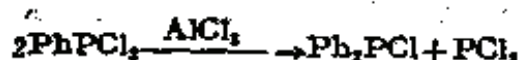
3-甲基-1-苯基-1-磷杂-3-环戊烯-1-氧化物 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{PO}$)



McCormack, W. B., "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, p. 787, John Wiley (1973).

在2 L 反应瓶中放入700 ml 冰水，将上面合成的产物(A)全部加入，搅拌至全部溶解。取其部分碱滴定，求出溶液中生成的酸量。在充分搅拌下滴加30%氢氧化钠水溶液至计算量的93% (约150 ml)，此过程中应将体系用冰冷却，温度不能超过25℃。然后用碳酸氢钠调至反应液pH为6.5 (不能到碱性，因产物会聚合或与水加成)。将反应液用氯化钠饱和，再用250 ml 氯仿提取三次。提取液用硫酸钙干燥，常压蒸去溶剂 (溶液加热至130℃)，用30 cm 分馏柱减压蒸馏，得到产物110~120 g (收率57~63%)，沸点173~176℃/0.93 kPa (0.7 mmHg)，熔点60~65℃。

二苯基氯化磷 ($C_{12}H_{10}PCl$)



Horner, L. et al., Chem, Ber, 94, 2124 (1961).

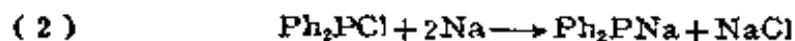
在氮气流下，将535 g (3 mol) 苯基二氯化磷和40 g (0.3 mol) 三氯化铝放入装有30 cm 分馏柱和蒸馏装置的反应瓶中，加热回流。浴温达180℃时发生歧化反应，蒸出三氯化磷。将反应瓶慢慢升温至250℃，直至三氯化磷蒸出完全为止 (100 ml, 83%)。冷后用石油醚提取数次，蒸馏，先蒸出未反应的原料 (26 g)，然后得到产物220 g (收率67%)，沸点140℃/0.80 kPa (0.6 mmHg)。

二苯基膦 ($C_{12}H_{11}P$)



Kuchen, W. et al., Chem. Ber., 91, 2875 (1958).

氮气保护下, 在冰冷却及搅拌下将75ml含50g二苯基氯化磷的乙醚溶液滴加到75ml含2.6g氢化铝锂的乙醚悬浮液中, 加完后加热回流1h。加入6毫升水进一步温热2~3h。滤去白色沉淀, 滤液用氯化钙干燥, 蒸去乙醚后减压蒸馏, 产物收率70%, 沸点156~157°C/2.13kPa (16mmHg), 100~102°C/0.199kPa (1.5mmHg)。



Kuchen, W. et al., Chem. Ber., 91, 2875 (1958).

氮气流下, 将15.2g (0.66mol) 钠在200ml甲苯中制成钠砂, 滴加50ml含66g (0.3mol) 二苯基氯化磷的甲苯溶液。加热使甲苯维持平稳回流, 进一步在90°C加热数小时。反应物在冰冷却和搅拌下滴加100ml水, 分出有机层, 用硫酸钠干燥, 蒸出溶剂。剩余物减压蒸馏, 产物收率85%, 沸点155°C/2.13kPa (16mmHg)。

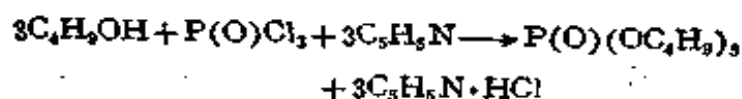
二甲基磷、二乙基磷、甲基苯基磷的合成方法可参照:

Wagner, R. I. et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 3869 (1953).

Maier, L., Chem. Ber., 94, 3056 (1961).

Pass, F., et al., Monatsh., 90, 792 (1959).

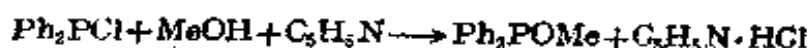
磷酸三丁酯 ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{PO}_4$)



Dutton, G. R. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p. 109, John Wiley (1943).

在2 L三口瓶中放入222g (3mol) 丁醇, 260g (3.3mol) 吡啶和275ml苯。搅拌下将反应瓶冷至 -5°C 以下, 滴加153g (1mol) 三氯氧磷, 控制反应温度不得高于 10°C 。加完后加热, 缓慢回流2 h, 冷至室温后, 加入400~500ml水以溶解吡啶盐。分出苯层, 水洗至中性, 用硫酸钠干燥, 水泵减压蒸出苯和其它低沸点馏分。最后减压蒸馏, 得到产物190~200g (收率71~75%), 沸点 $160\sim 162^{\circ}\text{C}/1.99\text{kPa}$ (15mmHg), $143\sim 145^{\circ}\text{C}/1.06\text{kPa}$ (8mmHg)。

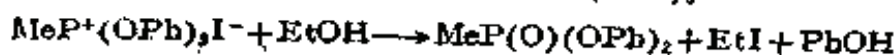
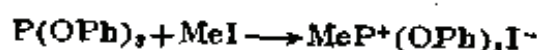
二苯基次亚磷酸甲酯 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PO}$)



Arbuzov, B. A. et al., Zh. Obshch. Khim., 20, 107 (1950).

将1.6g甲醇、3.9g吡啶和50ml乙醚混合, 用冰冷却, 搅拌下滴加11g二苯基氯化磷, 室温搅拌30min。滤去吡啶盐, 用30ml乙醚洗两次, 合并乙醚液, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 得到产物5.7g (收率52%), 沸点 $152\sim 155^{\circ}\text{C}/1.33\text{kPa}$ (10mmHg)。

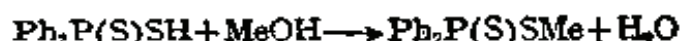
甲基磷酸二苯酯 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PO}_3$)



Landauer, S. R., J. Chem. Soc., 1953, 2228.

在搅拌下将由亚磷酸三苯酯和碘甲烷生成的21g磷盐溶于35ml乙醇中, 常压蒸去乙醇和碘乙烷。在 $45\sim 60^{\circ}\text{C}/53.2\text{Pa}$ (0.04mmHg) 蒸去苯酚, 最后, 在 $138\sim 140^{\circ}\text{C}/53.2\text{Pa}$ (0.04mmHg) 蒸出产物。产物用浓度为2mol/L的NaOH水溶液洗两次, 水洗。产物用冰冷却后固化, 收率91%, 熔点 $35\sim 36^{\circ}\text{C}$ 。

二苯基二硫代次磷酸甲酯 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{PS}_2$)



Hopkins, T. R. et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 4448 (1956).

将37 g 二苯基二硫代磷酸和150ml甲醇混合物加热回流16 h。蒸去过量的甲醇后得到结晶产物，收率定量。用石油醚重结晶后产物熔点82~83℃。

甲基苯基苄基膦 ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{P}$)



(A) —R

(B) —R



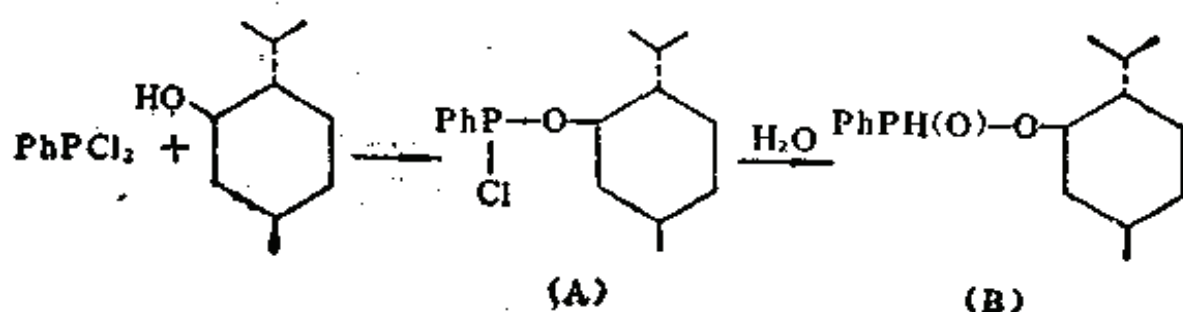
Nauman, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 7023 (1969).

氮气流下，将0.21ml (1.2mmol) 六氯二硅烷 加到5ml 含210mg (0.91mmol) 甲基苯基苄基氧化膦 (A)-R 的苯溶液中，煮沸10min。冷却后小心加入3ml30% 氢氧化钠水溶液水解。加入10ml苯，有机层用水洗两次，用硫酸镁干燥，减压蒸去溶剂，得粗产物(B)-R。将其在减压下快速蒸馏，得到纯的(B)-R，收率84%，沸点90~95℃/1.33Pa (0.01mm Hg)， $[\alpha]_D^{25} = +81^\circ$ ，磷的立体构型反转。

此反应可用三氯硅烷-乙二胺，三氯硅烷-对(二甲氨基)甲苯做为脱氧试剂。

甲基(正丙基)苯基膦和甲基(烯丙基)苯基膦可用同法合成。

苯基次膦酸苄基酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PO}_2$)



Emmick, T. L. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 3459 (1968).

在室温、搅拌下将100ml含28.8g (0.185mol) (-)-萜醇和14.9ml (0.185mol) 吡啶的苯溶液滴加到100ml含25g (0.185mol) 苯基二氯化磷的苯溶液中, 加完继续搅拌2h。滤去吡啶盐, 向滤液中慢慢滴加200ml水。分出有机层, 用碳酸氢钠水溶液洗涤, 用硫酸钠干燥。溶液减压蒸馏得48g粗产品(B), 取其一部分(17.9g)进行分子蒸馏(13.3Pa (0.1mmHg), 浴温165℃), 产量9.25g (收率47%)。

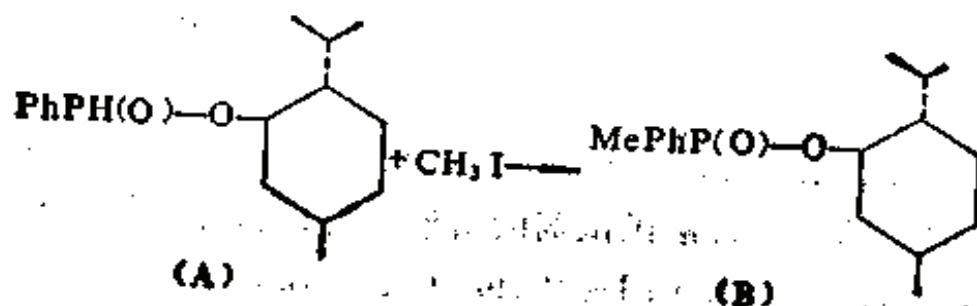
二环己基 (二乙胺基) 膦 ($C_{16}H_{32}PN$)



Issleib, K. et al., Chem. Ber., 92, 2689 (1959).

在氮气流下, 将50ml含11g 二环己基氯化膦的乙醚溶液滴加到冰冷却和搅拌下的50ml含7.5g 二乙胺的乙醚溶液中。滤去生成的盐, 用20ml乙醚洗两次。合并乙醚液, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 得到产物8g (收率69%), 沸点188℃/2.92kPa (22mmHg)。

甲基苯基次膦酸茎基酯 ($C_{17}H_{21}PO_2$)

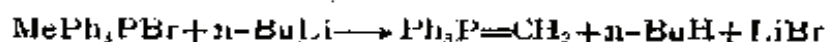


Parnham, W. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 5809 (1970).

将(A)在78℃由己烷重结晶, 产生的结晶为(A)-R, (R)_p:(S)_p=95:5 ($[\alpha]_D^{25} = -20^\circ$ [PhH])。将母液在-20℃放置, 得到(A)-S, (R)_p:(S)_p=15:85 ($[\alpha]_D^{25} = -39.6^\circ$)。

将1mmol(A)-R的二甲基甲酰胺溶液加到含有1mmol氯化钠和10mmol碘甲烷的二甲基甲酰胺溶液中。将溶液在50℃加热30min,得到产物(B)-R,其组成为(R)₆:(S)₆=95:5 ([α]_D²⁰=15°(PhH))。甲基化过程是在保持磷原子立体构型的情况下进行的。

三苯基甲叉基磷 (C₁₉H₁₃P)

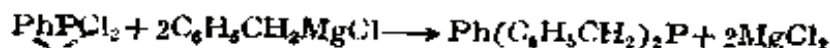


Wittig, G. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. V, p. 751, John Wiley(1973).

氮气流下,在500ml三口瓶中放入电磁搅拌子,加入80ml含0.1mol丁基锂的己烷溶液和200ml无水乙醚。在5min内小心地加入35.7g(0.1mol)三苯基甲基溴化磷,溶液在室温搅拌4h,橙色溶液中的少量沉淀即为产物。

三苯基甲叉基磷还可利用三苯基甲基溴化磷与氨基钠或甲硫(氧)基甲基钠反应制备 [Bestmann, H., Angew. Chem., 77, 609(1965); Maerker, A., "Organic Reactions", Vol. 14, p. 395, John Wiley(1965)]。

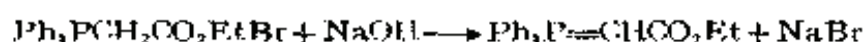
苯基二苄基磷 (C₂₆H₁₉P)



Mann, F. G. et al., J. Chem. Soc., 1954, 2939.

氮气流下,由50.4g(0.4mol)氯化苄和10.2g(0.42mol)镁在200ml乙醚中制备格氏试剂的溶液。此溶液用冰冷却,在30min内向其中滴加100ml含17.9g(0.1mol)苯基二氯化磷的苯溶液(反应激烈进行),加完后加热回流30min。冷却后,加氯化铵饱和水溶液,分出有机层,用硫酸钠干燥,蒸去溶剂。剩余物在氮气保护下蒸馏,得到产物24g(收率83%),沸点176~177℃/39.9Pa(0.3mmHg),熔点71~72℃。

三苯基乙氧基甲叉基膦 ($C_{22}H_{21}PO_2$)

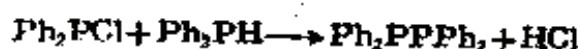


Isler, O. et al., *Chim. Acta.*, 40, 1247 (1957).

在2 L 烧杯中, 将42.9 g (0.1 mol) 乙氧基甲酰甲基三苯基溴化磷溶于1 L 水中 (滤去不溶物), 滴加氢氧化钠水溶液至酚酞呈碱性。将生成的粘稠有机物加水充分搅拌, 倾去水。剩余物倒在陶土板上干燥, 用乙酸乙酯-石油醚重结晶则得到无色片状结晶产物, 收率65%, 熔点116~117℃。

同样方法可得到三苯基丙氧基甲叉基膦, 熔点162~163℃。

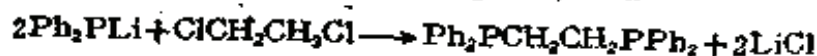
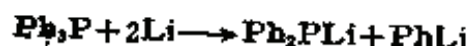
四苯基二膦 ($C_{24}H_{20}P_2$)



Kuchen, W. et al., *Chem. Ber.*, 91, 2896 (1958).

将100 ml 含6 g (0.0325 mol) 二苯基膦和7.1 g (0.0325 mol) 二苯基氯化膦的石油醚溶液搅拌回流3.5 h, 有氯化氢激烈放出。搅拌并冷却则有白色粉末状产物析出, 产量9.1 g (收率80%), 熔点120.5℃, 沸点258~260℃/133 Pa (1 mmHg)。

1,2-双(二苯基膦基)乙烷 ($C_{26}H_{24}P_2$)

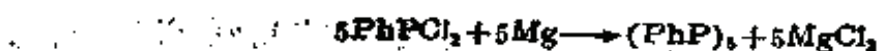


Sommer, k. et al., *Allg. Chem.*, 376, 37 (1970).

氮气流中, 搅拌下将7.5 g (~1 mol) 锂片加到600 ml 含131 g (0.5 mol) 三苯基膦的四氢呋喃溶液中, 锂片溶解后溶液成为红色。放置数小时用玻璃毛过滤。滤液在冰冷却及搅拌下滴加100 ml 含41 g 氯代叔丁烷的四氢呋喃溶液以分解苯基锂。然后在冰冷却下滴加100 ml 含0.25 mol 1,2-二氯乙烷的四氢呋喃溶液。将反应混合物在水浴上加热30 min, 减压蒸去溶

剂。加80ml甲醇和500ml水,摇荡后分出油状有机层,用乙醇重结晶,产物收率60%,熔点142℃。本方法亦可用于合成 α , ω -双(二苯膦基)烷烃,例如,双(二苯膦基)甲烷(熔点121℃),1,3-双(二苯膦基)丙烷(熔点89℃),1,4-双(二苯膦基)丁烷(熔点128℃)。

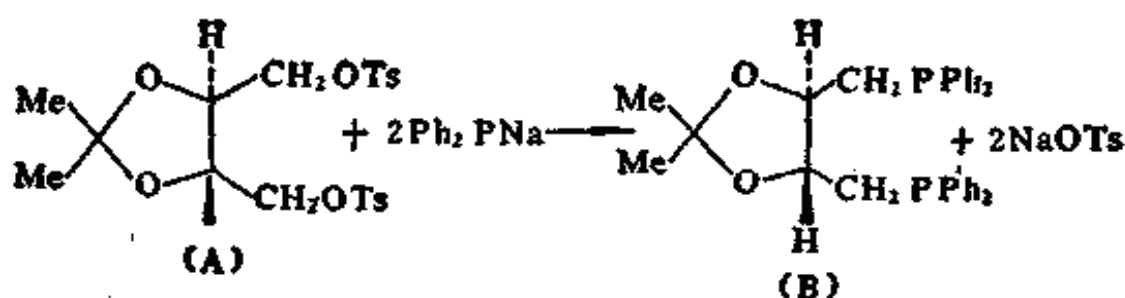
五苯基环戊膦 ($C_{30}H_{25}P_5$)



Maier, L., *Helv. Chim. Acta.*, 49, 1119 (1966).

在搅拌下,将89g (0.493mol) 苯基二氯化膦在6h内滴加到200ml含12g (0.493mol) 镁的四氢呋喃中,反应激烈进行,四氢呋喃回流。5.5h后产生的氯化镁沉淀使反应呈粘稠状。7h后加入90ml丙酮和180ml水。混合液放置,滤去沉淀(A),两层分离,上层浓缩后冷却,得到沉淀(B)。将(A)和(B)合并,由丙酮或乙腈重结晶,得到产物33g,熔点135~150℃(内含少量的六苯基环己膦)。

(一) 2,3-二氧-异丙叉-2,3-二氢-1,4-双(二苯膦基)丁烷[(-)DIOP] ($C_{31}H_{32}P_2O_2$)

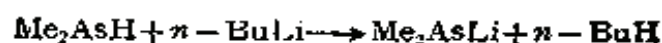


Kagan, H. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6429 (1972).

在氮气流下,将0.5mol钠加到150ml含0.12mol二苯基氯化膦的二氧六环溶液中,强烈搅拌下回流7h。冷至室温,加入100ml四氢呋喃,滴加50ml含0.045mol(A)的四氢呋

喃溶液，滴加后进一步搅拌 2 h。滤去不溶物，用苯洗，洗涤液与滤液合并，减压蒸干。得到的固体溶于 60 ml 乙醇，置于冰箱中。数小时后滤出沉淀物，用少量乙醇洗涤，然后真空干燥。再由乙醇中重结晶，得到产物 (B)，产量 10.6 g (收率 48%)， $[\alpha]_D^{25} = 12.3^\circ (\text{PhH})$ ，熔点 $88 \sim 89^\circ \text{C}$ 。

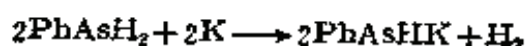
二甲基砷锂 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{AsLi}$)



Tzschach, A. et al., Z. Chem., 10 113 (1970).

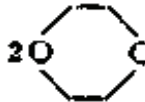
氩气流下，在 250 ml 三口瓶中放入 150 ml 含 52.5 g (0.5 mol) 二甲基砷的石油醚溶液，冷却至 $-30 \sim -20^\circ \text{C}$ ，加入等 mol 的丁基锂石油醚溶液，得到黄色的二甲基砷锂结晶。在氩气保护下过滤，用石油醚洗涤，再真空干燥，收率 85%。


苯基砷钾 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{AsK}$)



Tzschach, A. et al., Chem. Ber., 97, 419 (1964).

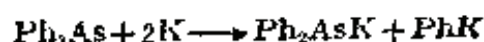
氩气流下，在 500 ml 三口瓶中放入 16.5 g 苯基砷、3.2 g 钾和 350 ml 二氧六环，加热回流 1~2 h，成为均一溶液。冷却后得到黄色的苯基砷钾二氧六环络合物，其组成为 $\text{PhAsHK} \cdot$

。将结晶过滤，用二氧六环 (40 ml) 洗几次，在 40°C 下真空干燥。


同法可得到苯基砷钠二氧六环络合物 $\text{PhAsHNa} \cdot$ , 为橙色结晶。

上述反应在苯溶剂中进行，可制得不含溶剂的黄绿色苯基砷钾。

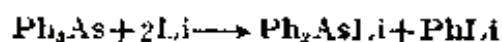
二苯基砷钾 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsK}$)



Tzschach, A. et al., Chem. Ber., 95, 1363(1962).

氮气流下, 在250ml 三口瓶中放入36 g 三苯基肿、12 g 钾和150ml 二氧六环, 搅拌下加热回流, 生成红色溶液。将其趁热用装有硅藻土的砂板漏斗(G-3)过滤, 滤液放置1 h, 使之冷却, 得到红色的二苯基砷钾二氧六环络合物 $\text{Ph}_2\text{AsK} \cdot 2$  结晶, 在氮气保护下过滤, 收率67%。

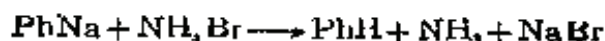
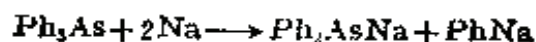
二苯基肿锂 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsLi}$)



Aguiar, A. M. et al., J. Org. Chem., 32, 2628(1967).

氮气流下, 在250ml 反应瓶中, 放入70ml 含36.6g (0.1mol) 三苯基肿的四氢呋喃溶液, 加入1.4 g 锂片, 搅拌后成为暗红色溶液, 并放热使四氢呋喃回流。反应结束后将溶液冷至室温, 搅拌2 h。在氮气保护下滤去过量的锂, 然后冷却, 慢慢加入25ml 含9.2 g (0.1mol) 氯代叔丁烷的四氢呋喃溶液。气体放完后将生成的橙色溶液移入滴液漏斗, 加入四氢呋喃至100ml, 得到二苯基肿锂溶液。此溶液必须在24 h 内使用。

二苯基肿钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsNa}$)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1964, 1010.

Ellermann, J. et al., Chem. Ber., 100, 1230(1967).

氮气流下, 在1 L 三口瓶中装入500ml 液氨和4g 钠, 搅拌使之溶解。然后慢慢地边搅边加入30.6 g 三苯基肿粉末, 得到暗红色溶液。再加入9.8 g 干燥的溴化铵, 以分解苯基钠, 最

后得到定量收率的二苯基砷钠。

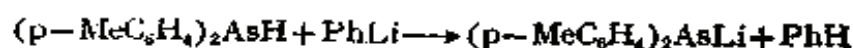
环戊二烯基二(叔丁基)砷 ($C_{13}H_{23}As$)



Jutzi, P. et al., J. Organomet. Chem., 174, 57(1979).

在氮气流下, 将100ml含30mmol环戊二烯基锂的四氢呋喃溶液滴加到搅拌下并冷却至 $-70^{\circ}C$ 的6.7g(30mmol)二(叔丁基)氯化砷中。反应后升至室温, 蒸去溶剂后减压蒸馏, 得到产物7.2g(收率94%), 沸点 $61\sim 64^{\circ}C/40Pa$ (0.3mmHg)。

二(对甲基)砷锂 ($C_{11}H_{11}AsLi$)

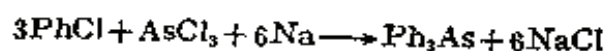


Tzschach, A. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 330, 317(1964).

在氮气流下, 将等mol的苯基锂(或丁基锂)加到2.3g二(对甲基)砷的20ml乙醚溶液中, 加热, 得到黄色溶液。加入二氧六环, 得到二(对甲基)砷锂的二氧六环络合物



三苯基砷 ($C_{13}H_{15}As$)

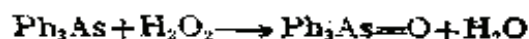


Shriner, R. L. et al., "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, p. 910, John Wiley(1963).

在2L反应瓶中, 加入130g(5.65mol)钠砂和900ml苯, 再滴加由170g(0.94mol)三氯化砷和272g(2.42mol)氯苯配制的混合物约10ml, 搅拌并用蒸气浴加热, 直至反应物颜色变暗并自动维持回流。去掉热浴, 搅拌下继续滴加三氯化砷和氯苯的混合物。控制滴加速度, 使反应物维持回流, 大约1~1.5h加完后, 继续加热12h。反应物趁热过滤, 残留物用

热苯洗几次，合并苯液，蒸去溶剂后，先在油泵减压下于110~120℃抽2 h，以除去未反应之原料。冷却后得到粗的三苯基肿固体，用95%乙醇重结晶一次，得到218~225 g (收率88~91%)产物，为白色晶体，熔点61℃。

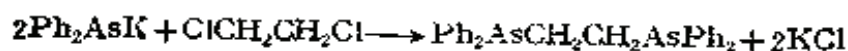
三苯基氧化肿 ($C_{13}H_{15}AsO$)



Shriner, R. L. et al. "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, p. 910. John Wiley (1963).

在500ml反应瓶中放入100 g (0.33mol) 晶体三苯基肿和200ml丙酮，搅拌下于20~30min内滴加46 g (0.41mol) 30%的双氧水，用冰水浴冷却，以维持反应温度为25~30℃。加完后继续搅拌30min。蒸去丙酮，再加入120ml苯，利用共沸蒸馏除去水分。水分除完后，产物用冰浴冷却1.5~2 h，滤出产物，用冷苯洗几次，经干燥，得到白色晶体产物89~92 g (收率84~87%)，熔点189℃。

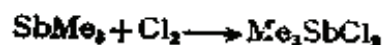
1,2-双(二苯肿基)乙烷 ($C_{26}H_{24}As_2$)



Tzschach, A. et al., Chem. Ber., 95, 1363 (1962).

氮气流下，于室温搅拌下，1 h内将20ml含4.0 g 1,2-二氯乙烷的二氧六环溶液滴加到150ml含35 g 二苯肿钾二氧六环络合物的二氧六环溶液中，加热30min。通过装有硅藻土的玻砂滴斗过滤，滤液蒸去溶剂。剩余物用乙醇重结晶，产物收率57%，熔点100℃。用同样方法可得到1,6-双(二苯肿基)己烷， $Ph_2As(CH_2)_6AsPh_2$ 。

三甲基二氯化胂 ($C_3H_9SbCl_2$)

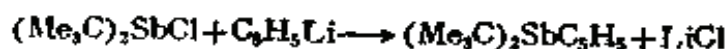


Doak, G. O. et al., *Inorg. Syn.*, 9, 92(1967).

在3 L反应瓶中放入46.25 g (1.9 mol) 镁和200 ml 乙醚, 于3.5~4 h内滴入1300 ml 含267.5 g (1.88 mol) 碘甲烷的乙醚溶液, 维持回流温度。反应完后冷至-20℃。在氮气保护下将370 ml 含143 g (0.627 mol) 三氯化铟的乙醚溶液于1.5 h内加入, 溶液冷却至-20℃以下。蒸出乙醚和三甲基脍直至馏出温度达78℃为止。滤去析出的粗产品, 用乙醚洗之, 再用水重结晶一次, 以旋转真空蒸发器干燥, 得纯产品88.4 g (收率59.3%)。该产物遇热分解, 未报导熔点。

用同样的方法可制得三甲基二溴化铟 (收率47~59.5%), 三甲基二碘化铟 (收率45~61.8%)。

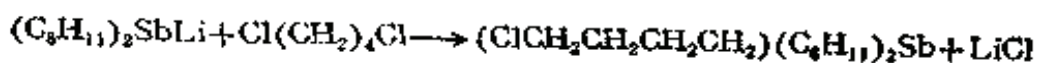
环戊二烯基二(叔丁基)脍 ($C_{13}H_{23}Sb$)



Jutzi, P. et al., *J. Organomet. Chem.*, 174, 57(1979).

氮气流下, 将30 ml 环戊二烯基锂的100 ml 四氢呋喃溶液冷至-30℃, 加入8.14 g (30 mmol) 二(叔丁基)氯化脍。反应物经分离得到产物7.6 g (收率84%), 沸点71℃/6.65 Pa (0.05 mmHg)。

δ -氯丁基二(环己基)脍 ($C_{16}H_{30}SbCl$)

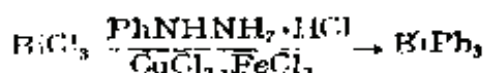


Issleib, K. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 179(1964).

在60~80 min内, 将8 g 二环己基脍和2.32 g 苯基锂制备的二环己基脍锂的乙醚溶液65 ml 于氮气流下滴加到150 ml 含3.4 g 1,4-二氯丁烷的四氢呋喃溶液中, 反应温度保持在30~40℃。注意加至出现红色, 说明溶液不再存在锂盐。加毕, 减压蒸去溶剂。剩余物溶于乙醚, 加氯化铵水溶液, 分出醚层, 用硫酸钠干燥。蒸去乙醚后减压蒸馏, 产物收率62%, 沸点

151~154°C/17.3 Pa (0.13 mmHg)。

三苯基铋 ($C_{13}H_{15}Bi$)

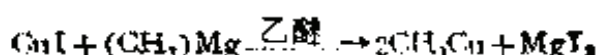


Bruker, A. B. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 128, 948 (1959).

将 32 g 三氯化铋、3 g 氯化铜、3 g 氯化铁与 45 ml 盐酸、600 ml 水搅匀，再加入 43 g 盐酸苯肼，搅拌 16 h。反应物加氨水至呈碱性，此时有沉淀析出，用氯仿提取，蒸去溶剂后得到 8 g 产物，熔点 77~78°C。

6. 铜、银、金有机化合物

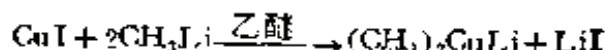
甲基铜 (CH_3Cu)



Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 17, 1630 (1952).

在氮气流下，将 0.03 mol 二甲基镁与冷却至 -15°C 的 0.050 mol 碘化亚铜的乙醚悬浮液搅拌反应 3 h 得黄色固体，然后洗涤至洗出液无镁和碘。得到的固体用无水乙醚洗涤，在乙醚中加热至黄色生成物（注意：甲基铜干燥后暴露于空气中则会猛烈爆炸）分解完毕，产生出 0.0137 mol 乙烷和 0.057 mol 甲烷气体。

二甲基铜锂 (C_2H_5CuLi)



Gilman, H. et al., J. Org. Chem., 17, 1630 (1952).

在氮气流和搅拌下，在 1 h 内将 40 ml 含 0.050 mol 甲基锂的乙醚溶液滴加至冷却到 -15°C 的 50 ml 含 4.77 g (0.025 mol) 碘化铜的乙醚悬浮液中。加完二分之一量甲基锂后产生黄色悬浮

液，显色试验呈阴性。继续加入甲基锂，得到的产物为无色透明溶液，显色试验呈阳性。

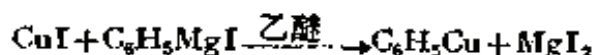
烯丙基铜 (C_3H_5Cu)



Whitesides, G. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 4871 (1969).

在氮气保护下，在29ml乙醚中由1.955 g (6.90 mmol) 四烯丙基锡与 27.3 mmol 苯基锂反应，制得浓度为 0.974 mol/L 的烯丙基锂的乙醚溶液(离心除去生成的四苯基锡)。在 -78°C ，将烯丙基锂乙醚溶液加至等物质的量的丁硫醚碘化亚铜的乙醚溶液中，得到亮红色的烯丙基铜沉淀。

苯基铜 (C_6H_5Cu)



Gilman, H. et al., Rec. Trav. Chim., 55, 821 (1936).

操作在氮气氛和激烈搅拌下进行。在冷却下，将9 g (略少于理论量) 碘化亚铜加到透明的苯基碘化镁溶液中，反应物变为暗褐色。苯基碘化镁溶液是由0.05 mol 碘代苯与镁在50 ml 乙醚中制备的。随着碘化亚铜的溶解，沉淀出暗褐色粘稠状物。反应物中加入50 ml 乙醚或10 ml 苯，长时间搅拌使粘状物溶解，此时析出白色粉末，搅拌15 min 后，过滤，用无水乙醚洗涤，得到6.8 g (收率86%) 苯基铜。

己炔基铜 (C_6H_9Cu)



Gensler, W. J. et al., J. Org. Chem., 21, 180 (1956).

反应在氮气流下进行。将50毫升浓度为 0.5 mol/L 硫酸加到10 g 氯化亚铜中，得到的糊状物加至 800 ml 5 % 的亚硫酸钠溶液中，生成的白色氯化亚铜依次用水和乙醇洗涤。在搅拌下将此氯化亚铜加到400 ml 无水乙醇和50 ml 液氨的混合物中，然

后加350ml水。在氮气流和激烈搅拌下,将10ml1-己炔与30ml乙醇(95%)溶液加到上述清亮的兰色氨溶液中。搅拌反应1h后,将生成的浆状物注入到3L水中。滤出黄色固体,依次用稀氨水、水、乙醇和乙醚洗涤,真空干燥,得到6g产物,熔点140~150℃,温度进一步上升则成为固体,在220℃以上再次熔化。

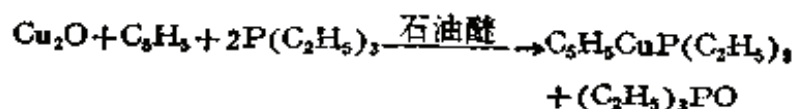
苯乙炔基铜 (C_8H_5Cu)



Stephens, R. D. et al., J. Org. Chem., 28, 3313 (1963).

在搅拌下,将20.2g(0.105mol)碘化亚铜的氨水溶液滴入到溶有10.7g(0.105mol)苯乙炔的500ml乙醇溶液中,反应混合物放置15min,生成淡黄绿色沉淀。滤出沉淀,依次用水、乙醇、乙醚各洗五次,亮黄色固体用旋转蒸发器在50℃干燥2h,产量13.4g(收率77%)。

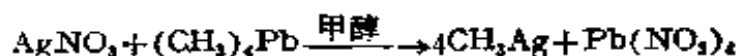
环戊二烯基(三乙基磷)铜 ($C_{11}H_{20}CuP$)



Wilkinson, G. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 32 (1956).

氧化亚铜是由硫酸铜的水溶液用肼还原制备。将干燥的氧化亚铜悬浮于150ml石油醚(30~60℃)和20ml环戊二烯中,在搅拌下加入20ml三乙基磷。混合物在氮气流下加热回流2h,除去溶剂,产物溶于苯,离心分离不溶物。蒸去苯的残余物,溶于石油醚,用水充分洗涤,以除去可能形成的三乙基氧化磷。分出的石油醚层、干燥,在-78℃冷却,离心分出白色结晶。重结晶,并在60℃真空下升华纯化,得收率(基于氧化亚铜)为60%的白色针状晶体,熔点127~128℃。

甲基银 (CH_3Ag)



Rabinovitch, R. S. et al., J. Phys. Chem., 63, 1523(1959).

操作在干燥箱中进行。将 20ml 1.2% 硝酸银甲醇溶液与 15ml 含 0.06 g 四甲基铅的甲醇混合物冷却至 -78°C 。将两溶液在上端有活塞、下端为平底圆筒状的 50ml 反应器中混合，生成的黄色甲基银沉淀在 -78°C 离心分离，沉淀沉降于反应器平底上，由虹吸除去甲醇。在 -78°C 加入 10ml 二甲醚，并用玻璃棒搅动沉淀成为悬浮液，离心分离，固体物用二甲醚洗涤七次，充分除去甲醇。在 -78°C 、 0.133Pa ($1 \times 10^{-3}\text{mmHg}$) 以下经 3~15 h 进一步除去溶剂，由此得到一薄层甲基银（厚约 0.1mm）。

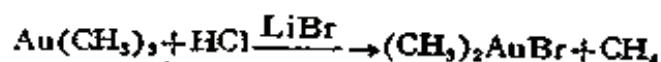
苯基银 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}$)



Gilman, H. et al., Rec. Trav. Chim., 55, 821(1936).

在氮气保护和激烈搅拌下，将 50ml 含 0.05mol 苯基溴化镁的乙醚溶液滴加到冷至 -18°C 10g（过量 7.5%）溴化银的乙醚悬浮液中。溶液的紫色消失，有暗褐色沉淀析出。此反应混合物可用做下一步反应。

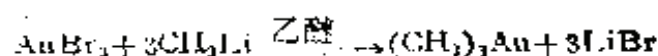
二甲基溴化金 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AuBr}$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 550(1948).

由 8.74 g (0.02mol) 溴化金和 0.074mol 甲基锂在 -65°C 乙醚中制备三甲基金，再用 0.04mol 氯化氢的乙醚溶液处理之，产生甲烷。乙醚层用水洗涤，蒸出溶剂后，粗产物用石油醚重结晶，产量 3.07~3.98 g（收率 50~65%），熔点 $67\sim68^\circ\text{C}$ 。

三甲基金 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Au}$)



Gilman, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 556 (1948).

在搅拌下, 经3 h时将 50 ml 含 0.06 mol 甲基锂的乙醚溶液滴加到 60 ml 冷却至 -65°C 的含 8.74 g (0.02 mol) 溴化金的乙醚悬浮液中。反应混合物对 Gilman 显色试验 (I) 呈阴性。悬浮液慢慢升至室温, 在 $-40 \sim -35^\circ\text{C}$ 时, 烧瓶壁上生成金镜。反应混合物缓慢回流 2 h 时, 捕集产生的气体, 约为 0.023 mol (收率 76.8%) 乙烷和 0.011 mol (收率 18.4%) 的甲烷。低温下三甲基金稳定, 温度升高则易分解。

7. 锌、镉、汞有机化合物

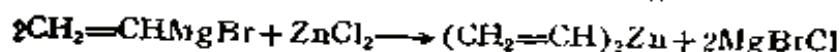
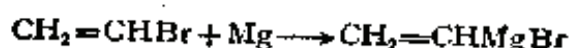
二(碘甲基) 锌 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{ZnI}_2$)



Wittig, G. et al., Ann., 650, 1 (1961).

在氮气流下, 于室温将 2 mol 的重氮甲烷无水乙醚溶液在 20~30 min 内滴加到预先干燥的 1 mol 碘化锌的二氧六环溶液中。瞬间后碘化锌与重氮甲烷反应放出氮气, 溶液接近透明。冷凝管上面逸出的气体通入溴的二氯甲烷溶液中。此反应物不加分离, 用于下一步反应。

二乙烯基锌 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{Zn}$)



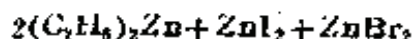
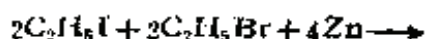
Bartocha, B. et al., Z. Naturforsch., 14 b, 352 (1959).

在氮气流下, 将 0.425 mol 的氯化锌在 300 ml 四氢呋喃中的混合物慢慢滴加到 450 ml 冷至 0°C 的 1 mol 乙烯基溴化镁的四氢

呋喃溶液中。反应混合物在 55℃ 搅拌 12 h 后冷至 10℃，加入 250 ml 乙醚，分出上层清液。二乙烯基锌在有盐存在的浓溶液中特别不稳定，应尽快处理。室温下减压蒸去溶剂，浓缩至 100 ml。剩余物进行真空蒸馏，开始减压至 26.6 kPa (200 mmHg)，蒸去残余的四氢呋喃，然后在 32℃/2.92 kPa (22 mmHg) 蒸馏得到产物，产量 6 g (收率 10%)。

这个化合物也可由二乙烯基汞和锌的交换反应得到。

二乙基锌 ($C_2H_5)_2Zn$)



Noller, C. R., "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, p. 184. John Wiley and Sons (1943).

氮气流下，在装有回流冷凝管和搅拌器的 500 ml 三口瓶中，放入 130 g (2 mol) 锌铜合金^①，然后加入 78 g (0.5 mol) 碘乙烷和 54.4 g (0.5 mol) 溴乙烷的混合物。搅拌并加热，使之回流，一般在持续加热 1.5 h 后反应开始，这可由回流速度加快来判断。反应开始后停止加热，若反应过于激烈，可用冰水冷却调节至适当的回流速度。加热停止 30 min 后，反应结束，冷至室温。装上蒸馏装置，直接减压蒸馏，保持压力在 4.0 kPa (30 mmHg)，接受器置于冰水中冷却，蒸馏后将纯氮通入装置。粗产物产量 53~55 g (收率 86~89%)。这样的产物已适于一般应用，如需进一步纯化，可用 30 cm 长的松针状玻璃分馏柱蒸馏。蒸馏在二氧化碳气氛中于常压下进行，产量 50~52 g (收率 81~84%)，沸点 115~120℃。

① 将 120 g 锌粉和 10 g 氧化铜粉混合物在 200 ml 烧瓶中于氮气流下搅拌或将烧瓶旋转，用火慢慢加热至氧化铜还原，得到单一的灰色混合物。加热期间，温度控制在熔点以下。

二苯基锌 ($C_{12}H_{10}Zn$)



Kozeschkow, K. A. et al., Ber., 67, 1138(1934).

氮气流下, 将2 g 二苯基汞和 1.6 g 海绵状锌放在 10ml 用钠干燥的二甲苯中加热 10~20min。反应开始, 汞游离出来, 用吸管吸取少量反应液加到氯化亚锡的乙醇溶液中, 没有游离汞出现时即为反应终点。进一步加热 20~30min, 冷至室温后用冰盐冷却。滤出生成的结晶, 用石油醚洗涤, 收率70%, 熔点105~106℃。

二苯基氯化锌钠 ($C_{12}H_{11}ZnNa$)



Kubas, G. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 1949(1970).

为避免空气和潮气的作用, 反应装置需与惰性气流操作线连接。反应容器中加入 1 mmol 二苯基锌, 3~5 mmol 氢化钠和 1~3 ml 乙醚。用电磁搅拌器在 0~20℃ 搅拌 2 h。析出略溶于乙醚的无色结晶。在惰性气流手套箱中提取, 与过量的氢化钠分离开。得到的是乙醚配位产物, 配位的乙醚可在高真空下除去。

二甲基镉 (C_2H_6Cd)



Krause, E., Ber., 50, 1813(1917).

在通风橱的氮气流下, 于 350 ml 无水乙醚中由 29 g (1.2 mol) 镁和等物质的量的溴甲烷制备格氏试剂。强烈搅拌下, 将 136 g (0.5 mol) 充分干燥和仔细粉碎的溴化镉分次小量地加入。乙醚激烈沸腾, 镉盐快速溶解。添加完后, 控制

温度不超过80℃，在氮气流下用分馏柱蒸去大部分乙醚，然后在氮气下减压至1.73kPa (13mmHg)，用油浴蒸馏。蒸出的二甲基镉-乙醚混合物在液氮或用干冰-乙醚液冷却的接收器内接收。再用分馏柱小心地从其中除产物以外仅含乙醚的无色馏分中蒸去乙醚。剩余物在常压用油浴蒸馏，除去初馏分后，温度升至105.2℃，收集到105.6℃，产量60g (收率85%)。产物为有催泪性强烈窒息臭味的无色挥发性液体。

二乙烯基镉 (C_6H_8Cd)



Visser, H. D. et al., J. Organomet. Chem., 24, 563(1970).

在通风橱中，将等物质的量的二甲基镉和二乙烯基汞转移到与真空系统相连的反应管中。反应管在60℃加热5天，使交换反应达到平衡。减压除去二甲基汞及少量二甲基镉，剩余的灰白色固体主要为二乙烯基镉。粗产物在70℃/13.3mPa (1×10^{-6} mmHg) 下升华，得到纯净的二乙烯基镉结晶。

二苯基镉 ($C_{12}H_{10}Cd$)



Strohmeier, W., Ber., 88, 1218(1955).

在装有回流冷凝管、搅拌器和滴液漏斗的三口瓶中，由12g (0.5mol) 镁和78g (0.5mol) 溴苯于乙醚中制备好格氏试剂，分次小量地加入仔细粉碎的干燥溴化镉。然后在10min内加入110ml 纯化的二氧六环，析出很少量游离的镉。将粘稠的混合物冷却后离心分离30min，将上层清液移到分液漏斗，再移入如图3-1所示的双支管中。

将此溶液过滤到与高真空系统相接的左管中，蒸去溶剂，再于高真空下加热到80℃，除去痕量的溶剂。凝缩入20ml 乙

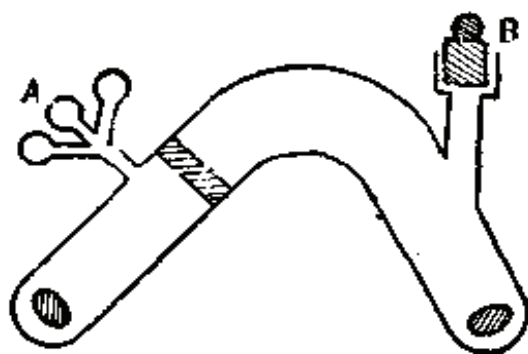


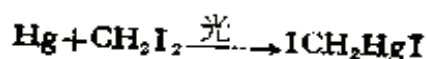
图 3-1 双支管

A—安瓿瓶；

B—接真空系统

醚中，充分搅拌析出粗产物。将结晶的母液再过滤到右管，乙醚蒸入左管，再次洗涤结晶，然后过滤。由双支管蒸去乙醚，左管的产物在80℃真空干燥。在充氮情况下，用电磁搅拌将壁上的白色产物抖落，移入安瓿A中。由此得到的产物在高真空中125℃升华，升华过程需包上黑纸，避免日光直接照射而分解。升华得到的产物为纯净的无色结晶，将其在氮气氛中移入安瓿，保存在暗处，产量约5 g。

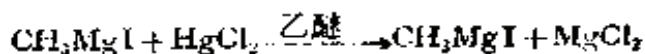
碘甲基碘化汞 (CH_2HgI_2)



Blanchard, E. P. et al., J. Organomet. Chem., 3, 97(1965).

在装有搅拌器和回流冷凝管的1 L三口瓶中，放入60.3 g (0.3 mol) 汞和402 g (1.5 mol) 二碘甲烷。搅拌下用距反应瓶10~15 cm的日光灯照射，3.5 h后汞消失。将反应混合物冷却，加入200 ml苯，滤出沉淀，然后在空气中干燥，得淡黄色粉末产物，产量67.6 g，熔点113~116℃。IR, 3000(弱)、1050(强)、656(强) cm^{-1} 。NMR[(CD_3)₂SO], δ 7.32。

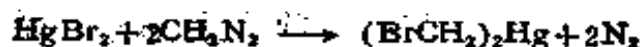
甲基碘化汞 (CH_3HgI)



Marvel, C. S. et al., J. Am. Chem. Soc., 44, 153(1922).

在氮气流下, 由2.4 g (0.1mol) 镁和15 g (0.11mol) 碘甲烷于无水乙醚中制备格氏试剂; 然后即通过装有玻璃棉的玻璃管滤去未反应的镁, 移入滴液漏斗。在三口瓶中放入150ml含30 g (0.11mol) 二氯化汞的乙醚悬浮液, 慢慢滴加上述格氏试剂; 保持乙醚平稳回流, 滴加完后回流1h; 加少量水, 蒸去乙醚。为了除去过量的二氯化汞和分解镁化物, 可加100ml水和5~10ml浓盐酸。过滤出产物, 由沸腾的乙醇重结晶, 得到亮黄色的晶体, 产量29~30 g (收率85~88%), 熔点142~143°C。

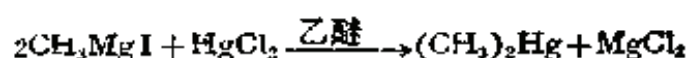
二(溴甲基)汞 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{HgBr}_2$)



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 17, 367(1969).

在2L烧瓶中, 装好45g (0.125mol) 二溴化汞和300ml乙醚的悬浮液。在搅拌下, 向其中慢慢滴加用氢氧化钾充分干燥的重氮甲烷乙醚溶液。反应开始后有大量白色溴甲基溴化汞沉淀生成, 继续滴加重氮甲烷, 则固体消失。黄色溶液搅拌30min, 再将过量的重氮甲烷蒸馏到装有20ml乙醚及20ml冰醋酸混合物的烧瓶中分解。反应混合物蒸去乙醚, 得到白色固体。将此固体溶解于100ml氯仿中, 在室温下加入约30ml己烷至溶液开始出现混浊。此时无色液体沉于瓶底, 放置后析出结晶, 产量34.8 g (收率72%), 熔点41~42°C。重结晶后熔点43~44.5°C。IR(CCl_4): 2950 (弱)、1385 (弱)、1110 (中)、702 (中) cm^{-1} 。NMR(CCl_4): δ 3.18。

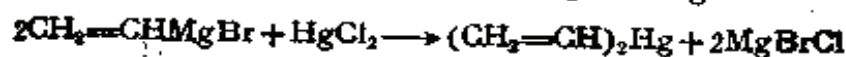
二甲基汞 (C_2H_6Hg)



Marvel, C. S. et al., J. Am. Chem. Soc., 44, 153 (1922).

二甲基汞毒性很强，操作要特别小心。在通风橱的氮气流下，于500ml无水乙醚中，由180g (1.27mol) 碘甲烷和30g (1.23mol) 镁制备格氏试剂；然后即将格氏试剂通过装有玻璃棉的玻璃管过滤到另一三口瓶中。在搅拌加热下，将100g (0.37mol) 粉状二氯化汞由冷凝管上端按每次5~10g的量、在45min内加入到格氏试剂中。反应非常激烈，因此要慢慢添加二氯化汞。附着于回流冷凝管壁上的二氯化汞用玻璃棒抖落。加毕，反应混合物回流10~12h。冷却后，滴加250ml水以分解格氏试剂，注意不要使反应过于激烈。分出醚层，水层用100ml乙醚提取。合并乙醚溶液，用15~20ml水洗，然后用氯化钙干燥。再用分馏柱蒸馏，除去大部分乙醚，剩余物移入小烧瓶蒸馏。为提高收率，蒸出的乙醚进行精馏，平均产量51~56g (收率61~66%)，熔点82~92℃。在残渣中可得到少量甲基碘化汞，其纯化后的沸点为92℃/98.4kPa (740 mmHg)。

二乙烯基汞 (C_4H_6Hg)

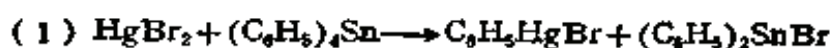


Bartocha, B. et al., Z. Naturforsch., 13b, 347 (1958).

在氮气流下，于600ml四氢呋喃中制备2mol的乙烯基溴化镁。然后，在搅拌下将0.77mol二氯化汞在250ml四氢呋喃中的溶液慢慢加到以冰冷却的上述试剂中。加毕，将反应混合物

在55℃搅拌12 h，冷至室温。把大约250ml 饱和氯化铵的水溶液加入，以分解过量的试剂。有机层移入蒸馏瓶，剩余的无机盐用乙醚洗数次，乙醚液与有机层合并，蒸去溶剂，再减压蒸馏得产物，产量167 g（收率85.1%），沸点59.5℃/9.3kPa（70mmHg）。

苯基溴化汞（ C_6H_5HgBr ）



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 4, 127(1965).

在3 L 烧杯内，将156.5g（0.367mol）四苯基锡溶解于1800ml 苯中，搅拌加热下，于2min内加入500ml 溶50.4g（1mol）二溴化汞四氢呋喃溶液。很快沉淀出片状白色固体。反应混合物加热5min，停止加热，继续搅拌3 h。混合物浓缩至1200ml，在5℃放置过夜，过滤。固体用100ml 乙醚洗两次，在55℃真空干燥4 h，得到白色片状产物，产量247 g（收率69%），熔点283~285℃。母液浓缩至750ml，在5℃放置过夜，进一步得到12 g 产物（收率3%），熔点283~286℃。

同样操作，用271.5g（1mol）二氯化汞代替二溴化汞得到苯基氯化汞，产量310 g（收率99%），熔点256~258℃。



Brogstrom, P. et al., J. Am. Chem. Soc., 51, 3387(1929).

将18 g 以重结晶纯化的二溴化汞和17.7 g 二苯基汞在250 ml 无水乙醚中加热回流72 h。除去上层清液，可几乎定量地得到苯基溴化汞。由上层清液蒸去乙醚，回收0.2~0.3 g 二苯基汞。

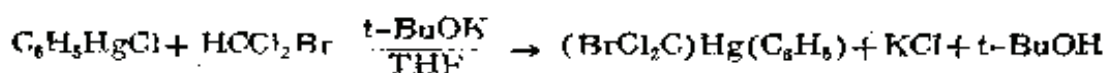
醋酸（β-乙酰氧乙基）汞



Ichikawa, K. et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 5316(1959).

在室温下, 将乙烯以 5L/h 的速度通到 100 g 醋酸汞和 100 g 冰醋酸的混合物中。2 h 后醋酸汞结晶溶解, 反应液中汞离子对氢氧化钠试验呈阴性, 表明反应完毕。过滤除去少量不溶物, 减压蒸去约 40 ml 醋酸, 得到结晶产物, 产量 93 g, 熔点 95~98℃。由石油醚重结晶, 产量 89 g, 熔点 96~98℃。

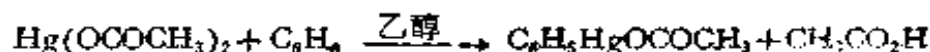
(二氯溴甲基) 苯基汞 ($C_6H_5HgBrCl_2$)



Seyferth, D. et al., J. Organomet. Chem., 16, 21 (1969).

在用煤气灯干燥的装有氮气导入管和搅拌器的 1 L 三口瓶中, 于氮气流下放入 50 g (0.16 mol) 苯基氯化汞。为计量准确, 再用 200 ml 四氢呋喃洗涤残存在称量烧杯中的苯基氯化汞并倒入反应瓶。然后加入 36.4 g (0.24 mol) 二氯溴甲烷, 也将洗涤称量烧杯的 100 ml 四氢呋喃加入反应瓶。搅拌, 用干冰-丙酮浴冷却反应瓶, 使反应温度保持在 -25℃, 然后在 15~20 min 内滴加叔丁醇钾的叔丁醇-四氢呋喃悬浮液。滴加后, 在 -25℃ 继续搅拌 5 min, 减压下用薄膜蒸发器蒸去所有溶剂。剩余物用水浴温热, 并在 25℃ 下干燥。用 800 ml 苯与混合物一起振荡, 使其一部分溶解。再加 100 ml 蒸馏水进一步充分振荡, 放置, 将苯层小心地倾入另一烧瓶中。水层再次用 200 ml 苯提取。将苯液合并, 减压蒸去溶剂。剩余物快速溶于约 600 毫升热的己烷-氯仿 (3:1) 中, 用滤纸过滤温热的溶液, 以除去苯基氯化汞。随即冷至 0℃ 以下, 析出的结晶产物, 用玻璃砂板漏斗过滤, 并用冷己烷充分洗涤。母液再次减压蒸去溶剂, 干燥, 剩余物再用己烷-氯仿按上述方法结晶。将两部分结晶产物再次重结晶, 得纯净产物 50.4 g (收率 72%), 熔点 108~110℃ (分解)。用溴仿时得到 (三溴甲基) 苯基汞, 产量 61.9 g (收率 73%), 熔点 119~120℃ (分解)。

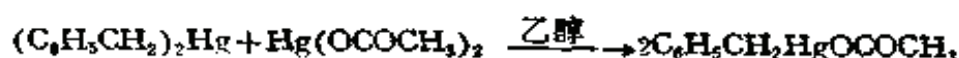
醋酸苯基汞 ($C_6H_5HgO_2$)



Maynard, J. L., J. Am. Chem. Soc., 46, 1510 (1924).

将15 g 醋酸汞、80 ml 苯及20 ml 乙醇在水浴上加热回流。5 h 后再加入20 ml 乙醇，并加入数 ml 冰醋酸，得黄色沉淀。55 h 后过滤混合物，滤液蒸发，剩余物由乙醇重结晶，产量12.6 g (收率80%)。

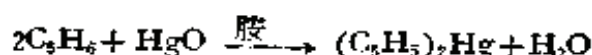
醋酸苣基汞 ($C_9H_{10}HgO_2$)



Wolff, P., Ber., 46, 64 (1913).

将2 g 二苣基汞和1.65 g 醋酸汞在乙醇中小心加热。反应液慢慢冷却后，得到有亮光的无色针状结晶。熔点126℃。

二(环戊二烯基)汞 ($C_{10}H_{10}Hg$)

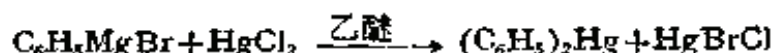


Lenzer, H., Aust. J. Chem., 22, 1303 (1969).

(1) 将2.17 g (0.01 mol) 黄色氧化汞分次少量地加到10 ml (0.12 mol) 环戊二烯及6 ml 丙胺或异丙胺的混合液中。将反应混合物避光搅拌，反应液变得温热，很快得到黄色溶液。将此溶液放入带塞的试管中，离心分离出不溶物。在室温减压下蒸去溶剂，得到纯净的淡黄色产物。多次重复合成，收率在85~90%，熔点83~84℃。

(2) 将氮凝缩于干冰-丙酮浴冷却下的10.8 g (0.05 mol) 黄色氧化汞及30 ml (0.36 mol) 环戊二烯的混合物中，激烈搅拌，氮层变为绿色，橙色氧化汞变为淡黄色固体。凝集约30 ml 氮时，将反应混合物进一步搅拌1 h。反应结束后通氮气使氮和过量的环戊二烯蒸发，在室温真空下进一步蒸去挥发性物质，收率90%以上。产物用乙醚提取纯化。

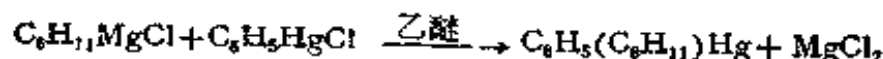
二苯基汞 ($C_{12}H_{10}Hg$)



Borgstrom, P. et al., J. Am. Chem. Soc., 51, 3387 (1929).

由26.7g (1.1mol) 镁及1mol溴苯在无水乙醚中制备格氏试剂。为除去未反应的镁，将格氏试剂移入另一2L烧瓶中，分次少量地加入116g (0.43mol) 干燥的二氯化汞。激烈反应平息后，将混合物加热回流72 h。反应结束后，通常有少量未反应的二氯化汞和灰色残渣存在烧瓶中。在温热下将醚层倒入冰上，析出白色针状结晶，洗涤，干燥。将烧瓶中的物料用500ml 乙醚洗涤，乙醚萃取液用非常少量的稀盐酸洗涤，蒸去乙醚，再回收一部分二苯基汞。所有粗产物溶于热氯仿，加入等体积热乙醇，得到结晶，产量61.1g (收率51%)，熔点121℃ (少许升华)。

苯基环己基汞 ($C_{12}H_{16}Hg$)



Kharsch, M. S. et al., J. Am. Chem. Soc., 48, 3130 (1926).

在氮气流下，于乙醚中由氯代环己烷与镁制备环己基氯化镁。搅拌下，将1mol的苯基氯化汞分次少量地加到2mol的上述试剂中。反应温度控制在5℃，以避免产物分解和重分配反应。反应混合物搅拌30min，使苯基氯化汞完全溶解。过量的试剂用0.1%硫酸在冷却下分解。分出醚层，水层用乙醚提取，合并乙醚液，用硫酸钠干燥。减压蒸去乙醚，产物用乙醇洗五次，以除去二氯化汞。再在真空下干燥，得无色结晶。这是非对称有机汞化物 ($R-Hg-R'$) 合成的一个例子，同样操作可合成多种非对称有机汞化物。

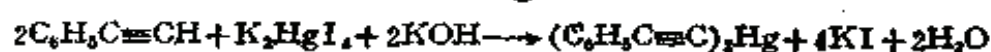
二苯基汞 ($C_{12}H_{10}Hg$)



Jones, L. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 40, 1257 (1918).

在无水乙醚中, 由 20 g 氯化苄与 3.8 g 镁制备格氏试剂。向其中加入 21.4 g 二氯化汞。反应混合物慢慢加热数小时, 然后加水分解。分出醚层, 蒸去乙醚, 得粗产物。由乙醇重结晶, 得到二苄基汞, 产量 10 g。


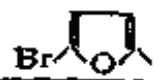
二(苯炔基)汞 ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Hg}$)



Johnson, J. R. et al., J. Am. Chem. Soc., 48, 471 (1926).

用 95% 的乙醇将 1 mol 苯乙炔稀释 20 倍, 再将此溶液于搅拌下慢慢滴加到冷却的 2 mol 碱性二碘化汞^①水溶液中, 立即析出白色沉淀。混合物搅拌 2~3 min, 滤出沉淀, 并立即用 50% 乙醇洗涤, 收率 90%。用 95% 乙醇重结晶, 得白色针状结晶, 熔点 124~125℃。

表 3-17 $(\text{RC}\equiv\text{C})_2\text{Hg}$

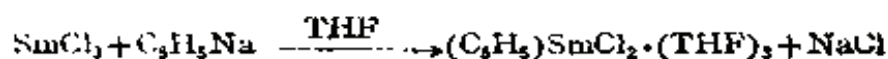
R	熔点, °C	R	熔点, °C
Cl	185 (195℃分解)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	84.5~85
Br	153~155℃分解	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	199~209
CH_3	203~204	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	207~209
C_2H_5	162~163	$\text{CyClO-C}_7\text{H}_{11}\text{CH}_2$	104
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	91~92	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	120.5~121
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	61		118~118.5
$n\text{-C}_7\text{H}_{17}$	83~84		175~177
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	106.5~107.5		

① 将 66g (0.49 mol) 二氯化汞溶于 163 ml 含有 163g (0.61 mol) 碘化钾的水溶液中, 再加 125 ml 10% 氢氧化钠水溶液即得到。

同样方法制得表3-17中的 $(RC\equiv C)_2Hg$ 。

8. 镧系和铈系金属有机化合物

(环戊二烯基) 二氯化钐 $(C_5H_5)SmCl_2$



Manastyrshyj, S. et al., Inorg. Chem., 2, 904 (1963).

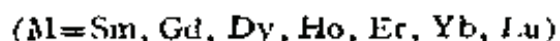
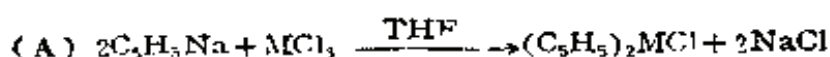
在氮气流下, 将4.9g (0.019mol) 三氯化钐悬浮于125ml 四氢呋喃中。搅拌下, 慢慢加入10ml浓度为1.9mol/L 的环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液。反应混合物在室温下搅拌过夜。过滤, 滤液在减压下浓缩直到结晶开始, 然后在0℃下放置到结晶完成。滤出米黄色细针状物, 在-50℃用四氢呋喃洗涤, 室温下真空干燥约15分钟, 得到(环戊二烯基) 二氯化钐的三分子四氢呋喃络合物, 产量3.4g (收率35.4%), 熔点91~94℃。IR: 3350, 1640, 1450, 1360, 1050, 1015cm⁻¹。

用同样方法可得到其它镧系元素的类似化合物, $(C_5H_5)MCl_2 \cdot (C_4H_8O)_3$ (见表3-18)。

表 3-18 $(C_5H_5)MCl \cdot (C_4H_8O)_3$

M	颜色	在氮气下受热的性质
Eu	紫色	无熔点, 在50~240℃间变深
Gd	淡紫	熔点82~86℃ (分解)
Dy	无色	熔点85~90℃ (分解)
Ho	黄色	熔点84~92℃
Er	粉红	熔点91~94℃
Yb	橙色	熔点78~81℃
Lu	无色	熔点76~78℃

双(环戊二烯基) 氯化镱 $(C_{10}H_{10}LuCl)$



Maginn, R. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 672 (1963).

在氮气流下, 将 0.048mol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液加到 100ml 含 7.4g (0.026mol) 无水三氯化镧的四氢呋喃悬浮液中。淡橙色的反应悬浮液于室温下搅拌过夜, 真空挥发溶剂。黄色剩余物在 170~240°C/1.33 × mPa (1 × 10⁻⁵ mmHg) 下升华, 得到 6.3 g (收率 72%) 淡绿色结晶, 熔点 318~320°C。IR: 3300, 1625, 1440, 1350, 1010, 890cm⁻¹。



Maginn, R. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 85, 672 (1963).

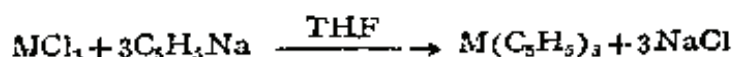
在氮气流下, 向 100ml 含 1.5g (0.0042mol) 三(环戊二烯基) 钛的四氢呋喃溶液中加入 1.14 g (0.0042mol) 三氯化钛。橙黄色反应液在室温下搅拌两天。在减压下溶剂挥发, 剩余橙褐色物在 210°C/1.33 × mPa (1 × 10⁻⁵ mmHg) 下升华 5 h, 得到淡黄色结晶的双(环戊二烯基) 氯化钛, 产量 0.7 g (收率 50%), 熔点 340~342°C。

用同样方法可得到其他镧系元素的类似化合物, (C₅H₅)₂MCl (见表 3-19)。

表 3-19 (C₅H₅)₂MCl

M	颜 色	在氮气下受热的性质
Sm	黄色	无熔点, 200°C时逐渐分解
Gd	无色	无熔点, 140°C时逐渐分解
Dy	黄色	343~346°C少许分解
Er	粉红	无熔点, 200°C时逐渐分解
Yb	橙红	无熔点, 240°C时逐渐分解

三 (环戊二烯基) 镧系化合物 (C_5H_5Ln)



($M = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb$)

Birmingham, J. M. et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 42 (1956).

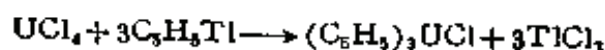
在氮气流下, 将0.04mol 无水镧系金属卤化物加到 200ml 含0.20mol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液中, 激烈搅拌下回流 2~4 h。减压下除去溶剂, 剩余物移入升华装置, 在 220~250°C/ $1.33 \times 10^{-2} \sim 0.133 Pa$ ($1 \times 10^{-4} \sim 10^{-3} mmHg$) 下升华, 粗产物可再次升华。

表3-20给出三 (环戊二烯基) 镧系金属有机化合物适当的升华温度、产量、熔点 (封管中测定) 和产物的颜色。

表 3-20 (C_5H_5)₃M

M	升 华 温 度 °C/ 1.33×10^{-2} Pa ($1 \times 10^{-4} mmHg$)	颜 色	产率, %	熔点, °C
Sc	200	淡黄	75	240
Y	200	极淡黄	85	295
La	260	无色	25	395 (分解)
Ce	230	橙黄	72	435 (分解)
Pr	220	淡绿	83	415 (分解)
Nd	220	红黄	78	380
Sm	220	橙色	75	365
Gd	220	黄色	84	350
Dy	230	黄色	85	302
Er	230	粉红	88	285
Yb	150	暗绿	82	273 (分解)

三 (环戊二烯基) 氯化铀 (C_5H_5UCl)

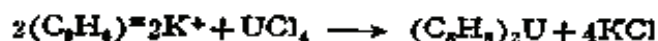


Anderson, M. L. et al., J. Organomet. Chem., 17, 345 (1969).

在氯气流中, 将计算量的四氯化铀与环戊二烯基铀在四氢呋喃中于室温下搅拌 1~2 h (或在苯中回流 1~2 h)。过滤反应混合物, 以除去不溶的氯化铀。在真空中除去溶剂, 剩余物在 $210^{\circ}\text{C}/1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ($1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) 下升华。分离出褐色产物 (收率 90%)。

四氯化铀在四氢呋喃中与 2.5 倍过量的环戊二烯基铀回流, 然后在真空下小心地除去溶剂, 在 $195^{\circ}\text{C}/1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ($1 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) 升华, 得到亮红色的四 (环戊二烯基) 铀 (收率约 20%)。

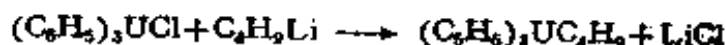
双 (环辛四烯) 铀 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{U}$)



Streitwieser, A. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 7364 (1968).

在惰性气流下, 将环辛四烯与计算量金属钾在脱氧四氢呋喃中于 -30°C 反应, 生成黄色溶液。此溶液在 0°C 下加入计算量四氯化铀的四氢呋喃溶液, 搅拌过夜。加入脱气的水, 滤出绿色结晶, 用苯或甲苯在索式萃取器中萃取。冷却萃取液, 滤出绿色片状结晶, 收率 80%。产物对热稳定, 可在 $180^{\circ}\text{C}/4.0\text{Pa}$ (0.03mmHg) 下升华。稍溶于有机溶剂, 对水、醋酸和氢氧化钠水溶液稳定。对空气非常敏感, 暴露于空气中可自燃。

三 (环戊二烯基) 丁基铀 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{U}$)



Marks, T. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 5529 (1973).

在惰性气流下, 将 1.0g (2.1mmol) 三 (环戊二烯基) 氯化铀悬浮于 60ml 乙醚中, 在 -78°C 加入 1.37ml (2.2mmol) 丁基锂的己烷溶液。反应液几乎立刻变为深红色。反应混合物升至室温, 搅拌 5min, 然后在真空下抽去乙醚。深褐色剩余

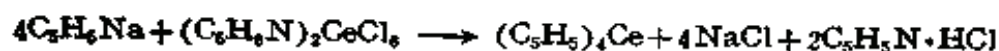
物用30ml甲苯萃取，萃取液在惰性气流下过滤，滤渣再用10ml甲苯洗。合并甲苯溶液，蒸发甲苯。剩余的深红褐色物再用30ml乙醚在 -20°C 重结晶，得到三（环戊二烯基）丁基铈的深红色结晶，产量0.88g（收率85%），熔点 130°C （分解，氮气封管中）。结晶暴露于空气中时冒烟。IR: 1016（强），807（强，肩状），780（很强），726（弱），665（弱） cm^{-1} 。

用同样方法，可以得到铈的类似衍生物 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}$ （见表3-21）。

表 3-21 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UR}$

R	颜 色	收率, %	熔点, $^{\circ}\text{C}$
C_6H_{11}	深红褐	82	148（分解）
C_6F_5	深褐	76	144（分解）
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	深褐	79	155（分解）

四（环戊二烯基）铈 $(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ce})$



Kalsotra, B. L. et al., J. Organomet. Chem., 28, 87(1971).

在惰性气流和激烈搅拌下，向120ml含2.6g（0.005mol）四氯化铈二吡啶盐酸盐络合物的四氢呋喃悬浮液中加入75ml含0.25mol环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液。反应混合物在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 回流10~12h，直到红褐色产物生成。冷却后过滤，滤渣用四氢呋喃洗。合并四氢呋喃溶液，在 $0.66\sim 1.33\text{kPa}$ （5~10mmHg）下蒸发至干，得到褐色固体物。再在轻石油醚（ $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）中重结晶，得到橙红色的四（环戊二烯基）铈（收率65%），熔点 $225\sim 226^{\circ}\text{C}$ （分解）。产物对热及化学物质都相当稳定。不与水、稀酸作用，但与浓盐酸、浓硫酸和热的

稀碱作用，溶于浓硝酸。

用同样方法，可以得到四（茚基）铈（收率40%），熔点136℃（分解）。

9. 钛、锆、铪有机化合物

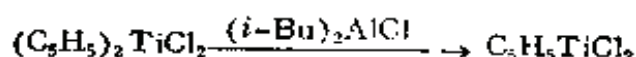
甲基三氯化钛 (CH_3TiCl_3)



de Vries, H., Rec. Trav. Chim., 80, 866 (1961).

氮气流下，于干燥反应器内加入100ml含有250mmol四氯化钛的庚烷溶液。冷却至 -78°C ，在30min内滴加100ml含有125mmol二甲基锌的庚烷溶液。除去冷浴，反应物在室温搅拌1h。滤去生成的盐及不溶物。将滤液冷却至 -30°C 。倾去上层母液。将得到的紫色针状晶体用庚烷或戊烷重结晶一次，产物收率75%，沸点 $37^\circ\text{C}/0.93\text{kPa}$ (7mmHg)，熔点 29°C 。产物于惰气中室温放置较长时间不分解。保存在干冰中更稳定。

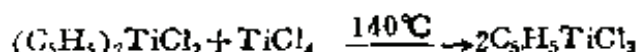
环戊二烯基二氯化钛 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2$)



Bartlett, P. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 581 (1961).

在经过精制的干燥纯氮的保护下，将5g双(环戊二烯基)二氯化钛放入反应器中，加2ml甲苯和8ml庚烷。冷至 -78°C ，抽空，充氮，如此反复数次，以除去溶剂中的微量空气。加入5.05ml二异丁基氯化铝，在 50°C 加热3h，最初为红色溶液，渐变为褐色，最后成为绿色，室温放置过夜。将生成的紫色固体过滤并用庚烷洗涤，即得产物，可在乙腈-苯中重结晶。该产物无确定熔点。

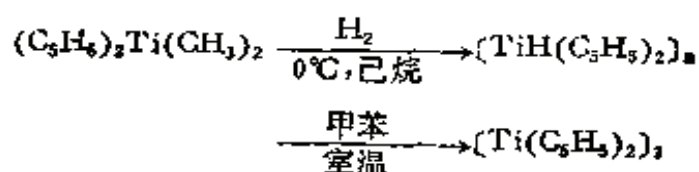
环戊二烯基三氯化钛 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses" Vol. 1, p. 78, Academic Press (1965).

在干燥氮气的保护下, 将12g (0.048mol) 双(环戊二烯基) 二氯化钛、25.1g (0.136mol) 四氯化钛和 90ml 二甲苯的混合物在140℃加热2.5 h。冷至室温, 析出黄色结晶, 在氮气下过滤, 用己烷洗。将晶体溶于少量的热苯中, 加少量活性炭, 热滤, 浓缩、冷却。将产物滤出, 真空干燥, 产量12.6 g (收率60%), 熔点 208~211℃。NMR(THF); δ 7.28ppm。

双(环戊二烯基) 钛 (二茂钛) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}$)



Bercaw, J. E., et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 1219(1972).

在氩气保护下, 用注射器将50ml含有0.14mol双(环戊二烯基) 二甲基钛的己烷溶液注入反应器中, 抽真空除去大约20ml的己烷, 使成为悬浮液。在0℃通入一个大气压的氢气, 经数分钟诱导期后, 反应顺利进行。溶液最初为暗褐色, 以后逐渐析出灰色沉淀。氢气应过量, 并维持在0℃, 同时充分地搅拌, 约40min后反应结束。在氩气保护下滤出产物, 用20ml苯洗之, 然后真空干燥, 灰色固体产物的组成为 $[\text{TiH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_n$, 收率85%。

将242mg上述产物与10ml甲苯在室温搅拌2 h。固体慢慢溶解成为绿黑色的溶液并放出约0.64mmol的氢。此绿黑色的溶液即为二茂钛溶液, 其成分为 $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, 但不能分离出

纯单体。

双(环戊二烯基)氯化钛 ($C_{10}H_{10}TiCl$)



Reid, A. F. et al., Aust. J. Chem., 18, 9(1965).

在氮气保护下, 将10g (65mmol) 三氯化钛和10g (65mmol) 双(环戊二烯基) 镁置于100ml反应瓶中, 冷却下加入25ml四氢呋喃, 然后在80℃回流1.5h。除去溶剂后, 将绿褐色残留物在高真空下于170℃升华, 得到绿色或紫褐色结晶产物11g (收率79%), 熔点279~281℃。

双(环戊二烯基)二氯化钛 ($C_{10}H_{10}TiCl_2$)







King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 75, Academic Press (1965).

在氮气保护下, 在2L反应瓶中加入200ml干燥苯和0.5mol四氯化钛。将由23g (1mol) 钠、98~120ml (1.2~1.5mol) 环戊二烯和1000ml乙二醇二甲醚(或四氢呋喃)制备的环戊二烯基钠溶液慢慢滴入搅拌下的四氯化钛溶液中。加完于室温搅拌1h。反应物用水泵减压(1.33~6.65kPa(10~50mmHg))除去溶剂。残留固体移入沙氏提取器, 用500ml氯仿提取。提取液冷后析出红色结晶, 过滤并用烷烃洗涤, 空气中干燥得产物, 收率>50%。为了纯化, 可用氯仿、二甲苯或二氯甲烷-石油醚重结晶, 也可于160℃/13.3Pa (0.1mmHg) 升华。产物熔点289~291℃。

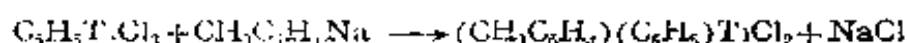
同样的反应还制得表3-22所列的双(取代环戊二烯基)二氯化钛 (RC_5H_4)₂TiCl₂(Reynolds, L. T. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 86(1959)., 陈寿山等, 科学通报, 18, 1111(1981)., 4, 208(1983)., 陈寿山等, Barcaw. J. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 2045(1971).,

表 3-22 $(RC_5H_7)_2TiCl_2$

R	收率, %	熔点, °C	R	收率, %	熔点, °C
CH ₃	77.2	221~222	CH ₂ =CHCH ₂	85.5	116~118
C ₂ H ₅	46.9	124~126	CH ₃ CH=CHCH ₂	58.5	83~90
n-C ₃ H ₇	40.6	127~128		55.4	140~142
n-C ₄ H ₉	30.1	126~127		58.5	138~140
n-C ₅ H ₁₁	52.9	118~119	(CH ₃) ₅	40	273(分解)
	54.1	197~198			
	49.5	252~253			

Nesmeyanov, A. N. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR., 205, 857(1972)].

(甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化钛($C_{17}H_{12}TiCl_2$)



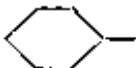


Rajinder, K. T. et al., Transition metal Chem., 5.49 (1980).

在氮气保护下的装有搅拌器、回流冷凝管、滴液漏斗和导气管的250ml三口瓶中,加入1.38g (0.06mol) 钠砂和90ml 四氢呋喃。反应体系用氮气充分置换空气,室温和搅拌下滴入5.6g (0.07mol) 甲基环戊二烯。加热回流至钠砂完全反应完为止(约6~8h),得到甲基环戊二烯基钠溶液。

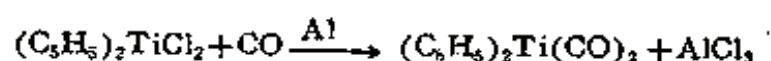
在另一同样装置的500ml三口瓶中,加入11g (0.05mol) 环戊二烯基三氯化钛和100毫升四氢呋喃。体系用氮气置换空气后,用氮压将甲基环戊二烯基钠溶液压入滴液漏斗。在室温和搅拌下,经1h滴入反应瓶中,加热回流0.5h。反应物由淡黄色变为深红色,减压蒸去溶剂。固体物用二氯甲烷提取,再用氯仿和庚烷混合液重结晶,得到11.63g (收率88.5%) 产物,熔点205~207°C。

按上述反应合成了表3-23所列钛化合物。

表 3-23 $(\text{RC}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$

R	收率, %	熔点, °C	R	收率, %	熔点, °C
C_2H_5	57.6	139~141		40.8	197~200
n- C_3H_7	62.9	140~142	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	81.2	100~102
n- C_4H_9	62.6	124~126		86.8	78~80
n- C_5H_{11}	58.0	120~122		60.7	107~109

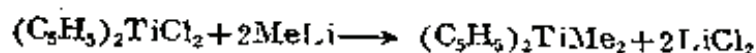
双(环戊二烯基)二烷基钛 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{TiO}_2$)



Demerseman, B. et al., J. Organomet. Chem., 101, C24(1975).

在Schlenk反应瓶中放入5 g (0.02 mol) 双(环戊二烯基)二氯化钛, 1 g (0.03 mol) 铝箔、100 ml 四氢呋喃和微量氯化汞, 反应体系反复用氩气置换。在室温及电磁搅拌下, 通过2 L 密闭的一氧化碳量气筒通入一氧化碳, 反应迅速进行, 溶液变成绿色。反应物慢慢吸收一氧化碳至CO:Ti为2:1时, 一氧化碳消耗量为90 ml, 反应约需两天, 反应物变黑色。反应溶液通过氧化铝柱, 以除去三氯化铝杂质, 用100 ml 己烷洗涤至流出液无色为止。溶液在减压下蒸去溶剂, 得到收率87%的产物, 熔点90°C (氮气下, 分解)。

双(环戊二烯基)二甲基钛 ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ti}$)

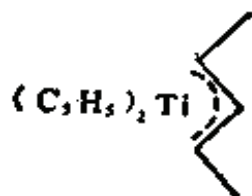
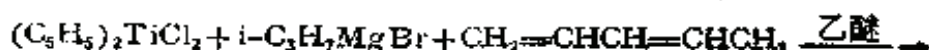


Clauss, K. et al., Ann. Chem., 654, 8(1962).

在氮气流下, 将200 ml 含11.5 g (46 mmol) 双(环戊二烯

基) 二氯化钛的无水乙醚悬浮液冷却至10~15℃, 避光和搅拌下于1 h内滴入100ml浓度为1 mol/L的甲基锂乙醚溶液。加完后在室温略加搅拌, 加入冰水, 橙色有机层用无水硫酸钠干燥。溶液在低温下减压蒸除溶剂, 得到的橙色结晶于室温下溶于200ml 戊烷, 在-80℃充分冷却, 得到橙色针状结晶产物, 收率95%。产物极易光解, 应避光保存。

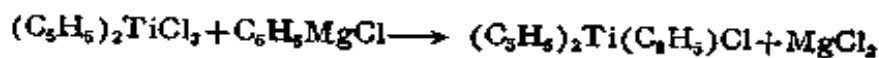
双(环戊二烯基)(1,3-二甲基烯丙基) 钛 ($C_{15}H_{19}Ti$)



Martin, H. A. et al., J. Organomet. Chem., 12, 149 (1968).

在氩气保护下, 向反应瓶内加入5 g (20 mmol) 双(环戊二烯基) 二氯化钛、100ml乙醚和2.72 g (40 mmol) 1,3-戊二烯。于0℃和搅拌下, 将40 mmol的异丙基溴化镁的乙醚溶液逐滴加入反应瓶内, 立即观察到有气体放出, 反应混合物颜色加深。在一半量的格氏试剂滴加以后, 反应液逐渐变为蓝色。全部格氏试剂滴加以后, 室温下再搅拌3 h, 回流0.5 h。减压下除尽溶剂。再加入300ml 戊烷, 室温下搅拌1 h, 过滤。滤液缓缓地冷却到-80℃, 瓶内析出蓝色针状晶体。倾出母液, 晶体置真空干燥, 得到3.5 g 产品, 收率71.0%, 熔点87~89℃(分解)。

双(环戊二烯基) 苯基氯化钛 ($C_{16}H_{15}TiCl$)

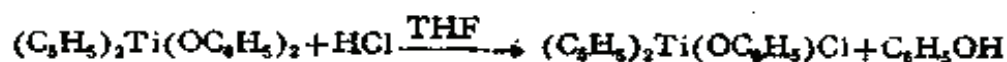


Rausch, M. D. et al., J. Organomet. Chem., 74, 85 (1974).

在氮气保护下, 将20.1mmol 苯基氯化镁的四氢呋喃—丁醚溶液滴加到200ml含5g (20.1mmol) 双(环戊二烯基) 二氯化钛的乙醚悬浮液中。操作在室温及搅拌下进行, 约45min加完, 再继续搅拌2h。滤去生成的氯化镁, 将滤液浓缩后得到3.7g产物(收率63%), 熔点120~121℃。

同法得到双(环戊二烯基) 甲基氯化钛, 收率65%, 熔点168~169℃(氮气下)。

双(环戊二烯基)(苯氧基)氯化钛 ($C_{16}H_{15}TiClO$)

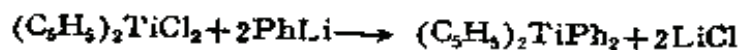


刘以寅等, 高等学校化学学报, 3, 495 (1982)。

将10ml含1.6mmol 双(环戊二烯基) 二(苯氧基) 钛的四氢呋喃溶液置于反应瓶中, 室温及搅拌下滴加5ml含1.6mmol盐酸的四氢呋喃溶液, 1~2min加完, 再搅拌3~5min。减压蒸去溶剂, 剩余物用石油醚(沸点30~60℃)热提取。提取液浓缩后得到红色结晶产物, 收率69%, 熔点112~114℃。

同法可得到双(环戊二烯基)(苯氧基)溴化钛、双(环戊二烯基)(对甲苯氧基)溴化钛、双(环戊二烯基)(对叔丁苯氧基)溴化钛、双(环戊二烯基)(3,4-二甲基苯基)氯化钛以及双(环戊二烯基)(对氯苯氧基)溴化钛, 收率40~80%。

双(环戊二烯基)二苯基钛 ($C_{22}H_{20}Ti$)



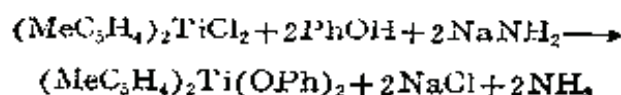
Kausch, M. D. et al., J. Organomet. Chem., 10, 127 (1967)。

在氮气保护下, 在反应瓶内放入15g (60mmol) 双(环戊二烯基) 二氯化钛和250ml乙醚, 室温及搅拌下于3h内滴入由丁基锂、N, N, N', N'-四甲基乙二胺和苯制备的120mmol苯基

锂溶液。反应物过滤，不溶物用二氯甲烷洗涤。将滤液和洗液合并，减压除去溶剂。残留物再溶于少量二氯甲烷，滤去不溶物，减压浓缩，得产物 19.2 g (收率 96%)，熔点 146~148℃ (分解)。阴暗处保存。

用上述类似的方法可合成一般式为 $(RC_5H_4)_2TiAr_2$ 的双(取代环戊二烯基)二芳基钛，其中 $R = H, CH_3$ ， $Ar = p-CH_3C_6H_4$ ， $m-CH_3C_6H_4$ ， $p-CH_3OC_6H_4$ ， C_6H_4Cl ， $p-FC_6H_4$ ， $p-(CH_3)_2NC_6H_4$ ， C_6F_5 等，具体过程请参照：陈寿山等，中国科学 (B 辑)，2，113(1982)。

双(甲基环戊二烯基)二苯氧基钛 ($C_{21}H_{24}TiO_2$)



陈寿山等，中国科学，10，1225 (1981)。

将 5 mmol 双(甲基环戊二烯基)二氯化钛、2 g 氨基钠和 20 ml 苯加入反应瓶中，室温及搅拌下滴加 15 ml 含 10 mmol 苯酚的苯溶液，加完后加热回流 15~20 min。冷后滤去固体，用 15~20 ml 苯洗涤。滤液减压蒸去部分苯，加入 20 ml 庚烷，滤去不溶的油状物。溶液减压蒸去部分溶剂后，用冰水冷却过夜。将析出的橘黄色结晶过滤，用庚烷洗，干燥，得产物收率 86.7%，熔点 167~168℃。

同样过程可合成一系列通式为 $(RC_5H_4)_2Ti(OAr)_2$ 衍生物，其中 $R = H, CH_3$ ； $Ar = C_6H_5$ ， $CH_3C_6H_4$ ， $p-FC_6H_4$ ， $p-ClC_6H_4$ ， $p-NO_2C_6H_4$ ， $p-CH_3OC_6H_4$ ， $p-(CH_3)_3CC_6H_4$ ，3,4- $(CH_3)_2C_6H_3$ ，2,5- $(CH_3)_2C_6H_3$ (Andr , K., J. Organomet. Chem., 11, 567(1968)., Nesmeyanov, A. N. et al., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. p2729(1971))。

双(环戊二烯基)二(苯乙炔基)钛 ($C_{26}H_{20}Ti$)

二苯乙炔和10 ml苯加热回流1 h。橙色溶液渐变为暗绿色。将反应液通过氧化铝柱进行层析分离，用苯淋洗，将得到的暗绿色流出液浓缩后得到0.18 g墨绿色结晶产物（收率46%）。用二氯甲烷—石油醚重结晶，得产物熔点227~228℃。

环戊二烯基三溴化锆 ($C_5H_5ZrBr_3$)

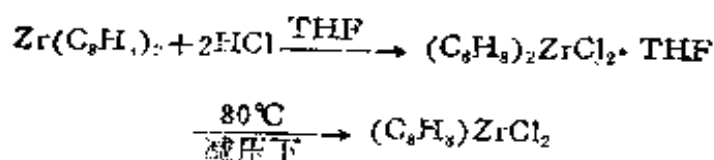


Rekl, A. F. et al., *J. Organomet. Chem.*, 2, 329 (1964).

在氮气保护下，将0.04 mol四溴化锆加到50 ml干燥的二甲苯中，加热至100~110℃，电磁搅拌下，用注射器在1 h内加入30 ml含0.02 mol二（环戊二烯基）镁的二甲苯溶液。在上述温度下继续加热搅拌30 min。减压蒸去溶剂，残留液用低沸点石油醚洗三次，以除去残存的二甲苯。将固体物装入升华器中升华纯制，得到淡黄色固体，收率72%，熔点197~198℃，NMR(THF): δ 6.65(C_5H_5)。

同样方法可得到环戊二烯基三氯化锆，淡黄色固体，熔点237~238℃（分解）。该产物升华时部分分解，故收率较低。

（环辛四烯）二氯化锆 ($C_8H_8ZrCl_2$)

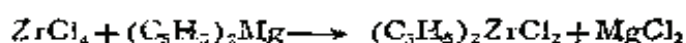


Kablitz, H. et al., *J. Organomet. Chem.*, 51, 241 (1973).

在氮气保护下，将43.8 g (146 mmol) 双（环辛四烯）锆和400 ml无水四氢呋喃加入反应瓶中，5 h内通入6.5 L (292 mmol) 干燥氯化氢。反应终了时四氢呋喃溶液的颜色变淡。滤出橙黄色的结晶，用四氢呋喃洗两次（每次50 ml），晶体在油泵减压下干燥，产量41.7 g（收率84%）。所得物为四氢呋喃

络合物, 将41.2 g (122mmol) 上述络合物在 80℃高真空中加热10 h 即得无溶剂产物, 产量32.3 g (收率100%)。

双(环戊二烯基)二氯化锆 ($C_{10}H_{10}ZrCl_2$)







Reid, A. F. et al., Aust. J. Chem. 19, 309(1966).

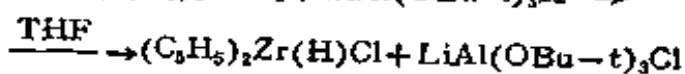
在氮气流下, 将24 g 四氯化锆和16 g 双(环戊二烯基) 镁固体混合物加入反应瓶中, 加入 60ml 四氢呋喃, 在 75℃回流 2 h。除去溶剂, 残留物在 150~180℃ 升华, 得到无色结晶, 收率63%, 熔点 247~249℃, NMR(THF), δ 6.50(C_5H_5)。

本产物亦可采用与合成双(环戊二烯基) 二氯化钛完全相同的过程由四氯化锆与环戊二烯基钠来制备, 制得取代环戊二烯锆衍生物见表3-24 (Samuel, E., Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 3538., 陈寿山等, 科学通报, 18, 1111(1981), 4, 208(1983) 中国科学(B), 9, 792 (1984))。

表 3-24 $(RC_5H_9)_2ZrCl_2$

R	收率, %	熔点, °C	R	收率, %	熔点, °C
CH ₃	60.0	183~184		58.1	202~204
C ₂ H ₅	54.0	102~103	CH ₂ =CHCH ₂ -	64.5	88~89
n-C ₃ H ₇	55.1	108~109	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	49.5	52~54
n-C ₄ H ₉	67.5	89~90		80.2	102~104
n-C ₅ H ₁₁	33.5	79~80		72.7	112~114
	64.5	164~165			

双(环戊二烯基)氢氯化锆(Schwartz试剂)($C_{10}H_{11}ZrCl$)



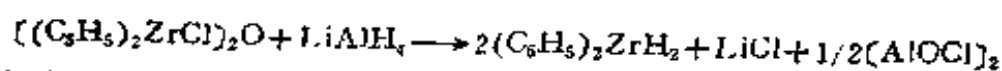
Wailles, P. C. et al., J. Organomet. Chem., 24, 405(1970).

在氩气保护下, 将100ml 含 28.6 g (113mmol) 三(叔丁氧基) 氢化铝锂的四氢呋喃溶液慢慢加到搅拌下的 500ml 含 32.9 g (113mmol) 双(环戊二烯基) 二氯化锆的四氢呋喃溶液中, 加完再搅拌1 h。将产品滤集, 并用四氢呋喃洗涤, 得到白色固体产物 26.3 g (收率90%)。

双(环戊二烯基) 二氯化锆在四氢呋喃中用等当量的四氢铝锂四氢呋喃溶液还原也可制得双(环戊二烯基) 氢氯化锆。

本产品是重要的锆氢化试剂, 可对各种不饱和键进行加成反应, 在有机合成中有重要价值 [Schwartz, J. et al., J. Am. Chem. Soc., 96, 8115(1974)]。

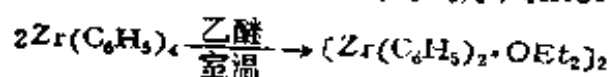
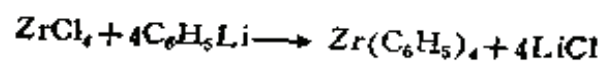
双(环戊二烯基) 二氢化锆 ($C_{10}H_{12}Zr$)



Wailles, P. C. et al., J. Organomet. Chem., 24, 405(1970)。

在氩气保护下, 先将氢化铝锂和精制的四氢呋喃一起充分搅拌数小时, 将上述溶液通过预先在140℃真空脱气的硅藻土。取出一定量的滤液, 加水使之水解放氢, 通过测定氢量确定滤液中氢化铝锂的浓度。将20ml (34mmol) 的氢化铝锂四氢呋喃溶液滴加到200ml 含 17.7 g (33.4mmol) 四(环戊二烯基) 二氯-μ-氧合二锆的四氢呋喃溶液中。反应液慢慢生成白色沉淀, 将其放置过夜, 使沉淀完全析出。滤出沉淀, 得到白色微细晶体, 产量 10.1 g (收率66%)。IR(KBr): ν_{Zr-H} 1520, 1300 cm^{-1} (广幅吸收)。

二苯基锆乙醚络合物 ($C_{12}H_{10}Zr$)



Razuvaev, G. A. et al., J. Organomet. Chem., 49, 441(1973)。

在氩气保护下, 将 1.44 g (6.2mmol) 四氯化锆的无水乙

醚悬浮液冷至 $-40 \sim -30^{\circ}\text{C}$ ，加入 24.8mmol 的苯基锂乙醚溶液，反应液变成淡褐色，将其在 -30°C 搅拌 2h ，室温放置 18h 。减压除去乙醚，黑色残留物溶于苯，过滤。滤液减压抽干溶剂。残留物用苯—戊烷重结晶，得到黑色结晶产物 3.8g （收率 95% ）。产物经分子量测定确定为二聚体，遇空气立即燃烧，易溶于醚、四氢呋喃及芳烃溶剂。

四（烯丙基）锆 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Zr}$)

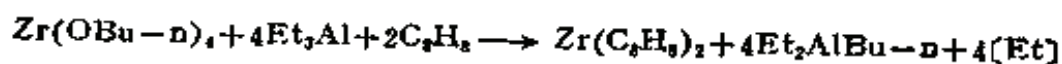


Beaconsall, J. K. et al., J. Chem. Soc., 1967A, 423.

在氮气流下，将 4g (17.2mmol) 四氯化锆在 -78°C 悬浮于 150ml 乙醚中，搅拌下在 1.5h 内滴入 140ml 浓度为 0.5mol/L ， 70mmol 烯丙基氯化镁的乙醚溶液，继续搅拌 20h 。将得到的红色反应液在 -60°C 通过硅藻土过滤，滤液在 -60°C 、减压下 [6.66Pa (0.5mmHg)] 除去溶剂，得到红色固体。后者在 -45°C 用戊烷提取，并在 -40°C 过滤，滤液浓缩至约 100ml 后保存于 -45°C 的低温下。取产品的一部分蒸干，由残留物量推算出产量约 2g 。

为得到结晶，可进一步浓缩，然后冷至 -78°C ，再将析出的固体于室温和 0.066Pa ($5 \times 10^{-4}\text{mmHg}$) 下升华。NMR(CHCl_3 , -10°C): δ 5.19 (单体), 2.63 (二聚体)。

二（环辛四烯）锆 ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Zr}$)

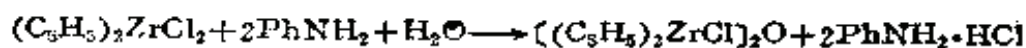


Kablitz, H. et al., J. Organomet. Chem. 51, 241 (1973).

在氮气保护下；将 249g (2.18mol) 三乙基铝， 117g (1.125mol) 环辛四烯和 100ml 甲苯的溶液冷至 -60°C ，搅拌下于 20min 内滴入 99g (0.258mol) 四丁氧基锆， 46g (0.442mol) 环辛四烯及 150ml 甲苯的溶液。温度渐渐上升到 35°C ，

有气体激烈放出。溶液颜色由黄色到暗绿色,最后变为红褐色,在45℃搅拌14h。滤去含有氯化物的黑色沉淀,溶液加热至90℃,搅拌约20h,重新又有气体放出,产物以具有金属光泽的红褐色微细结晶形式析出。结晶用甲苯洗涤六次(每次100ml),高真空下干燥,产量32.1g(收率41.5%)。将母液在90℃搅拌14h,常压蒸出溶剂和过量的环辛四烯。过量的三乙基铝和二乙基丁氧基铝在80~140℃用油泵减压蒸出。残留物用甲苯处理(方法同上),又可得到17.9g产物(收率23.1%),总收率64.6%,120℃分解,可升华。

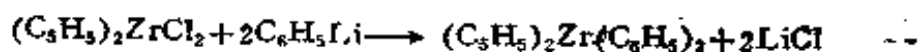
四(环戊二烯基)二氯-μ-氧合二锆 ($C_{20}H_{20}Zr_2Cl_2O$)



Wailles, P. C. et al., J. Organomet. Chem., 24, 405(1970).

在250ml含30g双(环戊二烯基)二氯化锆的二氯甲烷溶液中,加入10ml苯胺和1.3ml水,混合液充分振荡,立即产生白色的苯胺盐酸盐沉淀,反应液冷冻过夜。将反应液冷却过滤,用二氯甲烷充分洗涤沉淀,使产物溶解。滤液浓缩后加入100ml石油醚(沸点30~60℃),析出产物,过滤,乙醚洗涤得到白色结晶产物26.5g(收率97%),熔点305℃(抽真空的毛细管中)。产物对空气和水稳定,真空中200~220℃升华。

双(环戊二烯基)二苯基锆 ($C_{22}H_{20}Zr$)



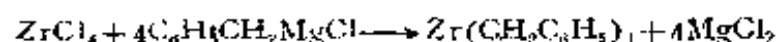
Samuel, E. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 6263(1973).

在氩气保护下,将20ml含1g(3.4mmol)双(环戊二烯基)二氯化锆的乙醚悬浮液冷至-40℃,搅拌下滴加3.0ml(浓度为2.3mol/L, 6.9mmol)的苯基锂乙醚溶液,45min加完,再于-40℃搅拌1h。自然升温至0℃,减压蒸去溶剂。将固体用戊烷洗涤,再溶于乙醚,滤去不溶物,减压浓缩后得

1 g (收率80%) 白色结晶产物。

类似的方法可得到双(环戊二烯基)二甲基锆, 收率79%。

四苄基锆 ($C_{28}H_{28}Zr$)



Zucchini, U. et al., J. Organomet. Chem., 26, 357 (1971).

在避光及氩气保护下, 将1480ml含1.0801mol苄基氯化镁的乙醚溶液冷至 $-15^{\circ}C$, 搅拌下分次少量加入60 g (0.2561 mol) 四氯化锆, 约15 h后反应结束。将黄褐色反应液在 $0^{\circ}C$ 过滤, 固体用乙醚洗涤, 真空下除去溶剂。残留物用甲苯重结晶, 得35 g (收率30%) 黄色片状晶体产物, 熔点 $133\sim 134^{\circ}C$, NMR($C_6D_5CD_3$), $30^{\circ}C$: δ 1.44(CH_2)。

双(环戊二烯基)二氯化铪 ($C_{10}H_{10}HfCl_2$)



Druce, P. M. et al., J. Chem. Soc., 1969 A, 2106.





在氩气流下, 将500ml乙二醇二甲醚和11.5 g (0.5mol) 钠砂加到1 L反应瓶中, 将新裂解的环戊二烯单体蒸汽导入反应瓶, 并不断搅拌直至钠全部作用完。反应物中加入少量四氢呋喃, 使析出的环戊二烯钠晶体全部溶解。在 $25^{\circ}C$ 强烈搅拌下, 2 h内将制得的环戊二烯基钠溶液滴加到80.3 g (0.25mol) 四氯化铪、150ml苯和150ml乙二醇二甲醚的混合物中, 加完加热回流1 h。蒸去溶剂, 残留物于 $155^{\circ}C/1.33 Pa$ (0.01mmHg) 升华, 得无色结晶产物61 g (收率81%), 熔点 $236^{\circ}C$, NMR, δ 6.52(C_5H_5)。

该化合物易与 BBr_3 , BI_3 , $BF_3 \cdot Et_2O$ 等反应, 分别生成双(环戊二烯基)二溴化铪 (C_5H_5)₂HfBr₂, 熔点 $265\sim 267^{\circ}C$ (分解), 双(环戊二烯基)二碘化铪 (C_5H_5)₂HfI₂, 熔点 $303\sim 305^{\circ}C$ (分解), 双(环戊二烯基)二氟化铪 (C_5H_5)₂HfF₂, 熔点 $>$

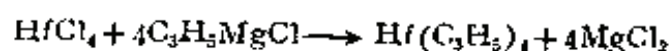
200°C (分解)。

双(取代环戊二烯基)二氯化铪($(RC_5H_4)_2HfCl_2$)也可用类似的方法制得(见表3-25) [Brainina, E. M. et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 2492.; 陈寿山等, 科学通报, 18, 1111(1981)., 208(1983)., 陈寿山等]。

表 3-25 $(RC_5H_4)_2HfCl_2$

R	收率, %	熔点, °C	R	收率, %	熔点, °C
CH ₃	53.4	173~174		42.3	197~198
C ₂ H ₅	35.6	96~97	CH ₂ =CHCH ₂ -	73.5	76~78
n-C ₃ H ₇	51.6	93~94	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	52.8	49~51
n-C ₄ H ₉	53.2	81~82		73.3	86~89
	27.5	140~142		54.5	84~86

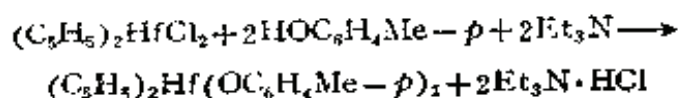
四(烯丙基)铪 ($C_3H_5)_4Hf$)



Beaconsall, J. K. et al., J. Chem. Soc., 1967 A, 423.

在氮气流下, 将3.5 g (11mmol) 四氯化铪悬浮于150ml乙醚中, 在-30~-20°C搅拌下, 1h内滴加含50mmol (浓度为0.54mol/L, 95ml) 的烯丙基氯化镁的乙醚溶液, 加完于-78°C搅拌20h。将反应液于-60°C通过硅藻土过滤, 滤液于-20°C和66.6Pa (0.5mmHg) 的真空下蒸去溶剂。残留物在-40°C用戊烷提取, 并于-40°C过滤, 浓缩至适当浓度后放于-45°C冷库中保存。取一部分溶液蒸去溶剂, 得2.5g残留物。为得到结晶, 可进一步浓缩冷却, 析出的固体在室温于0.013Pa (1×10^{-4} mmHg) 的高真空下升华。NMR(CDCl₃, -20°C): δ 5.64 (四重峰), δ 2.82 (二重峰)。

双(环戊二烯基)二(对甲苯氧基)铪 ($C_{24}H_{24}HfO_2$)

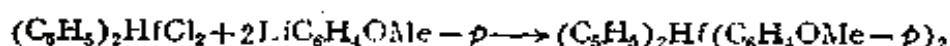


陈寿山等, 中国科学, 10, 1225(1981).

将 5 mmol 双(环戊二烯基)二氯化铪、10 mmol 三乙胺和 20 ml 苯加入反应瓶中, 在室温及搅拌下滴入 15 ml 含 10 mmol 对甲苯酚的苯溶液, 在室温搅拌反应 0.5 h。滤出三乙胺盐酸盐, 用 15~20 ml 苯洗涤。溶液减压蒸出部分苯, 加入 20 ml 庚烷, 滤去不溶物, 溶液减压蒸出部分溶剂, 冷却过夜。过滤析出的晶体, 用庚烷洗涤, 干燥得产物, 收率 69%, 熔点 160~162℃。

苯环或环戊二烯基环上有各种取代基的类似物, 均可用上述方法得到。

双(环戊二烯基)二(对甲氧苯基)铪 ($C_{24}H_{24}HfO_2$)



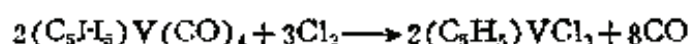
陈寿山等, 中国科学 (B 辑), 2, 113 (1982).

在氮气流下, 将 5 mmol 双(环戊二烯基)二氯化铪和 20 ml 乙醚放入反应瓶中, 在 0℃ 搅拌下, 于 30 min 内滴入 10~15 ml 含有 10 mmol 对甲氧苯基锂的乙醚溶液, 加完后于 0℃ 搅拌 1 h, 滤出沉淀, 用乙醚洗几次。乙醚液减压浓缩, 将析出的晶体重新溶入 20 ml 乙醚, 再加 10 ml 石油醚 (沸点 30~60℃), 过滤。滤液减压浓缩, 将析出的晶体过滤, 用冷石油醚洗, 干燥得产物, 收率 72%, 熔点 116~118℃。

苯环及环戊二烯基上有各种取代基的类似物, 可用同样的方法得到。

10. 钒、铌、钽有机化合物

环戊二烯基三氯化钒 ($C_5H_5VCl_3$)

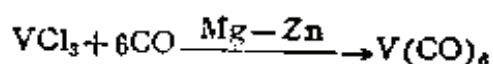


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 93, 701(1960).

反应在氮气保护下于通风橱中进行。在500ml三口瓶中放入200ml干燥脱气的四氯化碳，加入8.7g(38mmol)环戊二烯基四羰基钒，使之溶解。室温下通氯10~20min，经一段诱导期后，反应放热并发生多量气体。溶液由橙红色变为深紫色，最后变为黑色并开始析出产物。为使反应完全，可进一步通氯10min。反应液减压于50℃蒸干，得粗产物8.7g。将粗产物在80~90℃下用100~150ml甲苯提取2~3次，用G-3玻砂漏斗过滤，冷却后析出产物。母液加2倍体积的石油醚，冷至-80℃，进一步得到结晶，滤出产物并用少量冷石油醚洗涤，高真空下干燥，得到产物3.6g(收率42%)。产物在溶液中对氧敏感。

环戊二烯基三溴化钒可类似地得到，为暗绿色晶体，收率44.5%。

六羰基钒 (C_6VO_6)

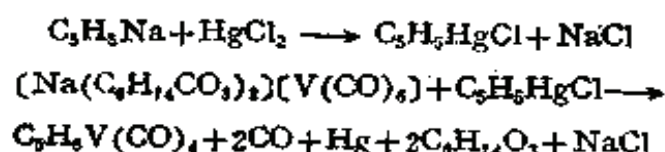


Ercoli, R. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 2966(1960).

在氮气流下于通风橱中进行。往容积510ml的不锈钢压热釜中装入9.9g三氯化钒，220g无水吡啶和镁锌粉(重量比1:2.7，用2g碘事先活化)，压入一氧化碳至13.68MPa(135atm)。在充分搅拌下，于135℃反应8h。压力在一段时间可达21.07MPa(208atm)，后来下降至6.08MPa(60atm)。冷却后放出气体，反应混合物在氮气保护下移入烧瓶，残留物用吡啶洗出，放置过夜。倾出上层清液，减压浓缩，加入200ml蒸馏水和400ml乙醚。冷却后，分数次加入300ml浓度为4mol/L盐

酸，充分摇均匀。分出乙醚层，依次用稀盐酸、蒸馏水洗涤，用无水硫酸镁干燥后减压蒸去乙醚。剩余物在 $40\sim 50^{\circ}\text{C}/1.99\text{ kPa}(15\text{ mmHg})$ 下升华，得到潮湿状态的六羰基钒。将其用五氧化二磷干燥后再升华纯化，得产物 5.3 g (收率 38%)，为蓝绿色结晶，熔点 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ (分解，氮气下)。IR (液体石蜡)： 1975 cm^{-1} 。产物对空气极为敏感。

(环戊二烯基) 四羰基钒 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{VO}_4$)

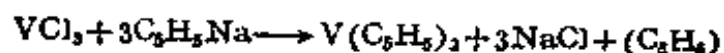


Manastyrskyj, S. A. et al., *Inorg. Chem.* 3, 298 (1964).

在氮气保护下，装有氮气导管、回流冷凝管、搅拌器和恒压滴液漏斗的 2 L 三口瓶中，加入 6.9 g (0.3 mol) 钠砂和 600 ml 四氢呋喃。用氮气置换空气后滴加由 32 ml (26.6 g , 0.39 mol) 环戊二烯制得环戊二烯基钠溶液。此溶液中加入 81.4 g (0.3 mol) 氯化汞。蓝褐色反应物搅拌 30 min 后滴入 500 ml 含 102 g (0.2 mol) $[\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2][\text{V}(\text{CO})_6]$ 的四氢呋喃溶液，产生一氧化碳，反应物变为橙红物。反应物搅拌过夜、水泵减压 [$1.99\sim 6.65\text{ kPa}(15\sim 50\text{ mmHg})$] 除去溶剂。剩余物用 200 ml 水处理除去过量的环戊二烯基钠和环戊二烯基氯化汞。剩余物水洗后干燥 10 min 。

粗产物用 100 ml 乙醚提取五次、过滤。滤液在水泵减压下除去乙醚，得到橙色结晶。结晶在 $80\sim 110^{\circ}\text{C}/13.3\text{ Pa}(0.1\text{ mmHg})$ 升华纯化，得到 $22.8\sim 36.5\text{ g}$ (收率 $50\sim 80\%$) 产物，熔点 138°C 。

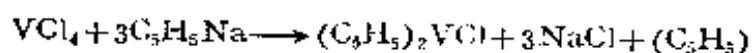
双(环戊二烯基) 钒 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{V}$)



King, R. B. "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 64, Academic Press (1965).

在氮气保护下, 在反应瓶中加入500ml浓度为2 mol/L 的环戊二烯基钠四氢呋喃溶液。将47.2 g (0.3mol) 的无水三氯化钒粉末分多次慢慢加入反应瓶, 反应激烈放热并发烟。反应液变为浓紫色, 加毕回流约2 h。反应物冷却至室温后减压〔6.65~13.3kPa (50~100mmHg)〕蒸去四氢呋喃。得到的粘稠物在39.9~133Pa (0.3~1.0mmHg) 和50℃的温度下充分除去溶剂。将得到的固体在氮气保护下尽可能地研细, 然后在升华器中于150~180℃/39.9~133Pa(0.3~1.0mmHg) 下升华, 得到紫色结晶产物, 收率约50%。

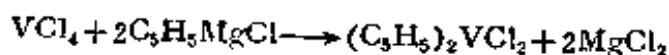
双(环戊二烯基)氯化钒 ($C_{10}H_{10}VCl$)



de Iefde Meijer, H. J. et al., Rec. Trav. Chim., 80, 831(1961).

在氮气流下, 在500ml三口瓶中放入5.4 g (3ml, 2.8 mmol) 四氯化钒和200ml干燥甲苯溶液, 在充分搅拌下, 于-80℃慢慢滴入100ml由1.9 g (85mmol) 钠和10.5ml 环戊二烯制备的环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液。在-80℃搅拌1 h, 反应物回升到室温后, 减压除去溶剂, 最后用油浴加热到60℃, 得到几乎近似黑色的粉末。将上述固体于高真空下100℃升华, 先除去双(环戊二烯基)钒, 然后在140~180℃升华得到1.43 g (收率23.4%) 深蓝色结晶产物, 熔点206~207℃。

双(环戊二烯基)二氯化钒 ($C_{10}H_{10}VCl_2$)



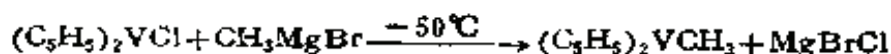
Wilkinson, G. et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 4281(1954).

在氮气流下, 使摩尔比为1:2的四氯化钒和环戊二烯基氯化镁的乙醚溶液在室温反应2~3 h。减压蒸去溶剂后, 加入用氧

化氢气体饱和的无水氯仿，加热回流以提取产物，如此进行数次，直到提取完全。将提取液减压抽干，然后再用由氯化氢饱和的氯仿提取。提取液冷至 -80°C ，得到绿色的结晶，用玻砂漏斗滤出产物，真空下充分干燥，收率65%， $>250^{\circ}\text{C}$ 分解。

类似的方法可得到双（环戊二烯基）二溴化钒。

双（环戊二烯基）甲基钒（ $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{V}$ ）

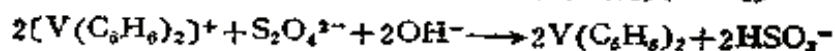
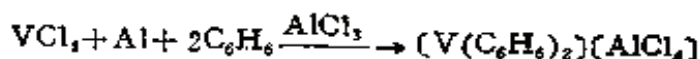


de Liefde Mijer, H. J. et al., Rec. Trav. Chim., 80, 831(1961).

在氮气流下，将4.9 g 双（环戊二烯基）氯化钒溶于二甲氧基乙烷中，在 -50°C 加入等物质的量的甲基溴化镁溶液，反应后升至室温。真空除去溶剂，加入低沸点的石油醚或戊烷。将暗灰色的溶液过滤，浓缩至30ml，冷至 -70°C ，析出产物。用同样的溶剂重结晶两次，得到1.2 g 的灰色粉末产物，收率27%，熔点约 100°C （ 80°C 开始分解），室温下稳定，对空气敏感。

类似的方法可合成相应的乙基、苄基衍生物，其热稳定性顺序为：苄基 $>$ 甲基 $>$ 乙基。

二苯钒（ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{V}$ ）

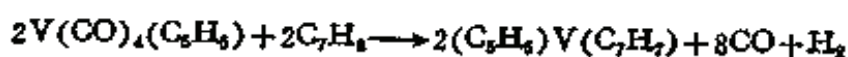


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 94, 2204(1961).

在氮气流下，在1 L 三口瓶中放入11 g (0.4mol) 干燥铝粉、120 g (0.9mol) 氯化铝粉末和500ml苯。将200ml含136 g (20ml, 0.19mol) 四氯化钒的苯溶液在3 h内，于回流温度下滴加到上述溶液中，产生金黄色沉淀。反应后将溶剂抽干，得固体物。在另一2 L 三口瓶内装入30%氢氧化钾溶液，溶入70 g

次亚硫酸钠，搅拌下冷至 -10°C ；并在氮气保护下将上述固体分多次于3 h内加入反应瓶中，反应温度不得超过 -5°C 。生成的二苯钒暗褐色固体悬浮于溶液表面。升至室温后，加入800 ml苯提取，分出浓褐色的苯层。在氮气保护下将苯层移入Schlenk管中，并事先通过一个G-3的玻砂滤板。水溶液进一步用苯提取数次，提取液均转移至Schlenk管中，在室温下将提取液抽干。固体物移至升华器中，高真空下、 130°C 升华，得到伴有少量油状物的二苯钒黑色结晶。再升华二次，并用苯洗去不纯物。最后每克产物用200 ml甲苯重结晶，产量14~18 g (收率36~46%)，熔点 $277\sim 278^{\circ}\text{C}$ (氮气下)。对空气相当敏感，应保存于氮气中。

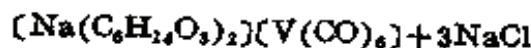
(环戊二烯基)(环庚三烯基)钒 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{V}$)



King, R. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 5263(1959).

在通风橱中，将2.28 g (10 mmol) (环戊二烯基)四羰基钒和30 ml环庚三烯在 120°C 回流9 h。将黑色溶液减压浓缩，得到黑色固体。将其在 $80^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1 mmHg) 升华，先将蒸出的油状物弃去，然后升温至 100°C 继续升华，得到紫色结晶产物0.38 g (收率40%)。结晶在空气里很稳定，但在有机溶剂中数分钟内即分解。

六羰基钒酸双(二缩乙二醇二甲醚)钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{VNaO}_{12}$)

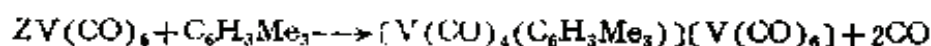


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, P. 82 Academic Press(1965).

在1 L的压热釜中放入13.5 g (0.2 mol) 三氯化钒，27.5 g (1.2 mol) 钠砂和400 ml二缩乙二醇二甲醚，加入2 ml五羰基

铁，压入一氧化碳至20.3MPa (200atm)。在160℃反应约48h，此期间压力仅减少4.76MPa (47atm)。冷却后放出气体，过滤黑色反应物，沉淀用200ml二甲氧基乙烷洗二次。合并黄色滤液和洗涤液，加入1L己烷或石油醚。分出黄色的下层，并加入200ml无水乙醚和200ml戊烷（或己烷）混合溶剂。滤出黄色沉淀并用戊烷洗涤数次，真空干燥，产量56g (收率55%)。

四羰基(均三甲苯)钒六羰基钒酸盐 ($C_{19}H_{12}V_2O_{12}$)

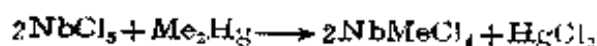


Calderazzo, E., *Inorg. Chem.*, 3, 1207(1964).

通风橱中，将3.04g (14mmol) 六羰基钒溶于75ml均三甲苯中，在35℃搅拌2天。通入氮气，将产生的一氧化碳除去，得到略带绿色的褐色沉淀。过滤，用庚烷洗，真空干燥得粗产物。加水溶去可溶杂质，水不溶物溶于四氢呋喃，过滤后再加入乙醚，得红色结晶产物，收率25%，熔点90~92℃ (分解)，IR: 1895, 2889 cm^{-1} 。

用同样方法可合成苯、甲苯等多种芳烃络合物。

甲基四氯化铌 (CH_3NbCl_4)



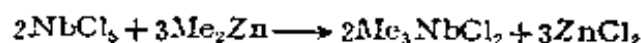
Santini-Scampucci, C. et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2436.

在氮气流下，将2.7g (10mmol) 五氯化铌悬浮于50ml二氯甲烷中，在-35℃搅拌下，加入1.29g (5.5mmol) 二甲基汞，立即沉淀出氯化汞。冷却下过滤，沉淀用少量二氯甲烷洗。溶液在-30℃减压浓缩并除去过量的二甲基汞。得到的橙色固体溶于二氯甲烷-苯的混合溶剂中，在液氮-甲醇的冷冻剂中充分冷却，得产物2.35g (收率95%)，熔点65℃ (分解)，IR: 890, 820 cm^{-1} 。也可用四甲基锡代替二甲基汞，产物的收率

90%。

用类似方法，以二甲基锌为甲基化试剂可得到甲基四氯化钽，熔点50℃（分解），收率89%。

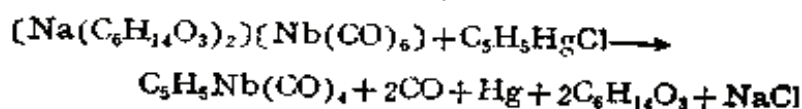
三甲基二氯化铌 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{NbCl}_2$)



Juvinall, G. I., J. Am. Chem. Soc. 86, 4202(1964).

在氮气流下，将经升华纯化的2.0 g (7.45mmol) 五氯化铌加入10ml戊烷中，冷至-78℃。将1.74 g (18.26mmol) 二甲基锌用注射器分多次加入，立即析出氯化锌沉淀。每次加入后充分搅拌，并升至室温再次搅拌，冷却后再加二甲基锌。每次均如此操作。反应完毕后，高真空蒸出戊烷和产物，在-30℃的冷阱中捕集到金黄色结晶产物，收率12.7%。产物在室温升华，对空气、湿气高度敏感。NMR: δ 0.49。

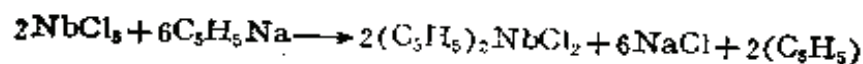
四羰基(环戊二烯基)铌 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NbO}_4$)



Werner, R. P. M. et al., Inorg. Chem., 3, 298(1964).

在通风橱中及氮气流下操作。详细过程同于四羰基(环戊二烯基)钽。得到红宝石状结晶，熔点144~146℃（氮气下），IR (CS_2): 1901, 2000 cm^{-1} 。

双(环戊二烯基)二氯化铌 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NbCl}_2$)



Siebert, F. W. et al., J. Organomet. Chem., 23, 177(1970).

在氮气流下，将22.4 g (254mmol) 粉末状的环戊二烯基钠悬浮于200ml苯中，加入12.4 g (45.7mmol) 粉末状五氯化铌，溶液变为黑色。搅拌1h后，减压蒸去溶剂，加入216ml浓度为1.5mol/L的氯化氢乙醚溶液，反应液变为灰色。反应1

小时后减压蒸去乙醚，剩余物在270℃/33.3Pa (0.25mmHg) 升华，得到黑色结晶产物5.53 g (收率41%)。

双(环戊二烯基)三氢化铌 ($C_{10}H_{13}Nb$)



Tebbe, R. N. et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 3793(1971).

将无水五氯化铌，过量的环戊二烯基钠 (5倍以上)，氢硼化钠和甲苯的混合物放入压热釜中，压入氢气至81MPa (800 atm)，加热反应。反应物过滤，减压浓缩，得到20~30%收率的粗产物，可用甲苯重结晶精制。该化合物对热不稳定。

四(烯丙基)铌 ($C_{12}H_{20}Nb$)



Beaconsall, J. K. et al., J. Chem. Soc. 1967 A, 423.

在氮气流下，将5.3 g (19.6mmol) 五氯化铌粉末分多次加到450ml含100mmol烯丙基氯化镁的乙醚溶液中。冷至-78℃搅拌，然后用玻砂漏斗滤去氯化镁。滤液在尽可能低的温度下减压除去乙醚。用无水脱气的戊烷提取剩余物，冷至-78℃，得到深绿色结晶产物。

双(环戊二烯基)烯丙基铌 ($C_{13}H_{15}Nb$)

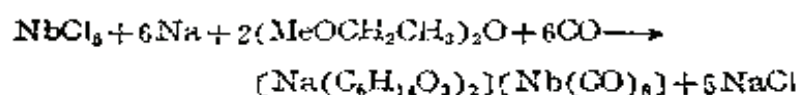


Siegert, F. W. et al., J. Organomet. Chem., 23, 177(1970).

将2.94 g (100mmol) 双(环戊二烯基)二氯化铌和75ml乙醚加入反应瓶中，在0℃，滴加33.3ml含20mmol烯丙基溴化镁的乙醚溶液。反应物即变为绿色，加完后再搅拌1h。减压除去乙醚，加入150ml戊烷，加热回流。溶液过滤后，冷至-78℃，析出黑绿色结晶。低温下用注射器吸出母液，减压干

燥, 然后在 $135^{\circ}\text{C}/33.3\text{Pa}(0.25\text{mmHg})$ 升华, 得到产量为 0.75g (收率 29%) 的产物。

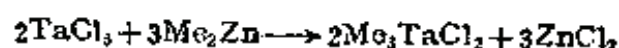
六羰基铌酸双(二缩乙二醇二甲醚)钠 ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NbNaO}_{12}$)



Werner, R. P. M. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 298(1964).

在氮气流下, 将升华的 54g (0.2mol) 五氯化铌装入封管中, 再放入 2L 压热釜中, 加入精制的 800ml 二缩二乙二醇二甲醚、 2g 氯化铁和 2g 五羰基铁, 充分搅拌, 压入一氧化碳至 $25.3\text{MPa}(250\text{atm})$ 。在搅拌及压力下将五氯化铌封管打破, 在 105°C 反应 20h , 反应中压力下降约 $6.38\text{MPa}(63\text{atm})$ 。冷后放气, 在氮气保护下倾出深黄色溶液。加入石油醚, 析出油状沉淀, 充分搅拌使之固化, 产量 29g (收率 26.2%), 熔点 245°C (分解)。

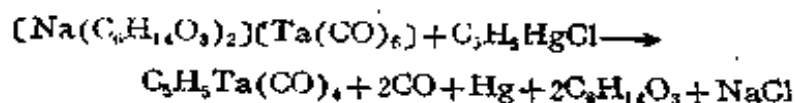
三甲基二氯化钽 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{TaCl}_2$)



Juvinall, G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4202(1964).

方法与相应的铌化合物相同, 产物为淡黄色结晶, 比相应的铌化合物更不稳定。

四羰基(环戊二烯基)钽 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{TaO}_4$)

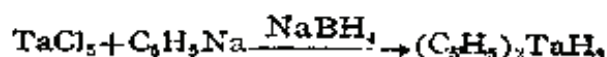


Werner, R. P. M. et al., *Inorg. Chem.*, **3**, 298(1964).

在氮气保护下于通风橱中进行。将 5.1g 氯化汞加到 100ml 含 1.65g 环戊二烯基钠的二甲氧基乙烷溶液中, 有沉淀生成。再将 100ml 含 8g 六羰基钽酸双(二缩乙二醇二甲醚)钠的二甲氧基乙烷溶液于 25°C , 2h 内加到上述溶液中, 反应产生一

氧化碳 (约 850ml)。反应液在减压下用旋转薄膜蒸发器除去溶剂。剩余物用水充分洗涤, 除去环戊二烯基钠和环戊二烯基汞。粘稠物用乙醚提取, 得到橙色溶液。蒸干溶剂后升华[(105℃/13.3Pa(0.1mmHg))], 得橙色结晶 2.8g (收率68%)。产物在空气中可稳定数日, 但在溶液中不稳定。

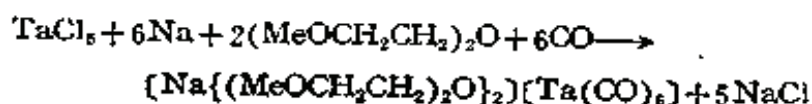
双(环戊二烯基)三氢化钽 ($C_{10}H_{13}Ta$)



Green, M. L. H. et al., J. Chem. Soc., 1961, 4854.

将 250ml 含 10g 氢硼化钠和 0.7~0.8mol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液用冰水冷却, 氮气流下分多次加入 36g (0.1mol) 新升华的五氯化钽, 加热回流 4h。减压除去溶剂, 剩余物粉碎后在 120℃/1.33Pa(0.01mmHg) 升华, 得无色结晶。也可再次升华精制。收率约 60%, 熔点 187~189℃。

六羧基钽酸双(二缩乙二醇二甲醚)钠 ($C_{18}H_{28}TaNaO_{12}$)

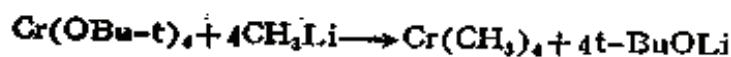


Werner, R. P. M. et al., Inorg. Chem. 3, 298(1964).

合成方法与相应的铌化合物相同, 产物为黄色结晶, IR: (ν_{CO}) 1850 cm^{-1} 。

11. 铬、钼、钨有机化合物

四甲基铬 ($C_4H_{12}Cr$)



Mouat, W. et al., J. Chem. Soc Dalton Trans., 1973, 770.

在氮气流下, 将 20ml 含 1.0g (3mmol) 四(叔丁氧基)铬的石油醚溶液加到 30ml 含 2.0g (0.1mol) 甲基锂的石油醚

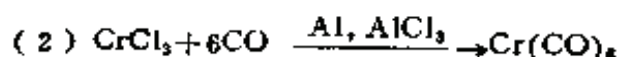
溶液中，搅拌15min后过滤红褐色溶液。滤液在减压下蒸发，将石油醚和四甲基铬混合物蒸到 -78°C 冷阱中，得到四甲基铬溶液，收率10~20%。

六羰基铬 (C_6CrO_6)



Natta, G. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3611(1957).

将17.5 g 三(乙酰丙酮)合铬、4.5 g 镁和80 g 2%碘的吡啶溶液放入500ml压热釜中，压入一氧化碳，至19.2MPa(190 atm)。在 160°C 加热6 h，压力一度升至32.9MPa(325 atm)，其后降至28.8MPa(285 atm)。反应混合物水蒸汽蒸馏，滤出与水一起蒸出的固体物。固体物用少量冷甲醇洗涤后，用滤纸吸去存在的水分，在 $70\sim 75^{\circ}\text{C}/1.99\text{kPa}$ (15 mmHg)下升华，得到9 g(收率82%)无色结晶产物。

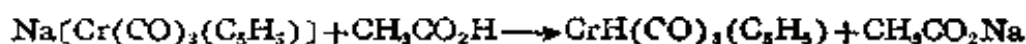


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 92, 3050(1959).

将70 g(0.44 mol)无水三氯化铬在200ml甲醇或200ml苯中粉碎，并与70 g(2.6 mol)铝粉和550ml苯一起加到振动式压热釜(1 L)中，再加入5~10个用于搅拌的不带锈的钢球，直径约为15mm。最后快速加入粉状三氯化铝(注意不得吸湿)，立即加盖。压入15.2~20.2MPa(150~200 atm)一氧化碳，在 140°C 反应10 h后，反应大部分完成，进一步反应20~30 h，使反应全部完成。将内容物倾入2 L烧杯中，加水分解剩余的三氯化铝。混合物水蒸汽蒸馏，馏出苯后，白色六羰基铬固体蒸出。滤出固体，用甲醇洗涤，真空干燥，再由四氯化碳或甲醇重结晶得纯品。还可在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 升华精制，产量85 g(收率

88%)。

三羰基(环戊二烯基)氢化铬 ($C_5H_6CrO_3$)



Fischer, E. O., *Inorg. Synth.*, 7, 136(1963).

在通风橱内, 氮气保护下, 往250ml 装有带气泡计的回流冷凝管、氮气导管和搅拌器的三口瓶内, 加入70ml含1.8g 环戊二烯基钠的 DMF 溶液和5.3g 六羰基铬。反应物充分搅拌, 并在30min内慢慢升温至130℃, 保持2h。由气泡计观察一氧化碳的产生。一氧化碳停止放出后, 在100℃ 减压蒸出溶剂。褐色油状物溶于浓度0.5mol/L NaOH水溶液(25ml)中, 过滤。滤液用乙醚洗两次后用冰冷却, 并加入浓度为2mol/L CH_3COOH 。析出沉淀产物, 过滤、用10ml水洗涤、减压干燥后在45℃高真空下升华纯化, 得到收率30~60%金黄色结晶产物, 熔点57~58℃。

三羰基苯铬 ($C_6H_6CrO_3$)



Nicholls, B. et al., *J. Chem. Soc.*, 1959, 551.

在通风橱内氮气流下, 将2g 六羰基铬与3ml苯在7ml二缩乙二醇二甲醚中加热回流9h。黄色溶液在减压下浓缩, 除去未反应的六羰基铬和少量的氧化分解物, 冷却, 得到收率为30%的黄色结晶, 熔点165.5~166.8℃。产物可在60~90℃高真空下升华纯化, 熔点162~163℃。

三丙基铬 (C_3H_7Cr)



O'Breim, S. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 73(1972).

在-30℃搅拌下, 将5.9g (37mmol) 无水三氯化铬 加到

124mmol (浓度0.55mol/l, 225ml) 烯丙基氯化镁的乙醚溶液中。然后在此温度下搅拌3h, 在 -78°C 放置过夜。反应物在尽可能低的温度(-40°C)及高真空下除去乙醚。然后加入150ml 经脱水脱气并冷至 -40°C 的戊烷以提取产物。戊烷提取液在 -40°C 过滤, 滤液冷至 -78°C 得到收率69~79%的红色结晶产物, 熔点约 70°C (分解)。

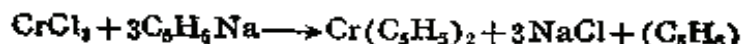
三羰基(环庚三烯)铬 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 123, Academic Press (1965).

将20.0g (0.091mol) 六羰基铬、24.0g (0.24mol) 92%的环庚三烯和100ml 乙基环己烷混合物在氮气流下加热回流搅拌20h。无色反应物立即变为红色, 放置后冷却至室温, 在 $25^{\circ}\text{C}/13.3\sim133\text{Pa}$ (0.1~1mmHg) 除去溶剂, 直至残余物从油状杂质中游离出。残余物移入升华器, 在 $100^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1mmHg) 下升华分离, 并用20ml 冷戊烷洗涤, 除去油状物, 干燥、得到收率约15%的红色结晶产物, 熔点 $128\sim130^{\circ}\text{C}$ (分解)。

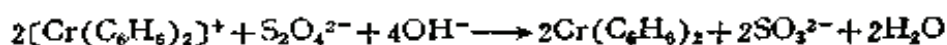
二(环戊二烯基)铬 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 67, Academic Press (1965).

在氮气保护下, 将300ml含0.3mol三氯化铬与1.0mol环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液加热回流2h。反应物冷却后过滤, 滤液在减压下 [$1.33\sim6.6\text{kPa}$ (10~50mmHg)] 蒸去溶剂。剩余物移入升华器, 在真空下升华得到暗红色结晶, 熔点 173°C (氮气下)。

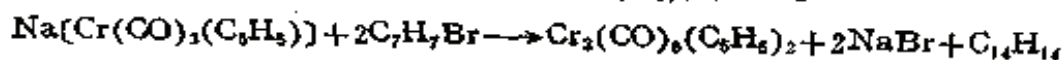
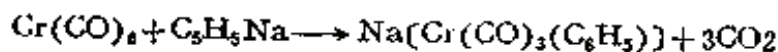
二苯铬 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cr}$)



Fischer, E. O., *Inorg. Synth.*, 6, 123(1960).

在氮气流下，往70ml玻璃封管中放入10 g (0.063mol) 无水三氯化铬、3 g (0.11mol) 铝粉、12 g (0.089mol) 粉碎的无水三氯化铝和30ml苯。封管内壁擦干净后，通过短橡皮管和一活塞与真空泵相连。减压至封管内苯沸腾，关闭活塞，将口封好。封管内容物充分振荡后，水平地放入封管炉中加热至140~150℃，反应15h，并不断旋转封管。冷却后，在氮气流下迅速将内容物移入装有高效搅拌器、恒压滴液漏斗和气体导管的2L三口瓶中。在水冷却和搅拌下慢慢滴入90ml甲醇，然后加入30ml水，再加入750ml苯和连二亚硫酸钠饱和水溶液。混合物在冰冷却和搅拌下，于30min内滴加150克氢氧化钾的饱和水溶液，滴加后撤去冷浴，室温搅拌2h。分出褐色苯层，用氢氧化钠干燥后过滤，滤液蒸去苯得褐色固体。后者用少量乙醚洗涤后移入升华器，在高真空下油浴加热，温度达150~170℃升华，得到褐色结晶，产量6.5 g (收率50%)，熔点284~285℃。

六羰基(环戊二烯基)二铬 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_6$)

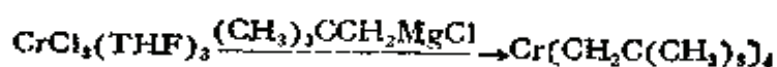


King, R. B. et al., *Inorg. Synth.*, 7, 104(1963).

在通风橱内氮气流下，在装有回流冷凝管、搅拌器和氮气导管的三口瓶中，先由1.4 g (0.06mol) 钠和环戊二烯在50ml二缩乙二醇二甲醚中制备好环戊二烯基钠，然后再向其中加入8.8 g (0.04mol) 六羰基铬。反应物搅拌回流3~6h，直至

回流冷凝管上没有升华的六羰基铬为止。冷却后加入10.2 g (0.06 mol) 溴代环庚三烯或相应量的氯丙烯或溴丙烯。反应放热, 溶液由黄色变为褐色。冷至室温后, 加入10 ml 甲醇, 再加入200 ml 水, 滤出产物和双环庚三烯的沉淀, 然后用戊烷洗去后者。剩余物在100~120℃/133 Pa (1 mmHg) 下升华纯化, 得到3.0 g (收率37%) 深绿色结晶, 熔点163~168℃。

四新戊基铬 ($C_{20}H_{44}Cr$)



Mowat, W. et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 770.

在室温下, 10 min 内将25 ml 含13 mmol 新戊基氯化镁的乙醚溶液滴入到50 ml 含1 g (3 mmol) 三氯化铬四氢呋喃络合物的四氢呋喃悬浮液中, 搅拌, 深蓝色溶液变成褐色。反应物中加入100 ml 氯化铵饱和水溶液水解, 分出醚层, 用硫酸镁干燥后, 浓缩至约5 ml。剩余的溶液通过氧化铝柱由石油醚洗出, 浓缩褐色洗出液, 冷却至-30℃, 析出结晶。在-30℃下将上层母液吸出, 干燥, 得到0.3 g (收率30%) 产物, 熔点110℃。

五羰基(三苯基膦)铬 ($C_{23}H_{15}CrO_5P$)



Magce, T. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 3200 (1961).

在通风橱内, 将52.6 g (0.2 mol) 三苯基膦、500 g (0.23 mol) 六羰基铬和500 ml 二缩乙二醇二甲醚混合物加热回流4 h。反应中升华至回流冷凝管中的六羰基铬可用铁丝刮下去, 或开始时在反应物中加入2 ml 四氢呋喃, 以便在回流中将六羰基铬洗下。待六羰基铬反应完毕后放冷, 滤去少量氧化物, 滤液减压蒸去溶剂。粗产物在氯仿和甲醇混合溶剂中重结晶三次, 得黄色结晶28 g (收率31%), 熔点127~128℃。

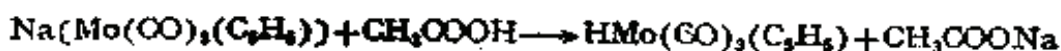
六羰基钼 (C_6MoO_6)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 88, Academic Press (1965).

在还原剂如铝、锌、镁等的存在下，由五氯化钼与高压一氧化碳反应来制备。六羰基钼为空气中稳定的无色结晶，在减压下可升华，熔点 $150\sim 151^\circ\text{C}$ 。

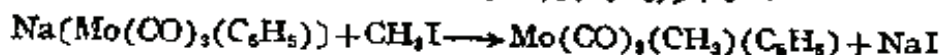
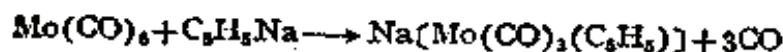
三羰基(环戊二烯基)钼化钼 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MoO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. I, p. 156, Academic Press(1965).

在氮气保护下，在装有恒压滴液漏斗、搅拌器、回流冷凝管和氮气导管的500ml三口瓶中，先由2.76 g (0.12mol) 钠和12.3~14.8ml (9.9~11.9 g, 0.15~0.18mol) 环戊二烯在250ml 四氢呋喃中制备好环戊二烯基钠溶液，然后再向其中加入26.4 g (0.1mol) 六羰基钼。加热回流12 h，形成黄色的三羰基(环戊二烯基)钼钠 $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 溶液。反应物冷至室温，加入12ml (12.6 g, 0.21mol) 冰醋酸，搅拌反应2 h。在室温水泵减压[3.99kPa(30mmHg)]下除去溶剂。剩余物移入升华器中，在 $40\sim 80^\circ\text{C}/13.3\text{Pa}(0.1\text{mmHg})$ 下升华，得到暗黄色结晶，收率90%，熔点 $50\sim 52^\circ\text{C}$ (分解)。

三羰基(甲基)(环戊二烯基)钼 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MoO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 145, Academic Press(1965).

在通风橱内氮气流下，往装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的 500ml 三口瓶中，加入 250ml 含 0.12mol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液和 26.4 g (0.1mol) 六羰基钼，加热回流 12 h 以上。反应物随着三羰基（环戊二烯基）钼酸钠 $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 的生成由红色变为黄色。反应物冷至室温以下，滴加 7.5ml (0.12mol) 碘甲烷，继续搅拌反应 5 h 以上。水泵减压除去溶剂，剩余物在氮气流下小心地 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 固体易燃) 移入升华器中，在 $80^\circ\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1mmHg) 下升华，得到黄色产物。

利用同样反应，可制得表 3-26 所列钼络合物。

表 3-26 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{R})(\text{C}_5\text{H}_5)$

R	收率, %	熔点, $^\circ\text{C}$	R	收率, %	熔点, $^\circ\text{C}$
H	90	50~52 (分解)	<i>i</i> - C_3H_7	5	29~30
CH_3	85	124 (分解)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	40	-5
C_6F_5	78	77.5~78.5 (分解)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	30	85~86

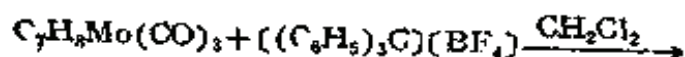
三羰基三(乙腈)合钼 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_3$)

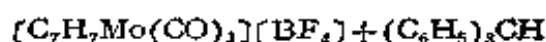


Dobson, G. R. et al., *Inorg. Chem.*, 1, 526 (1962).

在通风橱内氮气流下，将 2.0 g 六羰基钼加到 10ml 乙腈中，加热回流 4 h。不溶的六羰基钼随反应的进行逐渐溶解，成为黄色溶液。在 0°C 冷却反应物，得到黄色结晶产物，乙腈洗涤，减压干燥，收率 74%。

三羰基(环庚三烯基)四氟硼酸钼 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MoBF}_4\text{O}_3$)



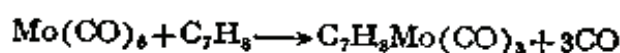


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 141, Academic Press(1965).

新制备的 150ml 含 27.2 g (0.1mol) 三羰基 (环庚三烯) 钼的二氯甲烷红色溶液与 36.5 g (0.11mol) 三苯甲基四氟化硼在室温搅拌下反应 30min。滤出黄褐色沉淀，用 50ml 二氯甲烷洗五次，吸干，得到收率 90% 的三羰基 (环庚三烯基) 四氟硼酸钼。

三羰基 (环庚三烯基) 四氟硼酸钼与碘化钾反应得到三羰基 (环庚三烯基) 碘化钼，收率 27.7%，熔点 179~184℃ (分解)。

三羰基 (环庚三烯) 钼 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{MoO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 125, Academic Press(1965).

在氮气流下，将 52.3 g (0.2mol) 六羰基钼、100ml 92% 的环庚三烯和 400ml 乙基环己烷的混合物加热回流 16h。反应物变为红色，放置冷至室温，过滤。滤液在 -78℃ 冷却数小时，析出红色结晶的粗产物，过滤并吸干。在 50℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 下干燥 8h 除去杂质，得红色产物，收率 40~75%。产物在 100℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 下升华，可得到较纯的橙红色结晶，熔点 100.5~101.5℃。

双 (环戊二烯基) 二氯化钼 ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{MoCl}_2$)



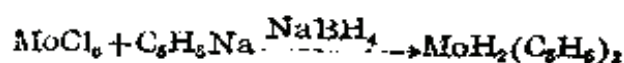
Cooper, R. I. et al., J. Chem. Soc., 1967A.

将 0.2 g 双 (环戊二烯基) 二氯化钼溶于 100ml 氯仿中，

开始为黄色，逐渐变为绿色溶液，加热回流2 h，成为深绿色溶液并产生沉淀。冷却后除去上层清液，沉淀用20ml氯仿洗二次，真空干燥，得到几乎定量收率的产物。由液体二氧化硫重结晶纯化，可得淡绿色结晶，熔点270℃（分解）。

双（环戊二烯基）二氢化钼与四氯化碳反应也可制得此化合物。与溴仿、二碘甲烷或碘反应得到二溴、二碘化合物，均为绿色结晶，空气中稳定。

双（环戊二烯基）二氢化钼（ $C_{10}H_{12}Mo$ ）



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 79, Academic Press (1965).

Nakamura, A. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 7262 (1973).

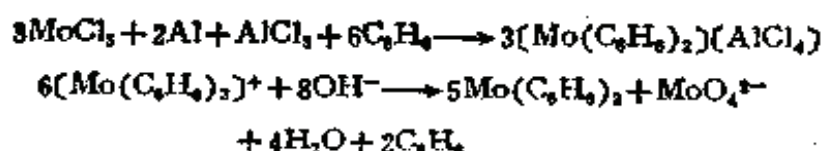
Thomas, J. L., J. Am. Chem. Soc., 95, 1838 (1973).

将充分干燥、粉碎的10 g (0.263mol) 氢硼化钠加到300ml含0.6mol环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液中。在氮气流下，分次少量加入27 g (0.1mol) 无水氯化钼粉末。反应激烈、放热、产生烟雾，反应物变为褐色。加毕后加热回流2~4 h，冷却后减压至1.33~6.65kPa (10~50mmHg)，除去四氢呋喃。然后温热至30~50℃，减压下 (133Pa, 1mmHg) 尽可能完全除去四氢呋喃。剩余的黑褐色固体充分粉碎，移入升华器，在120℃/0.13~0.26kPa (1~2mmHg) 下升华。当开始得到含有二聚环戊二烯杂质的橙黄色结晶时停止升华，冷却后除去之。再次升华，得到黄色结晶的双（环戊二烯基）二氢化钼 $MoH_2(C_5H_5)_2$ ，收率约为30%，熔点183~185℃（氮氛下）。

此化合物在空气中仅短时间稳定，应该在氮气下避光保存。它是制取钼化合物的重要原料，与卤素或卤代烷反应可制

备双(环戊二烯基)二卤化钼 $\text{MoX}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)，与烯烃、炔烃、偶氮化合物反应得到 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{L}$ 型化合物 ($\text{L}=\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$)。

二苯钼 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mo}$)

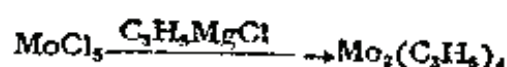


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 93, 2065 (1960).

在氮气流下，将5.0 g (0.018 mol) 五氯化钼、仔细粉碎的12.0 g (0.088 mol) 三氯化铝和0.7 g (0.026 mol) 铝粉放入带支管的100 ml反应管中，充分混合后加入20 ml苯。管口擦净后冷却，在真空中熔封。充分振荡后放入水平防护铁管中，在125℃加热15 h。冷却后再用液氮冷却，十分小心地开封。稍温后倾去澄清的暗褐色苯层。固体用氮气饱和的20 ml苯洗涤，黑色反应物在室温真空下干燥5 h，然后进行歧化反应。

将装有气密性搅拌器、带活塞的500 ml三口瓶用氮气充分置换，放入250 ml脱氧的30%的NaOH水溶液。在充分搅拌和冰盐浴冷却下慢慢加入上述固体反应物，搅拌3 h，然后在室温搅拌5 h。反应中生成的二苯钼浮于溶液表面。分出下层液。然后用氮气饱和的100 ml水洗三次。析出物在激烈搅拌下悬浮于水中，倒入玻砂漏斗(G-3)里抽干，绿色固体再放入装有五氧化二磷的干燥器中真空干燥，产量为3.3 g (收率71%)，105℃以上时分解。

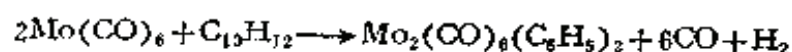
四(烯丙基)二钼 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$)



Cotton, F. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 93, 5441 (1971).

在氮气流下, 往充分干燥的1 L 三口瓶中放入 50ml 含 0.25mol 烯丙基氯化镁的乙醚溶液。室温搅拌下于 4 h 内滴入 12.4 g (0.033mol) 无水五氯化钼的乙醚溶液。反应物变为深绿色, 搅拌 2 h 后滤去氯化镁。滤液减压, 除去溶剂后在 -20°C 真空下保存。深绿色固体溶于尽量少的干燥脱气的戊烷或溶于乙醚, 过滤后冷至 -80°C , 得到深绿色结晶。

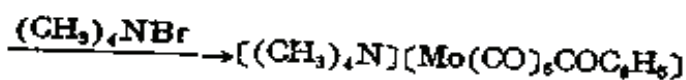
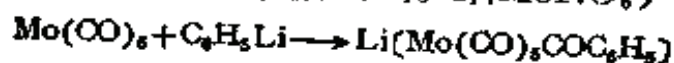
六羰基双(环戊二烯基)二钼 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_6$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 109, Academic Press(1965).

在通风橱内氮气流下, 装有气体导管、电磁搅拌和回流冷凝管的1 L 烧瓶中放入 100 g (0.379mol) 六羰基钼和 500ml 二聚环戊二烯, 慢慢加热保持在 $135\sim 145^{\circ}\text{C}$ 之间。不断将升华至冷凝管中的六羰基钼剥落到烧瓶中, 直至无六羰基钼升华, 反应完毕。反应物冷至室温, 析出紫红色结晶产物, 过滤、用己烷、戊烷或石油醚洗四次。粗产物移入升华器, 在 $50^{\circ}\text{C}/66.5\text{Pa}(0.5\text{mmHg})$ 下升华 12 h 以上, 完全除去六羰基钼, 剩下紫红色结晶, 其纯度适合于一般应用, 收率 80%。上述产物溶于 1 L 氯仿, 过滤后加入 200ml 己烷, 减压浓缩至约 100ml, 析出较纯结晶。滤出结晶, 用己烷洗涤, 熔点 $215\sim 217^{\circ}\text{C}$ 。此化合物还可由三羰基(环戊二烯基)氢化钼 $\text{MoH}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)$ 氧化得到(King, R. B. et al., Inorg. Synth., 7, 99(1963))。

五羰基苯甲酰钼酸四甲胺 ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{MoNO}_6$)

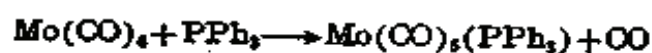


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 100, 2445(1967).

将 25mmol 苯基锂乙醚溶液滴加到 500ml 含 6.61 g

(25mmol) 六羰基钼的乙醚混合物中。反应物减压除去乙醚, 用20ml水溶解剩余物, 并尽可能快的滤去不溶物。滤液直接滤到10ml含5g四甲基溴化铵的水溶液中, 得到橙色沉淀。粗产物含有少量六羰基钼, 可用二氯甲烷和乙醚混合溶剂反复纯化, 产量5.41g (收率52%), 熔点75~85℃ (分解)。

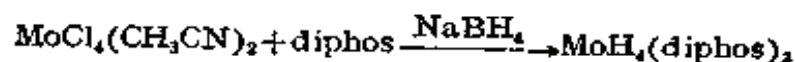
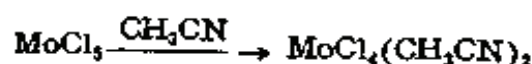
五羰基 (三苯基膦) 钼 ($C_{23}H_{15}MoO_5P$)



Magee, T. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 3200 (1961).

实验操作方法与制备相应铬络合物相同。在通风橱内, 六羰基钼与三苯基膦在二缩乙二醇二甲醚中加热回流, 得到无色粗产物, 收率91%, 熔点138~139℃。纯化产物收率为52%。

双[1, 2-二 (二苯膦基) 乙烷]四氯化钼 ($C_{52}H_{52}MoP_4$)



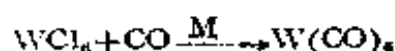
Meahim, P. et al., J. Am. Chem. Soc., 95, 1467 (1973).

在氮气保护下, 2.5g氯化钼溶于干燥的10ml乙腈中, 室温放置2天, 得到收率为60%的褐色二 (乙腈) 四氯化钼。此化合物易吸潮, 应在氮气下过滤, 减压干燥。此络合物用于下一步合成的原料。

将4.2g 1, 2-二 (二苯膦基) 乙烷溶于100ml二氯甲烷, 在搅拌下1h内加入3.2g二 (乙腈) 四氯化钼。1h后加入300ml己烷, 析出双[1, 2-二 (二苯膦基) 乙烷]四氯化钼, $MoCl_4(\text{diphos})$ 黄色沉淀。上清液中再加入己烷, 可进一步得到沉淀。将所有沉淀用30ml己烷充分洗涤, 干燥, 得到定量收率的产物。将6.8g双[1, 2-二 (二苯膦基) 乙烷]四氯化钼加到150ml乙醇中, 再加入4.8g 1, 2-二 (二苯膦基) 乙烷, 在50℃搅拌下于20min内加入3g氢硼化钠。反应物加热回流

30min, 降至室温, 析出黄色沉淀, 由注射器吸去黄色上清液。沉淀减压干燥后溶于300ml苯中, 滤出不溶物。滤液中含有分子氮络合物 $\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2$ 杂质, 需在氢气下搅拌1天, 使之转变成四氢化物。反应液中加入200ml乙醇, 得到黄色粉末状产物, 收率30%。[R(nujol):1750, 1830 cm^{-1}].

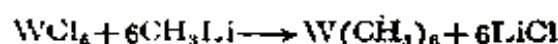
六羰基钨 (C_6WO_6)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 88, Academic Press(1965).

六羰基钨的制备方法同六羰基钼。稳定性和物理化学性质与钼的类似物相同。

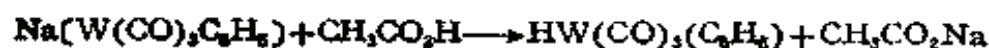
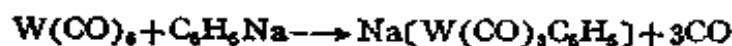
六甲基钨 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{W}$)



Shortland, A. J. et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 872.

在氮气流下, 将90mmol甲基锂乙醚溶液在20min内滴加到冷却至 -20°C 的12g (30mmol)六氯化钨的乙醚悬浮液中, 得到略带绿色的褐色溶液。反应物升至室温成为暗褐色, 在 0°C 减压下蒸去乙醚。剩余物用石油醚提取, 在 -20°C 减压下将深红色提取液蒸干。剩余物在 -10°C 减压升华, 得到红色六甲基钨结晶, 收率40%。

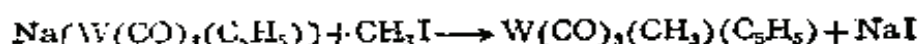
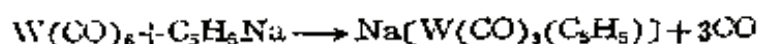
三羰基(环戊二烯基)钨化钨 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{WO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 156, Academic Press(1965).

合成方法与相应钼化合物相同。产物为黄色结晶, 熔点 $66\sim 67^\circ\text{C}$ 。

三羰基（甲基）（环戊二烯基）钨（ $C_5H_5WO_3$ ）



Fischer, E. O., *Inorg. Synth.*, 7, 136 (1963).

合成方法与钼的类似物相同。产物比钼化合物更为稳定，系黄色结晶，收率为80%，熔点144.7~145.3℃。

双（环戊二烯基）二氯化钨（ $C_{10}H_{10}WCl_2$ ）

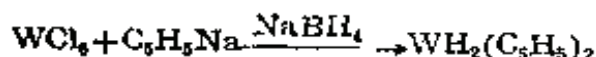


Cooper, R. L. et al., *J. Chem. Soc.*, 1967 A, 1155.

与双（环戊二烯基）二氯化钼合成方法相同。用0.2g双（环戊二烯基）二氢化钨在氯仿中加热回流，得到高收率的淡绿色粉末状双（环戊二烯基）二氯化钨，熔点250℃（分解）。此化合物是制备其他钨化物的重要原料。

双（环戊二烯基）二氢化钨与溴仿反应得双（环戊二烯基）二溴化钨，与碘甲烷或碘反应得到双（环戊二烯基）二碘化钨。

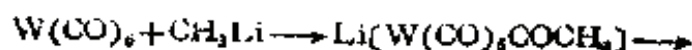
双（环戊二烯基）二氢化钨（ $C_{10}H_{12}W$ ）

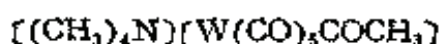


King, R. B., *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, p. 79, Academic Press (1965).

用40g (0.1mol) 无水氯化钨和300ml含0.6mol 环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液以及10g 氢硼化钠按钼的类似化合物的合成方法制得双（环戊二烯基）二氢化钨，收率30~50%。钨化物的性质与钼的相似，是制备相应卤化物的原料。

五羰基（乙酰基）钨酸四甲胺（ $C_{11}H_{15}WNO_6$ ）

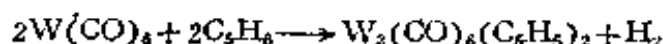




Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 100, 2445 (1967).

将10mmol甲基锂乙醚溶液滴加到300ml含3.52g (10mmol) 六羰基钨的无水乙醚中。其后的反应操作与钼络合物相同。由此得到3.15g (收率71%) 黄色产物, 熔点135℃ (分解)。

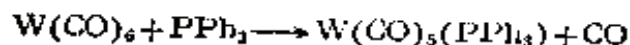
六羰基双(环戊二烯基)二钨 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{W}_2\text{O}_6$)



Wilkinson, G., J. Am. Chem. Soc., 76, 209 (1954).

将氮气或氩气在室温下慢慢通入环戊二烯中, 气体出口与反应管连接。在反应管中放入盛有5~10g 六羰基钨的小磁舟。反应管加热至100~120℃, 六羰基钨很易气化。由此将混合蒸气通到加热至280~350℃的反应区。由反应管冷却部分得到紫红色针状结晶产物。先由氯仿, 再由四氯化碳重结晶, 收率30%, 熔点240~242℃。

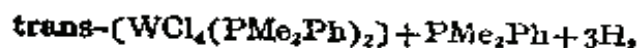
五羰基(三苯基膦)钨 ($\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{WO}_5$)



Magee, T. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 3200 (1961).

制备方法与铬络合物相同。六羰基钨和三苯基膦(摩尔比为1:1) 在二缩乙二醇二甲醚中回流反应得到淡黄色结晶, 粗产物收率84%, 熔点146~147℃。纯化产物收率42%。

三(二甲基苯基膦)六氢化钨 ($\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{WP}_3$)



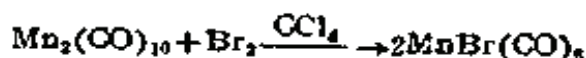
Bell, B. et al., J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1972, 2492.

往1.0g 三(二甲基苯基膦)四氯化钨和0.47g 二甲基苯基膦的四氢呋喃溶液中搅拌通入5min氢气, 再加入100g 0.7%

的钠汞齐。反应24 h后用注射器吸出生成的淡黄色溶液，减压蒸干。剩余物用30ml己烷提取五次。提取液减压〔13.3Pa (0.1mmHg)〕浓缩至30ml，再冷至-20℃，得到无色针状结晶产物，收率10~25%。

12. 锰、锆、铈有机化合物

五羰基溴化锰 (C_5MnBrO_5)



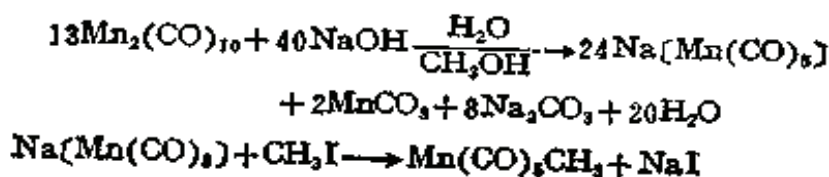
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. I, p. 174, Academic Press(1965).

将25ml含有3.7 g (0.0231mol) 溴的四氯化碳溶液滴加到新制备的80ml含6.9 g (0.0177mol) 十羰基二锰的四氯化碳溶液中。室温放置1 h后，用水泵减压，蒸去溶剂。加入100ml水，充分搅拌以除去二溴化锰。抽滤后将剩余物移入升华器中，在50~60℃/13.3Pa(0.1mmHg)下升华，得到黄色结晶7.5 g (收率59%) 产物。

五羰基溴化锰与各种碱(L)反应得到 $MnBr(CO)_4L$ 、 $MnBr(CO)_3L_2$ 或 $MnBr(CO)_4L_2$ ，将它加热则得到八羰基二溴二锰 $[MnBr(CO)_4]_2$ 。

如果十羰基二锰与氯气反应，则得到五羰基氯化锰[Abel, E. W. et al., J. Chem. Soc., 1959, 1501]，而与碘反应，则得到五羰基碘化锰 $MnI(CO)_5$ [Brimm, E. O. et al., J. Am. Chem. Soc. 76, 3831 (1954)]。

五羰基甲基锰 ($C_5H_3MnO_5$)

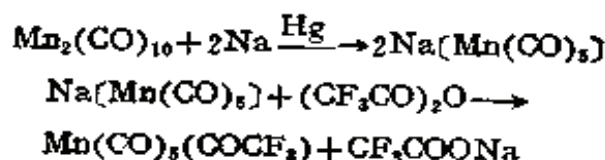


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 147, Academic Press(1965).

在氮气保护下, 将20 g (5.1mmol) 十羰基二锰、1.29 g (24mmol) 甲醇钠(或24mmol钠的25ml甲醇溶液)及5ml水加热回流30min。然后在冰冷却下(约0℃), 滴加含有2.0g (14.2mmol) 碘甲烷的甲醇-水(各15毫升)溶液, 立即生成白色沉淀。反应1h后抽滤, 干燥。由于产物有挥发性, 故此操作应尽快进行。将粗产物溶于乙醚, 用无水硫酸镁干燥约30min。水泵[约4.0kPa(30mmHg)]减压下蒸去乙醚, 剩余物在25℃/13.3Pa(0.1mmHg)下升华, 得白色结晶产物, 收率为60~90%, 熔点95℃。

类似方法可制得五羰基烷基锰 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{R}$, 其中 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, 熔点58℃; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 熔点94.5~95℃; $\text{R}=\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2$, 熔点~14℃。

五羰基三氟乙酰基锰 ($\text{C}_7\text{MnF}_3\text{O}_6$)

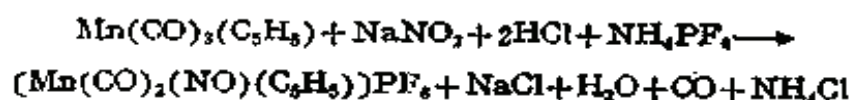


Ring, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. I, p. 148, Academic Press(1965).

在氮气保护下, 将20 g (51mmol) 十羰基二锰与由23ml汞和3.0 g (130mmol) 钠制备的钠汞齐以及300ml四氢呋喃一起激烈搅拌1h以上。此过程中黄色溶液变为无色, 除去过量钠汞齐和汞。然后滴加21 g (100mmol) 无水三氟醋酸, 室温反应1h。减压(约3.99kPa, 30mmHg)蒸去溶剂后, 剩余物在50~55℃/0.2kPa(1.5mmHg)下升华, 得到白色结晶, 收率约75%, 熔点55~56℃。

五羰基锰钠 $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ 与乙酰卤反应得到五羰基乙酰基锰 $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{COCH}_3)$, 收率为51%, 熔点 $54\sim 55^\circ\text{C}$ 。与苯甲酰卤反应得到五羰基苯甲酰基锰 $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{COC}_6\text{H}_5)$, 收率为80%, 熔点 $95\sim 96^\circ\text{C}$ [Closson, R. D. et al., J. Org. Chem., 22, 598(1957)]。

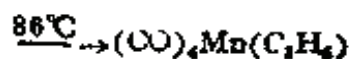
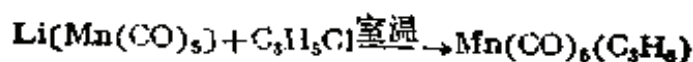
二羰基(亚硝基)(环戊二烯基)锰六氟磷酸盐($\text{C}_5\text{H}_5\text{MnF}_6\text{NO}_2\text{P}$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 163, Academic Press(1965)。

在氮气保护下, 将60 g (0.294 mol) 三羰基(环戊二烯基)锰、900 ml 95%乙醇和180 ml 浓盐酸混合, 加热至沸。然后滴加50 ml 含有21 g (0.304 mol) 亚硝酸钠的水溶液。滴完后, 加热沸腾5 min, 热过滤除去白色氯化钠沉淀。立即将100 ml 含60 g (0.368 mol) 六氟磷酸铵的水溶液加入滤液中。冷至室温, 得到黄色沉淀产物。放置30 min 以上, 结晶完全析出后, 滤出黄色沉淀, 用75 ml 二氯甲烷洗涤, 直至洗出液为无色, 以除去未反应的三羰基(环戊二烯基)锰。将产物在真空干燥器中真空($25^\circ\text{C}/133.3\text{Pa}(1\text{mmHg})$)干燥, 产量50 g (收率为47%)。用丙酮-乙醚重结晶, 可得更纯的产物, 熔点 $> 230^\circ\text{C}$ (分解成黑色)。此络合物在空气中稳定, 仅溶于极性很高的有机溶剂。

四羰基(烯丙基)锰($\text{C}_3\text{H}_5\text{MnO}_4$)



McClellan, W. R. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1601 (1961).

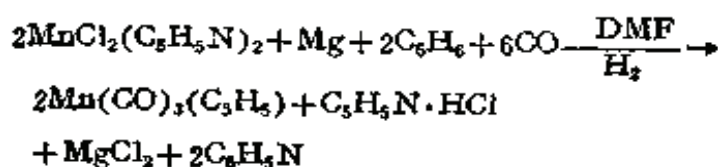
在氩气保护下, 在通风橱中将 25 g (64 mmol) 十 羰基二锰溶于 250 ml 加有 1.4 g (0.2 mol) 金属锂丝的四氢呋喃中, 激烈搅拌 3 h。此过程中体系内为氩气, 反应温度不超过 45~50℃, 得到暗绿色的五羰基锰锂的四氢呋喃溶液 (浓度为 0.51 mol/L)。然后在室温通氩气, 并在充分搅拌下加入 5.7 g (74 mmol) 氯丙烯。搅拌 1 h 后, 滤去沉淀的氯化锂, 滤液减压蒸去四氢呋喃。黄色的剩余物在 45℃/0.66 kPa (5 mmHg) 减压蒸馏, 得到黄色的产物 10.8 g (收率 71%)。该产物在空气中分解。

将 12.5 g (53 mmol) 五羰基 (烯丙基) 锰在 86℃ 加热 3 h, 放出一氧化碳, 黄色剩余物在减压下蒸馏 [66℃/1.86 kPa (14 mmHg)], 得到四羰基 (烯丙基) 锰黄色固体 9.5 g (收率 88%), 熔点 55~56℃ (氩气下)。该产物空气中不稳定。

同样方法, 用五羰基锰钠与 2-甲基氯丙烯在四氢呋喃中反应, 中间不分离出五羰基 (2-甲基烯丙基) 锰, 直接可得到四羰基 (2-甲基烯丙基) 锰的黄色液体。收率为 56%, 沸点 50℃/0.33 kPa (2.5 mmHg)。

此外, 氢化五羰基锰和丁二烯反应, 则得到四羰基 (3-甲基烯丙基) 锰。

三羰基 (环戊二烯基) 锰 ($C_5H_5MnO_3$)



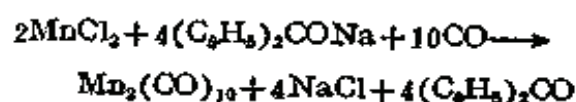
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 111, Academic Press (1965).

在振动式加热釜 [1 L, 耐 30.4 MPa (300 atm)] 中放入 80 g

(1.212mol) 新蒸出的环戊二烯、40 g (0.493mol) 二吡啶合二氧化锰与40 g (1.667mol) 镁片, 然后与一氧化碳及氢气相连。

首先压入5.06MPa(50atm) 的氮气、氢气或一氧化碳, 将压热釜进行置换后压入氢气[5.06MPa(50atm)], 然后压入一氧化碳[8.1MPa(80atm)], 振动并加热至180℃。在此温度下将一氧化碳压力升至30.4MPa(300atm), 反应12h 以上。反应结束后, 冷至室温, 放出一氧化碳及氢气。打开压热釜, 将反应物移入有水蒸汽蒸馏装置的三口瓶中。加入200ml水, 进行水蒸汽蒸馏, 直至没有产物蒸馏出为止。得到的黄色油状物冷却成固体并用冰冷却。滤出黄色结晶, 抽干后放于真空干燥器中[25℃/13.3Pa(0.1mmHg)]干燥, 产量71 g (收率为70%), 熔点77℃。此化合物对空气稳定, 可用作汽油的抗震剂。

十羰基二锰 ($C_{10}Mn_2O_{10}$)

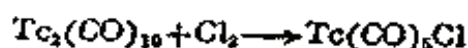


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 90, Academic Press(1965).

在氮气流中, 将9.5 g (0.43mol) 金属钠和约300ml干燥的甲苯加入1L三口瓶中。加热至甲苯沸腾, 猛烈搅拌将金属钠粉碎成细的砂粒。冷至室温后除去甲苯, 加入450ml四氢呋喃, 从滴液漏斗分批滴入80 g (0.44mol) 二苯酮, 反应放热并形成了深蓝色的二苯酮钠。所有的金属钠反应完后, 冷至室温。加入27.5 g (0.218mol) 无水二氧化锰, 此混合物回流搅拌2h。冷至室温后, 在通氮气保护下将反应物注入容积为1L的能耐33.4MPa(330atm) 的振荡式高压釜中。

将高压釜用5.06MPa(50atm)的一氧化碳置换一次以后,压入20.3MPa(200atm)的一氧化碳。振荡下在200℃加热3h以上。反应结束后冷至室温,排出一氧化碳,打开盖子,将反应物移入大的三口瓶中进行水蒸汽蒸馏。先加入约200ml水,然后通入水蒸汽,在接受器中有金黄色的十羰基二锰的结晶析出。直至不再有结晶析出后,将250ml10%硫酸滴入蒸馏瓶中,并进一步水蒸汽蒸馏1h。硫酸加完到不再有产物蒸出后,停止蒸馏。将馏出物冷至室温,过滤产物,挤干后在25℃/13.3Pa(0.1mmHg)下干燥。此法产率最高可达35%。将粗品溶于最少量的甲苯中,于-15℃冷冻结晶,可得纯品,熔点153~154℃。

五羰基氯化锝 (C_5TeClO_5)



Hileman, J. C. et al., *Inorg. Chem.* 1, 933(1962).

将15mg十羰基二锝加到10ml预先用氯气在25℃饱和的四氯化碳中,1h后无色结晶开始沉淀。蒸发除去溶剂,将氯化物晶体装在一个10ml的粗瓶中,并放入250ml镀铜的高压釜中。在100℃压入6.89MPa(1000lbf/in²)的一氧化碳。此时十羰基二锝转化成五羰基氯化锝和八羰基二氯化锝的混合物,保持40h后,后者也转化成五羰基氯化锝结晶。此化合物若在空气中加热,24h内完全转化为八羰基二氯化二锝 $[\text{Te}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ 。

用同样方法,以溴代替氯气,则可制得五羰基溴化锝。

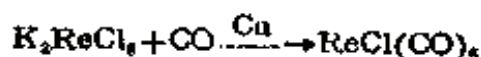
十羰基二锝 ($\text{C}_{10}\text{Te}_2\text{O}_{10}$)

Hileman, J. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2953(1961).

将0.85g(4.7mmol) NH_4TeO_4 放在Vycor管中,在400℃下热解,当盐变黑后,减压至133Pa(1mmHg),用过量的干

燥氧气在600℃下处理热解物。冷却后将含有淡黄色过氧化铼的反应管插入到350ml镀铜的高压釜中（在此过程中不应与湿气接触）。用一氧化碳置换一次以后，压入25℃下20.68MPa（3000lbf/in²）的一氧化碳，然后在220℃下加热20h，压力增至35.16MPa（5100lbf/in²）。冷却后通过-78℃的冷阱，放掉一氧化碳。打开高压釜，用乙醚冲洗其中产物，水泵减压抽去乙醚。残余物在50℃/1.33Pa（0.01mmHg）下升华，得到50~100mg无色结晶。从戊烷中重结晶，两次升华，得到熔点为159~160℃（封管中）的结晶产物。

五羰基氯化铼（C₅ReClO₅）



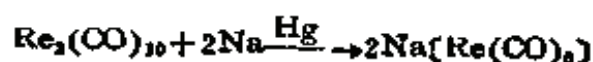
Hieber, W. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 243, 164 (1939).

在通风橱中，将3g六氯铼酸钾与1.5g铜充分混合，放入高压釜中，压入一氧化碳使压力达到20.3MPa（200atm），在230℃反应30h，得到无色微晶产物。将它用苯提取，浓缩，结晶纯化即得五羰基氯化铼。

活化的金属铼中加入略过量的二氯化铜，在氢气中充分混合后，按照上述方法在250℃反应16h，也可得到高收率的五羰基氯化铼（Hieber, W. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 248, 252 (1941)）。此化合物也可由过铼酸钾与四氯化碳合成。五羰基氯化铼为无色结晶。

用四溴化碳与碘仿或碘甲烷按同样方法可合成五羰基溴化铼和碘化铼，这些化合物在石油醚中回流，得到〔ReX(CO)₅〕₂（X=Cl, Br, I），收率为80~86%。

五羰基铼钠（C₅ReNaO₅）

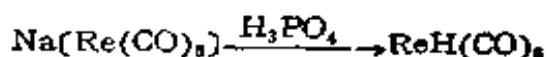


Beck, W. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 308, 23 (1961).

将1 g (1.53 mmol) 十羰基二铼溶于50 ml 四氢呋喃中，加入1% 钠汞齐，长时间振荡。过滤淡黄色溶液，将四氢呋喃在室温高真空下除去，则得到含有四氢呋喃的产物，收率为84%。若同样反应发生在封管里的二甲醚中，然后在高真空下除去溶剂，则可得到无溶剂络合的黄色粉末产物。

五羰基铼锂同样可由十羰基二铼与锂汞齐在乙醚中反应合成。

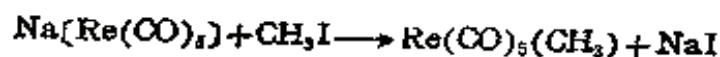
五羰基氢化铼 (C_5HReO_5)



Beck, W. et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 23 (1961).

在装有恒压滴液漏斗和两侧活塞（其中一侧通过装有 P_2O_5 粉末的 U 型管及冷阱与真空系统相连）的 Schlenk 管中，放入 1.2 g 五羰基铼钠 ($Na[Re(CO)_5] \cdot \frac{1}{2} THF$)，在系统减压下，从恒压滴液漏斗滴加约 10 ml 浓磷酸，产生的五羰基氢化铼立即经过五氧化二磷粉末通入在用液氮冷却的冷阱中。由于反应中形成的磷酸钠覆盖于五羰基铼钠表面上，因此反应难于进行完全，收率仅有 30.5%。冷阱中的产物于真空下蒸入另一冷阱，得到完全无色的结晶。产物应在封管中保存。它易为空气氧化形成十羰基二铼。

五羰基（甲基）铼 ($C_5H_3ReO_5$)



Hieber, W. et al., Z. Naturforsch., 14b, 132 (1959).

Hieber, W. et al., Chem. Ber., 93, 901 (1960).

将等物质的量的碘甲烷滴到五羰基铼钠的四氢呋喃溶液

中。减压蒸去四氢呋喃，然后加水，滤出沉淀，升华得到结晶产物，熔点120℃。它在空气中稳定。

若用乙酰氯或氯化苄与五羰基铼钠反应，分别得到五羰基乙酰基铼，熔点88~81℃；五羰基苄基铼，熔点120℃(分解)。这两种化合物均为黄色结晶。

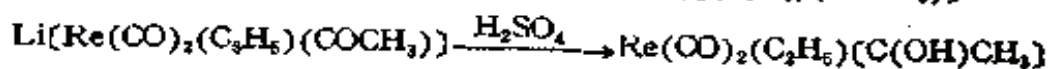
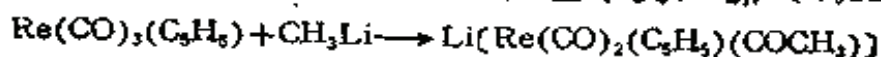
三羰基（环戊二烯基）铼 ($C_5H_5ReO_3$)



Fischer, E. O. et al., J. Organomet. Chem., 1, 191 (1963).

在通风橱中，将仔细粉碎的4.0g (11.1mmol) 五羰基氯化铼和3.0g (34.1mmol) 环戊二烯基钠的粉末在烧瓶中混合，加入50ml无水苯，并用电磁搅拌充分地搅拌，无色的悬浮液回流15h。加入少量微细粉状碳酸钙作为过滤助剂，用G-3玻璃砂板漏斗过滤，再用苯洗两次。合并滤液和洗涤液，减压蒸干，进一步在高真空下充分干燥。如此得到的粗产物在高真空、60℃下升华，或用己烷重结晶，得到空气中稳定的无色结晶产物，收率为89%，熔点112℃。用同样方法从茛基钠和五羰基氯化铼可制得三羰基（茛基）铼，收率80%，熔点89℃。

二羰基（环戊二烯基）（甲基羟基卡宾）铼 ($C_5H_5ReO_3$)

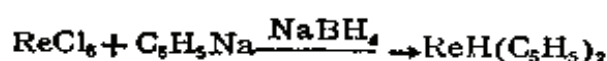


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber. 101, 156 (1968).

将3.4g (10mmol) 三羰基（环戊二烯基）铼溶于50ml无水乙醚中，滴加含10mmol甲基锂的乙醚溶液。滴加后沉淀出黄色微晶，将它用G-4砂板漏斗过滤，再用少量乙醚洗涤，干燥，则得到二羰基（环戊二烯基）（乙酰基）铼锂 $Li[Re(CO)_2(C_5H_5)(COCH_3)]$ ，产量3.1g (收率84%)。若

过滤前加浓度为 2mol/L 的 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ● (稀), 充分搅拌后分出醚层, 水洗, 用硫酸钠干燥、浓缩至 10ml , 加戊烷后冷至 -78°C , 则析出黄色卡宾络合物的结晶。此结晶可溶于 $1:1$ 的己烷-苯混合溶剂中, 通过硅胶柱纯化得到黄色结晶, 收率为 20% , 熔点 84°C (分解)。

氢化双(环戊二烯基)铼 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Re}$)



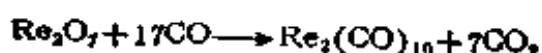
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 80, Academic press(1965).

在氮气保护下, 将 200ml , 浓度为 1mol/L 的环戊二烯基钠四氢呋喃溶液放入 500ml 三口瓶中, 加入 3.0g (80mmol) 充分干燥的氢硼化钠。冷至 0°C , 在充分搅拌下, 将 10.9g (30mmol) 无水氯化铼粉末分批加入其中, 加毕, 回流 5h 。反应物在减压下除去四氢呋喃。将得到的固体物充分粉碎后在 $100\sim 120^\circ\text{C}/0.133\sim 0.399\text{kPa}$ ($1\sim 3\text{mmHg}$) 下升华, 得到黄色结晶产物, 熔点 $161\sim 162^\circ\text{C}$ 。

如用稀盐酸提取固体产物, 则其以 $[\text{ReH}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 的离子形式进入水层, 然后用碱中和, 又恢复变为氢化双(环戊二烯基)铼, 再升华提纯。结晶在空气中可稳定数分钟。

将此氢化双(环戊二烯基)铼结晶溶于氯仿, 通入氯气, 得到双(环戊二烯基)三氯化铼 $\text{ReCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的暗红色沉淀。此化合物可用液体二氧化硫重结晶纯化。

十羰基二铼 ($\text{C}_{10}\text{Re}_2\text{O}_{10}$)

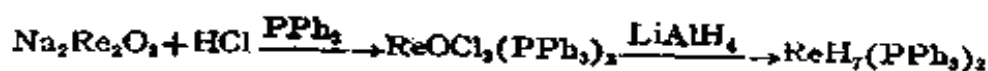


● 即为过去常用的 $2\text{NH}_4\text{SO}_4$ 。——编者注。

King, R. E., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 92, Academic press(1965).

在耐30.4MPa(300atm)的1L热压釜中,于氮气保护下加入50g(0.103mol)七氧化二铼,用一氧化碳置换后,压入一氧化碳至18.2MPa(180atm),在250℃反应16h。冷却后放出一氧化碳,取出灰色固体,水洗除去未反应的原料。剩余物在70℃/13.3Pa(0.1mmHg)下升华,得到无色结晶,熔点177℃(分解)。

七氢化双(三苯基膦)铼 ($C_{36}H_{37}ReP_2$)



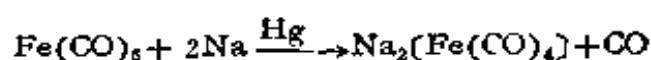
Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1962, 4019.

Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1969A, 1963.

将1.65g过铼酸钠、10ml浓盐酸溶于50ml乙醇中。加入溶于50ml热乙醇的9g三苯基膦的溶液。反应物回流30min,生成黄色沉淀。将其用乙醇洗,用苯—石油醚重结晶,得到二(三苯基膦)三氯氧铼 $ReOCl_3(PPh_3)_2$, 产量3.9g, 熔点211~214℃。将2.5g此化合物加到25ml四氢呋喃中。每次少量地加入氢化铝锂粉末,共加0.8g,然后回流90min。反应物中加入含水的四氢呋喃,分解剩余的氢化铝锂,用乙醚提取,将提取液蒸干。剩余物用水和乙醇洗涤,充分干燥后用冷的20ml四氢呋喃提取三次,过滤,再冷至0℃,得到0.43g $ReH_7(PPh_3)_2$ (收率2%) 的红色结晶,熔点171~175℃。母液在0℃浓缩得到白色的七氢二(三苯基膦)铼结晶,产量0.55g,熔点135~138℃。母液中加入乙醇,可进一步得到0.42g的产物。

13. 铁、钨、钼有机化合物

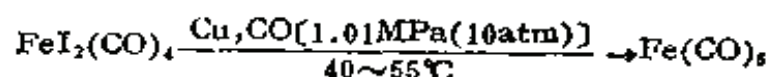
四羰基铁钠 ($\text{C}_4\text{FeO}_4\text{Na}$)



Heiber, V. W. et al., Z. Naturforsch., 14b 132(1959).

在通风橱中，氮气流下，在100ml三颈瓶中放置2.3ml(约31g)金属汞和0.3g金属钠(切成小块，每块约0.1g，依次加入)。反应非常激烈，放出大量热，生成液态钠汞齐。冷却后，加入30ml干燥除氧的四氢呋喃。然后慢慢滴加1g五羰基铁，立即有一氧化碳放出，并有少许放热，维持反应温度不超过20℃。约0.5h后，反应液由五羰基铁的黄色变为产物的桔红色。约过1h，一氧化碳停止放出，反应完成。通常，立即用氮气将生成的四羰基铁钠的四氢呋喃溶液压入下一步的反应容器中直接使用。

五羰基铁 (C_5FeO_5)

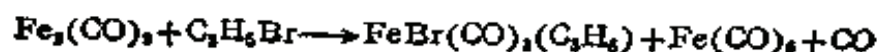


Brauer, ed. G., "Handbuch der Präparativen Anorganische Chemie", 2Ed. p. 1509, Eerdinand Enke Verlag, Stuttgart(1962).

实验室小量制备可参阅上述文献。但目前国内已可买到。

五羰基铁为黄色液体，沸点103℃，相对密度 d^{20}_4 1.46。不溶于水，但溶于大多数有机溶剂。在空气中稳定，长期保存则需于低温，暗处，最好通入些惰性气体。五羰基铁有一定毒性，操作需在通风橱内进行。

三羰基(烯丙基)溴化铁 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{FeBrO}_3$)

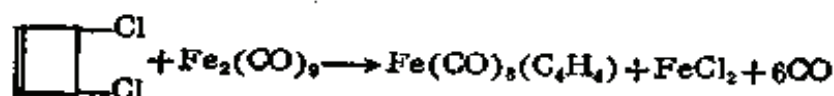


Murdoch, H. D. et al., *Helv. Chim. Acta.*, 45, 1927 (1962).

在通风橱内, 氮气流下, 向50ml含36.5g (0.1mol) 的九羰基二铁的己烷悬浮液中加入12g (0.1mol) 溴丙烯。在40℃下搅拌1.5h, 得到暗红色溶液。过滤, 减压至20~30℃/1.60kPa (12mmHg), 蒸去五羰基铁和己烷。放置在0℃下, 得到黄褐色棱柱状结晶, 产量4g。将母液进一步浓缩得6.1g结晶。由石油醚重结晶, 得到产物9.9g (收率38%), 熔点86~87℃ (分解)。

按相同的方法, 由氯丙烯和碘丙烯分别可得到三羰基(烯丙基)氯化铁和三羰基(烯丙基)碘化铁; 前者为黄色针状结晶, 收率25%, 熔点88~89℃ (分解), 后者为褐色针状结晶, 收率67%, 熔点85~86℃ (分解)。

三羰基(环丁二烯)铁 ($C_4H_4FeO_3$)



Emerson, G. F. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 131 (1965).

在通风橱中, 氮气流下, 将7.44g (61mmol) 的顺-3,4-二氯环丁烯和33g (91mmol) 九羰基二铁悬浮于150ml戊烷和150ml的二氯甲烷的混合溶剂中, 搅拌2h, 过滤, 先蒸除溶剂, 剩余物再蒸馏, 产量4.8g (收率41%), 沸点61~63℃/1.06kPa (8mmHg)。

二羰基(环戊二烯基)氯化铁 ($C_5H_5FeClO_2$)

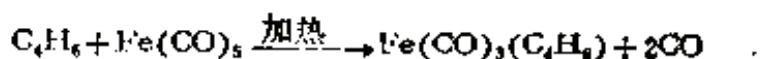


Dombek, B. D. et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 1, 345 (1973).

在通风橱中, 将2g (0.57mmol) 四羰基双(环戊二烯基)二铁溶解于65ml丙酮中。加入10ml含2.1g (1.2mmol) 的48~

50%的氟硼酸的丙酮溶液。通氧气5~10min后,加入20ml含2g (3.42mmol) 氯化钠的水溶液。水泵减压以除去丙酮,过滤水溶液,溶液用20ml二氯甲烷提取数次。提取液用无水硫酸镁干燥,减压除去溶剂。剩余物在-20℃下用戊烷重结晶,得到暗红色结晶,产量1.2g (收率50%),熔点87℃(分解)。同样,由2g (0.57mmol) 四羰基双(环戊二烯基)二铁和1.25g (1.21mmol) 溴化钠可得到二羰基(环戊二烯基)溴化铁,产量1.13g (收率39%)。

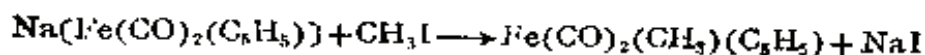
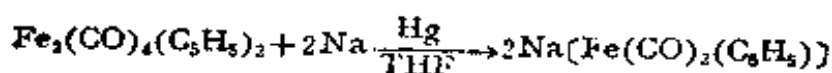
三羰基(丁二烯)铁 ($C_7H_6FeO_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 128, Academic Press(1965).

在通风橱内,于-78℃冷阱中,将110ml液化的丁二烯移入500ml装有几小块干冰的干燥的压热釜中,然后加入146g (100ml, 0.754mol) 五羰基铁,快速密封。在135~145℃反应12h,冷至室温后,恢复至常压,以除去未反应的丁二烯和一氧化碳。水泵减压下蒸馏,回收85g未反应的五羰基铁(回收率61%),沸点40℃/7.32kPa (55mmHg)。剩余物用油泵减压蒸馏,得到三羰基丁二烯铁,在空气中为稳定的橙色液体,产量约23g,沸点47~49℃/13.3Pa (0.1mmHg),熔点19℃。IR(ν): 2051, 1978 cm^{-1} 。

二羰基(甲基)(环戊二烯基)铁 ($C_8H_8FeO_2$)

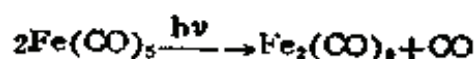


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 151, Academic Press(1965).

在装有搅拌器、滴液漏斗和氮气导入管的1 L三口瓶中，放入23 ml (约310 g) 汞，在搅拌下分十次加入3 g (0.13 mol) 金属钠。反应放出大量热。反应完毕将生成的钠汞齐冷至室温，加入300 ml含17.7 g (0.05 mol) 四羰基双(环戊二烯基)二铁的四氢呋喃溶液。激烈搅拌下反应1 h，反应液由红褐色变为二羰基(环戊二烯基)铁钠的黄褐色。用注射器或导管将此四氢呋喃溶液移入装有氮气导入管及滴液漏斗的500 ml圆底烧瓶中，室温以下滴加7 g (0.12 mol) 碘甲烷。搅拌反应约8 h，用水泵抽去溶剂。剩余物在充氮下移入升华器，在60℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 下升华得到橙色结晶^①，产量10~13.4 g (收率52~70%)，熔点78~82℃。IR(CS₂): 2010, 1955 cm⁻¹。NMR(CS₂): δ4.65, 0.15。

用其它卤化物代替碘甲烷可得到相应的铁化合物。

九羰基二铁 (C₉Fe₂O₉)



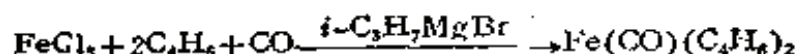
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 93, Academic Press(1965).

在通风橱内，将30 ml五羰基铁和220 ml冰醋酸放于石英烧瓶(或对紫外线透明的玻璃制品)中，开动电磁搅拌，并距烧瓶40~50 cm处用高压汞灯照射。反应随即进行，橙黄色结晶析出，照射12 h后过滤。滤液再进行照射，可进一步得到产品，因五羰基铁的浓度变低，反应变慢。黄色结晶依次用水(两次，每次50 ml)和己烷(两次，每次50 ml)洗涤，真空干燥，收率为50~70%。九羰基二铁在固态时是稳定的，如长期保存，最好将容器用氮气置换。在有机溶剂存在下约60℃分

① 升华后的残余物极易着火，因此需特别注意。

解, 得到五羰基铁和十二羰基三铁。

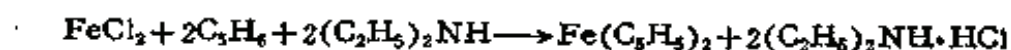
羰基双(丁二烯)铁 ($C_8H_{12}FeO$)



Carbonaro, A. et al., *J. Organomet. Chem.*, 25, 477 (1970).

氮气流下, 将1.05 g 无水三氯化铁溶于40 ml 乙醚中, 冷至 $-78^{\circ}C$, 加入13 g 1,3-丁二烯。搅拌下滴加32.3 mmol 异丙基溴化镁的乙醚溶液, 然后在 $17^{\circ}C$ 反应10 min。反应物冷至 $-78^{\circ}C$, 过滤, 将红色溶液移入压热釜中, 压入一氧化碳, 压力为506.6 kPa (5 atm)。在 $0^{\circ}C$ 反应2 h, 浓缩反应液。剩余物用己烷提取, 浓缩后在 $30^{\circ}C/13.3 Pa$ (0.1 mmHg) 升华, 得到橙黄色针状结晶, 收率30%, 熔点 $130^{\circ}C$ (分解, 在氮气封管中)。在氮气下保存。

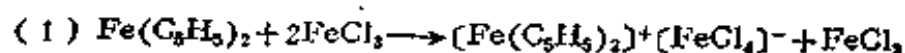
双(环戊二烯基)铁 (铁茂) ($C_{10}H_{10}Fe$)



Wilkinson, G., "Organic Syntheses", Col. Vol. IV, p. 476, John Wiley (1963).

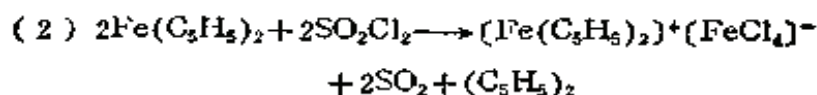
在氮气流下, 将31 g (0.25 mol) 无水二氯化铁、42 ml (0.5 mol) 环戊二烯、100 ml (约1 mol) 二乙胺于室温搅拌反应6~8 h。减压下除去过量的二乙胺, 剩余物用石油醚回流提取。提取液热过滤, 浓缩, 得到橙色结晶。由戊烷或环己烷重结晶, 或升华精制, 产量34~39 g (收率73~84%), 熔点 $173\sim 174^{\circ}C$ 。双(环戊二烯基)铁在 $100^{\circ}C$ 以上升华, 溶于乙醇、乙醚、苯, 对空气、对热均稳定。

四氯铁酸双(环戊二烯基)铁 ($C_{10}H_{10}Fe_2Cl_4$)



Nesmeyanov, A. N. et al., *Chem. Ber.*, 93, 2729 (1960).

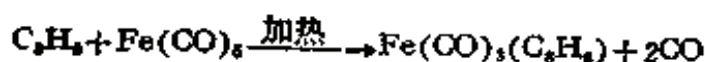
将65g (0.4mol) 无水三氯化铁悬浮于300ml乙醚中, 加入600ml含37.2g (0.2mol) 铁茂的乙醚溶液。析出黑绿色沉淀, 过滤, 依次用乙醚、少量无水乙醇、乙醚洗涤。也可由无水乙醇重结晶。产物在空气中稳定。



Motz, L. P. et al., J. Organomet. Chem., 54, 255 (1973).

将1.81g (0.01mol) 铁茂和1.34g (0.01mol) 氯化硫酰在50ml苯中的溶液回流2h。过滤析出的产物, 用苯洗涤后在空气中干燥, 产量1.87g (收率97%)。

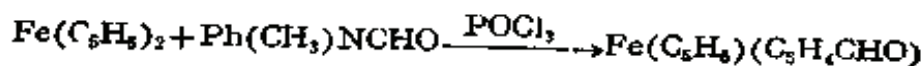
三羰基 (η^4 -环辛四烯) 铁 ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{FeO}_3$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 126, Academic Press (1965).

在通风橱内, 氮气流下, 将6.45g (0.062mol) 环辛四烯、17.5g (0.089mol) 五羰基铁及乙基环己烷的混合物于搅拌下回流24h。冷至室温后在25℃/13.3~133.3Pa (0.1~1mmHg) 蒸去溶剂。留下的红色结晶在60~80℃/13.3Pa (0.1mmHg) 下升华, 得到含有少量六羰基 (环辛四烯) 二铁和七羰基 (环辛四烯) 二铁的红色结晶产物, 产量9g (收率60%), 熔点93~95℃。产物可溶于有机溶剂, 其溶液在空气中亦稳定。

环戊二烯基 (甲酰环戊二烯基) 铁 ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeO}$)

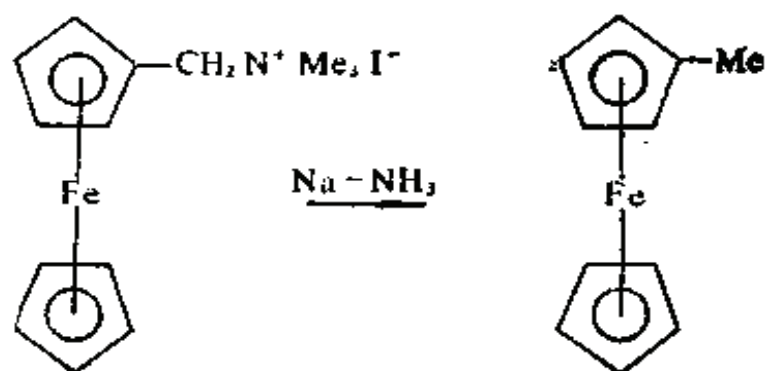


Graham, P. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3416 (1957).

将112g (0.6mol) 铁茂和107g (0.7mol) 三氯氧磷 加热

到50℃, 搅拌下在1.25 h内滴加81g (0.6mol) N-甲基甲酰胺苯胺。反应混合物慢慢冷至室温, 放置3 h。将反应混合物倒入500 g碎冰中, 用乙醚连续提取45 h。提取液依次用水、5%碳酸钠、水洗涤, 用无水硫酸镁干燥。溶液蒸去乙醚, 得到黑色油状物, 放置固化。固体物在70℃/133.3Pa (1mmHg) 升华, 得到红褐色结晶, 产量85.4 g (收率66%)。戊烷—二氯甲烷 (3:1) 重结晶, 熔点124.5℃。

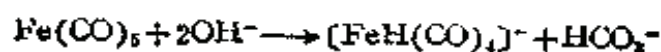
环戊二烯基 (甲基环戊二烯基) 铁 ($C_{11}H_{12}Fe$)

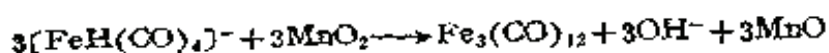


Slocum, D. W. et al., J. Organomet. Chem., 15, 262 (1968).

将3.85g (10mmol) 三甲基 (铁茂基甲基) 碘化铵加到250ml液氨中, 搅拌下快速加入2.76g (120mmol) 钠, 反应15min。加过量的氯化铵分解后, 加水, 用乙醚提取。提取液蒸去乙醚, 用氧化铝柱色谱分离, 然后用石油醚洗出, 浓缩, 得到黄色结晶产物, 产量1.70 g (收率85%), 熔点33~34℃。进一步用石油醚—苯 (4:1) 洗出1,2-二 (铁茂基) 乙烷, 收率5~10%, 熔点183~188℃。

十二羰基三铁 ($C_{12}Fe_3O_{12}$)





King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 95, Academic Press(1965).

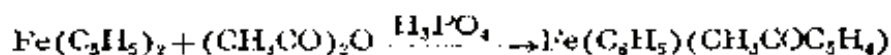
在通风橱内，氮气保护下，在装有搅拌器、回流冷凝管、氮气导入管及滴液漏斗的500ml三口瓶中，加入10.5ml (0.078mol)五羰基铁和40ml甲醇。搅拌下滴加30ml含11.2g (0.28mol)氢氧化钠的水溶液。滴加完后继续搅拌30min以上，得到褐色 $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ 溶液。

在合成 $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ 的同时，首先要合成在以下氧化反应中所需要的二氧化锰。在200ml锥形瓶中，加入17g (0.108mol)高锰酸钾和75ml水，大部分高锰酸钾不溶，其后加入10ml乙醇放置，或十分小心地在水浴上加热，有热量产生并伴有气体放出，高锰酸钾被还原。反应变慢后，在搅拌下慢慢加入15ml乙醇。高锰酸钾的紫色完全消失，得到暗褐色泥状二氧化锰。冷至室温后，将二氧化锰的悬浮液加入到 $[\text{FeH}(\text{CO})_4]^-$ 的溶液中。放热反应开始，反应混合物变成暗红色。滴加完毕继续搅拌1h以上。氧化后滴加10g (0.036mol)七水合硫酸亚铁的稀硫酸(5ml浓硫酸加50ml水)溶液分解过量的二氧化锰。搅拌15min后，滴加入37.5ml硫酸和37.5ml水的溶液，此时产生红色的烟气。滴加完毕继续搅拌20min。将得到的黑色沉淀在空气中过滤，依次用20ml浓度为1.5mol/L H_2SO_4 热、20ml冷水、20ml95%乙醇及20ml己烷各洗两次，真空干燥约10min，产量9.4g (收率72%)。产物微溶于有机溶剂，为暗绿色溶液。

十二羰基三铁可在空气中短时间操作，如长期保存需置于氮气中。在氮气下长时间保存的十二羰基三铁有时会产生一些易燃性物质(可能是金属铁)，因此必须小心。在70℃/13.3Pa

(0.1 mmHg) 下升华, 可得到暗绿色纯净十二烷基三铁结晶 (收率10~20%)。

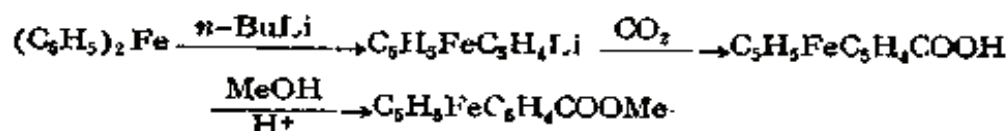
环戊二烯基 (乙酰环戊二烯基) 铁 ($C_{12}H_{12}FeO$)



Graham, P. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 3416(1957).

将93g (0.5mol) 铁茂、250ml冰醋酸和20ml85%磷酸的混合物在100℃加热10min。反应混合物稍许冷却后倒入碎冰中, 放置一夜。用200ml含200g碳酸钠水合物的水溶液中和, 生成的褐色糊状物用冰水冷却, 过滤, 用100ml水洗四次。产物在五氧化二磷干燥器中减压干燥, 再在100℃/133Pa (1mmHg) 升华, 得到橙色结晶, 产量81.5g (收率71.4%), 熔点85~86℃。

环戊二烯基 (甲氧羰基环戊二烯基) 铁 ($C_{12}H_{12}FeO_2$)

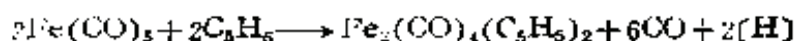


Benkeser, R. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 4025(1954).

氮气流下, 边搅拌边将0.08mol丁基锂的乙醚溶液滴加到75ml含5g (0.027mol) 铁茂的无水乙醚溶液中。1h后停止搅拌, 在氮气流下放置24h。将反应混合物快速加入到干冰—乙醚的糊状混合物中。干冰完全消失后, 小心地加冰水分解。分出水层, 加入浓度为6mol/LHCl, 得到0.4g7:3的铁茂一羧酸和铁茂二羧酸的混合物。由冰醋酸分步结晶, 得到铁茂一羧酸。或使铁茂同三氯化铝和二氧化碳反应制取, 熔点205~210℃〔伊藤健彦等, 日本化学会志, 2, 353(1976)〕。此羧酸用甲醇和微量无机盐酯化, 再由甲醇重结晶得到铁茂一羧酸甲酯, 熔点70~

71℃。

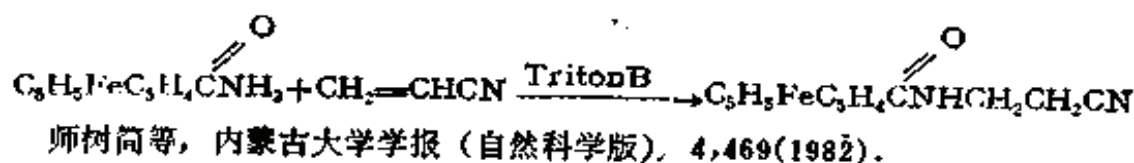
四羰基双(环戊二烯基)二铁 ($C_{10}H_{10}Fe_2O_4$)



Piper, T. S. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 166 (1955).

在装有氮气导入管、搅拌器及冷凝管的2 L 圆底烧瓶中, 装入1000 g 蒸馏精制的双环戊二烯和150 ml (约215 g, 1.1 mol) 五羰基铁。加热至140℃左右反应, 直至观察不到五羰基铁的黄色蒸气为止。反应时间约8 h。将深红色溶液冷至室温, 放置, 析出红紫色结晶。滤出, 用戊烷或己烷洗涤, 产量76 g (收率38%), 熔点194℃ (分解)。IR(KBr), 1955, 1940, 1756 cm^{-1} 。

N-(2-氰乙基)-铁茂甲酰胺 ($C_{14}H_{14}FeN_2O$)

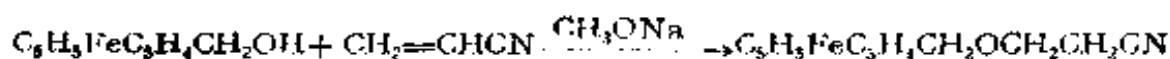


在100 ml 三口瓶中, 将0.46 g (0.002 mol) 铁茂甲酰胺 (Jan, H. L. et al., J. Org. Chem., 24, 280 (1959))。溶于3 ml 二氧六环, 依次加入3 ml (0.045 mol) 丙烯腈, 0.3 ml 40% “Triton B” 水溶液和2 ml 二氧六环的混合溶液, 在室温下搅拌反应6 h。粗产物经氧化铝层析分离, 得黄色晶体0.18 g, 收率32%。乙醇重结晶为黄色晶体, 熔点167~168℃。

同样, 铁茂甲酰胺与2 mol 的丙烯腈在40℃反应, 得到收

率为30%的N,N-二(β-氰乙基)铁茂甲酰胺 $C_5H_5FeC_5H_4\overset{O}{\parallel}CN(CH_2CH_2CN)_2$, 黄色晶体, 熔点104~105℃。

β-铁茂甲氧基丙腈 ($C_{14}H_{15}FeNO$)



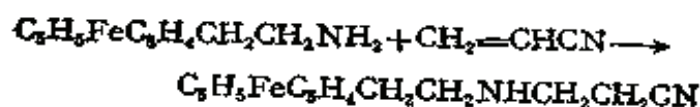
韩毓鼎等, 内蒙古大学学报 (自然科学版), 4, 463 (1982).

在装有搅拌器的20ml梨形瓶中, 加入0.65g (0.003mol) 铁茂甲醇, 2.5ml叔丁醇及0.2g甲醇钠。混合物中滴加入1.0ml (0.015mol) 丙烯腈, 加毕在30~35℃搅拌反应5h。混合物用乙醚萃取数次, 合并乙醚萃取液, 相继用稀盐酸、5%氢氧化钠及水洗至中性, 加MgSO₄干燥过夜。蒸去乙醚, 得到黄色固体。经氧化铝柱层析, 用60~90℃石油醚为洗脱剂, 收集第一带的洗脱液。浓缩, 放冷析出黄色片状结晶, 收率74.6%, 熔点45~46℃。乙醚-石油醚重结晶后熔点46.5~47.5℃。

1,1'-二(羟甲基)铁茂同2mol的丙烯腈反应得到收率83%的1,1'-二(β-氰乙氧基甲基)铁茂, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$, 黄色片状结晶, 熔点48.0~48.5℃。

在Triton B存在下, 铁茂甲硫醇与丙烯腈反应得铁茂甲氧-β-氰乙基硫醚 $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, 黄色针状结晶, 收率96%, 熔点56~56.5。

N-(2-氰乙基)-β-二茂铁乙胺 ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeN}_2$)

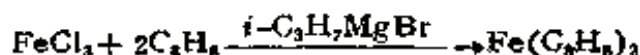


江景熙等, 内蒙古大学学报 (自然科学版), 4, 469 (1982).

将2.3g (0.01mol) 铁茂乙胺加至25ml梨形瓶中, 再加入1.5g (0.028mol) 丙烯腈。保持在25~30℃搅拌反应8~10h。减压抽掉过量的丙烯腈, 剩余物用乙醚稀释, 水洗, 干燥, 蒸去溶剂后得红色液体。液体放置冰箱中冷却过夜, 析出黄色固体2.1g, 收率75%。用石油醚重结晶后, 得到黄色晶

体, 熔点41~42℃。

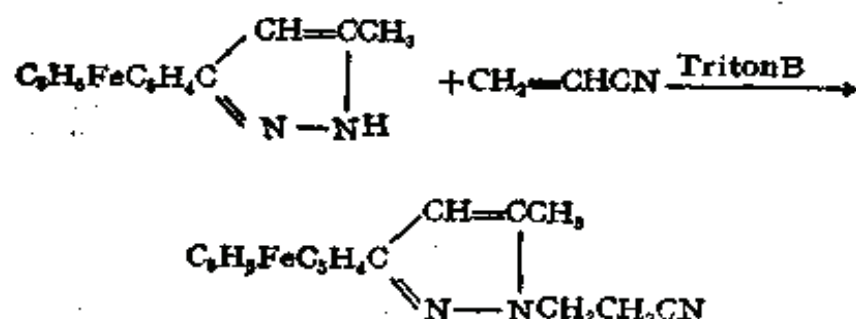
(η^1 -环辛四烯)(η^5 -环辛四烯)铁($C_{16}H_{16}Fe$)



Carbonaro, A. et al., J. Organomet. Chem., 20, 177(1969).

氮气流下, 将1.5 g 无水三氯化铁溶于50 ml 乙醚中, 加入6.5 ml 环辛四烯, 冷至-45℃。在20~30 min 内, 搅拌滴加14 ml 浓度为2.8 mol/L 的异丙基溴化镁的乙醚溶液。反应混合物在-30℃搅拌8 h, 冷却至-78℃过滤。在-30℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 浓缩乙醚溶液。剩余物用冷至-30~0℃的戊烷(80~100 ml)提取。将暗褐色的戊烷溶液冷至-78℃, 析出黑色结晶。用戊烷重结晶, 得到0.5 g 有黑色光泽的针状结晶, 熔点98~99℃(分解, 氮气下封管中)。在氮气下保存。

1-(β -氰乙基)-3-铁茂基-5-甲基吡唑($C_{16}H_{17}FeN_3$)

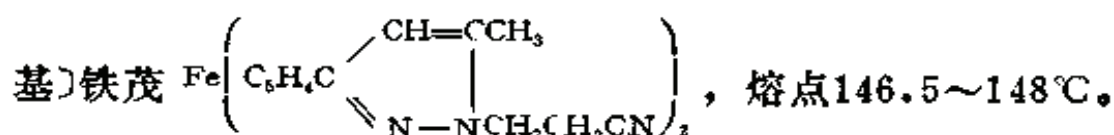


江景熙等, 内蒙古大学学报(自然科学版), 4, 472(1982).

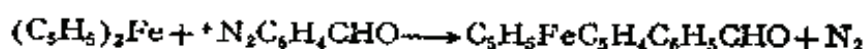
在100 ml 三口瓶中, 加入2.7 g (0.01 mol) 5-甲基-3-铁茂基吡唑, 19 ml 二氧六环和1.9 ml 40% Triton B 水溶液的混合液, 搅拌溶解, 滴加8 ml (0.14 mol) 丙烯腈和4 ml 二氧六环的混合液, 继续搅拌反应25 h 后, 反应物蒸去溶剂。残留物用乙醚萃取, 用水洗涤后, 加入适量石油醚, 冷却。析出的黄色固体用乙醇重结晶, 得到黄色针状晶体1.4 g, 收率44%。

熔点107~108℃。

同样,在TritonB存在下,1,1'-二(5-甲基-3-吡唑)铁茂与2倍mol的丙烯腈在二氧六环中于60℃反应2h,得到收率为12%的黄色片状晶体1,1'-二[3-甲基-4-(β-氰乙基)吡唑基]铁茂



对甲酰苯基铁茂 ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeO}$)

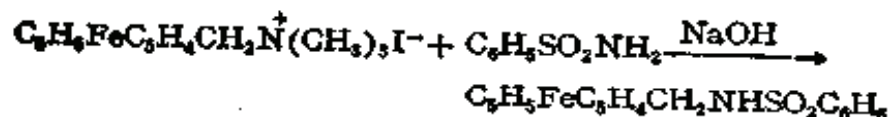


师树简等,中国科学,14,928(1965).

先将2.64g(0.022mol)对氨基苯甲醛溶于22ml浓度为3mol/L H_2SO_4 中。冰冷至0℃后,将已冷冻的5ml含1.61g(0.022mol)亚硝酸钠溶液在强烈搅拌下一次加入上述溶液中。反应10min后,用尿素除去过量的亚硝酸钠,过滤待用。

将6g(0.032mol)铁茂溶于260ml醋酸中,在氢气流中滴加上述制好的重氮盐溶液。反应立即发生并放出大量氮气,溶液变褐色。2h后,加入二倍反应液体积的水稀释,然后用粉状碳酸钠中和。加入少量抗坏血酸,将生成的少量二茂铁正离子还原,过滤得到的固体物,用水洗涤,干燥。固体物用石油醚(60~90℃)溶解,在活性氧化铝柱上层析,先收集到3.23g二茂铁,然后收集到2.15g对甲酰苯基二茂铁,收率53%(按已反应二茂铁计算),为血红色棱形结晶,熔点136.5~137℃。

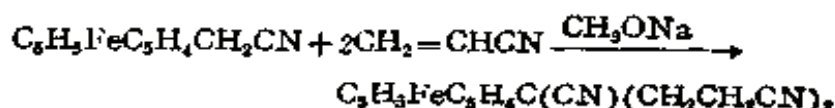
N-铁茂甲基苯磺酰胺 ($\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{FeNO}_2\text{S}$)



在装有回流冷凝管的10ml梨形瓶中,将0.41g(0.0026mol)苯磺酰胺溶于5ml含1g氢氧化钠的热水中,加入1g

(0.0026mol)三甲基(铁茂基甲基)碘化铵。待完全溶解后,回流45min,冷却,趁热进行过滤。用热水洗涤晶体数次以除去剩余的苯磺酰胺。在苯中结晶,得到粗产品,再用乙醇重结晶,得黄色针状晶体0.7g,收率76%,熔点144~145℃。

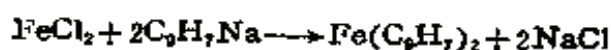
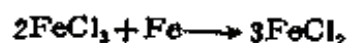
4-铁茂基-4-氰基庚二腈 ($C_{18}H_{17}FeN_3$)



张建国等, 内蒙古大学学报(自然科学版), 4, 473(1982).

在100ml三口瓶中, 加入1.3g(0.005mol)铁茂乙腈, 加二氧六环使之溶解, 再依次加入0.2g甲醇钠及0.97g(0.018mol)丙烯腈。室温搅拌反应15h, 蒸去溶剂。粗产品用氧化铝层析分离, 得到橙色结晶0.7g, 收率52.5%, 熔点89~89.5℃。

双(茚基)铁 ($C_{18}H_{14}Fe$)

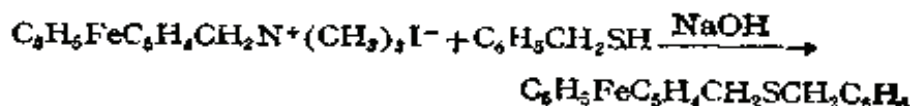


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 73, Academic Press (1965).

氮气流下, 将10.85g(0.067mol)无水三氯化铁和1.85g(0.033mol)铁粉在300ml无水四氢呋喃中搅拌回流4h, 得到二氯化铁的灰色悬浮液。此悬浮液滴加到由6.2g钠和31g茚在四氢呋喃中制备的茚基钠溶液里, 反应物成为黑色。滴加完毕后, 回流16h。反应结束后, 冷至室温, 减压除去四氢呋喃。剩余物在索氏提取器中用戊烷提取约40h。黑色的戊烷提取液冷至-78℃, 析出黑色粗结晶, 在减压下干燥, 产量7.5g(收率26.5%)。在130℃/33.3Pa(0.25mmHg)下升华, 可得纯净的结晶, 熔点184~185℃。可溶于有机溶剂, 在溶液中空

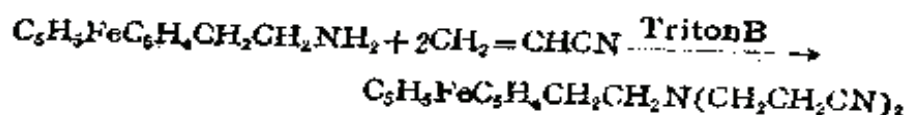
气下慢慢氧化。

铁茂甲基苄基硫醚 ($C_{18}H_{18}FeS$)



在装有回流冷凝管的 25ml 梨形瓶中，置入 0.5g (0.0013 mol) 三甲基 (铁茂基甲基) 碘化铵，加 10ml 水使之溶解，再加 0.1 g 氢氧化钠，然后滴加 0.25 g (0.002mol) 苄基硫醇。反应物在沸水浴上回流 4 h，冷却后，用乙醚萃取。将乙醚蒸去，以石油醚 (30~60℃) 溶解残留物，在氧化铝柱上进行层析，石油醚 (60~90℃) 为淋洗液，得棕黄色溶液。溶液蒸去石油醚得稠粘状棕色液体，于干燥器中慢慢成为棕色晶体，再用石油醚 (30~60℃) 洗涤，得到纯品 0.27 g，收率 64%，熔点 62.5~63.5℃。

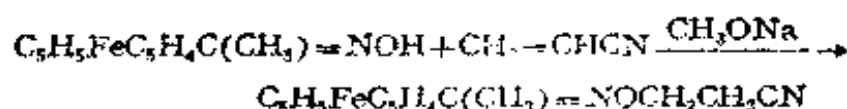
N-铁茂乙基-N,N-二(β-氰乙基)胺 ($C_{18}H_{21}FeN_3$)



张建国等，内蒙古大学学报 (自然科学版)，4, 471 (1982)。

在装有回流冷凝管的 25ml 梨形瓶中，加入 2.3g (0.01mol) β-铁茂乙胺 [Osgerby, J. M. et al., J. Chem. Soc., 1961, 4600] 和约 10 滴 40% Triton B 水溶液。然后加入 6ml (0.09mol) 丙烯腈。反应物回流 24 h，减压抽去丙烯腈，用 10ml 乙醚分数次处理残留物，直至其中可溶部分完全转移至乙醚中。乙醚液用水洗，干燥，蒸去部分乙醚，冷却得到 0.8 g 黄色结晶，收率 24%。再经乙醇重结晶，产物熔点为 71~72℃。

O-(β-氰乙基)乙氧铁茂酮 ($C_{15}H_{16}FeN_2O$)

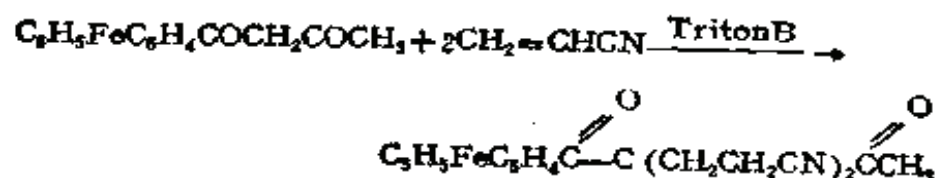


师树简等, 内蒙古大学学报 (自然科学版), 4, 465 (1982).

在100ml两口瓶中, 加入2.0g (0.008mol) 乙酰铁茂肟及50ml无水二氧六环。开动搅拌使之溶解, 然后加入0.8ml (0.012mol) 丙烯腈和少量的甲醇钠。加热, 保持反应温度50~60℃, 反应6h, 减压蒸掉溶剂, 用乙醚萃取残余物。萃取液用水洗两次, 再用无水硫酸镁干燥, 过滤后浓缩。浓缩物进行柱层析, 用乙醚洗脱, 收集第一带, 蒸去溶剂, 得红橙色晶体1.7g, 收率72.0%。用乙醚重结晶, 得纯产品, 熔点83.2~83.4℃。

同样, 1,1'-二乙酰基铁茂肟与丙烯腈反应得到1,1'-二[O-(β-氰乙基)乙酰肟]铁茂, 棕红色结晶, 收率80%, 熔点73~73.5℃。

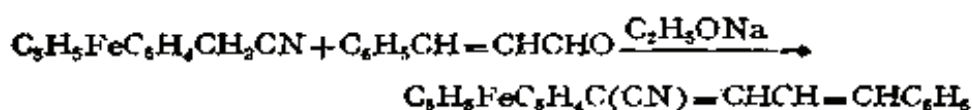
4-铁茂甲酰基-4-乙酰基庚二腈 ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FeN}_2\text{O}_2$)



江景熙等, 内蒙古大学学报 (自然科学版), 4, 473 (1982).

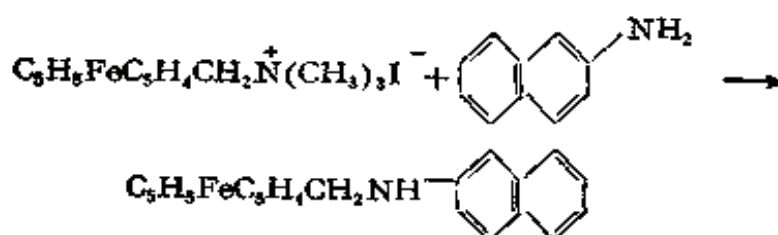
在装有冷凝管的100ml三口瓶中, 加入1.35g (0.005mol) 铁茂甲酰丙酮, 用5毫升叔丁醇溶解后, 再加入0.5ml 40% TritonB水溶液。在30℃搅拌反应下, 加入3ml (0.045mol) 丙烯腈和2ml叔丁醇的混合液。加毕升温至50℃, 反应2h后, 冷却, 析出固体。固体用氯仿和石油醚 (1:1) 重结晶, 得红色晶体1.0g, 收率53%, 熔点180.5~181℃。

2-铁茂基-5-苯基-2,4-戊二烯腈 ($C_{21}H_{16}FeN$)



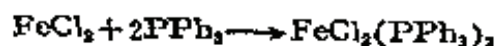
在装有回流冷凝管的20ml梨形瓶中, 加入10ml无水乙醇和小粒金属钠, 待剧烈反应减缓后, 加入0.45g(0.002mol)铁茂乙腈及0.3g(0.0022mol)3-苯丙烯醛。回流6h, 蒸去大部分乙醇, 加入10ml水溶解残留物, 并用10ml乙醚分数次进行萃取。乙醚萃取液经干燥后蒸去乙醚, 得到粗产品0.3g。将粗产品溶于石油醚(60~90℃)中, 经氧化铝柱层析, 用乙醚-石油醚(30~60℃)作淋洗液, 收集溶液, 经浓缩结晶, 得紫红色片状晶体, 熔点99.5~100.5℃。

N-铁茂甲基-β-萘胺 ($C_{21}H_{19}FeN$)



在装有回流冷凝管的10ml梨形瓶中, 加入1g(0.0026mol)三甲基(铁茂基甲基)碘化铵和0.43g(0.003mol)β-萘胺。随后加入2ml水和3ml乙醇作溶剂, 回流4h。蒸去乙醇后, 用苯萃取, 萃取液相继以5%盐酸、5%碳酸氢钠和水洗涤, 干燥。蒸去部分苯, 冷却, 得0.6g黄色晶体。粗产品在石油醚-苯溶液中重结晶, 得黄色晶体, 收率68%, 熔点150~151℃。

双(三苯基膦)二氧化铁 ($C_{36}H_{30}FeCl_2P_2$)

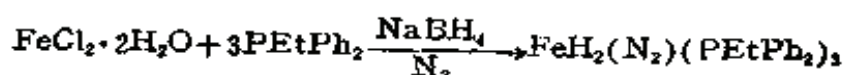


Booth, G. et al., J. Chem. Soc., 1962, 2099.

在氮气流下, 将1.36g(1.07mmol)无水二氯化铁、10.5g(4.00mmol)三苯基膦和60ml无水苯混合物回流4h后, 趁热过滤。滤液放置一天, 滤出结晶并用苯洗涤, 得到0.88g产物。滤液浓缩至30ml, 进一步得到0.70g结晶。将所有结晶在70℃/0.66kPa(5mmHg)干燥6h, 氮气下保存, 收率22.6%, 熔点126~129℃(分解)。

用同样方法由二溴化铁得到双(三苯基膦)二溴化铁, 收率60%, 为淡褐色结晶, 熔点143~144℃(分解)。如用二碘化铁, 得到黑褐色双(三苯基膦)二碘化铁, 收率48%, 熔点170~171℃(分解)。

二氢化(二氮)三(乙基二苯基膦)铁($C_{52}H_{47}FeN_2P_3$)



Aresta, M. et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 5, 203(1971).

在氮气流下, 往40ml含1.06g(6.3mmol)二氯化铁水合物的乙醇溶液中加入4.16g(19.4mmol)乙基二苯基膦。冷至-10℃, 激烈搅拌下在1h内加入25ml含0.9g(23.8mmol)氢硼化钠的乙醇溶液。在-10℃搅拌约5h, 使红色沉淀变成橙黄色。室温过滤后, 将沉淀用乙醇、水、乙醇依次分别洗两次(每次5ml), 真空干燥。将沉淀用5ml苯提取三次, 过滤后的滤液浓缩至5ml。加入20ml石油醚, 室温放置数小时, 得到黄色结晶, 产量3.2g(收率69.5%), 熔点88℃(分解, 真空封管中)。IR(石蜡油): (ν_{NN})2055(很强), (ν_{FeH})1960(很弱), 1855(强) cm^{-1} 。

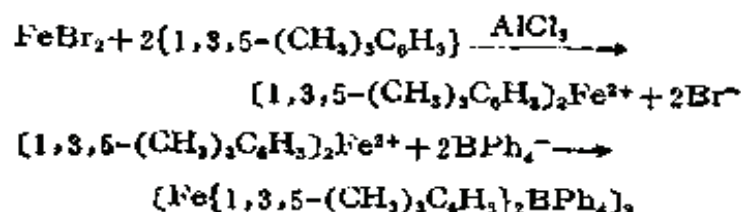
二氢化二[1,2-双(二苯基膦基)乙烷]铁($C_{52}H_{50}FeP_4$)



Peet, W. G. et al., *Inorg. Synth.*, 15, 39(1974).

氮气流下, 将20g(0.05mol)1,2-双(二苯基磷基)乙烷和2.52g(0.02mol)无水三氯化铁加到250ml四氢呋喃中, 搅拌10min, 加入4g(0.11mol)氢硼化钠。将紫红色的反应混合物进行回流, 继续加入2g(0.055mol)氢硼化钠。加入20ml无水乙醇, 停止产生气体后, 将铬黄色溶液回流10min。过滤, 滤液减压浓缩至约50ml, 析出黄色结晶, 过滤, 真空下干燥。结晶溶于500ml甲苯, 过滤后浓缩至200ml, 得到二氢化二[1,2-双(二苯基磷基)乙烷]铁甲苯络合物 $\text{FeH}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 黄色结晶。此黄色结晶在50℃干燥8h, 得到产物, 产量11.5g(收率56%)。IR(ν_{FeH}): 1840 cm^{-1} 。此产物在空气中不稳定。

四苯基硼酸双(均三甲苯)铁 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{FeB}_2$)

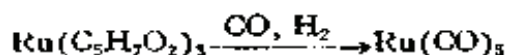


Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 89, 2397(1956).

将3g(0.014mol)无水溴化铁、3g(0.025mol)仔细粉碎的无水三氯化铝和40ml钠干燥的均三甲苯的混合物搅拌下加热至约60℃, 有白烟生成。在80~90℃反应4h后, 冰水冷却, 滴加10ml甲醇, 再滴加150ml水进行分解。将红色溶液移入分液漏斗, 分出有机层。将水溶液过滤, 用50ml石油醚提取两次, 分出石油醚层。然后往水溶液中加入100ml含5g四苯基硼酸钠的水溶液, 吸滤析出的红褐色结晶, 用30ml水和30ml乙醚分别洗三次。结晶重新溶解于丙酮, 加乙醚析出橙红色针状结晶, 减压下干燥, 产量6.6g(收率30%)。为得到好的收率,

各步操作，尤其是过滤，需要快速进行。

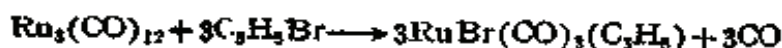
五羰基钌 (C_5RuO_5)



Calderazzo, F. et al., *Inorg. Chem.* 6, 1220 (1967).

在通风橱内，氮气流下，将1g (2.51 mmol) 三乙酰丙酮钌的无水庚烷溶液放入压热釜中，压入2:1的一氧化碳和氢气至20.3 MPa (200 atm)，在180℃反应8 h。放冷至室温，放去未反应的气体，避光减压下将五羰基钌和庚烷蒸至冷却到-78℃的烧瓶中，得到含0.31 g 五羰基钌 (收率51%) 的无色庚烷溶液。该溶液的IR在2035, 1999 cm^{-1} 有羰基的吸收。五羰基钌在光 (尤其是紫外光) 作用下，很快变成橙色，生成十二羰基三钌，因此必须避空气和光操作。庚烷溶液中五羰基钌的含量可用碘一吡啶分解，根据产生的一氧化碳气容量确定，由1 mol 五羰基钌可产生3 mol 一氧化碳。

三羰基 (烯丙基) 溴化钌 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{RuBrO}_3$)

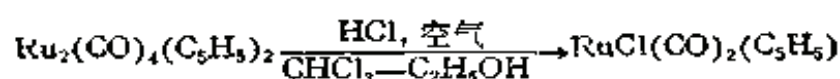


Sbrana, G. et al., *J. Organomet. Chem.*, 13, 240 (1968).

在通风橱内，氮气流下，将14.3 g 溴丙烯加到30 ml 含2.02 g 十二羰基三钌的异辛烷悬浮液中。搅拌下在50~60℃加热5~6 h。过滤黄色溶液析出的黄色结晶。滤液浓缩后，冷至-60℃，进一步析出黄色结晶。将这些粗产品由异辛烷在-50℃重结晶，产量2.1 g，熔点89~91℃。

用同样方法，由氯丙烯和碘丙烯分别得到三羰基 (烯丙基) 氯化钌 (淡黄色结晶，熔点75~77℃) 和三羰基 (烯丙基) 碘化钌 (橙色结晶，熔点73~74℃)。

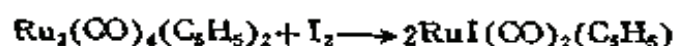
二羰基 (环戊二烯基) 氯化钌 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{RuClO}_2$)



Blackmore, T. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 2931.

将3 g 四羰基双(环戊二烯基)二钌溶于30 ml 氯仿、21 ml 乙醇和21 ml 浓度为2 mol/L HCl 的混合物中, 再加入2.4 ml 浓盐酸, 通空气8 h。此期间, 为保持最初的体积应适当补加氯仿。分出有机层, 水层用氯仿提取。将氯仿液合并, 减压蒸去氯仿。剩余物用水洗, 重新溶于氯仿, 用无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂, 由氯仿-己烷重结晶, 得到3.2 g (收率90%) 产物, 熔点102~104℃。IR(环己烷): 2056, 2008 cm⁻¹。

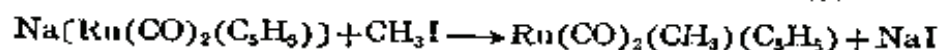
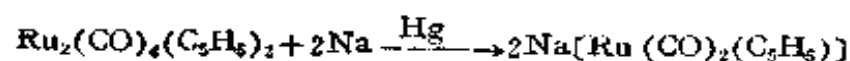
二羰基(环戊二烯基)碘化钌(C₅H₅RuIO₂)



Davison, A. et al., J. Chem. Soc., 1963, 1133.

在氮气流下, 于四氯化碳中四羰基双(环戊二烯基)二钌和碘反应, 得到橙色结晶产物, 熔点103~105℃[100℃/13.3 Pa(0.1 mmHg)升华]。

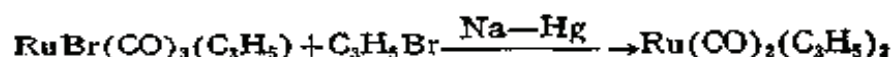
二羰基(甲基)(环戊二烯基)钌(C₅H₅RuO₂)



Davison, A. et al., J. Chem. Soc., 1963, 1133.

在氮气流下, 于四氢呋喃中四羰基双(环戊二烯基)二钌与钠汞齐(含钠1%)反应, 生成二羰基(环戊二烯基)钌钠Na[Ru(CO)₂(C₅H₅)]。此物与碘甲烷反应得到无色结晶的二羰基(甲基)(环戊二烯基)钌, 在40℃/13.3 Pa(0.1 mmHg)升华, 熔点39~40℃。

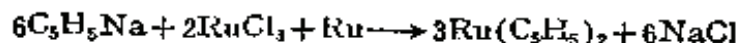
二羰基双(烯丙基)钌(C₃H₇RuO₂)



Cooke, M. et al., J. Chem. Soc., 1971A, 16.

在通风橱内，氮气流下，将0.231 g 钠和 24 g 汞制备好的钠汞齐（1% 钠）与10ml 四氢呋喃放在一起，搅拌下加入10ml 含1.51 g (4.9mmol) 三羰基（烯丙基）溴化钌的四氢呋喃溶液。反应30min后，除去过量的汞齐，得到暗绿色溶液。溶液中再滴加5ml 含0.62g (5.1mmol) 溴丙烯的四氢呋喃溶液，反应2 h，过滤。滤液在室温减压下蒸去溶剂，剩余物用戊烷提取。提取液在20℃蒸出溶剂后，用-78℃的冷指(Cold finger)在20℃下减压升华，得淡黄色结晶，产量0.48 g (收率40%)，熔点<25℃(减压下封管中)。IR(戊烷)(ν_{CO}): 2024(很强)，1971(很强) cm^{-1} 。

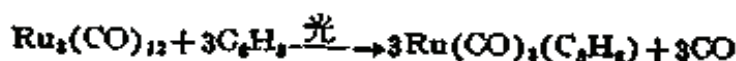
双（环戊二烯基）钌（钌茂）($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ru}$)



Bublitz, D. E. et al., Org. Synth., 41, 96(1961).

在氮气流下，于300ml 乙二醇二甲醚中，由7.2 g (0.312 mol) 钠和31ml (0.376mol) 环戊二烯合成环戊二烯基钠，并向其中加入14.6g (0.07mol) 三氯化钌和 2.4g (0.024mol) 金属钌。反应物在回流温度下加热80 h。用水泵减压浓缩后在氮气下恢复至常压。剩余物在氮气下移入升华装置，在130℃/13.3Pa(0.1mmHg) 下升华。升华后的残渣易燃，需在氮气下用水分解。升华物溶于苯，通过2.5×30cm 的活性氧化铝柱，再将苯溶液浓缩，得到双（环戊二烯基）钌，产量12.2~15.1 g (收率56~69%)，熔点199~200℃，空气中稳定。

三羰基（ η^4 -环辛四烯）钌 ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{RuO}_3$)



Bruce, M. I. et al., J. Organomet. Chem., 13, 227 (1968).

在通风橱内, 氮气流下, 在对紫外光透明的玻璃反应管中加入0.75g(1.17mmol)十二羰基三钌、3g(28.8mmol)环辛四烯和25ml环己烷, 封管。在250瓦高压汞灯的紫外光照射下, 振荡72 h。反应后过滤, 除去未反应的十二羰基三钌, 滤液减压浓缩。剩余物由己烷在-78℃重结晶, 得到橙红色结晶, 产物产量0.27g(收率60%), 熔点75~76℃。IR(环己烷)(ν_{CO}): 2070(强), 2009(强), 1996(强) cm^{-1} 。

此外, 十二羰基三钌和环辛四烯在二甲苯中回流4 h, 得到橙色的五羰基(环辛四烯)二钌的结晶(收率60%)。二甲苯母液用Florisil柱色谱分离, 得到淡黄色的六羰基(环辛四烯)二钌, 收率30%。

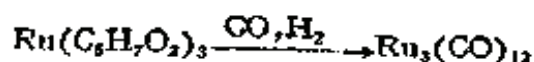
环戊二烯基(甲基环戊二烯基)钌 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Ru}$)



Hofer, O. et al., J. Organomet. Chem., 13, 443 (1968).

在氮气流下, 将1.44g(1.68mmol)环戊二烯基(羟甲基环戊二烯基)钌溶于5ml无水乙醚中。在20℃搅拌下加入0.224g(1.68mmol)三氯化铝和0.068g(1.8mmol)氢化锂铝, 反应1 h。反应完毕加入含水乙醚分解, 过滤, 沉淀用乙醚充分洗涤。合并乙醚液, 蒸去乙醚, 得到(环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)钌, 熔点37~39℃。用氧化铝柱(石油醚)精制, 得熔点为41~42℃的结晶, 产量0.383g(收率93%)。

十二羰基三钌 ($\text{C}_{12}\text{Ru}_3\text{O}_{12}$)

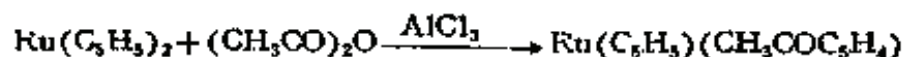


Johnson, B. F. G. et al., Inorg. Synth., 13, 92 (1972).

通风橱内, 在耐压30.4MPa(300atm)的1 L压热釜中, 依

次加入5 g 三氯化钌水合物、7 g 乙酰丙酮钠、140 ml 甲醇，压入6.08 MPa(60 atm) 的氢气和12.15 MPa(120 atm)的一氧化碳。在165℃反应4 h，冷却后恢复到常压。过滤出橙色的十二烷基三钌粗结晶。母液蒸发至干，残渣在索氏提取器中用己烷提取，浓缩至干。这些粗结晶用热己烷重结晶，产量约2.5 g(收率50~55%)。IR(己烷)(ν_{CO}): 2060(强), 2030(强), 2010(中) cm^{-1} ，熔点150℃(分解)。空气中稳定。

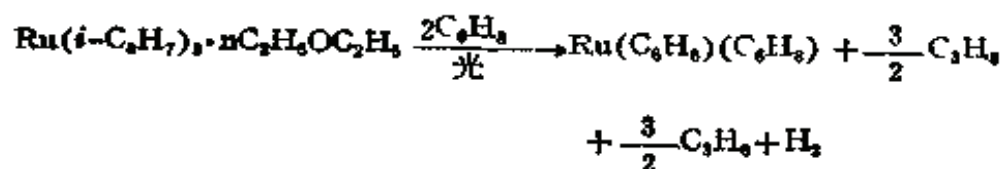
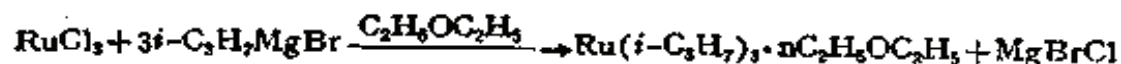
环戊二烯基(乙酰基环戊二烯基)钌($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{RuO}$)



Rausch, M. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 76(1960).

在氮气流下，往1.16 g(0.005 mol)双(环戊二烯基)钌、1.49 g(0.011 mol) 三氯化铝和100 ml 二氯甲烷的混合物中慢慢滴加25 ml 含0.39 ml(0.004 mol)无水醋酸的二氯甲烷溶液，同时搅拌回流1 h，然后向橙红色的反应混合物中加入脱气的水分解之。分出有机层，水洗后用无水硫酸钠干燥，蒸去二氯甲烷。剩余物通过氧化铝柱用苯淋洗。浓缩苯流出物，得黄色针状结晶，产量0.49 g(收率45%)，熔点111~112℃。由苯—石油醚重结晶，熔点不变。进一步由苯—氯仿流出物得到双(乙酰基环戊二烯基)钌，产量0.03 g(收率5%)，熔点142~145℃。

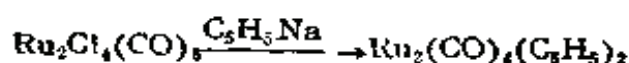
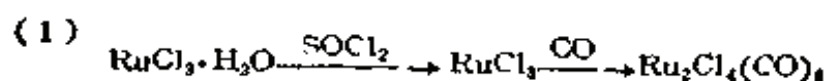
(环己二烯) 苯钌($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Ru}$)



Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 96, 3217(1963).

在氮气流下, 将6g(28.9mmol)粉碎的无水三氯化钌悬浮于20 ml 1,3-环己二烯和60ml 乙醚溶液中, 加入由7g 镁, 20ml 溴代异丙烷在100ml 乙醚中合成的异丙基溴化镁。激烈搅拌下回流20 h后, 用高压汞灯照射45 h, 有气体产生。将暗褐色溶液冷至 -50°C , 加入150ml 甲醇和100ml 乙醚混合液, 分解未反应的格氏试剂和烷基钌。过滤, 滤液用水泵减压浓缩, 然后在高真空下抽干。剩余物溶于己烷, 通过氧化铝柱, 己烷溶液浓缩至数ml。再用己烷通过 $1.5 \times 75\text{cm}$ 、含水4%的氧化铝层析柱纯化。将橙褐色的己烷流出液浓缩至10~15ml。冷至 -78°C 析出结晶, 在 -78°C 过滤, 减压干燥, 在高真空下 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 升华, 得到黄色结晶, 产量1.4 g (收率18%), 熔点 $114\sim 115^{\circ}\text{C}$ (氮气下封管中), 在氮气下保存。

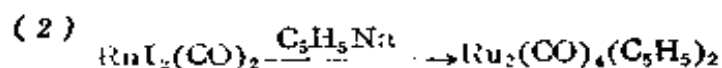
四羰基双(环戊二烯基)二钌($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ru}_2\text{O}_4$)



Blackmore, T. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 2158.

氮气流下, 用10 g (约0.05mol) 三氯化钌水合物和氯化亚硫酸回流反应过夜。蒸去过量的氯化亚硫酸, 剩余物溶解于1l 甲醇中。此溶液放于压热釜中, 在1.01MPa(10atm)的一氧化碳、 65°C 的情况下反应24 h, 得暗绿色溶液。溶液完全蒸去甲醇, 剩余物溶解于400ml 四氢呋喃中。在1 h内将上述的三羰基二氯化钌的四氢呋喃溶液滴入由5 g (0.22mol) 钠和15 ml 新蒸的环戊二烯在200ml 四氢呋喃中制备的环戊二烯钠溶液中, 紫红色溶液变成橙色。滴加完毕, 继续在回流下反应过夜。反应物减压除去溶剂, 得到的暗橙色剩余物用50ml 干燥的苯提取七次, 减压下蒸去溶剂, 得到橙色结晶、产量

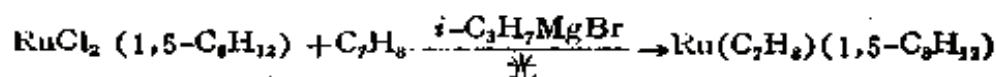
5.5 g (收率46%)。熔点 185°C (分解)。IR: 2021, 2011, 1972, 1964, 1943, 1794 cm⁻¹。



Fischer, E. O. et al., Z. Naturforsch., 17b, 421(1962).

在氮气流下,将0.412g(1mmol)二羰基二碘化钌和0.250g(2.8mmol)环戊二烯基钠在30ml乙二醇二甲醚中加热回流4h,水泵减压蒸去溶剂。剩余物在氮气流下移入升华装置,在140~150°C升华,得到含少量双(环戊二烯基)钌的橙红色结晶(升华后的剩余物易着火,需特别注意)。将此混合物再次溶于苯,由氧化铝柱色谱分离,戊烷作展开剂,分出黄色带。减压除去戊烷后,剩余物在140~150°C升华,得到橙红色结晶,产量130mg(收率约60%)。

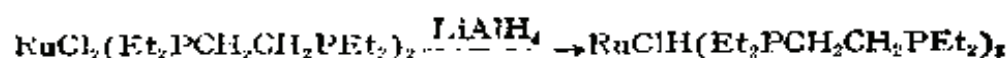
(环辛二烯)(η^6 -环庚三烯)钌 (C₁₅H₂₀Ru)



Muller, J. et al., J. Organomet. Chem., 5, 275(1966).

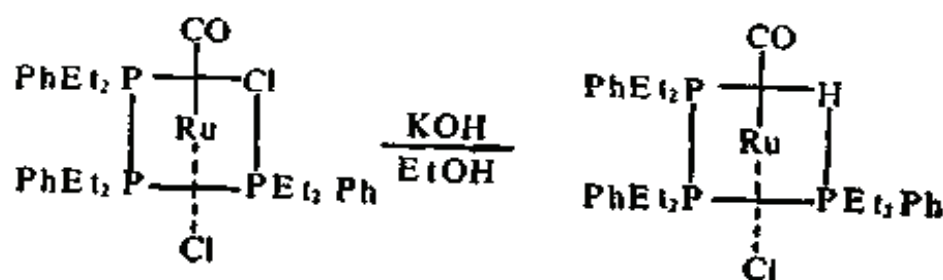
在氮气流下,将由3g镁、13ml溴代异丙烷和40ml乙醚制备的异丙基溴化镁加入到4g(1.43mmol)(1,5-环辛二烯)二氯化钌、10ml环庚三烯和30ml乙醚的混合物中,搅拌下用紫外光照射20h。反应混合物冷至-50°C。滴加50ml甲醇和50ml己烷混合物以分解格氏试剂。过滤,滤液先用水泵减压,然后高真空浓缩。剩余物用己烷由1.5×75cm含水6%的氧化铝柱层析纯化。将黄色带流出液浓缩,冷至-80°C,析出结晶。在-80°C由己烷重结晶,得到橙色晶体,产量0.68g(收率15.8%)。产物可在高真空中60~70°C升华纯化。

反{氯化双[1,2-双(二乙腈基)乙烷]氯化钌}

$(C_{20}H_{49}RuClP_4)$ 

Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1961, 2605.

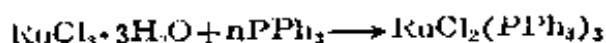
在氮气流下, 将0.2 g 顺{双[1,2-双(二乙膦基)乙烷]二氯化钌}溶于10ml 四氢呋喃中, 加入过量的氢化铝锂, 黄色溶液很快变成无色。回流5min后, 慢慢加入乙醇分解过量的氢化铝锂。反应物减压下浓缩后, 用苯提取。浓缩至干后由石油醚重结晶, 得到无色针状结晶, 产量0.13 g (收率61%), 熔点 $174.5 \sim 176^\circ C$ (真空下封管中)。IR(己烷) (ν_{Ru-H}): $1938 cm^{-1}$ 。空气中慢慢分解。

氢化羰基三(二乙基苯基膦)氯化钌 ($C_{31}H_{46}RuClOP_3$)

Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1964, 3466.

在氮气流下, 将2ml浓度为1 mol/L KOH水溶液加入20ml 含0.698 g 羰基三(二乙基苯基膦)二氯化钌的乙醇溶液中, 回流1 h。冷却后减压蒸去溶剂, 剩余物用乙醚提取。提取液浓缩至干, 由甲醇重结晶, 得到无色晶体, 产量0.46 g, 熔点 $98 \sim 100^\circ C$ 。IR(石蜡油) (ν_{CO}): $1910 cm^{-1}$ 。氢化羰基三(二乙基苯基膦)氯化钌也可由0.67 g 三- μ -氯六(二乙基苯基膦)氯化二钌溶于25ml乙醇中, 再加入2ml浓度为1 mol/L NaOH水溶液, 回流3.25 h, 然后按上述纯化方法得到, 产量0.21 g。

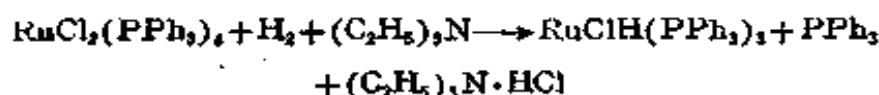
三 (三苯基膦) 二氯化钌 ($C_{18}H_{15}RuCl_2P_3$)



Hallmar, P. S. et al., *Inorg. Synth.*, 12, 238(1972).

将1 g (3.8mmol) 三氯化钌水合物溶于250ml甲醇中, 回流5 min。冷却后加入6 g (22.9mmol, 过量) 三苯基膦, 回流3 h。由热溶液中析出有光泽的黑色结晶, 冷却后在氮气下过滤。将结晶用脱气的乙醚洗涤数次后, 减压下干燥, 产量约2.7 g (收率74%), 熔点132~134℃。在热氯仿、丙酮、苯和醋酸乙酯中有一定程度的溶解度, 成为黄褐色的溶液, 但在这些溶液中不稳定, 变成绿色。

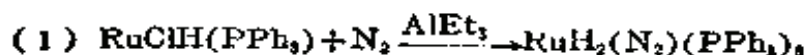
氢化三 (三苯基膦) 氯化钌 ($C_{18}H_{16}RuClP_3$)



Schunn, R. A. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 131(1972).

在氮气流下, 将9.5 g (7.8mmol) 四 (三苯基膦) 二氯化钌、2.4 g (24mmol) 三乙胺和150ml 甲苯混合物在搅拌下通氢气1 h。反应混合物由褐色变成紫色, 析出紫色结晶。反应结束后, 用冰水冷却1 h, 滤出结晶。结晶用50ml乙醇洗五次, 然后用25ml 甲苯洗两次, 减压下干燥, 得到氢化三 (三苯基膦) 氯化钌甲苯络合物的紫色结晶, 产量7.23 g (收率90%), 熔点>150℃ (分解)。固体在空气中放置数小时分解, 因此需在氮气下保存。溶液在空气中很快分解成为绿色。

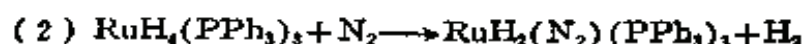
二氢化 (二氮) 三 (三苯基膦) 钌 ($C_{18}H_{17}RuN_2P_3$)



Knoth, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 104(1972).

往9.82 g (9.7mmol) 氢化三 (三苯基膦) 氯化钌甲苯络

合物和300ml无水乙醚混合物的液面上直接通入氮气，搅拌下滴加8 ml (5.9mmol) 三乙基铝。反应4 h后，停止向液面通氮，从装在冷凝器上面的三通活塞通氮搅拌过夜。在氮气下滤出析出的结晶，将结晶加入80ml苯中，搅拌30min溶解，过滤。滤液中加入400ml己烷、放置，慢慢析出二氢化（二氮）三（三苯基膦）钌的结晶，产量5.8 g (收率76%)，熔点130℃（分解）。氮气下保存。

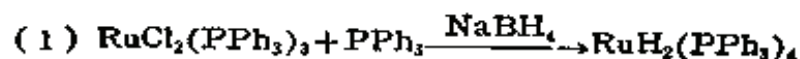


Harris, R. O. et al., J. Organomet. Chem., 54, 259 (1973).

在氮气流下，于0.2 g 四氢化三（三苯基膦）钌的固体上通氮4 h，生成的粗产物在氮气流下溶于苯，加入己烷析出二氢化（二氮）三（三苯基膦）钌，产量0.15 g (收率70%)。

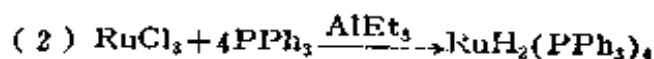
IR: (ν_{NH}) 2147 cm^{-1} , (ν_{RuH}): 1960, 1938 cm^{-1} 。

二氢化四（三苯基膦）钌 ($\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{RuP}_4$)



Harris, R. O. et al., J. Organomet. Chem., 54, 259 (1973).

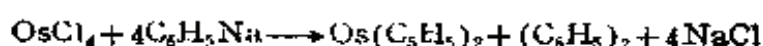
在氮气流下，1 g 三（三苯基膦）二氯化钌和6 g 三苯基膦溶于用氢饱和的60ml苯和100ml甲醇混合物中，加固体氢硼化钠到暗红色溶液变成淡橙色为止。反应混合物于室温搅拌1 h，最初析出无色的四氢化三（三苯基膦）钌，然后转变成黄色的二氢化四（三苯基膦）钌。用甲醇洗净后，在空气中干燥，保存在氮气中，产量1.0 g (收率85%)。此反应不加三苯基膦同样可进行，得到的是无色结晶，为四氢化三（三苯基膦）钌，收率75%，熔点132℃（分解）。



Ito, T. et al., J. Am. Chem. Soc., 92, 3011 (1970).

在氩气流下, 将5 g 三氯化钨和25 g 三苯基膦悬浮在100 ml 四氢呋喃中, 在 -20°C 加入13.3 ml 三乙基铝。反应混合物在室温搅拌1周以上, 至黄色结晶完全析出为止, 此时有乙烷和少量乙烯产生。滤出结晶, 先用乙醚然后用己烷洗净, 收率24% (按三氯化钨计算), 熔点 180°C 分解。IR (石蜡油): $(\nu_{\text{Ruh}}) 2080\text{cm}^{-1}$ 。

双(环戊二烯基) 锇 (锇茂) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Os}$)



Fischer, E. O. et al., Chem. Ber., 92, 2302 (1959).

在氮气流下, 将12 g 四氯化锇加到由3.6 g 钠和15.5 ml 环戊二烯在150 ml 乙二醇二甲醚中制备的并在冰水冷却下的环戊二烯基钠溶液中。放热停止后, 回流22 h。冷却后, 水泵减压蒸去溶剂, 固体剩余物在氮气流下移入升华装置。在高真空下于 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 升华, 得到无色结晶和油状物质。升华后的残渣易燃, 因此需要在氮气流下用水分解。以下操作可在空气中进行。得到的含油状物的无色结晶在 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 再次升华。升华物溶于30~40 ml 热苯中, 冷至室温, 析出无色结晶, 过滤后用少量苯洗涤。母液用苯通过氧化铝层析纯化, 洗出作为杂质的褐色带。浓缩无色的苯流出液, 得到的固体与重结晶所得到的物质一起在 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 升华两次, 得到无色棱形结晶, 产量2.6 g (收率23%), 熔点 $229\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。空气中稳定, 溶于苯、乙醇、乙醚、石油醚。

环戊二烯基 (乙酰基环戊二烯基) 锇 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OsO}$)

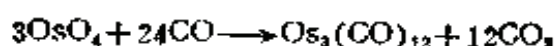


Hill, E. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 3840 (1961).

将0.41 g (1.28 mmol) 双(环戊二烯基) 锇加到40 ml 无

水醋酸和 5 ml 85% 磷酸中。双(环戊二烯基)锇溶解, 放出大量热量, 在 80℃ 反应 4 h, 然后冷至室温, 加碳酸钠水溶液分解。生成物用二氯甲烷提取, 用硫酸镁干燥, 浓缩, 得到黄色固体。产物用苯通过氧化铝层析纯化, 黄色带流出液浓缩得到黄色结晶, 产量 0.385 g (收率 85%), 熔点 129~129.5℃。

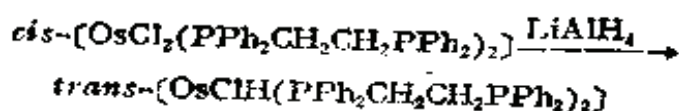
十二羰基三锇 ($C_{12}Os_3O_{12}$)



Johnson, B. F. G. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 93 (1972).

通风橱内, 在 100 ml 压热釜中装入 2 g 四氧化锇、30 ml 甲醇压入 7.6 MPa (75 atm) 的一氧化碳, 在 125℃ 反应 12 h。冷却后, 滤出黄色结晶, 丙酮洗净后在 20℃/133.3 Pa (1 mmHg) 下干燥。由此得到的十二羰基三锇的纯度适合于一般应用。为得到高纯度产物, 可在 130℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 下升华或由热苯重结晶, 得到产物约 1.6 g (收率 70~80%)。IR (己烷) (ν_{CO}): 2070 (强), 2036 (强), 2015 (中), 2003 (中) cm^{-1} 。

反{氯化双[1,2-双(二苯膦基)乙烷]氯化锇} ($C_{52}H_{40}OsClP_4$)



Chatt, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 1961, 2605.

在氮气流下, 由顺-[双[1,2-双(二苯膦基)乙烷]二氯化锇]和过量的氢化铝锂反应后, 由苯-石油醚重结晶, 得到黄色针状结晶的反-[氯化双[1,2-双(二苯膦基)乙烷]氯化锇]苯络合物, 收率 85%, 熔点 313.5~318℃ (分解, 真空封管中)。IR (石蜡油) (ν_{OsH}): 2046 cm^{-1} 。在空气中不安定。

氯化羰基三(三苯基膦)氯化锇 ($C_{55}H_{48}OsClOP$)

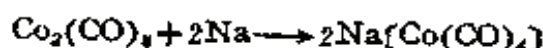


Ahmad, N. et al., *Inorg. Synth.*, 15, 53(1974).

在激烈搅拌下, 快速依次将35ml含0.67g (1.2mmol) 六氟锇酸钠六水合物的2-甲氧基乙醇溶液、15ml40% (重/体) 甲醛溶液加入到75ml含1.97g (7.5mmol) 三苯基膦的2-甲氧基乙醇的沸腾溶液中。反应混合物回流30min, 冷至室温, 反应混合物由红褐色变成黄色。滤出无色结晶, 依次用乙醇、水、乙醇、己烷洗涤, 减压下干燥, 产量1.2g (收率95%)。

14. 钴、铈、铀有机化合物

四羰基钴钠 (C_4CoNaO_4)

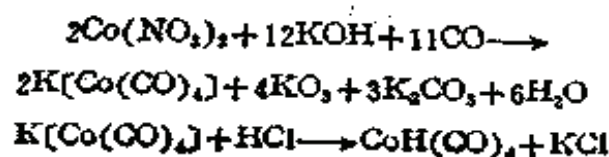


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 152, Academic Press(1965).

在氮气保护下, 装有氮气导管、搅拌器, 带侧管的滴液漏斗和回流冷凝管的底部有活塞的1L三口瓶中, 加入310g (2 mol) 汞。在激烈搅拌下将3.0g (0.13mol) 钠每次加入0.2g, 生成钠汞齐。在室温下, 将500ml含17.1g (0.05mol) 八羰基钴的四氢呋喃溶液滴加至钠汞齐中, 室温激烈搅拌3h以上。反应物由八羰基钴的橙色变为灰色或灰黄色。由底部除去过量的钠汞齐和汞, 得到四羰基钴钠的四氢呋喃溶液。

四羰基钴钠还可由六水合二硝酸钴与一氧化碳和硫代硫酸钠在氨存在下, 于水中反应制备。

四羰基氢化钴 (C_4HCoO_4)



Gilmont, P. et al., Inorg. Synth., 2, 238(1946).

在通风橱内, 将 7.3 g 六水合硝酸钴、11.2 g 氢氧化钾和 1.6 g 氰化钾分别制成 15ml、15ml 和 5 ml 水溶液。用一氧化碳充分置换反应装置的空气后, 将制备的水溶液依次由侧管加入 (每加入一溶液后用 5 ml 水洗涤侧管, 然后再注入下一溶液), 这样构成浓度约为 $0.5\text{mol/L Co(NO}_3)_2$, 浓度为 0.5mol/L KCN 和浓度为 0.5mol/L KOH 溶液 50ml。在此过程中空气不得进入体系中。关闭加料活塞, 打开连接一氧化碳的活塞, 在激烈振荡下反应 7 h。反应初期吸收一氧化碳速度约为 $8\sim 10\text{ml/min}$, 很快增到 $15\sim 20\text{ml/min}$, 最后停止吸收。吸收一氧化碳共 $2200\sim 2600\text{ml}$, 其中 $80\sim 90\%$ 是前 5 h 吸收的。这样得到含微量白色悬浮物的黄色四羰基钴钾 $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 水溶液, 备用。

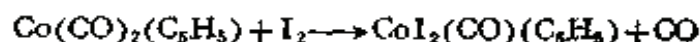
四羰基钴钾和盐酸的反应是在 500ml 烧瓶内进行。烧瓶装有伸到底部的导管和短导管, 支导管的前面连接干燥管, -78°C 冷阱和水银瓶。体系用一氧化碳充分置换空气后, 长导管的另一端与制备四羰基钴钾的装置相连接。整个体系用一氧化碳置换后, 将四羰基钴钾移入烧瓶中, 在冷却下用手慢慢振荡并由短导管将 30 毫升浓度为 12mol/L HCl 慢慢加入。通入一氧化碳并使烧瓶升至室温, 此时注意产生的气泡 (二氧化碳和四羰基氢化钴不得进入干燥管)。慢慢通入一氧化碳 10 h 使反应液完全吸收四羰基氢化钴。四羰基氢化钴的析出在较低的温度 ($10\sim 15^\circ\text{C}$) 进行, 得到较纯的四羰基氢化钴。进一步蒸馏得到白色或者淡黄色结晶 (液体可为淡黄色) 的四羰基氢化钴, 产量 2.2 g (收率 45%), 熔点 -33°C 。

四羰基氢化钴对热不稳定, 温度升高时分解成八羰基二钴和氢气。此物在一氧化碳气流下蒸馏不发生分解, 在玻璃封管

和低温下保存。

在合成四羰基钴钾溶液中用氯化钴代替硝酸钴，可采用常压一氧化碳进行反应，四羰基氢化钴的收率在30~57% [Clark, R. J. et al., J. Organomet. Chem., 11, 637(1968)]。

羰基（环戊二烯基）二碘化钴 ($C_5H_5CoI_2O$)



King, R. B., Inorg. Chem., 5, 82(1966).

Heck, R. F., Inorg. Chem., 4, 855(1965).

在通风橱内氮气流下，14 g (77.8mmol) 二羰基（环戊二烯基）钴溶于50ml无水乙醚中，然后滴加入500ml含20 g (78.8mmol) 碘的乙醚溶液，此时激烈地放出气体并析出黑色结晶。滴加完毕少许放置后过滤，先后用乙醚、己烷洗涤，干燥，得到27.4 g (收率87%) 产物。IR[KBr], $(\nu_{CO}) 2045cm^{-1}$, NMR($CHCl_3$) δ 5.65(C_5H_5)。

三羰基（烯丙基）钴 ($C_3H_5CoO_3$)



Heck, R. F. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1097(1961).

在氮气保护和0℃下，将0.5ml (5.8mmol) 溴丙烯加到25ml含1.5 g 四羰基钴钠 $Na[Co(CO)_4]$ 的二甲醚（或乙醚）溶液中，在0℃放置过夜。在此温度减压蒸出溶剂，剩余物每次用2 ml 戊烷提取三次。溶液浓缩至2毫升，浓缩液冷却至-100℃，析出黄色结晶。结晶析出后在-80℃静置，用注射器抽出上层液体，干燥，得到产物。粗产物在-80℃由戊烷重结晶两次以上，再在高真空蒸馏得到空气中不稳定的低熔点黄色结晶，熔点-33~-32℃。

四羰基钴钾和氯丙烯反应得到收率66%的三羰基（烯丙基）钴， $Co(CO)_3(C_3H_5)$ 。

二羰基（环戊二烯基）钴（ $C_5H_5CoO_2$ ）

合成方法 1



Piper, T. S. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1, 313 (1955).

在通风橱内氮气保护下，约30 g (0.088 mol) 八羰基二钴，26 ml 新蒸馏的环戊二烯和180 ml 苯溶液用紫外照射16 h。反应物用水泵减压蒸出苯和未反应的环戊二烯，剩余的暗红色液体减压〔0.13~0.66 kPa (1~5 mmHg)〕蒸馏得到粗产物二羰基（环戊二烯基）钴，产量约15 g (收率47.5%)。此物为暗红色恶臭液体，熔点-22℃，沸点139~140℃/22.61 kPa (170 mmHg)。

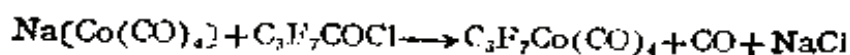
合成方法 2



Fischer, E. O., *Z. Naturforsch.*, 10 b, 354 (1955).

在通风橱内氮气保护下，由1.0 mol 环戊二烯基钠与65 g (0.5 mol) 无水二氯化钴在500 ml 四氢呋喃中制备的双（环戊二烯基）钴溶液加入到1 L 压热釜中。体系用一氧化碳置换数次，然后压入约5.06 MPa (50 atm) 的一氧化碳，在130℃反应10 h。反应物冷至室温，放出一氧化碳，过滤反应物并用苯洗涤数次。合并滤液和洗涤液在水泵减压下蒸出苯和四氢呋喃。暗红色剩余物减压蒸馏〔0.13~0.66 kPa (1~5 mmHg)〕，得到收率25%的纯净产物二羰基（环戊二烯基）钴。

四羰基（七氟丙基）钴（ $C_3F_7CoO_4$ ）

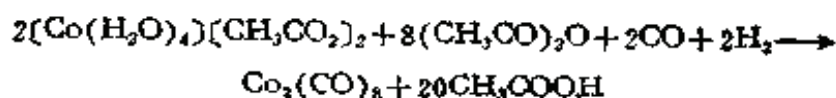


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 152, Academic Press (1965).

在氮气保护下,在一升三口瓶中,由3.0g钠和17.1g (0.05mol) 八羰基二钴在500ml四氢呋喃中制备四羰基钴钠。将300ml含新蒸馏的23.2克(0.1mol) 七氟丙酰氯的四氢呋喃溶液滴加至上述四羰基钴钠中,此时产生气体。反应物在室温搅拌3h后依次用水泵〔 $\sim 3.99\text{kPa}$ (30mmHg)〕和油泵〔 $\sim 0.133\text{kPa}$ (1mmHg)〕抽去挥发性物质并用干冰—丙酮浴捕集。然后在 $25^\circ\text{C}/13.3\text{kPa}$ (100mmHg)下蒸去捕集物中的四氢呋喃。剩余物移入小烧瓶内蒸馏,收集沸点 $44^\circ\text{C}/2.13\text{kPa}$ (16mmHg)馏分,产量11g(收率32%)。此物为空气中较稳定的黄色液体。

四羰基钴钠与卤代烷或烃基酰氯化物反应得到四羰基烷基(或酰基)钴,它们对空气和热是很敏感的,只能在低温存在。

八羰基二钴 ($\text{C}_8\text{Co}_2\text{O}_8$)

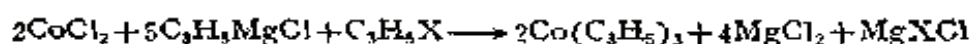


King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol.1, p. 98, Academic Press (1965).

在通风橱内,将200g(0.8mol)四水合醋酸钴和330g(3.25mol)醋酸酐加到耐 30.4MPa (300atm)的1L压热釜中。压热釜用一氧化碳或氢气置换空气后依次压入氢气〔 4.05MPa (40atm)〕和一氧化碳〔 16.2MPa (160atm)〕。将压热釜加热至 $160\sim 180^\circ\text{C}$,一定的诱导期后反应迅速进行,气压降低,继续加热2h并补充消耗的一氧化碳。反应后压热釜冷至室温,放出过量的气体。此时析出橙色的八羰基二钴,在氮气流下过滤、蒸馏水多次洗涤。结晶在保干器中减压干燥,得到82g(收率60%)八羰基二钴。

八羰基二钴对空气和热不稳定（温度在50℃以上时转变成十二羰基四钴），因此需在一氧化碳或氮气下保存。

三（烯丙基）钴（ C_3H_5Co ）



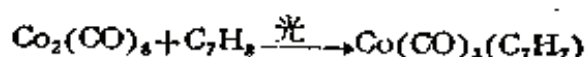
Bönnemann, H., *Angew. Chem.*, 85, 1024(1973).

在惰性气体保护下，二氯化钴和烯丙基氯化镁在乙醚中于-60~-55℃反应。反应物在同一温度下过滤，分离副产物，蒸去乙醚。可溶性有机物用丁烷提取，提取液冷至-130~-100℃，得到橙红色三（烯丙基）钴结晶，收率75%。

三（烯丙基）钴在溶液中在-50℃以上分解，结晶在氩气中加热或在-20℃快速分解，与空气接触燃烧。

利用同样的反应还可合成三（1-甲基烯丙基）钴（收率40%），三（2-甲基烯丙基）钴（收率20%），二（烯丙基）环戊二烯基钴（收率78%）。

三羰基（环庚三烯基）钴（ $C_{10}H_7CoO_3$ ）

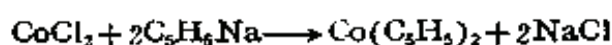


King, R. B. et al., *Inorg. Chem.*, 3, 785(1964).

在通风橱内，氮气保护下，将100ml14%八羰基二钴的甲苯溶液和100ml91.3%环庚三烯装入石英容器中，用1kW水银UV灯照射16h。过滤反应混合物得橙色滤液。滤液减压蒸去过量的环庚三烯和甲苯。剩余物用100ml戊烷提取三次，提取液自然过滤。滤液由氧化铝色谱分离，收集由戊烷洗出带的红色部分。在3.99kPa（30mmHg）减压下蒸去溶剂，得到1.5g（收率8%）的红色油状产物。粗产物由下法纯化：将产物溶于20~40ml戊烷，自然过滤后滤液在-78℃冷却，析出暗红色结晶，用注射器吸取上清液，通入氮气流干燥，得纯化

产物, 收率10~30%。

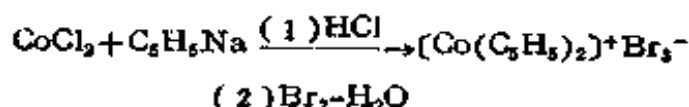
双(环戊二烯基)钴(二茂钴) ($C_{10}H_{10}Co$)



Wilkinson, G. et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 96(1956).

在氮气保护下, 在1L三口瓶中, 由23g(1mol)钠和98~123ml(1.2~1.5mol)环戊二烯在500ml四氢呋喃中制备环戊二烯基钠溶液。此溶液中加入65g(0.5mol)无水二氯化钴, 反应放热同时溶液变为暗紫色。回流4h后蒸去溶剂, 最后用水泵减压完全除去溶剂。剩余物为粘稠状时(由于环戊二烯二聚物存在)再用油泵抽干。固体剩余物在60~200℃高真空下升华, 得到暗紫色产物, 收率约90%, 熔点173~174℃。

双(环戊二烯基)钴(Ⅲ)溴化物 ($C_{10}H_{10}CoBr$)



Green, M. L. H. et al., J. Chem. Soc., 1959, 3753.

氮气流下, 0.5摩尔无水二氯化钴加入到300ml含1.0mol环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液中, 加热回流搅拌2h后蒸去溶剂。剩余物用100ml盐酸(浓盐酸与水体积比为1:1)处理。分出黄色水层, 用乙醚洗二次、过滤。滤液含有 $[Co(C_5H_5)_2]^+$ 离子, 用各种沉淀剂以盐的形式分离出。加溴水可得到溴化物沉淀, 过滤, 在80℃真空干燥得到淡黄色粉末状双(环戊二烯基)钴(Ⅲ)溴化物。

(η^5 -环戊二烯)(环戊二烯基)钴 ($C_{10}H_{11}Co$)

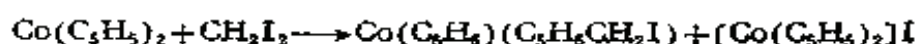


Green, M. L. H. et al., J. Chem. Soc., 1959, 3753.

在氮气流和搅拌下, 每次少量地加5g氢硼化钠至150ml含5g双(环戊二烯)钴溴化物的乙二醇二甲醚悬浮液中, 产生

氢气，固体氢硼化钠表面覆盖一层绿色物。反应物在60℃加热或加入2 ml 水则变为暗红色，反应1 h 后过滤。剩余物用乙醚洗涤，滤液减压浓缩至数 ml，用低沸点石油醚提取。提取液浓缩并通过20cm 的氧化铝柱，用低沸点石油醚展开，收集最初的流出部分，蒸去溶剂。剩余物移入升华器，在冷至-70℃升华，得到收率80%的红色结晶。

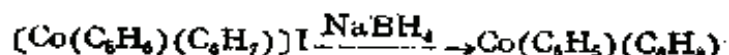
(环戊二烯基)(环己二烯基)碘化钴 ($C_{11}H_{12}CoI$)



Herberich, G. E. et al., Chem. Ber., 103, 2016(1970).

在氮气流下，0.2ml (2.5mmol) 二碘甲烷滴入100ml 含0.6 g (3.17mmol) 双(环戊二烯基)钴(二茂钴)的苯溶液中，搅拌反应4 h 后用玻砂漏斗(G-4)过滤，滤渣用戊烷洗涤。滤液减压浓缩，此过程也可短时间加热至30℃进行。暗红色油状剩余物溶于约5 ml 甲醇，在35℃搅拌30min 后滴加入100ml 乙醚，定量析出(环戊二烯基)(环己二烯基)碘化钴。由甲醇(6 ml)—乙醚(100ml)重复纯化两次，得到0.492 g (收率94%) 红色固体，熔点>100℃(分解)。

(环戊二烯基)(环己二烯)钴 ($C_{11}H_{13}Co$)

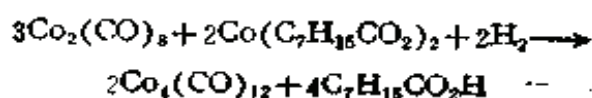


Herberich, G. E. et al., Chem. Ber., 103, 2016(1970).

在氮气流下，在连有水银瓶的反应管中加入溶于10ml 水的0.59 g (1.79mmol) (环戊二烯基)(环己二烯基)碘化钴， $[Co(C_5H_5)(C_6H_7)]I$ 和20ml 乙醚。在激烈搅拌下在10~15min 内加入少量氢硼化钠。水层呈黄色，用移液管分出红色的乙醚层，水层用10ml 乙醚提取。合并乙醚层，用装有3 cm 的氧化铝(中性、脱气、用6%的水活化)的玻砂漏斗(G-3)

过滤，乙醚洗涤。乙醚溶液在水泵减压下蒸干。粗产物在35℃浴温高真空下升华至于冰—甲醇冷却的冷阱中。产物溶于5ml戊烷，冷至-78℃析出结晶。倾出母液，结晶在-78℃用数滴戊烷洗，在-30℃真空干燥，得0.317g(收率80%)橙色结晶，熔点42℃。

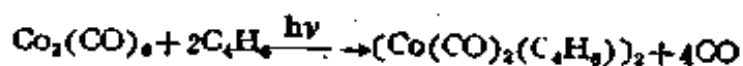
十二羰基四钴 ($C_{12}Co_4O_{12}$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 103, Academic Press(1965).

9.66g(0.0282mol)八羰基二钴、6.66g(0.0179mol)2-乙基己酸钴和50ml庚烷装入压热釜中。在30℃振荡2h，然后压入5.97MPa(59atm)的氢气。在30℃振荡8h后冷至室温，放出氢气。将黑色十二羰基四钴结晶在氮气流下过滤，用冷至-70℃的50ml庚烷洗三次，减压干燥，产量9.89g(收率96.5%)。

四羰基二(丁二烯)二钴 ($C_{12}H_{12}Co_2O_4$)



Fischer, E. O. et al., Z. Naturforsch., 16 b, 138(1961).

在反应器中，将2g八羰基二钴溶于干燥的125ml戊烷中，冷却后加入约25~30ml丁二烯，且须在反应开始激烈回流之前加完。然后用紫外光照射，激烈产生一氧化碳，3h后一氧化碳停止发生，并析出黄褐色生成物。为使反应完全，进一步照射3h。反应物在真空下浓缩、用玻砂漏斗(G-3)过滤。残物用少量戊烷洗至洗出液为透明的淡黄色为止，再由热己烷中重结晶，用冷戊烷洗涤后在真空下干燥，得到黄色鳞片状结晶

0.5 g, 熔点118℃ (分解, 氮气下)。

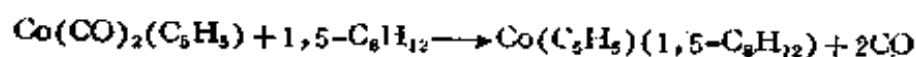
二羰基 (五甲基环戊二烯基) 钴 ($C_{12}H_{15}CoO_2$)



King, R. B. et al., J. Am. Chem. Soc. 94, 3773(1972).

在通风橱内氮气流下, 12.9 g (0.0377mol) 八羰基二钴和5.2 g (0.0293mol) 乙酰基五甲基环戊二烯在150ml环己烷中加热回流22~87 h。反应物在40℃/4.65kPa (35mmHg) 蒸去溶剂, 剩余物用50ml戊烷提取三次。溶液浓缩后通过活性氧化铝色谱柱 (2×60cm) 用戊烷洗出橙色带, 浓缩至40ml后在-78℃冷却数小时, 析出红色结晶, 过滤、干燥、得到4.3 g (收率59%) 产物, 熔点55~56℃。

(环戊二烯基) (1,5-环辛二烯) 钴 ($C_{13}H_{17}Co$)

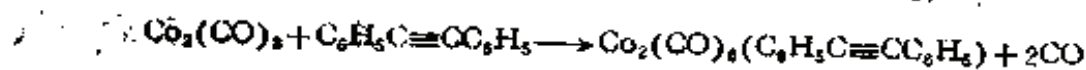


中村晃等, 日化, 82, 1392(1961).

在通风橱内, 1.0 g 二羰基 (环戊二烯基) 钴和1.0 g 1,5-环辛二烯溶于4 ml二甲苯中, 加热回流18 h, 放出100ml气体。减压蒸出未反应的原料, 褐色剩余物在80℃/0.66~1.33kPa (5~10mmHg) 下升华, 得到黄色结晶产物0.4 g (收率38%)。由石油醚重结晶后熔点102.5℃。结晶在空气中稳定。

同样也可合成 (环戊二烯基) (环辛四烯) 钴, $Co(C_5H_5)(C_8H_8)$, 熔点81~82℃。

六羰基-μ-(二苯乙炔) 二钴 ($C_{26}H_{10}Co_2O_6$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 133, Academic Press(1965).

在通风橱内氮气流下, 14.8 g (0.0832mol) 二苯乙炔加到150ml含29.5 g (0.0865mol) 八羰基二钴的石油醚溶液中,

搅拌过夜。通氮气除去反应物中的溶剂（或室温减压浓缩）。剩余物加入1L甲醇，加热溶解，快速过滤热溶液。滤液在室温放置，析出紫红色结晶，抽滤，得31.5g（收率82%）产物，熔点109.5~110℃。

双（三环己基膦）二溴化钴（ $C_{36}H_{66}CoBr_2P_2$ ）

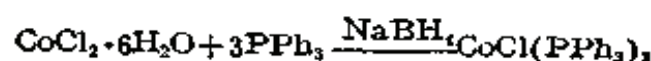


Cotton, F. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1780 (1961).

8ml含4.2g（0.015摩尔）三环己基膦的热无水乙醇溶液加到11ml含1.65g（0.0075mol）溴化钴的热无水乙醇溶液中。反应物冷却后析出蓝色结晶，过滤，用少量冰冷却的无水乙醇洗涤，减压干燥。由80ml热乙醇重结晶的粗产物产量3.54g（收率61%）。重结晶后的收率为40%，熔点199℃。

同样可合成膦配位体为 PEt_3 、 PPr_3 、 PPh_3 、 PEt_2Ph 、 $PEtPh_2$ 和 $PH(C_6H_{11})_2$ 的钴络合物[Jensen, K. A., Z. Anorg. Allg. Chem., 229, 282 (1936); Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1961, 235; Isselcib, K. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 305, 1 (1960)]。

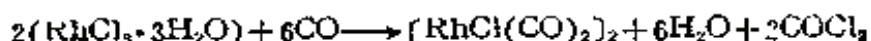
三（三苯基膦）氯化钴（ $C_{54}H_{39}CoClP_3$ ）



Aresta, M. et al., Inorg. Chim. Acta., 3, 227 (1969).

在氮气流下，4.8g六水合氯化钴和16.0g三苯基膦悬浮于280ml乙醇中，加热至70℃激烈搅拌30min，尽可能使反应物成为均一溶液。反应物冷却至30℃，搅拌下滴加0.64g氢硼化钠的乙醇液，立即生成褐色细小结晶。滤出结晶，依次用乙醇、石油醚洗涤，真空干燥，产量12g，熔点177℃（分解）。结晶状态可在室温空气中保存数日，在二氯甲烷中易分解。

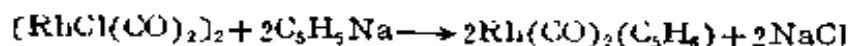
双-μ-氯-四羰基二铑 ($C_4Rh_2Cl_2O_4$)



McCerverty, J. A. et al., *Inorg. Synth.*, 8, 211(1966).

在通风橱内, 将粉碎的 11 g (0.042 mol) 三氯化铑三水合物放入底部和上出口有导气管的玻璃漏斗中。反应器用一氧化碳洗涤后浸入 100℃ 的油浴中 (温度在 100℃ 以上, 三氯化铑三水合物变成无水三氯化铑, 与一氧化碳不反应), 慢慢通入一氧化碳。仔细用脂肪棉擦去反应器上部产生的水 (反应物与水接触分解), 生成的橙色产物升华至反应器的中部, 3~5 h 反应完成。冷却反应器, 取出橙红色结晶。附着于反应器壁的结晶用苯或己烷洗出, 得到 8.3 g (收率 96%) 产物。产物可由己烷重结晶或在 80℃/13.3 Pa (0.1 mmHg) 升华纯化。此物对空气稳定, 对潮气较为敏感。

二羰基(环戊二烯基)铑 ($C_5H_5RhO_2$)

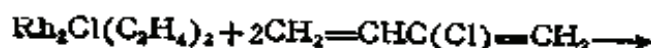


Fischer, E. O. et al., *Z. Naturforsch.*, 16b, 225(1961).

在氮气流下, 将 0.1 g (0.5 mmol) 双-μ-氯-四羰基二铑和 5 mmol 环戊二烯基钠溶于 10 ml 石油醚 (50~70℃), 振荡 4 h 在 90℃ 搅拌 2 h 使反应充分完成。反应结束后过滤, 滤液在水泵减压下于 35℃ 除去溶剂。剩余物在高真空下蒸馏, 馏出物进一步用油泵抽 30 min 以除去溶剂, 得到深橙色液体产物。高纯度产物需反复蒸馏得到, 产量 30 g (收率 26.8%)。IR: ν_{CO} 2051, 1987 cm^{-1} 。

用环戊二烯基铑与双-μ-氯-四羰基二铑反应可制得收率 85% 的二羰基(环戊二烯基)铑。

双(2-氯丁二烯)氯化铑 ($C_8H_{10}RhCl_3$)





Nelson, S. M. et al., J. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1973, 2195.

在氮气流下, 1mmol双-μ-氯-二(乙烯)二铑悬浮于30ml乙醚中, 加入2~10ml2-氯丁二烯, 加热回流5min至产生乙烯。反应物过滤后浓缩至5~10ml, 析出橙色产物。如不析出产物时, 可减压蒸去部分溶剂, 在红色油状物中加入冷苯。粗产物用1:1的苯-乙醚重结晶, 收率92%, 熔点140~142℃(分解)。结晶在氮气室温下可保存数日, 在溶液中易分解。

此反应也可制备其它双烯络合物。利用四(环辛烯)二氯化铑 $\text{RhCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ 与双烯反应得到双烯络合物。下表列出用上述反应制得的双烯络合物。

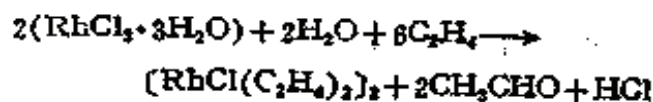
络 合 物	颜 色	分解点, °C	文献
$\text{RhCl}(\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2)_2$	淡黄	40	1
$\text{RhCl}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2)_2$	红	42~44	2
$\text{RhCl}[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]_2$	淡黄	42	2
$\text{RhCl}[\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2]_2$	橙	135~137	3
$\text{RhCl}[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_2$	橙	135~138	3

[1] Porri, L. et al., Chem. Commun., 1965, 336.

[2] Porri, L. et al., J. Organomet. Chem., 6, 422(1966).

[3] Nelson, S. M. et al., J. Chem. Soc., 1973, 2195.

二-μ-氯-四(乙烯)二铑 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{RhCl}$)

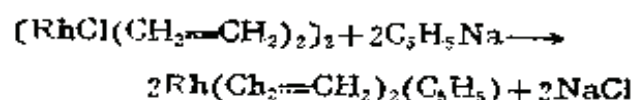


Cramer, R., Inorg. Chem., 15, 14(1974).

将30ml含20g (0.07596mol) 三水合三氯化铑的水溶液加到500ml甲醇中, 室温搅拌下慢慢通入乙烯。约1h后产生橙红色结晶, 7h后过滤生成的橙红色粉末, 用甲醇、乙醚洗

涤、风干,得9.65 g 产物。溶液进一步通入乙烯再次得到1.27 g 产物,总产量10.92 g (收率74%),熔点115℃ (分解)。此物应在5℃以下保存,在室温放置数日变黑。

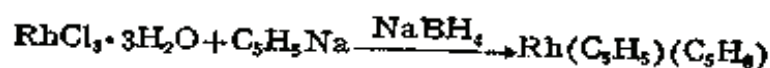
双(乙烯)(环戊二烯基)铑 ($C_9H_{13}Rh$)



King, R. B., *Inorg. Chem.*, 2, 528(1963).

在氮气流下,由4.6 g (0.2mol)钠和20ml (0.24mol)环戊二烯制备环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液滴加到16.7 g (0.043 mol)二(乙烯)二氯化二铑中。反应物加热回流30min,在室温搅拌16 h。反应物在3.99kPa (30mmHg)蒸去溶剂,得到褐色剩余物。在氮气流下将剩余物移入升华器,在50~100℃/133Pa(1mmHg)升华4 h,得到9.0 g (收率47%)黄色结晶,熔点72~73℃。

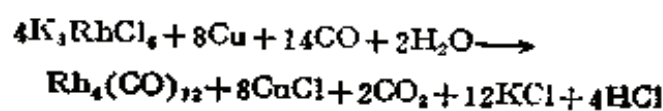
(环戊二烯基)(η^4 -环戊二烯)铑 ($C_{10}H_{11}Rh$)



Green, M. L. H., et al., *J. Chem. Soc.*, 1959, 3753.

在氮气流下,7 g (0.03mol)三水合三氯化铑加到250ml含0.2mol环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液中,回流搅拌2 h。然后每次少量加入5 g 氢硼化钠,回流2 h后蒸去溶剂。剩余物在真空下在130℃升华得到橙黄色结晶。产物以石油醚为展开剂用氧化铝柱层析,然后由异戊烷重结晶,得到收率约40%的产物,熔点118~120℃。

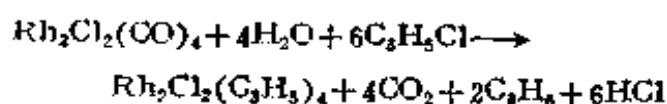
十二羰基四铑 ($C_{12}Rh_4O_{12}$)



Martinengo, S. et al., J. Organomet. Chem., 27, 389(1971).

在通风橱内, 将浓度为 0.02 mol/L 的 9.02 g 六氯铑钾 (含铑 2.06 g) 水溶液 (也可用 5 g 三氯化铑和 4.25 g 氯化钾溶于 1 L 水制备), 在真空下充分脱气, 用一氧化碳饱和。加入 4.0 g 铜粉 (或铜屑), 在定量的一氧化碳存在下搅拌 12 h 。反应物由红色变为淡黄色, 析出少量十二烷基四铑。反应物中加入 20 ml 浓度为 1 mol/L 的枸橼酸钠水溶液, 搅拌 12 h 。过滤析出十二烷基四铑红色晶体、水洗, 真空干燥。干燥的结晶用一氧化碳饱和的二氯甲烷 (75 ml) 提取, 过滤后通入一氧化碳, 快速除去溶剂, 得到 $3.2 \sim 3.7 \text{ g}$ (收率 $86 \sim 89\%$) 产物, 熔点 150°C (分解)。

二- μ -氯-四(烯丙基)二铑 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Rh}_2\text{Cl}_2$)



Powell, J. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 583.

在搅拌下, 将浓度为 5 mol/L NaOH 水溶液滴入由过量氯丙烯和二- μ -氯-四烷基二铑组成的甲醇溶液。反应放出大量的气体, 有产物和氯化钾析出, 滴加至溶液 $\text{pH} = 7$ 为止。反应物减压蒸出过量的氯丙烯后, 加入与剩余物等体积的水, 得到黄色沉淀。沉淀用二氯甲烷—甲醇重结晶得到黄色棱柱形结晶, 收率 95% , 熔点 $180 \sim 185^\circ\text{C}$ (分解)。

(环戊二烯基)(环辛二烯)铑 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Rh}$)

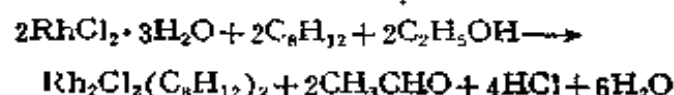


Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1957, 4735.

在氮气流下, 将 40 ml 由 0.2 g 钠和 10 ml 环戊二烯制备的环戊二烯基钠的四氢呋喃溶液滴加到 30 ml 含 0.5 g 二- μ -氯-双(环辛二烯)二铑的四氢呋喃溶液中。反应 12 h 后蒸出溶剂,

得到的橙黄色结晶和褐色胶状物用二氯甲烷提取。提取液在室温用活性炭脱色，过滤，滤液在 -70°C 放置，得到红色结晶，熔点 $108\sim 108.5^{\circ}\text{C}$ 。

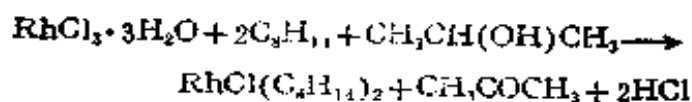
二- μ -氯-双(环辛二烯)二铑 ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Rh}_2\text{Cl}_2$)



King, R. B. et al., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 132, Academic Press(1965).

将 2.6 g (10 mmol) 三水合三氯化铑、4.42 g (4.1 mmol) 1,5-环辛二烯和 50 ml 95% 乙醇混合物加热回流约 3 h。冷至室温，析出黄色物，过滤，用 25 ml 乙醇洗二次，再用戊烷、己烷或 25 ml 石油醚洗二次，减压下干燥，得到收率 60% 的产物。

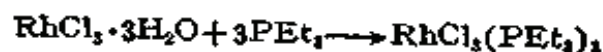
双(环辛烯)氯化铑 ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{RhCl}$)



van der End, A. et al., Inorg. Synth., 14, 92(1973).

在氮气流下，在 100 ml 三口瓶中加入 2 g (7.7 mmol) 三水合三氯化铑和 40 ml 除氧的 2-丙醇与 10 ml 水的混合溶剂使之溶解。加入 6 ml 环辛烯并搅拌 15 min，密封反应瓶在室温放置 5 天。滤出产生的红褐色结晶，用乙醚洗涤、真空干燥得到 2.0 g (收率 74%) 产物。此产物在氮气下 -5°C 保存。

mer-[三氯三(三乙基膦)铑] ($\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{RhCl}_3\text{P}_3$)



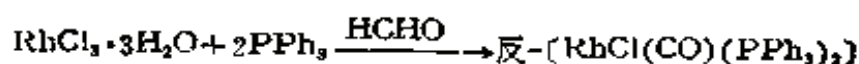
Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1964, 2508.

在氮气流下，10.41 g 三乙基膦加到 6.54 g 三水合三氯化铑的 130 ml 甲醇溶液中，10 min 后将红色溶液浓缩至干。剩余

物用苯提取，浓缩提取液至干。剩余物再用甲醇重结晶，得到 3.55 g 橙红色晶体，熔点 114~117℃。苯不溶物溶于二氯甲烷，加入乙醚生成的沉淀用二氯甲烷—乙醚重结晶得到 二-μ-氯-四(三乙基磷)二铑，产量 0.67 g，熔点 248~267℃(分解)。将二氯甲烷—乙醚母液蒸干，得到橙红色和黄色结晶物，加入甲醇，橙红色结晶(mer-体)溶解。余下为 fac-[三氯三(三乙基磷)铑]黄色结晶，产量 0.43 g，熔点 169~174℃。

同样，三水合三氯化铑与 3mol 三乙基磷反应得到三(三乙基磷)三氯化铑， $\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_3$ ，与 2mol 三乙基磷反应得到四(三乙基磷)六氯二铑 $\text{Rh}_2\text{Cl}_6(\text{PEt}_3)_4$ 。

反-[羧基双(三苯基磷)氯化铑] ($\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{RhClO}$)



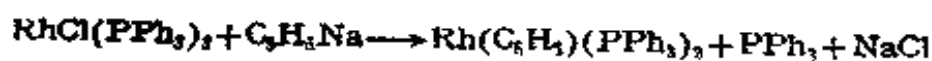
Evans, D. et al., *Inorg. Synth.*, 11, 99(1968).

Chatt, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 1966, 1437.

将 70ml 含 2 g (7.6mmol) 三水合三氯化铑的无水乙醇溶液慢慢滴加到 300ml 含 27.5 g (2.75mol) 三苯基磷沸腾的无水乙醇中。略混浊的溶液在约 25min 内变为透明溶液，加入足够量的 37% 甲醛 (10~20ml) 做为还原剂 (也可用乙醇—一氧化碳或者用乙醇—氢氧化钾)，约 15min 后溶液由红色变为淡黄色，析出黄色精细结晶。冷却后滤出晶体并用乙醇和乙醚洗涤。减压干燥后用少量热苯重结晶，产量 4.8 g (收率 85%)。

同样合成了表 3-27 的 trans-[RhX(CO)L_2] 络合物。

(环戊二烯基)二(三苯基磷)铑 ($\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{RhP}_2$)



Wakatsuki, Y. et al., *J. Organomet. Chem.*, 64, 393(1974).

在氮气保护下，由注射器将 5ml 含 5mmol 环戊二烯基钠的

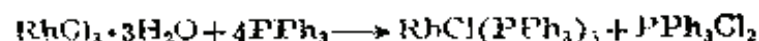
表 3-27 $\text{trans-}[\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2]$

X	L	熔点, $^{\circ}\text{C}$	$\nu_{\text{K}}(\text{nujol})_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$
Cl	PPh_3	195~197	1970(1977, 在 CHCl_3)
Cl	AsPh_3	242~244	1970(1972, 在 CHCl_3)
Cl	$\text{P}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	195	1965
Cl	$\text{P}(\text{O-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$	230	1962
Cl	$\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3$	175~180	1984
Cl	PEtPh_2	153~160 (分解)	
Cl	PMe_2Ph	109~114 (分解)	1946
Cl	PEt_2Ph	117~118.5	1951
Cl	AsEt_2Ph	94~96	1949
Cl	PEt_3	75~75.5	1953
Cl	AsEt_3	56~60	1949
Br	PEt_2Ph	129~131 (分解)	1956
I	PEt_2Ph	121~126 (分解)	1955
SCN	PEt_2Ph	86~88	1972

四氢呋喃溶液滴加至 40ml 含 3 g (3.25mmol) 三(三苯基膦)氯化铑的苯悬浮液中。在室温搅拌反应 30min, 反应物成为均匀的红褐色溶液。在搅拌下慢慢滴入 50ml 饱和氯化铵水溶液, 继续搅拌 10min 以分解过量的环戊二烯基钠。有机层用无水硫酸钠干燥、减压浓缩。然后用短的氧化铝色谱柱层析, 用苯洗出暗绿色带, 减压浓缩后加入己烷, 得到 1.87 g 二(三苯基膦)(环戊二烯基)铑苯络合物—— $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 的褐色结晶, 熔点 190°C (分解)。

二(三苯基膦)(环戊二烯基)铑中的一个三苯基膦可被烯烃、炔烃、二硫化碳、一氧化碳置换得到 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)\text{L}$ 。在氧存在下, 烯烃、炔烃置换两个三苯基膦, 得到二(烯烃)(环戊二烯基)铑—— $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{烯烃})_2$ 和二(炔烃)(环戊二烯基)铑—— $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{炔烃})_2$ 。

三(三苯基膦)氯化铑 ($C_{18}H_{15}RhCl$)



Osborn, J. A. et al., *Inorg. Synth.*, 10, 67(1967).

在氮气流下, 在装有气体导管、回流冷凝管和气泡计的500ml烧瓶中, 将2g三水合三氯化铑溶于70ml95%乙醇。加入350ml含12g三苯基膦(由乙醇重结晶, 除去氧化物)的热乙醇溶液。反应物加热回流2h, 生成的结晶从热溶液中收集在玻璃漏斗上, 每次少量注入脱气无水乙醚50ml洗净, 得到暗红色结晶, 产量6.25g(收率88%), 熔点157~158℃。

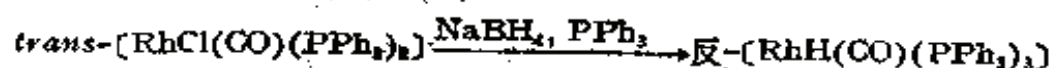
利用同样的反应还可合成表3-28所列的铑络合物[Vallerino, L., *J. Chem. Soc.*, 1957, 2473., Tolman, C. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2762(1974)]。

表 3-28 $RhXL_3$

化 合 物	分子式	熔点, °C
三(三苯基膦)溴化铑	$RhBr(PPh_3)_3$	133~134
三(三苯基膦)碘化铑	$RhI(PPh_3)_3$	118~120(分解)
三(三苯基膦)氯化铑	$RhCl(AsPh_3)_3$	163(分解)
三(三苯基膦)氯化铑	$RhCl(SbPh_3)_3$	>170(分解)
三[三(邻甲苯基)膦]氯化铑	$RhCl[P(O-CH_3C_6H_4)_3]_3$	178~183(分解)

反-[羰基三(三苯基膦)]氯化铑 ($C_{55}H_{46}RhOP_3$)

合成方法 (1)

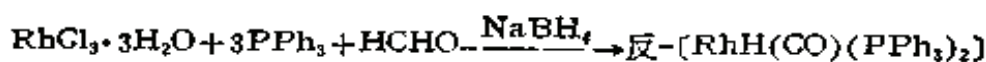


Evans, D. et al., *J. Chem. Soc.*, 1968A, 2660.

在氮气流下, 1g(1.4mmol)反[羰基二(三苯基膦)氯化铑]和1.5g(5.7mmol)三苯基膦在100ml乙醇中加热回流,

慢慢滴加 60ml 约含 0.5 g 氢硼化钠的乙醇溶液。反应结束后热过滤，乙醇洗涤，真空下干燥，得到 90% 收率的产物。

合成方法 (2)



Evans, D. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 2660.

在氮气流下，70ml 含 2 g (7.6mmol) 三水合三氯化铑的乙醇溶液滴加到加热回流的 300ml 含 12 g (46mmol) 三苯基膦的乙醇溶液。2min 后滴加 10ml 甲醛水溶液，析出黄色反-〔羰基二(三苯基膦)氯化铑〕结晶，同时溶液变为黄色。反应物中趁热滴加约含 2 g 氢硼化钠的乙醇溶液，得到反-〔羰基三(三苯基膦)氢化铑〕，产量 5 g (收率 72%)。

反-〔羰基三(三苯基膦)氢化铑〕是烯烃异构化、氢化，氢甲酰化的有效催化剂。

三羰基氯化铱 (C_3IrClO_3)

Fischer, E. O. et al., Z. Naturforsch., 17b, 774(1963).

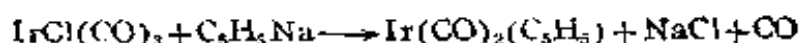
将 15 g (Ir 含量 37.8%) 可溶性氯化铱的 40ml 水溶液和 80g 硅胶一起激烈搅拌，氯化铱吸附于硅胶上。充分混合后，除去液层，减压下于 120℃ 干燥。将 15 g 暗红褐色吸附物装入直径 20mm 长 500mm 的燃烧管中，两端塞上玻璃棉。将燃烧管插入铝块中加热至 150℃，通氯气，除去残余的水分后通入一氧化碳。吸附物颜色慢慢由红褐色变到深蓝色。褐色结晶升华，附着于管内，反应温度升至 180℃，加热 3 h，得到 700mg 产物。

残物中存有金属铱和羰基铱。残物通入氯气并在 150℃ 加热 30min 至成为淡黄色。然后在 180℃ 通入一氧化碳进一步得到产物。这样反复五次，产量 1.4 g (收率 93%)。

产物可在一氧化碳气流下在 160~180℃ 升华纯化，IR(ν_{CO})

2079, 2033 cm^{-1} 。

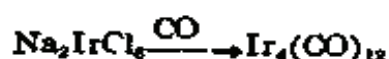
二羰基(环戊二烯基)铱 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{IrO}_2$)



Fischer, E. O. et al., *Z. Naturforsch.*, 17b, 774(1963).

在通风橱内氮气流下, 1.56 g (5.0 mmol) 三羰基氯化铱, 8.8 g (100 mmol) 环戊二烯基钠, 200 ml 己烷放入 500 ml 三口瓶中, 加热回流搅拌 20 h。冷至室温后将黄色反应液在氮气流下过滤, 滤液在 30~40 $^{\circ}\text{C}$ 减压蒸去溶剂。剩余的金黄色油状物移入微量蒸馏装置, 先在室温高真空下抽 1 h, 然后在 120~140 $^{\circ}\text{C}$ 蒸馏, 得到 1.49 g (收率 95%) 产物, IR(液膜)(ν_{CO}): 2037, 1957 cm^{-1} 。

十二羰基四铱 ($\text{C}_{12}\text{Ir}_4\text{O}_{12}$)

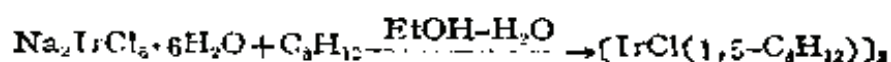


Malatesta, L. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 95(1972).

在通风橱内, 将 5.0 g (8.9 mmol) 水合六氯铱酸钠 [Kauflman, G. B. et al., *Inorg. Synth.*, 8, 225(1966)] 溶于 100 ml 乙醇中, 过滤。滤液中加入 50 ml 含 1.4 g (9.4 mmol) 碘化钠的 50 ml 乙醇溶液, 滤出析出的六氯铱酸钠, 用乙醇洗净后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。在装有气泡计、回流冷凝管、气体导管和搅拌器的 250 ml 三口瓶中加入上述的六氯铱酸钠, 再加入 7 g (53 mmol) 碘化钠、100 ml 甲醇和 5 ml 水。反应瓶用一氧化碳置换空气后在激烈搅拌下通入一氧化碳(每两秒一个气泡)并加热回流。4 h 后不溶的六氯铱酸钠全部溶解, 得到红褐色溶液。通一氧化碳速度增到每秒一个气泡并将溶液冷至室温, 然后加入 2.9 g (17.7 mmol) 粒状硫酸钠。在一氧化碳气流下室温激烈搅拌 40 min, 滤出析出的黄色结晶, 用 2 ml 水洗四次,

10ml 乙醇洗二次，最后用己烷洗净。产物在 50℃ 干燥，得到空气中稳定的黄色结晶 1.8~1.9 g (收率 74~78%)，熔点 >170℃ (分解)。IR(CH₂Cl₂)(ν_{CO}): 2067, 2027cm⁻¹。

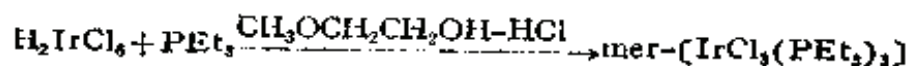
二-μ-氯-二(1,5-环辛二烯)二铱 (C₁₆H₂₄Ir₂Cl₂)



Winkhaus, G. et al., Chem. Ber., 99, 3610(1966).

在氮气流下，在 6ml 水和 12ml 乙醇混合溶剂中加入 560mg 六氯铱酸钠和 1ml 1,5-环辛二烯，加热回流 8~12 h。将析出的橙红色结晶用冷至 0℃ 的甲醇洗涤，室温真空下干燥，产物产量 150mg (收率 45%)，熔点 200℃ (分解)。

mer-[三(三乙基膦)三氯化铱] (C₁₈H₄₅IrCl₃P₃)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1963, 3371.

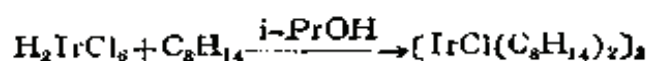
在氮气保护下，4.1 g 六氯铱酸溶于含 0.5ml 浓盐酸的 50-ml 2-甲氧基乙醇中。此粉红色溶液在水浴上加热变为绿褐色。然后加入 5.5 g 三乙基膦，回流 30min，冷却后得到 5.16 g 黄色棱柱状结晶，熔点 116~117℃。

用此方法还合成表 3-29 所列铱络合物。

表 3-29 IrCl₃(PR₃)₃

化 合 物	熔 点, °C
IrCl ₃ (PPh ₃) ₃	236~242
IrCl ₃ (PEt ₂ Pb) ₃	235~241
IrCl ₃ (PPt ₂ Ph) ₃	230~236
IrCl ₃ (PBu ₃) ₃	155~158
IrCl ₃ (AsEt) ₃	110~111

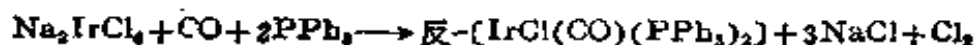
二-μ-氯-双〔二(环辛烯)铱〕($C_{32}H_{56}Ir_2Cl_2$)



Shaw, B. L. et. al., J. Chem. Soc., 1967A, 1683.

在氮气保护下, 将 8ml 含 2.0 g 六氯铱酸的异丙醇溶液加热成为绿褐色, 然后加入 2ml 环辛烯, 加热回流 1.5 h 后冷却。反应物中加入水至析出橙色油状物, 取出油状物在 0℃ 由乙醇中结晶。粗产物用二氯甲烷—甲醇重结晶, 得到 0.9 g 橙黄色棱柱形结晶, 熔点 152℃ (分解)。

反-〔羰基二(三苯基膦)氯化铱〕($C_{37}H_{30}IrClO$)



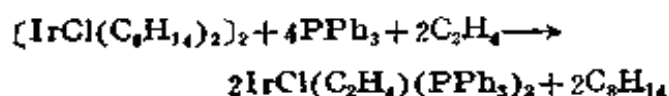
Chatt, J. et. al., J. Chem. Soc., 1967A, 604.

在氮气保护和加热回流下, 向 35ml 含 1.0 g 六氯铱酸钠($Na_2IrCl_6 \cdot 12H_2O$) 的 2-甲氧基乙醇溶液中通入一氧化碳。2.25 h 后将溶液冷却, 加入 0.77 g 三苯基膦, 再加热回流 10-min, 将溶液冷却, 析出产物。粗产物由甲苯重结晶得到 1.07 g 黄色棱柱状结晶, 熔点 327~328℃。

用同样方法可合成各种 $IrX(CO)L_2$ 络合物 (见表 3-30)。

表 3-30 $IrX(CO)(PR_3)_2$

化 合 物	熔 点, °C
$IrCl(CO)(PEt_2Ph)_2$	119~123
$IrBr(CO)(PEt_2Ph)_2$	130~137
$IrBr(CO)(PEt_3)_2$	68~80
$IrBr(CO)(PBuPh_2)_2$	102~108
$IrBr(CO)(PPh_3)_2$	258~280
$IrBr(CO)(AsEt_2Ph)_2$	105~114
$IrI(CO)(PEt_2Ph)_2$	116~118

(乙烯)二(三苯基膦)氯化铱 ($C_{38}H_{34}IrClP_2$)

van der Ent, A. et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 7, 203(1973).

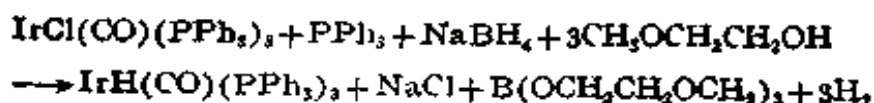
0.5 g (0.56 mmol) 二- μ -氯-双〔二(环辛烯)铱〕和0.58 g (2.2 mmol) 三苯基膦在 40 ml 苯中室温搅拌数分钟后, 通入乙烯约 15 min。反应物中加入乙烯饱和的戊烷 80 ml, 滤出析出的沉淀, 苯洗后减压干燥, 得到含 1/2 分子苯的橙黄色结晶 0.70 g (收率 80%), 熔点 144~148°C (分解)。

三(三苯基膦)氯化铱 ($C_{54}H_{45}IrClP_3$)

Bennett, M. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6983(1969).

在氮气保护下, 0.25 g 二- μ -氯-双(1,5-环辛二烯)铱和 1.42 g 三苯基膦在 30 ml 石油醚 (80~100°C) 中加热回流 1 h 时, 得 0.60 g (收率 73%) 橙色结晶。

二- μ -氯-双(环辛烯)铱与过量 (摩尔比约为 1:6) 三苯基膦在石油醚中, 室温反应也可得到三(三苯基膦)氯化铱, 收率 70~80%, 熔点 212°C (分解)。

羧基三(三苯基膦)氯化铱 ($C_{55}H_{46}IrOP_3$)

Schunn, R. A. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 128(1972).

在通风橱内, 氮气保护下进行。在带有气体导管 (前端在溶液表面下) 和回流冷凝管的 1 L 烧瓶中, 加入 14.1 g (0.04 mol) 三水合三氯化铱, 7.6 g (0.18 mol) 氯化锂和 300 ml 2-甲氧基乙醇。反应物加热回流并通入一氧化碳 16 h, 溶液成为

黄褐色。冷至室温,在氮气流下每次少量加入 31.5g (0.12mol) 三苯基膦,产生一氧化碳,析出黄色羰基二(三苯基膦)氯化铱 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 结晶。为使反应完成,再加热回流 30min。黄色悬浮液冷至 25℃,再加入 31.5g (0.12mol) 三苯基膦。在反应物中每次少量加入 4.5g (0.12mol) 硼氢化钠,产生氢气。反应物在 25℃ 搅拌 30min,进一步慢慢回流 30min。反应物在空气中热过滤,用 2-甲氧基乙醇将黄色固体充分洗净。粗产物用 400ml 热甲苯提取,减压蒸馏提取液至 100ml。析出的黄色结晶用少量冷甲苯洗净,在 75℃ 真空干燥 4h,得到羰基三(三苯基膦)氢化铱甲苯络合物 $[\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 产量 35g (收率 80%)。此络合物在 165~170℃ 变黑,在 185℃ 以上分解。由氯仿-己烷结晶得到低熔点 (145℃) 化合物。由苯-甲醇结晶得到高熔点 (161℃) 化合物。

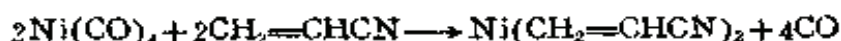
此络合物用作乙烯、乙炔的氢化催化剂,也用作 α -丁烯异构化催化剂。

15. 镍、钨、铂有机化合物

四羰基镍 (C_4NiO_4)

四羰基镍可由还原镍通过常压一氧化碳羰基化合成[Gilliland, W. L. et al., *Inorg. Synth.*, 2, 234 (1946)]或者由镍盐在氨的水溶液中,在一氧化碳气流下用连二亚硫酸钠还原制备(Hieber, W. et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 269, 308 (1952))。北京钢铁研究院有商品出售。四羰基镍为无色挥发性液体(沸点 43℃, 熔点 -25℃), 剧毒,其毒性高于氰化氢,弥散于空气中易着火,在合成中以及使用时需特别小心,所有实验应在通风橱内进行。

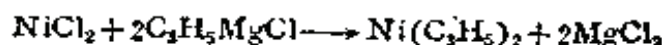
二(丙烯腈)镍 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NiN}_2$)



Schranzer, G. N., J. Am. Chem. Soc., 81, 5310 (1959).

在氮气流下, 通风橱内进行。将2.6 g 四羰基镍放入加有少量氢醌的25 ml 丙烯腈中加热回流(回流冷凝管用干冰冷却), 4 h 后反应完成, 析出二(丙烯腈)镍的红色结晶。在氮气下过滤, 用甲醇和乙醚洗涤后干燥。熔点约100℃(分解)。不溶于有机溶剂, 在空气中易燃, 需在完全除氧的体系中操作。与三苯基膦在乙醚中加热, 得到二(丙烯腈)(三苯基膦)镍 $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)_2$ 。

双(烯丙基)镍 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}$)



Becconsall, J. K. et. al., J. Chem. Soc., 1967A, 423.

在氮气流下进行。将150毫升(浓度0.5 mol/L, 75 mmol) 烯丙基氯化镁的乙醚溶液在1 h 内滴加到充分搅拌下, 冷至-30~-20℃的150 ml 含4g (31 mmol) 氯化镍的乙醚悬浮液中, 滴加后进一步在-78℃搅拌20 h。反应物在-60℃过滤, 滤液在-70℃, 66.6 Pa (0.5 mmHg) 真空下浓缩至干。得到的橙黄色固体在-40℃用戊烷提取, 浓缩, 冷却得淡黄色结晶, 产量3.5 g (收率80%), 熔点约0℃(氮气下)。此络合物在空气中自燃, 有挥发性, 易与乙醚共沸, 对热不稳定。应在氮气流下, 低温暗处保存。

用同样方法可合成双(甲基烯丙基)镍, 熔点35℃。

二-μ-溴二(烯丙基)二镍 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}_2\text{Br}_2$)

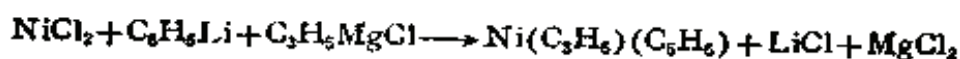


Fischer, E. O. et al., Z. Naturforsch., 16b, 77 (1961).

在氮气流下, 通风橱内进行。将20.34 g (15 ml, 114 mmol) 四羰基镍和8.3 g (68.8 mmol) 烯丙基溴在150 ml 苯中, 在

70~80℃加热，有一氧化碳产生，溶液由黄色变成红色并有少量金属镍析出。15min后升高温度至激烈回流，继续加热至不再产生一氧化碳为止（约1h）。冷却后，用玻砂漏斗（G-3）过滤暗红色溶液，滤液在30℃用水泵浓缩至干。将红褐色晶状剩余物移入升华器，在高真空下升华纯化，浴温在40~50℃时有红色油状物析出，将之小心地除去，然后将温度保持在80~90℃继续升华，得到暗红色结晶产物，产量1.4g（收率11%），熔点93~95℃（氮气下，分解）。此络合物对空气非常敏感。用烯丙基氯和烯丙基碘进行同样反应可得到二-μ-氯二（烯丙基）二镍 $[\text{NiCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ 和二-μ-碘二（烯丙基）二镍 $[\text{NiI}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ 。氯化物非常不稳定，难于制备。

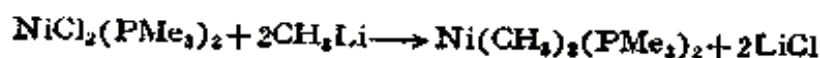
烯丙基（环戊二烯基）镍（ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Ni}$ ）



McClellan, W. R. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 1601 (1961).

将新蒸的10ml环戊二烯和50ml无水戊烷混合液用冰浴冷却，激烈搅拌下慢慢滴加21ml（浓度为0.24mol/L，约0.05mol）丁基锂己烷溶液。此过程中需在氮气保护下进行。然后在不接触空气和潮气下减压蒸去溶剂。将得到的环戊二烯基锂溶于100ml无氧无水四氢呋喃中，再加入6.5g（0.05mol）无水氯化镍。反应物中二茂镍的绿色出现后加入预先制备的24ml（浓度为2.1mol/L，0.05mol）烯丙基氯化镁的四氢呋喃溶液，立即成为深红色。将反应混合物在0℃搅拌2天。在0℃，13.3kPa（100mmHg）真空下除去四氢呋喃。红色剩余物在约50℃/59.9Pa（0.45mmHg）下蒸馏，得到深红色液体，收率约50%。该化合物对空气非常敏感。

二甲基双（三甲基膦）镍（ $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{NiP}_2$ ）

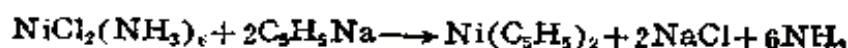


Klein, H. F. et al., Chem. Ber. 105, 2628 (1972).

在氮气保护下,将12ml甲基锂的乙醚溶液(浓度为0.6mol/L)慢慢滴加到冷却至 -70°C , 20ml含1.0g (3.45mmol) 双(三甲基膦)二氯化镍的四氢呋喃溶液中。在 0°C 蒸去溶剂, 剩余物用10ml戊烷洗涤, 得黄色结晶产物, 产量0.7g (收率82%), 熔点 $69\sim 71^{\circ}\text{C}$ (分解)。

此化合物与三苯基膦反应得到甲基三(三苯基膦)镍, 收率85%, 熔点 $49\sim 51^{\circ}\text{C}$ (分解)。

双(环戊二烯基)镍(二茂镍) ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ni}$)

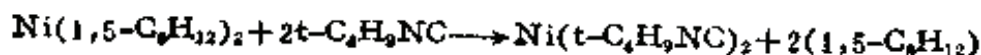


Cordes, J. F., Chem. Ber., 95, 3084 (1962).

氮气保护下,在三口瓶中由12g钠, 40g环戊二烯和400ml四氢呋喃按常法制备环戊二烯基钠溶液。此溶液中加入85g六氨二氯化镍, 加热至 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ 开始有氨放出。在 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ 加热至氨停止放出后, 继续在此温度下加热2h。反应物蒸去溶剂后, 水泵减压将内容物充分抽干。剩余物移入升华装置, 在高真空下约 100°C 升华, 得深绿色结晶, 产量44~47g (收率90~96%), 熔点 $173\sim 174^{\circ}\text{C}$ 。固体状态在空气中稳定, 但长期保存需要在惰性气氛中。溶液状态对空气很敏感, 氧化后生成不稳定的橙黄色阳离子 $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ 。

此外, 二茂镍可由六水合二氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和环戊二烯在氢氧化钾存在下反应制备 (Jolly, W. L. et al., Inorg. Synth., 11, 122 (1968))。大量合成可由溴化镍, 环戊二烯和二乙胺反应制得 [King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 71, Academic Press (1965)]。

双(叔丁基异腈)镍 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NiN}_2$)



Otsuka, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6994 (1969).

Day, V. W. et al., J. Am. Chem. Soc., 97, 2571 (1975).

氮气保护下, 将0.96g (1.06ml, 10mmol) 叔丁基异腈滴加到0℃下的30ml含1.354g (5mmol) 二(1,5-环辛二烯)镍 $\text{Ni}(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ 的己烷悬浮液中。搅拌2~3h, 生成红色沉淀, 黄色二(1,5-环辛二烯)镍全部消失。反应物继续搅拌2h, 然后在冰箱中放置一天。冷至-70℃除去上层清液, 用己烷洗至洗出液为无色, 干燥, 产量0.9g (收率80%), 熔点87~90℃ (氮气下, 分解)。可由乙醚-己烷重结晶。该络合物也可由四(叔丁基异腈)镍 $\text{Ni}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4$ 和二(1,5-环辛二烯)镍 $\text{Ni}(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ (摩尔比1:1) 在己烷中反应得到。

(二氧) 双(叔丁基异腈) 镍 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NiN}_2\text{O}_2$)



Otsuka, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6994 (1969).

将15ml含0.2g (0.511mmol) 双(叔丁基异腈)镍的乙醚溶液冷至-20℃, 通入干燥的氧气, 氧被吸收并沉淀出淡绿色的针状结晶。通氧2h后, 除去上层清液, 结晶在-20℃用乙醚、己烷洗涤, 干燥, 产量0.11g (收率83%), 熔点>70℃ (分解)。也可用四(叔丁基异腈)镍代替双(叔丁基异腈)镍, 反应溶剂也可用四氢呋喃或甲苯。该氧络合物在固态很稳定, 但在室温下有时会爆炸, 因此必须在氮气下低温暗处保存。在溶液状态, 在0℃亦产生分解。该络合物对潮气也敏感, 使用时需注意。由四(环己基异腈)镍 $\text{Ni}(\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{NC})_4$, 四(乙腈)镍 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NC})_4$ 也可得到类似的氧络合物, 但热稳定性比叔丁基异腈镍的类似物差。

二羰基双(环戊二烯基) 二镍 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_2$)



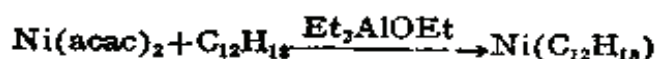
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 119, Academic Press (1965).

Fischer, E. O. et al., Z. Naturforsch., 16b, 558 (1961).

Tilney-Bassett, J. F., J. Chem. Soc., 1961, 577.

在氮气流下和通风橱内进行。将31.2g (0.165mol) 二茂镍和60ml (79g, 0.465mol) 四羰基镍溶于200ml苯中, 慢慢加热回流5h以上, 溶液由绿色变为血红色。反应结束后, 冷至室温, 将过量的四羰基镍和苯用水泵减压蒸至冷却到 -78°C 的冷阱中。剩余物用无水乙醚(总共450ml)提取四次。提取液通过氧化铝柱($2 \times 15\text{cm}$), 除去副产物二羰基三(环戊二烯基)三镍 $\text{Ni}_3(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 。流出的乙醚溶液减压蒸去溶剂, 得到产物, 产量27g (收率54%)。由此得到的产物纯度已符合一般要求, 如需进一步纯化可在 $100^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1mmHg)升华。此化合物用透过光时为紫红色, 用反射光时为绿色, 溶液状态为血红色, 熔点 136°C (分解)。IR(KBr): 1880, 1830cm^{-1} , NMR(δ)5.30(S, 5H)。

反,反,反-[1,5,9-环十二碳三烯镍] ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Ni}$)

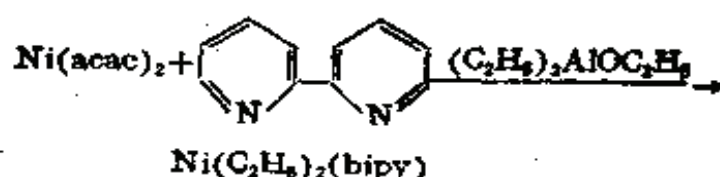


Bogdanovic, B. et al., Liebigs Ann. Chem., 699, 1 (1966).

在氮气保护下, 将100g (0.39mol) 纯净的二(乙酰丙酮基)镍, 135g (0.835mol) 在氩气下结晶的全反-[1,5,9-环十二碳三烯]和1300ml乙醚混合液保持在 $0 \sim 2^{\circ}\text{C}$, 激烈搅拌下, 3h内滴入100ml含106g (0.815mol) 二乙基乙氧基铝的乙醚溶液。然后在 0°C 继续搅拌17h, 析出三(乙酰丙酮基)铝结晶。将深红色上层清液用虹吸管经玻璃漏斗移入两个1L的安瓿瓶中, 冷至 -78°C , 析出红色结晶。除去上层清液, 用

油泵除去残存的乙醚，高真空在20℃下除去环十二碳三烯。保持高真空下，将安瓿下部加热至浴温50℃，约24 h后，在安瓿冷的部分升华出深红色的具有金属光泽的结晶。安瓿底部黑色残余物用乙醚溶解，虹吸取出，重复操作若干次，将安瓿底部充分洗净。安瓿壁上的升华物在20℃用1000 ml乙醚尽快溶解，冷至-78℃则析出红色微细针状结晶产物，产量64.5 g（收率75%），熔点102℃。

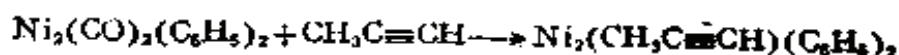
二乙基（2,2'-联吡啶）镍($C_{12}H_{12}NiN_2$)



Saito, T. et al., J. Am. Chem. Soc., 88, 5198 (1966).

氮气流下，将4 g 二（乙酰丙酮基）镍和6 g 联吡啶的50 ml 乙醚悬浮液冷至-20℃，滴加7 ml 二乙基（乙氧基）铝，直至反应混合物完全溶解于乙醚。反应物在-20~-10℃继续搅拌后，室温放置。滤出暗绿色结晶，用乙醚和己烷反复洗涤，收率80%，熔点110℃（分解）。NMR(DMF): δ 1.15(t, CH_3), 0.83(q, CH_2)。该化合物略溶于乙醚、苯、丙酮，可由这些溶剂重结晶。

μ -丙炔-双（环戊二烯基）二镍($C_{13}H_{14}Ni_2$)

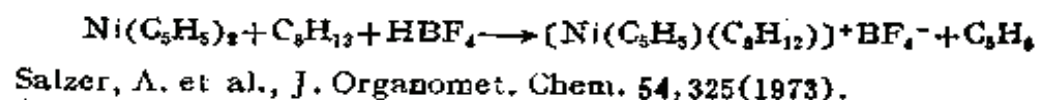


Randall, E. W. et al., J. Organomet. Chem., 64, 271 (1974).

氮气流下，将2.31 g (7.6 mmol) 二羰基双（环戊二烯基）二镍和300 ml 甲苯装入500 ml 耐压玻璃管中，用液氮冷却脱气。通入0.8 g（约20 mmol）丙炔后，封闭耐压管，在110℃加热24 h。反应物减压蒸去溶剂，剩余物溶于少量庚烷，过滤。滤液由氧化铝柱色谱分离，由庚烷首先洗出未反应的二羰

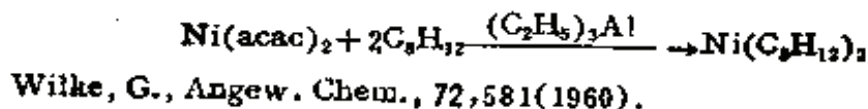
基双(环戊二烯基)二镍, 然后洗出暗绿色溶液。将暗绿色溶液浓缩至50ml, 冷至 -20°C 析出暗绿色结晶, 过滤、减压干燥, 产量1.42g (收率65%)。

(环戊二烯基)(1,5-环辛二烯)镍四氟硼酸盐($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NiBF}_4$)



氮气保护下, 将1g二茂镍溶于5ml丙酸酐和2.5ml 1,5-环辛二烯中。溶液在水浴冷却, 激烈搅拌下, 慢慢加入1.1ml 50%四氟硼酸的水溶液。反应物搅拌10min后, 加入75ml乙醚, 滤出生成的沉淀, 用乙醚洗数次后, 将之溶于少量的硝基甲烷中, 慢慢加到100ml乙醚中。滤出生成的固体, 乙醚洗涤, 真空干燥, 收率85~95%。

双(环辛二烯)镍($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}$)

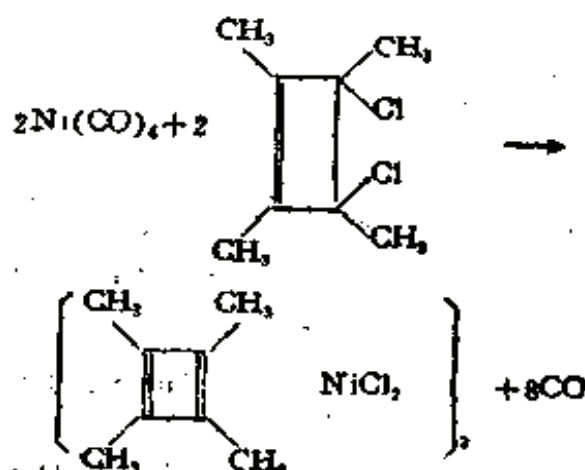


氮气保护下, 将11.3g (44mmol) 无水双(乙酰丙酮基)镍和14ml (12.4g, 114.8mmol) 1,5-环辛二烯溶于100ml甲苯中。混合物冷至 $-20 \sim -10^{\circ}\text{C}$, 在4~5h内滴入40ml含9ml (7.49g, 65.5mmol) 三乙基铝的甲苯溶液。反应液由暗绿色变成褐色, 并有黄色沉淀析出。滴加后室温搅拌1h, 在此过程中, 如黄色沉淀很多, 溶液为褐色, 反应进行良好。如溶液为黑色, 收率很差。反应后冷至 -78°C , 除去上层清液, 用50ml己烷洗涤两次, 然后用30ml己烷和5ml乙醇混合溶剂洗涤两次, 减压干燥。粗产物含有多量杂质, 可由甲苯重结晶。将粗产物在 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 溶解为好, 温度过高, 则双(环辛

二烯) 镍分解, 析出金属镍。用滤纸在氮气下过滤, 滤液冷至 -78°C , 析出结晶, 产量7 g (收率58%)。此物应在氮气下低温暗处保存。

该络合物为黄色片状结晶, 其溶液在空气中立即分解, 固体在空气中亦不稳定。

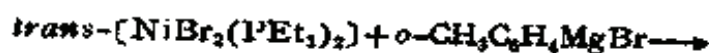
四氯双(四甲基环丁二烯)二镍 ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Ni}_2\text{Cl}_4$)



King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 134, Academic Press (1965).

在氮气下, 通风橱内进行。将 10.0g (0.0559mol) 纯化的二氯四甲基环丁烯 [Criegee, R., et al., Chem. Ber., 92, 2181 (1959)]。溶于 200ml 无噻吩的苯中, 在回流温度搅拌下小心地加入 15ml (19.8g, 0.116mol) 四羰基镍。反应物回流搅拌 10 h 以上, 冷至室温。滤出二氯化镍和产物, 用苯洗涤数次后, 移入提取器中用氯仿提取直至无色。提取液在水泵减压下蒸去氯仿, 暗紫色固体用 25ml 戊烷洗涤两次, 在 $25^{\circ}\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1 mmHg) 下干燥数小时, 收率 70%。产物在空气中稳定, 难溶于有机溶剂, 易溶于水。

反[邻甲基双(三乙基膦)溴化镍] ($\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NiBrP}_2$)



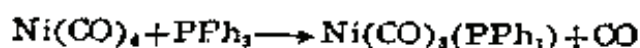


Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1960, 1718.

Moss, J. R. et al., J. Chem. Soc., 1963, 1793.

在氮气保护下, 将3.0 g 反-[双(三乙基膦)二溴化镍]悬浮于苯中, 在 -10°C 滴加由0.24 g 镁, 1.71 g 邻溴甲苯, 50 ml 乙醚和30 ml 苯制备的格氏试剂。搅拌反应2 min后, 将混合物冷至 -40°C , 用稀氢溴酸溶液水解。由有机层中分离出产物, 再用乙醇-甲醇重结晶, 得到2.58 g (收率84%) 产物, 熔点 $102\sim 103^\circ\text{C}$ (分解)。

三羰基(三苯基膦)镍 ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NiO}_3\text{P}$)



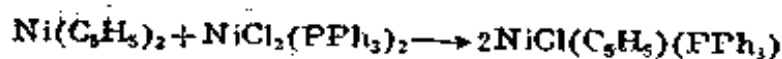
Reppe, W. et al., Ann. Chem. 560, 104(1948).

Delbeke, F. T. et al., J. Organomet. Chem., 64, 263(1974).

在氮气流下, 通风橱内进行, 将0.025 mol 三苯基膦的乙醚溶液滴加到0.02 mol 四羰基镍的无水乙醚溶液中。滴加后, 反应物在室温搅拌2~3 h, 减压蒸去溶剂和未反应的四羰基镍。将绿色剩余物用乙醇洗数次, 除去过量的三苯基膦, 得到白色结晶产物, 熔点 123°C (分解)。IR(ν_{CO}): 2070, 2000cm^{-1} 。

三羰基(三苯基膦)镍可作为乙炔环低聚和丙烯酸酯合成的催化剂。

(环戊二烯基)(三苯基膦)氯化镍 ($\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{NiClP}_3$)



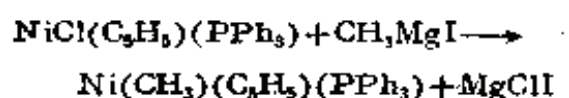
Yamazaki, H. et al., J. Organomet. Chem., 8, 86(1966).

在氮气下, 将15 g 二茂镍溶于400 ml 四氢呋喃中, 加入32 g 双(三苯基膦)二氯化镍, 加热回流6 h。从得到的红色溶液蒸去溶剂后, 剩余物再溶于600 ml 苯, 滤出析出的红色结

晶, 产量38.3 g (收率93%), 熔点138~139℃ (分解)。将母液蒸去溶剂, 剩余物进行升华, 可回收4.3 g 二茂镍。

产物在空气中稳定。与各种格氏试剂或烷基锂反应, 得到 $\text{NiR}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{PPh}_3)$ 型化合物。

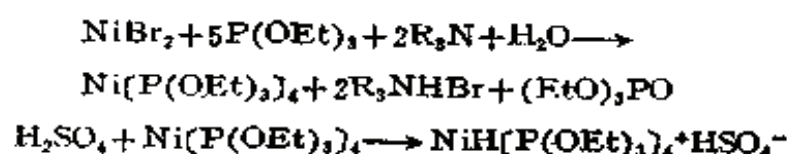
甲基 (环戊二烯基) (三苯基膦) 镍 ($\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NiP}$)



Yamazaki, H. et al., *J. Organomet. Chem.*, 6, 86(1966).

在氮气流下, 将由5.8 g 碘甲烷, 1 g 镁和70 ml 乙醚制备的格氏试剂滴加到冰冷却的 100 ml 含 4.22 g (10 mmol) (环戊二烯基) (三苯基膦) 氯化镍的苯溶液中。反应物搅拌 2 h 后, 冰冷却下用饱和氯化铵水溶液分解过量的格氏试剂。分出绿色有机层, 用无水硫酸钠干燥。除去干燥剂后, 溶液减压蒸去溶剂。剩余物溶于少量的苯中, 经氧化铝柱, 用1:1苯—己烷洗出的暗绿色溶液中加入20 ml 己烷, 放置, 得到暗绿色结晶, 产量2.68 g (收率67%), 熔点126~129℃ (分解)。NMR (CS_2): δ 5.06 (C_5H_5)。

氯化四 (亚磷酸三乙酯) 镍硫酸氢盐 ($\text{C}_{24}\text{H}_{62}\text{NiO}_{16}\text{P}_4\text{S}$)



Vinal, R. S. et al., *Inorg. Chem.*, 3, 1062(1964).

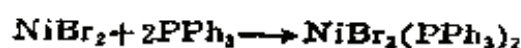
Tolman, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2956(1970).

Tolman, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4217(1970).

在氮气保护下, 将0.5 g 二溴化镍溶于10 ml 热乙腈中, 冷却后用中等孔隙的玻璃漏斗过滤。滤液中加入1.6 ml 亚磷酸三乙酯, 然后滴加0.5 ml 三乙胺。溶液变成粉红色或黄绿色后,

冷却，过滤析出的四（亚磷酸三乙酯）镍结晶，用冷甲醇洗至完全无色为止，收率80%。产物在200℃以上分解，可短时间暴露于空气中。将0.7g (1mmol) 上述得到的四（亚磷酸三乙酯）镍溶于5ml 乙醚，保持在-50℃，加入5ml 含0.1g (1mmol) 冷至-50℃的浓硫酸的乙醚溶液，搅拌数分钟，析出黄色油状物。将温度由-50℃慢慢升至-20℃，减压除去溶剂，得到0.83g (1mmol) 黄色油状产物。产物在氮气中室温下变黑。在空气中立即分解。NMR (CH₂Cl₂) : δ -14.2 (q, 1H)。

双（三苯基膦）二溴化镍 (C₃₆H₃₀NiBr₂P₂)



Venanzi, L. M., J. Chem. Soc., 1958, 719.

将100ml含有10.4g (40mmol) 三苯基膦的热丁醇溶液加到100ml含5.45g (20mmol) 二溴化镍三水合物的热丁醇中，冷却后析出暗绿色结晶，收率72%。可由热丁醇重结晶，熔点220~225℃。

利用类似的反应合成了表3-31的NiX₂(PR₃)₂络合物。

表 3-31 NiX₂(PR₃)₂

X	PR ₃	颜色	熔点, °C	X	PR ₃	颜色	熔点, °C
Cl	PMe ₃	红色	195~197	Br	P(C ₆ H ₁₁ -环) ₃	绿色	204(分解)
Cl	PEt ₃	紫红	112~113	Cl	PPh ₃	深绿	247~250
Br	PEt ₃	深红	106~107	I	PPh ₃	褐色	218~220
I	PEt ₃	褐色	91~92	Cl	PMe ₂ Ph	红色	152.5~153.5
Cl	PPr ₃	红色	184~186	Br	PMe ₂ Ph	红色	137.5~138.5
Cl	PBu ₃	红色	48~49	Cl	PMePh ₂	深红	148~150
Cl	P(C ₆ H ₁₁ -环) ₃	红色	227				

文献:

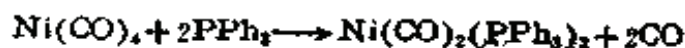
- Beg, M. A. et al., Can. J. Chem., 39, 595 (1961).
 Jensen, K. A., Z. Anorg. Allg. Chem., 229, 265 (1936).
 Yamamoto, K., Bull. Chem. Soc. Japan., 27, 501 (1954).
 Cotton, F. A. et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 344 (1961).
 Hayter, R. G. et al., Inorg. Chem., 4, 1701 (1965).

反[氢化双(三环己基膦)氯化镍] ($C_{36}H_{54}NiClP_2$)

Green, M. L. H. et al., J. Chem. Soc., 1971 A, 152.

在氮气保护下, 将8.0 g 双(三环己基膦)二氯化镍的120 ml 四氢呋喃和30 ml 乙醇悬浮液在室温与0.4 g 氢硼化钠作用至氯化物全部溶解。过滤溶液, 减压下蒸去溶剂。剩余物用50 ml 1:1 乙醇-水混合物洗三次, 干燥。再由石油醚重结晶, 得黄褐色产物, 产量3.5 g。

双(三烷基膦)二氯化镍与氢硼化钠反应还制得如下镍的烷基氢络合物: 氢化双(三环己基膦)氯化镍 $NiClH[P(C_6H_{11})_3]_2$, 熔点150°C (分解), 氢化双(三环己基膦)溴化镍 $NiBrH[P(C_6H_{11})_3]_2$, 熔点150°C (分解), 氢化双(三环己基膦)碘化镍 $NiIH[P(C_6H_{11})_3]_2$, 熔点140°C (分解), 氢化双(三异丙基膦)氯化镍 $NiClH[P(Pr-i)_3]_2$, 熔点65~66°C。

二羰基双(三苯基膦)镍 ($C_{36}H_{30}NiO_2$)

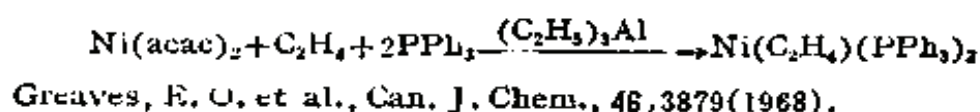
King, R. B., "Organometallic Syntheses", Vol. 1, p. 181, Academic Press (1965).

在氮气下, 通风橱中进行。在装有回流冷凝管和恒压滴液漏斗的200 ml 烧瓶中, 放入13.1 g (0.05 mol) 三苯基膦和

100ml乙醚，在回流下滴加4.2g (3.2ml, 0.0246mol) 四羰基镍。滴加完毕，混合物加热回流30min。反应物冷却后，过滤析出的淡黄色结晶，减压干燥，得到定量的产物，熔点210~215℃ (分解)。IR: 2007, 1952cm⁻¹。

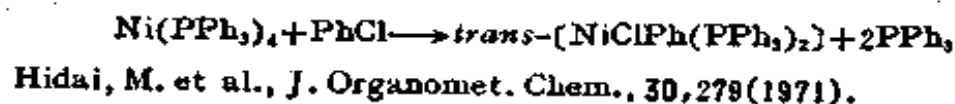
二羰基双(三苯基膦)镍为白色结晶，微溶于有机溶剂。为炔烃环低聚和丙烯酸酯合成催化剂。

(乙烯)双(三苯基膦)镍 (C₃₈H₃₄NiP₂)



氮气流下，将1.0g (3.9mmol) 无水双(乙酰丙酮基)镍和10ml含有2.0g (7.6mmol) 三苯基膦的乙醚溶液冷至0℃，用乙烯饱和。将此溶液充分搅拌，在30min内滴加过量的三乙基铝的己烷溶液(10%，7ml)，有大量气体产生，溶液由绿色变成土黄色。1h后析出黄色结晶，在0℃不断通除氧的乙烯并继续搅拌24h。在0℃除去上层清液，用乙烯饱和的乙醚洗涤结晶三次，在快速乙烯气流下干燥，产量2.02g (收率85%)。产物可由甲苯-己烷重结晶，但往往因乙烯的解离而分解。

反[(苯基)双(三苯基膦)氯化镍] (C₄₁H₃₆NiClP₂)



氮气保护下，将0.9g (0.85mmol) 四(三苯基膦)镍悬浮于甲苯中，室温下，加入0.5ml (4.9mmol) 氯苯，搅拌10~20min得到均匀溶液。溶液放置一天，深红色消失，析出黄褐色结晶。滤出结晶，用石油醚洗涤，减压干燥。母液中加入石油醚进一步得到产物。总产量0.42g (收率71%)，熔点

122~123℃。

三 (三苯基膦) 溴化镍 ($C_{54}H_{45}NiBrP_3$)



Heimbach, P., *Angew. Chem.*, 76, 586 (1964).

氮气保护下, 将0.327g (0.3mmol) 褐色四 (三苯基膦) 镍和0.223g (0.3mmol) 双 (三苯基膦) 二溴化镍在乙醚中, 室温搅拌1天, 定量沉淀出黄色镍络合物。滤出沉淀, 乙醚洗涤, 减压干燥, 再用1:1苯-乙醚重结晶。产物熔点98~100℃ (氮气下, 分解)。固体状态对空气稍稳定, 在溶液中对空气极敏感。

四 (三苯基膦) 镍 ($C_{72}H_{60}NiP_4$)

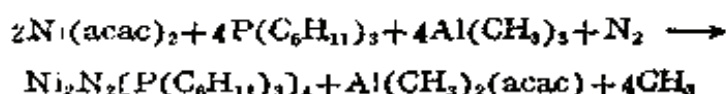


Sehun, P. A., *Inorg. Synth.*, 13, 124 (1972).

氮气流下, 将125g (480mmol) 三苯基膦和21.3g (83mmol) 无水双 (乙酰丙酮基) 镍悬浮于800ml乙醚中。混合物用冰-甲醇浴冷至0℃, 在5℃以下, 1~2h内慢慢滴加100ml含28g (245mmol) 三乙基铝的乙醚溶液。滴加过程中, 反应混合物由绿色变成砖红色, 并有红褐色固体生成。滴加后在5~10℃搅拌30min, 进一步在25℃搅拌1~2h。滤出沉淀物, 用乙醚洗数次, 干燥。多数情况下所得粗产物已可使用。如需纯化可按下述方法进行: 在60℃, 用含40g三苯基膦的400~500ml苯提取粗产物。提取液中加入200ml庚烷, 将溶液浓缩至300ml, 再加入200ml庚烷。过滤生成的沉淀, 用200ml庚烷和180ml乙醚洗二次。重复进行此操作, 得红褐色结晶。结晶在90℃/0.013Pa (1×10^{-4} mmHg) 下干燥16h, 产量50g (收率55%), 熔点123~128℃ (氮气下)。所得络合物

在固态对空气亦不稳定，使用时必须在氮气保护下进行。

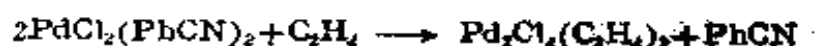
μ -（二氮）双〔二（三环己基膦）镍〕（ $C_{72}H_{132}Ni_2N_2P_4$ ）



Jolly, P. W. et al., *Angew. Chem.*, 80, 705 (1968).

氮气保护下，将 5 g (19.6 mmol) 双（乙酰丙酮基）镍和 50 ml 含 12 g (42 mmol) 三环己基膦的甲苯溶液冷至 $-20^\circ C$ 。通氮气下，慢慢滴加 5 ml 含有 2.2 ml 三乙基铝的甲苯溶液。滴加后升至室温，放置 10 h，析出黑红色结晶，收率 40%。

二- μ -氯-二氯双（乙烯）二钯（ $C_4H_8Pd_2Cl_4$ ）



Kharasch, M. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 882 (1938).

在氮气保护下，将 1.5 g 双（苯基膦）二氯化钯溶于 10 ml 苯中，滤去不溶物。溶液中通入乙烯 1.5 h，析出黄色沉淀。溶液中加入石油醚，进一步析出沉淀。滤出沉淀，用石油醚洗涤，收率 60~70%。产物在室温慢慢分解。

同样方法可合成苯乙烯，环己烯和乙烯基醚类似络合物。此外，在压热釜中将二氯化钯悬浮于苯中与 6.38 MPa (63 atm) 乙烯反应，也可制得二- μ -氯-二氯双（乙烯）二钯 [MacNevin, W. M. et al., *Chem. Ind. (London)*, 1960, 1191]。

双（烯丙基）钯（ $C_6H_{10}Pd$ ）

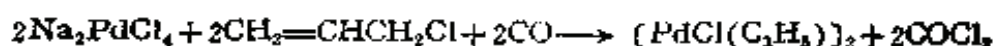


Beaconsall, J. K. et al., *J. Chem. Soc.*, 1967A, 423.

在氮气流下，将 3 g (17 mmol) 二氯化钯悬浮于冷至 $-78^\circ C$ 的 150 ml 乙醚中，搅拌下在 1.5 h 内滴加 150 ml 浓度为 0.4 mol/L 的烯丙基氯化镁 (60 mmol) 乙醚溶液。反应物继续搅拌 20 h 后，冷至 $-60^\circ C$ ，通过硅藻土过滤。减压至 66.6 Pa

(0.5mmHg), 在 -60°C 蒸去溶剂。剩余物在 -40°C 用苯提取, -40°C 过滤, 浓缩至 100ml, 在低温冰箱中保存。取出一部分溶液, 蒸干溶剂, 称量, 求出总产量为 2 g。为得到结晶, 进一步浓缩并冷却, 得到淡黄色结晶, 熔点 30°C 。

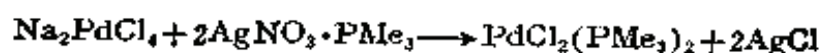
二- μ -氯-双(烯丙基)二钯 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2$)



Dent, W. T. et al., J. Chem. Soc., 1964, 1585.

在通风橱内进行。将 20 g (68mmol) 四氯钯酸钠溶于 150ml 甲醇中, 加入 2 倍 mol 以上的水和 18.6 g (242mmol) 氯丙烯。反应瓶装上干冰冷却管, 以 $2\sim 2.5\text{L/h}$ 的速度通一氧化碳 30min, 暗红色溶液变成黄色悬浮液。1~2h 后反应混合物完全成为黄色, 加入 1 L 水, 用氯仿提取。提取液用氯化钙干燥, 蒸去溶剂, 得到黄色粉末, 产量 8.5 g (收率 84%), 熔点 158°C (分解)。

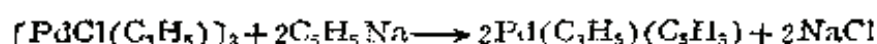
双(三甲基膦)二氯化钯 ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{PdCl}_2\text{P}_2$)



Evans, J. G. et al., J. Chem. Soc., 1958A, 464.

氮气保护下, 将由 50ml 三氯化磷按格氏试剂法合成的三甲基膦的乙醚溶液加到 60 g 硝酸银的 10ml 水的溶液中, 放置过夜。反应物分出醚层, 水层用 500ml 二氯甲烷提取。合并醚液和提取液用硫酸镁干燥, 减压蒸去溶剂, 得到 71 g 硝酸银三乙基膦加合物。将 9.5 g 硝酸银三乙基膦加合物的 10ml 水溶液和 25ml 含 1.7 g 四氯钯酸钠三水合物的水溶液混合搅拌 3 h。滤去沉淀, 用 30ml 二氯甲烷提取两次, 提取液蒸去溶剂。剩余物用甲醇重结晶, 得到黄绿色结晶, 收率 75%, 熔点 $281\sim 282^{\circ}\text{C}$ 。

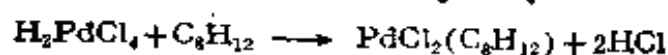
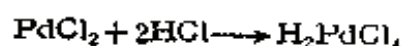
烯丙基(环戊二烯基)钯 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Pd}$)



Shaw, B. L., Proc. Chem. Soc., 1960, 247.

在氮气保护下, 将 9.9 g (27 mmol) 二- μ -氯-双(烯丙基)二钯溶于 100 ml 四氢呋喃和 100 ml 苯的混合溶剂中。溶液在冰盐冷却, 充分搅拌下加入 28.4 ml (浓度为 1.9 mol/L) 环戊二烯基钠四氢呋喃溶液。黄色溶液逐渐变成红色, 最后成为暗红色。1 h 后, 反应混合物升至室温, 进一步搅拌 30 min。在 3.99~7.99 kPa (30~60 mmHg) 真空下蒸去溶剂, 得到的暗红色的固体在 39.9 kPa (30 mmHg) 真空下升华。剩余固体用 80 ml 己烷提取, 氮气流下用滤纸过滤。将红色己烷溶液在 3.99~7.99 kPa (30~60 mmHg) 下浓缩至干, 得红色针状结晶, 产量 9.2 g (收率 80%)。此产物纯度已适合于一般合成应用。可在 40 °C/3.99 kPa (30 mmHg) 下升华纯化, 产物为红色针状结晶, 熔点 61 °C (分解), 易升华, 有臭味。该络合物对空气稳定, 但在室温下慢慢分解, 得到不溶于己烷的黑色固体。长期保存须在氮气下, 放置于阴冷暗处。

(1,5-环辛二烯) 二氯化钯 ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{PdCl}_2$)



Drew, D. et al., Inorg. Synth., 13, 52 (1972).

将 2.0 g (11.3 mmol) 二氯化钯加热溶于 5 ml 浓盐酸中, 冷却后用 150 ml 乙醇稀释, 过滤。残留物用 20 ml 乙醇洗涤。将滤液和洗液合并, 搅拌下加入 3.0 ml 1,5-环辛二烯, 立即有黄色沉淀析出。10 min 后, 过滤产物, 用 30 ml 乙醚洗涤三次, 产量 3.10 g (收率 96%), 熔点 205~210 °C。将黄色粉末溶于 200 ml 热二氯甲烷中, 浓缩至此热溶液开始析出结晶, 放置, 得到较大结晶。

双(叔丁基异腈)钯 ($C_{10}H_{18}PdN_2$)

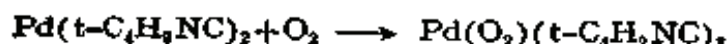


Otsuka, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6994 (1969).

在氮气流下, 将25ml含0.213 g (1 mmol) 烯丙基(环戊二烯基)钯的苯溶液冷至 $-10 \sim -5^\circ C$, 搅拌下滴加0.332 g (0.425ml, 4 mmol) 叔丁基异腈, 立即生成橙红色针状结晶。滤出晶体, 用戊烷洗涤, 干燥, 产量0.15 g (收率55%), 熔点 $130^\circ C$ (氮气下, 分解)。

产物在固体状态对空气稳定, 对热也有一定的稳定性。

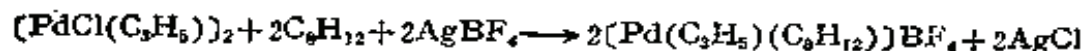
(二氧)双(叔丁基异腈)钯 ($C_{10}H_{18}PdN_2O_2$)



Otsuka, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 6994 (1969).

在氮气流下, 于 $-30^\circ C$, 将0.27 g (0.99mmol) 双(叔丁基异腈)钯溶于50ml乙醚中, 通入干燥的氧气, 氧气立即被吸收并有白色沉淀析出。通至上层清液为无色, 放置在冰箱内过夜。在 $-30^\circ C$ 过滤, 用冷乙醚洗涤, 产量0.18 g (收率60%), 熔点 $115^\circ C$ (分解)。溶液(氯仿, 二氯甲烷)状态对热极不稳定, 即使在 $0^\circ C$ 亦分解。固体状态在室温有爆炸性, 并为潮气所分解, 应在氮气下, 低温暗处保存。

(烯丙基)(1,5-环辛二烯)钯四氟硼酸盐 ($C_{11}H_{17}PdBF_4$)

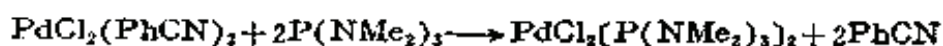


White, D. A., Inorg. Synth., 13, 61 (1972).

将1.33 g (5.0mmol) 二- μ -氯-双(烯丙基)二钯和1.95 g (10.0mmol) 四氟硼酸银在50ml二氯甲烷中搅拌15min。反应物中加入2.0ml 1,5-环辛二烯进一步搅拌2 min。过滤, 残渣用10ml二氯甲烷洗涤。合并滤液和洗液, 加入150ml乙醚, 生成白色或略带灰色的沉淀。过滤, 用50ml乙醚洗三次, 风

干。沉淀溶于 75ml 二氯甲烷中，反复通过塞有脱脂棉的玻璃管直至溶液完全透明。用 20ml 二氯甲烷洗涤玻璃管后，合并滤液和洗液，加入 120ml 乙醚，析出产物，过滤，用乙醚洗涤，干燥，得白色固体，产量 2.62 g (收率 77%)。

双〔三(二甲氨基)磷〕二氯化钯 ($C_{12}H_{36}PdCl_2N_2P_2$)



Jenkins, J. M. et al., *Inorg. Synth.*, 11, 108 (1968).

氮气流下，用注射器快速将 0.92ml (0.00505mol) 三(二甲氨基)磷加到 15ml 含 0.965 g (0.0025mol) 双(氰基苯)二氯化钯的无水苯悬浮液中。溶液立即由暗红色变成淡黄色，并开始有黄色结晶生成。反应物继续搅拌 30min 后，加入 10ml 苯，进一步析出沉淀。滤出沉淀，用戊烷洗三次，干燥，得到粗产物，产量 1.05 g (收率 83%)，熔点 120℃ (分解)。由沸苯重结晶，得到橙黄色棱柱状晶体，为潮气或极性溶剂所分解。

(乙酰丙酮基)(1,5-环辛二烯)钯四氟硼酸盐 ($C_{13}H_{19}PdBF_4O_2$)

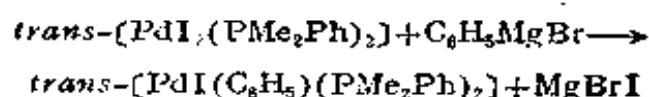


White, D. A., *Inorg. Synth.*, 13, 56 (1972).

在 100ml 烧瓶中，加入 50ml 含有 2.69 g (1,5-环辛二烯)二氯化钯的二氯甲烷溶液以及 2.9 克 (2.0mmol) 四氟硼酸银，搅拌 15min。此过程中溶液为淡黄色并有黄色沉淀生成。反应物中加入 1.5ml 乙酰丙酮，搅拌 1 min，溶液成为深橙色，有白色沉淀生成。滤出固体物并用 15ml 二氯甲烷洗涤两次。合并滤液和洗液，加入 300ml 乙醚。过滤生成的黄色沉淀，用 30ml 乙醚洗三次。抽干后，沉淀溶于 50ml 二氯甲烷。为除去金属钯，溶液通过装有脱脂棉的直径 9 mm，长 40mm 的玻璃管过滤。如滤液混浊，重复此操作。用 10ml 二氯甲烷洗

涤玻管两次。将滤液和洗液浓缩后，每次少量加入150ml乙醚，滤出生成的黄色沉淀，用乙醚洗三次，产量3.08g。纯化后的结晶，放于棕色瓶中在5℃下保存。

反〔(二甲基苯基膦)双(苯基)碘化钯〕($C_{22}H_{27}PdIP_2$)



Calvin, G. et al., J. Chem. Soc., 1960, 2008.

Yamamoto, Y. et al., Inorg. Chem., 13, 438(1974).

Fitton, p. et al., Chem. Commun., 1968, 6.

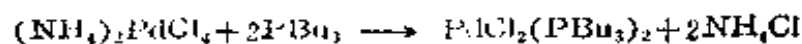
在0℃，将5ml含5mmol苯基溴化镁的乙醚溶液滴加到0.8g(1.25mmol)反-〔双(二甲基苯基膦)二碘化钯〕的30ml苯悬浮液中。反应物搅拌30min，加水分解过量格氏试剂。水层用5ml苯提取两次。橙黄色有机层及提取液用水洗涤，用无水硫酸钠干燥，减压蒸去溶剂。剩余物由苯-己烷重结晶，得橙黄色晶体，产量0.59g(收率80%)，熔点130~

表 3-32 $trans-[PdXRL_2]$

R	L	X	收率, %	熔点, °C
CH ₃	PMe ₃	I		138
CH ₃	PEt ₃	Br	78	73~74
<i>p</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	PEt ₃	Br		145~146.5
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₃	PEt ₃	Br	19	162
<i>o</i> -CH ₂ =CHC ₆ H ₄	PEt ₃	Cl	48	92~93
CH ₃	PMePh ₂	I		140~142
CH ₃	PPh ₃	I		147~154
CH ₂ =C(CH ₃)CH ₃	PPh ₃	Cl		151~154
PhCH ₂	PPh ₃	Cl	92	147~151
CH ₃ CO	PPh ₃	Cl		166~172
C ₂ H ₅ OCO	PPh ₃	Cl		232~237

132℃ (分解)。表3-32所列trans-[PdXRL₂]络合物亦按同样反应制得。

双(三丁基膦)二氯化钯 (C₂₄H₅₄PdCl₂P₂)



Mann, F. G. et al., J. Chem. Soc., 1935, 1549.

Evans, J. G. et al., J. Chem. Soc., 1958A, 464.

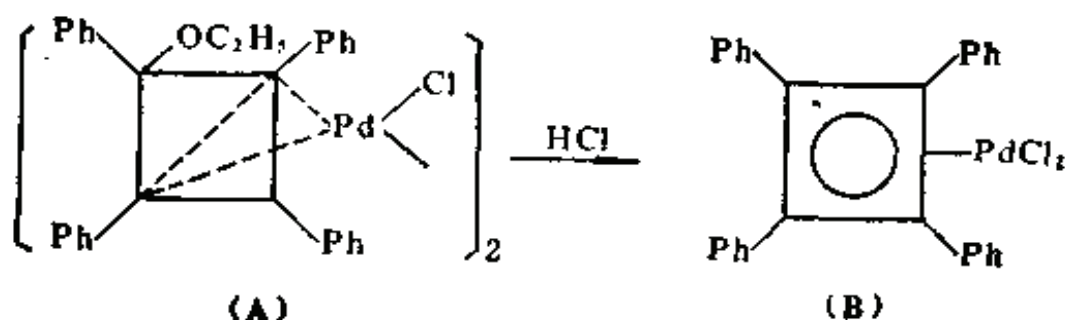
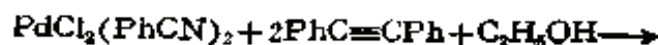
将2.5mol三丁基膦加到1mol四氯化钯酸铵的水溶液中,充分振荡,生成沉淀。滤出沉淀,用水充分洗净后,由乙醇重结晶,熔点66℃。

双(三烷基膦)二卤化钯除利用四氯化钯酸铵与三烷基膦反应制备外,还可利用四氯化钯酸钠与三烷基膦硝酸银 AgNO₃·PR₃反应制备。表3-33给出用此二反应合成的钯络合物。

表 3-33 PdX₂L₂

络合物	颜色	熔点, °C	络合物	颜色	熔点, °C
PdCl ₂ (PEt ₃) ₂	黄色	139	PdCl ₂ (AsMe ₃) ₂	淡黄	235
PdCl ₂ (PPr ₃) ₂	淡黄	96	PdCl ₂ (AsEt ₃) ₂	橙色	116
PdCl ₂ (PBu ₃) ₂		66	PdCl ₂ (AsPr ₃) ₂	橙色	55
PdCl ₂ (PAm ₃) ₂		47	PdCl ₂ (AsBu ₃) ₂	橙色	54
PdBr ₂ (PBu ₃) ₂		73	PdCl ₂ (AsAm ₃) ₂	橙色	10~11
PdI ₂ (PBu ₃) ₂		64~65	PdCl ₂ (AsBu ₃) ₂	橙色	49

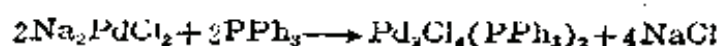
(四苯基环丁二烯)二氯化钯 (C₂₈H₂₄PdCl₂)



Blomquist, A. J. et al., J. Am. Chem. Soc., 84, 2329 (1962).

将50ml含5.7g (14.86mmol) 双(氰基苯)二氯化钯的氯仿溶液加到5g (28.05mmol) 二苯乙炔的150ml乙醇溶液中, 室温搅拌6h, 析出橙红色络合物(A), 产量5.85g。将滤液放置一周, 则可进一步得到0.5g络合物(A), 总产量6.35g (收率83%), 熔点<190℃ (分解)。可由二氯甲烷重结晶。在激烈搅拌下, 将干燥的氯化氢通入到250ml含有11g (20.21mmol) 络合物(A)的氯仿溶液中, 溶液由橙红变到暗红色。将溶液浓缩, 排除过量的氯化氢, 析出暗红色环丁二烯络合物(B), 产量8.2g (收率76%), 熔点297~298℃ (分解)。

二-μ-氯-二氯双(三苯基膦)二钯 ($C_{36}H_{30}Pd_2Cl_4P_2$)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1957, 2351.

氮气流下, 将4g四氯钯酸钠的50ml乙醇溶液和200ml含3g三苯基膦的氯仿溶液混合, 加热回流2h。反应过程中一度析出黄色固体, 但不久再次溶解, 随后析出红色沉淀。滤出沉淀并溶解于多量的热氯仿中, 加入石油醚重结晶, 滤出结晶,

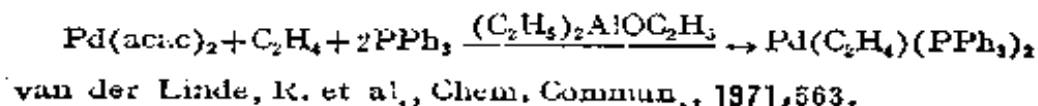
表 3-34 $Pd_2Cl_4L_2$

L	颜色	熔点, °C	L	颜色	熔点, °C
PEt_3	橙色	230	PBu_3	橙红	145
PBu_2Ph	橙色	193~193.5	PAm_3	橙红	127
$P(OMe)_3$	橙黄	114~115	$AsMe_3$	深红	252~260
$P(OPh)_3$	橙黄	168~171	$AsEt_3$	深红	212(分解)
$SbEt_3$	深红	87~88	$AsPr_3$	深红	160
$NH(C_6H_{11-n})_2$	棕黄	178~181.5	$AsBu_3$	深红	128
PPr_3	橙红	189	$AsAm_3$	深红	108

收率73%，熔点250℃（分解）。

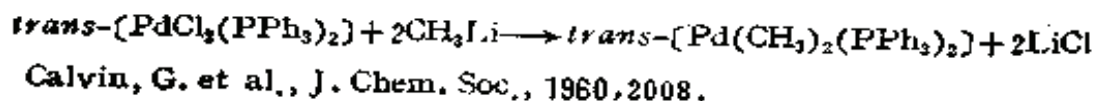
二-μ-氯-二氯双（三烃基膦）二钯还可用四氯钯酸铵与双（三烃基膦）二氯化钯反应制备（Mann, F. G. et al., J. Chem. Soc., 1936, 873）。表3-34给出含膦和肟的二钯络合物。

（乙烯）双（三苯基膦）钯（C₃₈H₃₄PdP₂）



氮气保护下，将20ml含有6.4ml（5.334g，46.6mmol）三乙基铝的乙醚溶液用冰盐冷却。充分搅拌下，每次少量加入2.73ml（47.3mmol）乙醇，得到二乙基乙氧基铝。将2.99g（9.82mmol）双（乙酰丙酮基）钯和5.15g（19.64mmol）三苯基膦悬浮于100ml乙醚中，充分通入乙烯。混合物在2.5h内滴加上述合成的二乙基乙氧基铝的乙醚溶液，滴加后在室温进一步搅拌2h。滴加过程中及滴加后不断慢慢通入乙烯，得到白色粉状固体和褐色溶液。用注射器吸去上层清液，固体用20ml乙烯饱和的乙醚洗涤两次，再用乙烯饱和的戊烷洗涤，在快速乙烯气流下干燥，产量4.98g（收率77%）。此络合物在固态很稳定，但在不含乙烯的溶剂中，即使溶解度很低也会很快变成黑色。

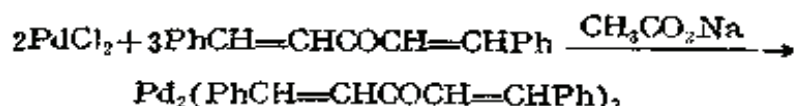
反-〔二甲基双（三苯基膦）钯〕（C₃₈H₃₆PdP₂）



氮气保护下，将200ml含有14.0g（20mmol）反-〔双（三苯基膦）二氯化钯〕的乙醚悬浮液冷至-50℃，滴加75ml含44mmol甲基锂的乙醚溶液。将反应混合物温至室温，冷却下，再滴加甲基锂乙醚溶液至Gilman显色试验为阳性，总计需要

3 mol 甲基锂。反应物在0℃水解，得到非常不稳定的络合物，在溶剂存在下35~40℃即分解。在-78℃由四氢呋喃或甲基乙基酮重结晶，产物熔点197~198℃(分解)。

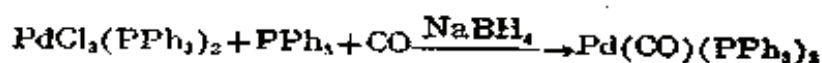
三 (二苯叉基丙酮) 二钯 ($C_{51}H_{42}Pd_2O_2$)



Ukai, T. et al., J. Organomet. Chem., 65, 253(1974).

将 4.60 g (19.6 mmol) 二苯叉基丙酮和 3.90 g (47.5 mmol) 醋酸钠溶于150 ml 甲醇中，加热至50℃，加入 1.05 g (5.92 mmol) 二氯化钯，在 40℃，搅拌 4 h。冷至室温后，滤出生成的红紫色沉淀，用丙酮洗净后，减压干燥。将所得产物溶于120 ml 热氯仿中，滤去不溶物后慢慢加入 170 ml 乙醚，析出深紫色针状结晶。过滤，用乙醚洗涤，减压干燥，得到 $Pd_2(PhCH=CHCOCH=CHPh)_2 \cdot CHCl_3$ ，收率 80%，熔点 122~124℃ (分解)。

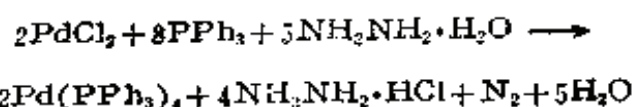
羰基三 (三苯基膦) 钯 ($C_{35}H_{45}PdOP_3$)



Kudo, K. et al., J. Organomet. Chem., 33, 393(1971).

在氮气流下，通风橱内进行。将 0.35 g 双 (三苯基膦) 二氯化钯和 0.14 g 三苯基膦悬浮于 15 ml 甲醇中，冷却至 -45℃，加入 0.12 g 氢硼化钠，随即向溶液中通入一氧化碳。将反应溶液的温度在 4 h 内慢慢升至室温，进一步在室温反应 2 h。随反应进行，开始的黄色悬浮液颜色渐渐变淡并生成淡黄色沉淀产物。沉淀用 1:1 乙醇-水和乙醇洗涤数次后，减压干燥，产量 0.4 g (收率 87%)，熔点 110℃ (分解)。产物在惰性气体中稳定，在空气中慢慢分解。

四 (三苯基膦) 钯 ($C_{72}H_{60}PdP$)

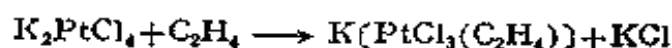


Coulson, D. R., *Inorg. Synth.*, **13**, 121 (1972).

在氮气保护下, 将 17.72 g (0.10 mol) 二氯化钯, 131 g (0.50 mol) 三苯基膦和 1200 ml 二甲基亚砷混合物搅拌加热约至 140℃, 使之成为均匀溶液。然后撤去油浴, 激烈搅拌 15 min。用 1 min 多的时间滴加 20 g (0.40 mol) 水合肼, 反应激烈进行, 有氮气产生。反应物用水浴冷却, 在约 125℃ 析出结晶, 然后慢慢冷至室温。滤出晶体, 用 50 ml 乙醇和 50 ml 乙醚各洗两次, 通氮气干燥, 得黄色结晶, 产量 103.5~108.5 g (收率 90~94%), 熔点 116℃ (分解)。

在苯, 二氯甲烷和氯仿中有一定溶解度。可在空气中使用, 但为保证纯度起见, 最好保存在氮气下。

(乙烯) 三氯铂酸钾 [Zeise 盐] ($C_2H_4PtCl_3K$)



Chatt, J. et al., *Inorg. Synth.*, **5**, 210 (1957).

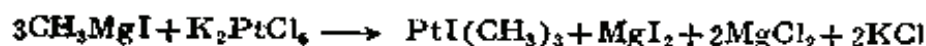
将 20 g (0.048 mol) 四氯铂酸钾放入 250 ml 反应瓶中, 加入 90 ml 含 10 ml 浓盐酸的水的溶液, 使四氯铂酸钾溶解。反应瓶反复用水泵抽真空, 充乙烯 2~3 次, 使体系完全为乙烯所置换。在乙烯气压下, 反应瓶用振荡器在室温振荡 10 天。在此过程中溶液由暗红色变为金黄色。过滤反应物, 用冰水冷却, 析出黄色 $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ 结晶, 产量 7 g, 熔点 > 200℃ (分解)。

该反应如在压热釜或耐压安瓿中用加压乙烯进行, 则可在短时间内得到良好收率的产物 [MacNevin, W. et al., *Chem. Ind.*, 1958, 567]。

此外,也可将四氯铂酸钾(浓度为1 mol/L)和二氯化锡(浓度为0.05 mol/L)溶于(浓度为1 mol/L)盐酸,搅拌下通乙烯5 h 反应得到[Cramer, R. D., et al., J. Chem. Soc., 85, 1691 (1963)]。

将乙烯三氯铂酸钾溶于100 ml乙醇和4 ml 35%盐酸中,滤去生成的氯化钾。将溶剂和盐酸在60℃减压蒸去,得到高收率的双(乙烯)四氯化二铂 $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 橙色结晶[Chatt, J. et al., Inorg. Synth, 5, 210(1957)]。

三甲基碘化铂 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{PtI}$)



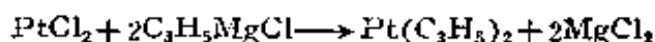
Clegg, D. E. et al., Inorg. Synth., 10, 71(1967)。

在使用前将溶剂(苯,乙醚)由金属钠上蒸馏,碘甲烷由氯化钙上蒸馏。六氯铂酸钾在110℃干燥。

在装有回流冷凝管,搅拌器和滴液漏斗的150 ml三口瓶中,放入10 g (0.02 mol) 氯铂酸钾,100 ml苯和50 ml乙醚。另由0.35 g (0.14 mol) 镁,14.5 ml (0.23 mol) 碘甲烷在100 ml乙醚制备格氏试剂。将格氏试剂过滤后,放入滴液漏斗中。将反应瓶用冰浴冷却,搅拌下用10 min以上的时间滴加甲基碘化镁溶液。除去冰浴,进一步搅拌4 h。将反应液放置12~16 h,沉淀出白色固体,得到透明的橙色溶液。在冰冷却搅拌下,溶液中慢慢加入25 g冰和100 ml 10%盐酸的混合物。水层成为红色,有机层成为橙色。倾出有机层,水层用100 ml苯提取三次,每次提取应回流20 min。汇集所有有机层,用无水硫酸钠干燥。过滤后蒸除溶剂,得到略带黑色杂质的橙褐色结晶。结晶用5 ml乙醇洗涤,黑色杂质消失。将产物溶于120 ml氯仿,过滤后浓缩一半,加入等量丙酮,得到黄色沉淀。将沉淀溶于氯仿,再次用丙酮沉淀,产量5.3~6.0 g(收

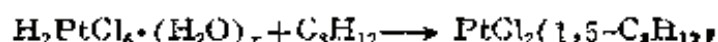
率 70~80%)。由热氯仿重结晶, 得到微细的橙色结晶, 熔点 190~195°C (分解)。产物极为稳定, 与水和氧均不反应。溶于大多数极性溶剂, 但不溶于水和丙酮。在苯溶液中为四聚体。

双(烯丙基)铂 (C_3H_5Pt)



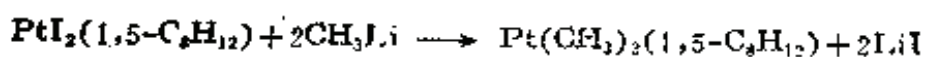
Becconsali, J. K. et al., J. Chem. Soc., 1967A, 424.

在氮气流下, 在 1 h 内和搅拌下, 将 175 ml 含 61 mmol (浓度 0.35 mol/L) 烯丙基氯化镁乙醚溶液滴加到 100 ml 含 3.6 克 (13.5 mmol) 二氯化铂乙醚悬浮液中, 此时温度保持在 $-60 \sim -40^\circ\text{C}$ 。然后在 -78°C 搅拌 20 h, 用玻砂漏斗过滤。将橙黄色的滤液在 $-60^\circ\text{C}/6.66\text{Pa}$ (0.05 mmHg) 下蒸发至干。剩余的橙色油状物用甲苯提取, 再过滤, 得黄褐色溶液 (此操作也需在 -60°C 进行)。将溶剂在 $-60^\circ\text{C}/13.3\text{Pa}$ (0.1 mmHg) 蒸去, 得黄褐色固体。固体物在室温, 于 0.013 Pa (1×10^{-4} mmHg) 真空下升华, 得到无色双(烯丙基)铂, 熔点 44°C (氮气下) [Wieke, G., et al., Angew. Chem., 78, 157 (1966)]。也可将粗产物溶于甲苯, 加入苯, 在 -78°C 放置, 得到淡黄色纯净的结晶。此络合物在空气中不稳定, 变成红色。在此反应中所使用的二氯化铂的质量需要特别注意。二氯化铂与氯化钠反应必须能得到深褐色四氯铂酸钠 (可溶于水, 甲醇), 否则将不能得到双(烯丙基)铂。在反应中可先将烯丙基氯化镁溶液蒸发至干, 除去 1,5-己二烯 (联烯丙基), 再溶于乙醚。用烯丙基溴化镁时, 产物在用甲苯提取过程中易混入格氏试剂, 使得铂络合物纯化困难。双(烯丙基)铂与三苯基膦, 叔丁基异腈反应, 得到 $Pt(C_3H_5)_2L_2$ ($L = PPh_3, t-C_4H_9NC$)。镍和钯则得不到类似的络合物。 $Pt(C_3H_5)_2L_2$ 对空气稳定。

(1,5-环辛二烯) 氯化铂 ($C_8H_{12}PtCl_2$)

Drew, D. et al., *Inorg. Synth.*, 13, 47 (1972).

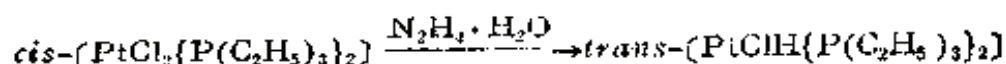
将5.0 g (8.41 mmol) 氯铂酸水合物溶于15 ml 冰醋酸中, 加热至75℃, 加入6 ml (5.321 g, 49.27 mmol) 1,5-环辛二烯。反应物慢慢搅拌后冷至室温, 加入50 ml 水稀释。将黑色悬浮液在室温放置1 h, 过滤粗产物, 用50 ml 水和100 ml 乙醚洗涤。将粗产物加到400 ml 二氯甲烷中, 加热至沸保持5 min 使之全部溶解。冷却后加入5 g 色谱硅胶, 放置, 上层清液为无色(如仍有颜色, 再加1 g 硅胶)。过滤混合物, 剩余物用二氯甲烷洗两次。将约500 ml 二氯甲烷溶液浓缩至75 ml, 趁热倒入200 ml 石油醚(沸点60~70℃)中, 生成微细的白色粉状固体, 产量2.55 g (收率80%, 以实际含铂量计), 熔点220~228℃(分解)。产物对空气稳定。由醋酸, 氯仿, 二氯甲烷重结晶, 可得无色针状晶体。

二甲基(1,5-环辛二烯)铂 ($C_{10}H_{18}Pt$)

Clark, H. C. et al., *J. Organomet. Chem.*, 59, 411 (1973).

在氮气流下, 将11.8 g (1,5-环辛二烯) 二碘化铂溶于100 ml 乙醚, 用冰冷却, 搅拌下加入30 ml (略过量, 浓度为1.95 mol/L) 甲基锂乙醚溶液。反应2 h 后, 在0℃加入饱和氯化铵水溶液水解。分出醚层, 水层用50 ml 乙醚提取三次。将乙醚液用无水硫酸镁(加入少量活性炭)干燥, 过滤, 蒸去乙醚, 得白色结晶, 产量6.05 g (收率87%), 熔点94~95℃ [Kistner, C. R. et al., *Inorg. Chem.*, 2, 1255 (1963)]。

该化合物与磷, 异腈, 胺等反应, 很容易得到 $Pt(CH_3)_2L_2$ 。

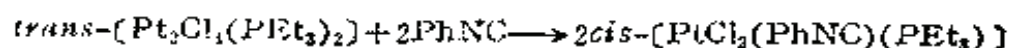
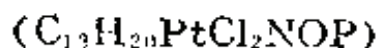
反〔氯化双(三乙基膦)氯化铂〕($C_{12}H_{21}PtClP_2$)

Parshall, G. W. Inorg. Synth., 12, 28(1970).

在500ml烧瓶中,放入20g顺-〔双(三乙基膦)二氯化铂〕, 10ml水合肼和200ml水,慢慢通入空气并在水浴上加热1h。冷却后,生成的油状物成为结晶。滤出晶体,滤液用稀盐酸中和,进一步得到少量产物。合并产物,由少量甲醇重结晶,得白色晶体。真空干燥后,由己烷重结晶得到白色针状结晶,产量15g(收率81%),熔点80~81℃。IR: 2183(m) cm^{-1} , NMR(C_6H_6): δ -16.9(t, PtH)。

在此合成中应用纯净的顺-〔二(三乙基膦)二氯化铂〕, $cis-[PtCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$, 但反-〔二(三乙基膦)二氯化铂〕, $trans-[PtCl_2\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ 不反应,由产物中难于去掉。

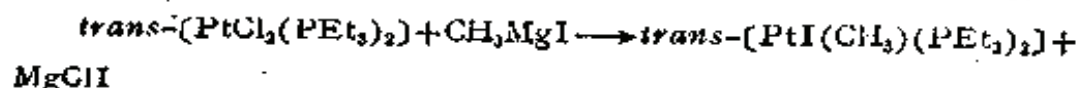
顺〔(苯基异腈)(三乙基膦)二氯化铂〕



Badley, E. M. et al., J. Chem. Soc., 1971, 21.

氮气保护下,将二- μ -氯-双(三乙基膦)二氯二铂悬浮于苯中,加入2倍mol苯基异腈,室温下搅拌1h。滤出生成的白色沉淀,由乙醇重结晶。母液减压蒸去苯,剩余物由乙醇重结晶,进一步得到产物。产物在空气中稳定。

应用该反应合成了表3-35列出的异腈铂络合物。

反〔(甲基)双(三乙基膦)碘化铂〕($C_{13}H_{25}PtIP_2$)

Chatt, I. et al., J. Chem. Soc., 1959, 705, 4020.

在氮气流下,将20ml苯加到由10.0g碘甲烷,1.52g镁

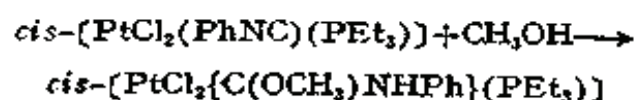
表 3-35 $\text{PtX}(\text{RNC})(\text{PR}_3')$

X	RNC	PR_3'	收率, %	熔点, $^{\circ}\text{C}$
Cl	PhNC	PEt_3	85	163~164
Cl	PhNC	PPr_3	70	152~153
Cl	PhNC	PMe_2Ph	90	183~188
Cl	PhNC	PEt_2Ph	40	144~148
Cl	<i>p</i> - $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NC}$	PEt_3	80	169~170
Cl	MeNC	PEt_3	90	174~176
Cl	MeNC	PEt_2Ph	50	145~150
Cl	EtNC	PEt_3	70	155~157
Cl	EtNC	PEt_2Ph	45	124~125
Br	PhNC	PEt_3	90	174~176
Br	MeNC	PEt_3	85	200~202
I	MeNC	PEt_3	60	205~208

和60ml乙醚制备的甲基碘化镁中。此溶液滴入 50ml 含 8.0 g 反-[双(三乙基膦)二氯化铂]的苯溶液中。反应物在 20°C 搅拌1 h后, 冰冷却下慢慢加入稀盐酸。分出有机层, 用水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 蒸去溶剂。剩余物用含少量水的甲醇结晶, 得到无色片状晶体, 产量8.28 g (收率90%), 熔点 $71\sim 71.5^{\circ}\text{C}$ 。

应用上述反应或使顺[(二甲基)双(三烷基膦)铂]与盐酸反应合成如表3-36的铂络合物。

顺[苯基胺基(甲氧基)卡宾(三乙基膦)二氯化铂]
($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{PtCl}_2\text{NOP}$)



Badley, E. M. et al., Chem. Commun., 1960, 1322.

Badley, E. M. et al., J. Chem. Soc., 1971, 21.

氮气流下, 将顺-[(苯基异腈)(三乙基膦)二氯化铂]和

表 3-36 PtX(R)L_2

R	X	L	熔点, $^{\circ}\text{C}$	文献
<i>cis</i> - CH_3	Cl	PEt_3	99~100	1
<i>cis</i> - CH_3	Br	PEt_3	87~90	1
<i>cis</i> - C_2H_5	Cl	PEt_3	53~55	1
<i>cis</i> - C_2H_5	I	PEt_3	75~77	1
<i>cis</i> - CH_3	I	PPt_3	47~48	1
<i>cis</i> - C_6H_5	I	PMe_2Ph	133~135	2
<i>trans</i> - CH_3	Cl	PMePh_2	135~140	3
<i>trans</i> - <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Cl	PEt_3	130~138	1
<i>trans</i> - <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	Cl	PEt_3	153~157	1

[1] Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1959, 705, 4020.

[2] Appleton, T. G. et al., J. Organomet. Chem., 65, 275 (1974).

[3] Ruddick, J. D. et al., J. Chem. Soc., 1969A, 2801.

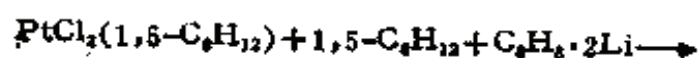
甲醇混合物加热回流数小时。将溶液浓缩，过滤沉淀出的产物。重复此操作，进一步得到产物。将产物用活性炭处理，甲醇重结晶，得到白色晶体，收率60%。

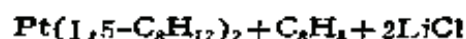
表3-37的卡宾铂络合物也是按同样方法合成的。

表 3-37 $\text{PtX}_2[\text{C(OR)NHPH}]\text{L}$

X	R	L	收率, %	熔点, $^{\circ}\text{C}$
Cl	CH_3	PEt_3	60	194~195
Cl	C_2H_5	PEt_3	90	209~211
Cl	<i>i</i> - C_3H_7	PEt_3	40	108~110
Br	C_2H_5	PEt_3	80	115~117
Cl	C_2H_5	PPt_3	50	196~198

双(1,5-环辛二烯)铂 ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Pt}$)



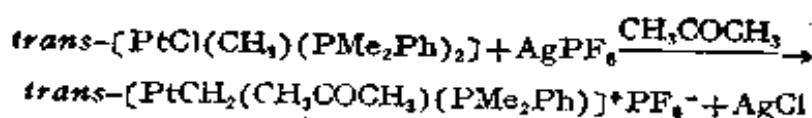


Green, M. et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 3.

Green, M. et al., J. Chem. Soc., Dalton., 1977, 271.

氮气保护下，将0.5 g 环四辛烯和0.12 g 锂加到15ml乙醚中，室温搅拌24 h。将生成的黄褐色环辛四烯二锂溶液冷至 -20°C ，依次加入3ml 1,5-环辛二烯和1 g (1,5-环辛二烯) 二氯化铂。反应物在 $-20\sim-10^\circ\text{C}$ 搅拌15 h，然后在室温搅拌5 h。反应物在高真空下除去乙醚、未反应的1,5-环辛二烯和环辛四烯。剩余物用75ml己烷提取（提取后的残渣易燃，应在氮气下用乙醇分解）。减压浓缩己烷溶液，得到褐色结晶，产量0.65 g。粗产物可用己烷作展开剂，经氧化铝柱纯化，得到无色结晶，熔点 $110\sim111^\circ\text{C}$ （分解）。该产物可作为合成三（乙烯）铂 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_3$ ，六（叔丁基膦）三铂 $(t\text{-BuNC})_6\text{Pt}_3$ ，二（三叔丁基膦）铂 $\text{Pt}[\text{P}(t\text{-Bu})_3]_2$ 等的原料。

反〔甲基（丙酮）双（二甲基苯基膦）铂〕六氟磷酸盐
($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{PtF}_6\text{OP}_3$)

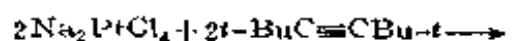


Chisholm, M. H. et al., J. Am. Chem. Soc., 94, 1532 (1972).

将0.358 g 反-〔（甲基）双（二甲基苯基膦）铂〕溶于15ml丙酮中，搅拌下加入0.173 g 六氟磷酸银的5ml丙酮溶液。反应物搅拌5min后，离心除去生成的氯化银。将得到的透明溶液减压浓缩至5ml，冷却至 0°C ，再加5ml苯，振荡后溶液变混浊，析出结晶和无色油状物。加入10ml乙醚慢慢振荡，促进油状物慢慢析出结晶。将此溶液在 -15°C 放置6 h，倾去上层清液。白色结晶用乙醚洗涤， 25°C 真空干燥，产量0.375 g

(收率75%), 熔点110~115℃ (分解)。NMR(CHCl₃): δ 2.02 (CH₃COCH₃), 1.70(PCH₃), 0.64(PtCH₃)。

二- μ -氯-二氯双 (二叔丁基乙炔) 二铂 (C₁₀H₃₆Pt₂Cl₄)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1961, 827.

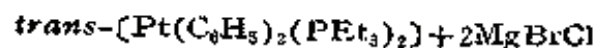
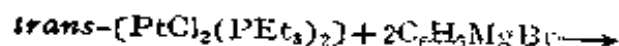
将0.01ml四氯铂酸钠溶于40ml乙醇中, 加入0.02mol二(叔丁基)乙炔, 室温放置3~5天, 成为橙黄色溶液, 析出氯化钠沉淀。过滤后, 减压蒸去乙醇, 用石油醚(沸点60~80℃)重结晶, 得到红色柱状晶体, 收率81%, 熔点184~187℃ (分解)。

此化合物也可由二- μ -氯-二氯双 (乙烯) 二铂与二 (叔丁基) 乙炔反应得到。同样方法合成了表3-38络合物。

表 3-38 Pt₂X₄(RC \equiv CR')₂

X	RC \equiv CR'	颜色	收率, %	熔点, °C
Cl	<i>t</i> -BuC \equiv CPr- <i>i</i>	红色	52	110~114 (分解)
Cl	<i>t</i> -BuC \equiv CEt	橙红	91	95~98.5 (分解)
Cl	<i>t</i> -BuC \equiv CCMe ₂ Ph	红色	73	158~161 (分解)
Cl	<i>t</i> -BuC \equiv CBu- <i>t</i>	深红	26	189~193 (分解)

反〔二苯基双 (三乙基膦) 铂〕(C₂₄H₄₀PtP₂)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1959, 4020.

氮气流下, 将150ml苯加到由1.3g 镁, 8.37g 溴苯和40ml乙醚制备的苯基溴化镁乙醚溶液中。溶液蒸去乙醚后冷

却, 加入3.5 g 反-[双(三乙基磷)二氯化铂], 加热回流1 h。反应混合物冷却后, 用稀盐酸分解。分出有机层, 用无水硫酸镁干燥, 减压蒸去溶剂。剩余物由氧化铝柱色谱分离, 将石油醚(沸点60~80℃)洗出物由乙醇重结晶, 得到产物2.30 g。由乙醚洗出物经甲醇重结晶, 得到0.23 g 顺[二苯基双(三乙基磷)铂]。

由顺[双(三乙基磷)二氯化铂]和苯基溴化镁反应可得到顺[二苯基[双(三乙基磷)铂]]。

表 3-39 PtR_2L_2

R	L	熔点, °C	文 献
<i>cis</i> - C_2H_5	PEt_3	176~180	[1]
<i>cis</i> - <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	PEt_3	192~196	[1]
<i>cis</i> - <i>p</i> - ClC_6H_4	PEt_3	228~230	[1]
<i>cis</i> - $\text{HC}\equiv\text{C}$	PEt_3	62~63	[1]
<i>cis</i> - $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	PEt_3	186~187	[1]
<i>cis</i> - C_6H_5	AsEt_3	138~141	[1]
<i>cis</i> - C_6H_5	AsPr_3	130~133	[1]
<i>trans</i> - CH_3	PMe_3	130~131	[1]
<i>trans</i> - C_2H_5	PMe_3	89~91	[1]
<i>trans</i> - C_3H_7	PMe_3	95~97	[1]
<i>trans</i> - CH_3	PEt_3	81~82	[2]
<i>trans</i> - C_2H_5	PEt_3	35~36	[1]
<i>trans</i> - C_6H_5	PEt_3	151~154	[1]
<i>trans</i> - <i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	PEt_3	176~180	[1]
<i>trans</i> - <i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	PEt_3	149~153	[1]
<i>trans</i> - CH_3	PPh_3	235~237	[2]
<i>trans</i> - C_6H_5	AsEt_3	110~111	[1]
<i>trans</i> - CH_3	PMe_2Ph	79~81	[3]

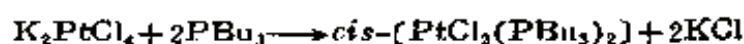
[1] Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1959, 4020.

[2] Chat, J. et al., J. Chem. Soc., 1959, 717.

[3] Ruddick, J. D. et al., J. Chem. Soc., 1969A, 2801.

利用上述反应, 由顺、反-[双(三烷基膦)二氯化铂]同相应烃基格氏试剂反应, 合成了表3-39络合物。

顺-[双(三丁基膦)二氯化铂]($C_{24}H_{55}PtClP_2$)



Kauffmann, B. et al., Inorg. Synth., 7, 245 (1963).

在氮气下, 通风橱内进行。将50ml含4.15g (0.01mol)四氯铂酸钾的水溶液放入带塞的三角瓶中, 加入4.05g (0.01mol)三丁基膦, 激烈搅拌3h。滤出生成的蜡状物(含少量反式体), 用水洗数次后在30℃减压干燥1h。为除去反式体, 用冰冷却的低沸点石油醚(沸点30~60℃)洗六次。固体物中加入50ml石油醚, 加热至完全溶解, 滴加1ml乙醇。将此溶液

表 3-40 $PtX_2(PR_3)_2$

$PtX_2(PR_3)_2$	颜 色	熔点, °C	文 献
<i>cis</i> -($PtCl(PMe_3)_2$)	白色	324~326 (分解)	(1)
<i>cis</i> -($PtCl_2(PEt_3)_2$)	白色	191~192	(2)
<i>cis</i> -($PtBr_2(PEt_3)_2$)	白色	201~202	(2)
<i>trans</i> -($PtCl_2(PEt_3)_2$)	黄色	141~143	(2)
<i>trans</i> -($PtBr_2(PEt_3)_2$)	黄色	134~135	(2)
<i>cis</i> -($PtCl_2(PPr_3)_2$)	白色	149~150	(2)
<i>trans</i> -($PtCl_2(PPr_3)_2$)	黄色	85~86	(2)
<i>cis</i> -($PtCl_2(PBu_3)_2$)	白色	144~144.5	(2)
<i>trans</i> -($PtCl_2(PBu_3)_2$)	黄色	65~66	(2)
<i>cis</i> -($PtCl_2(PPh_3)_2$)	白色	310 (分解)	(2)
<i>trans</i> -($PtCl_2(PPh_3)_2$)	黄色	306~309	(3)
<i>cis</i> -($PtCl_2(PMe_2Ph)_2$)	白色	199~200	(4)

(1) Evans, J. G. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 464.

(2) Jensen, K. A., Z. Anorg. Chem., 229, 225 (1936).

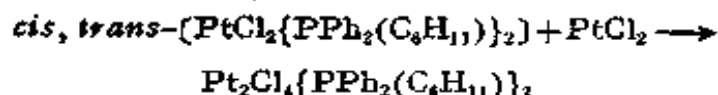
(3) Mastin, S. H. et al., Chem. Commun., 1970, 202.

(4) Jenkins, J. M. et al., J. Chem. Soc., 1968A, 770.

用冰盐浴冷却，析出白色结晶。反复重结晶四次，得到纯净的顺式体，产量4.06 g (收率60.3%)，熔点144~144.5℃。

利用此反应还可合成表3-40的铂络合物。

二-μ-氯二氯双(二苯基环己基膦)二铂 ($C_{26}H_{42}Pt_2Cl_4P_2$)

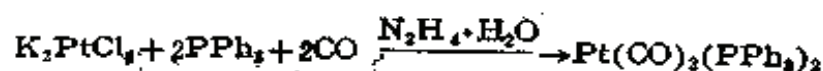


Smithies, A. C. et al., Inorg. Synth., 12, 240 (1970).

氮气保护下，将0.379 g (0.92 mmol) 双(二苯基环己基膦)二氯化铂(顺, 反-体混合物)溶于25 ml 四氯化乙烷中，加入0.292 g (1.10 mmol) 二氯化铂，搅拌下加热回流(146℃) 1 h。过滤除去未反应的二氯化铂，得到淡橙色溶液。溶液减压浓缩至20 ml，充分搅拌下慢慢加入20~25 ml 戊烷，析出沉淀产物，冷至0℃沉淀析出完全后，过滤。沉淀重新溶于20 ml 氯仿中，减压浓缩至5 ml，加入20 ml 戊烷，冷却，析出橙黄色沉淀，产量0.79 g (收率80%)，熔点248~251℃。

另外还制得膦配位体为 PBu_3 , PMe_2Ph , $PPh(C_6H_{11})_2$, PPh_3 , PMe_3 , PEt_3 的络合物，收率50~80%。

二羧基双(三苯基膦)铂 ($C_{36}H_{30}PtO_2P_2$)

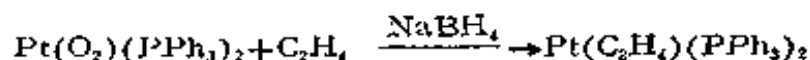


Chini, P. et al., J. Chem. Soc., 1970A, 1542.

氮气流下，将0.51 g 四氯铂酸钾溶于4 ml 热水中，加入0.65 g 三苯基膦的25 ml 25% 乙醇溶液。反应物在55℃ 搅拌数小时直至粉红色消失，加入25 ml 四氢呋喃和0.5 ml 水合肼，成为澄清溶液，过滤，通一氧化碳至饱和。反应物中加入25 ml 含0.5 g 氢氧化钾的90% 乙醇溶液，溶液成为暗红色，2 h 后析出淡黄色结晶物，溶液成为无色，产量0.93 g (收率96%)，熔

点105℃(分解)。结晶状态对空气稳定,易溶于有机溶剂。

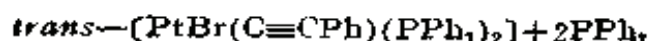
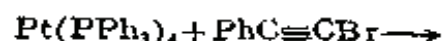
(乙烯)双(三苯基膦)铂($C_{38}H_{34}PtP_2$)



Cook, C. D. et al., J. Am. Chem. Soc., 90, 1464(1968).

将12g(14.46mmol)铂的氧络合物 $Pt(O_2)(PPh_3)_2 \cdot C_6H_6$ 溶于200ml乙醇,用乙烯饱和,然后在20min内滴入80ml浓度为0.1mol/L氢硼化钠的乙醇溶液。滴加过程中,不断通入乙烯,沉淀出白色(乙烯)二(三苯基膦)铂 $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ 络合物。滤出沉淀,水—乙醇洗涤,风干,产量10.4g(收率96%),熔点122~125℃。产物极为稳定。

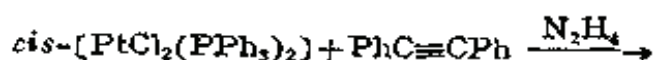
反[(苯乙炔基)双(三苯基膦)溴化铂]($C_{44}H_{35}PtBrP_2$)。



Cook, C. D. et al., Can. J. Chem. 45, 301(1967).

将10ml含有0.54g(3mmol)溴化苯乙炔的苯溶液加到2.49g(2mmol)四(三苯基膦)铂的苯溶液中,搅拌10min,蒸去溶剂。剩余物用己烷洗涤,由苯—乙醇重结晶,得淡黄色结晶,熔点225℃。

二苯基乙炔双(三苯基膦)铂($C_{50}H_{40}PtP_2$)

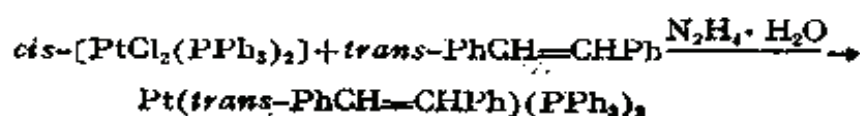


Greaves, E. O. et al., Can. J. Chem., 46, 3879(1968).

氮气流下,将0.79g(1mmol)顺-[双(三苯基膦)二氯化铂]悬浮于15ml乙醇中,在45℃加入5ml含2ml肼或水合肼的乙醇溶液,有气体产生,溶液成为黄色,其后析出黄色结

晶。反应30min后,加入0.72g(4mmol)二苯基乙炔的乙醇溶液,进一步有气体发生,黄色的悬浮液成为淡黄色溶液。反应物中加入50ml水,在0℃放置12h。滤出白色结晶,用含少量水的乙醇洗涤,再由95%乙醇重结晶,得到白色晶体0.52g(收率58%),熔点161~164℃(分解)

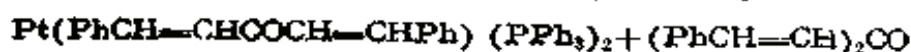
(反-1,2-二苯乙烯)双(三苯基膦)铂($C_{50}H_{42}PtP_2$)



Chatt, J. et al., J. Chem. Soc., 1962, 3269.

氮气保护下,将0.5g顺[双(三苯基膦)二氯化铂]悬浮于10ml乙醇中,每次少量加入0.5ml水合肼。过滤,滤液中加入0.39g反-1,2-二苯乙烯,在60℃放置片刻,产生氮气并生成无色针状结晶。冷却后滤出晶体,用乙醇和水洗涤后干燥,产量0.15g,熔点131~141℃(分解)。

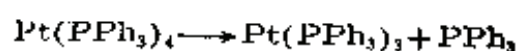
(二苯叉丙酮)双(三苯基膦)铂($C_{53}H_{44}PtOP_2$)



Cherwinski, W. J. et al., J. Chem. Soc. Dalton, 1974, 1405.

将0.332g(0.5mmol)双(二苯叉丙酮)铂 $Pt(dba)_2$ 的10ml甲苯溶液和0.262g(1mmol)三苯基膦放到卡留斯管中,真空下封结,在25℃反应12h。反应2h后紫色溶液变成杏黄色。反应完毕,真空下蒸去挥发性物质,剩余物冷却后,得到0.450g黄色结晶产物。

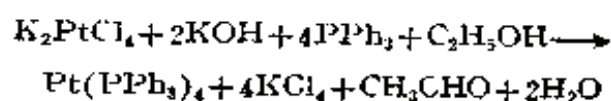
三(三苯基膦)铂($C_{51}H_{45}PtP_3$)



Ugo, R. et al., Inorg. Synth., 11, 106(1968).

氮气保护下, 将5.8g(4.67mmol)四(三苯基膦)铂悬浮于250ml乙醇中, 搅拌下加热2h。热过滤反应混合物, 用30ml冷乙醇洗涤生成的黄色结晶, 减压干燥2h, 产量3.0g(收率66%), 熔点125~135℃(空气中, 分解成为红色), 205~206℃(真空封管中, 分解成为红色)。可由丙酮重结晶, 需在氮气下保存。

四(三苯基膦)铂 ($C_{72}H_{60}PtP_4$)



Ugo, R. et al., *Inorg. Synth.* 11, 105(1968).

在氮气保护下, 将15.4g(58.8mmol)三苯基膦在65℃溶于200ml无水乙醇中, 加入1.4g(25mmol)氢氧化钾的32ml乙醇和8ml水的溶液。将50ml含5.24g(12.6mmol)四氯铂酸钾的水溶液慢慢滴加到充分搅拌下加热至65℃的上述溶液中。滴加过程即有淡黄色固体生成。20min内滴加完毕, 冷却后滤出淡黄色固体, 依次用温热的150ml乙醇, 60ml冷水和50ml冷乙醇洗涤, 减压干燥2h, 产量12.4g(收率79%), 熔点118~120℃(空气中, 分解成为红色), 159~160℃(真空封管中)。可在过量三苯基膦存在下由热苯中重结晶。此络合物需在氮气下保存。

附录一 溶剂和配位体略语表

溶 剂

二缩乙二醇二甲醚	DGM(diglyme)
二甲基甲酰胺	DMF
二甲氧基乙烷	DME
二甲基亚砷	DMSO
六甲基磷酸酰胺	HMPA
2-丁酮	MEK
四氢呋喃	THF
氢氧化四甲基铵	Triton-B

配位体

乙酰丙酮基阴离子	acac
二苯乙烯基酮	dba
2,2'-联吡啶	bpy
环辛二烯	cod
环辛四烯	cot
1,2-双(二苯膦基)乙烷	diphos
丁二酮肟	dmg
乙撑二胺	en
吡啶	py
乙酰丙酮	hacac

附录二 金属有机化学实验常用溶剂物理性质

溶 剂	分子式	沸点, °C	$n_D^{(20)}$	$d^{(20)}$
二硫化碳	CS_2	46.22	1.62409	1.27005 ^(b)
四氯化碳	CCl_4	76.75	1.45739	1.58439
三氯甲烷	$CHCl_3$	61.152	1.44293	1.47988
二氯甲烷	CH_2Cl_2	39.75	1.42115	1.31678
乙腈	C_2H_3N	81.60	1.34163	0.7766
二甲基亚砜	C_2H_6OS	189.0	1.4773	1.0958
丙腈	C_3H_5N	97.35	1.3636	0.77682
丙酮	C_3H_6O	56.29	1.35596	0.78440
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	C_3H_7ON	153.0	1.42817	0.94397
甲基乙基酮	C_4H_8O	79.64	1.3764	0.7997
四氢呋喃	C_4H_8O	66.0	1.40496	0.8892 ^(a)
1,4-二氧六环	$C_4H_8O_2$	101.32	1.42025	1.02797
磷酸乙酯	$C_4H_{10}O_2$	77.114	1.36979	0.89455
乙醚	$C_4H_{10}O$	34.55	1.34954	0.70760
1,2-二甲氧基乙烷	$C_4H_{10}O_2$	93.0	1.37811	0.8621
<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺	C_4H_9ON	166.1	1.4356	0.9366
环丁酮	$C_4H_6O_2S$	153~154 (2.39kPa)	1.4820 ^(d)	1.2614 ^(d)
戊烷	C_5H_{12}	36.074	1.35472	0.62139
四氢吡喃	$C_5H_{10}O$	88.0	1.4195	0.8772
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	C_5H_9ON	202	1.4680	1.0279
苯	C_6H_6	80.1	1.49792	0.8737
环己烷	C_6H_{12}	80.73	1.42354	0.77389
己烷	C_6H_{14}	68.74	1.37226	0.65481

续表

溶 剂	分子式	沸点, °C	$n_D^{(a)}$	$d^{(a)}$
二缩乙二醇二甲醚	$C_8H_{14}O_3$	159.76 ^(e)	1.4043	0.9440
甲苯	C_7H_8	110.63	1.49413	0.86231
庚烷	C_7H_{16}	98.43	1.38511	0.67951
正丁醚	$C_8H_{18}O$	142.2	1.3968	0.7641

(a) 除有说明者外均为25°C值。

(b) 15°C。

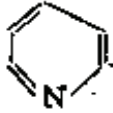
(c) 20°C。







(d) 30°C。

(e) 分解。

附录三 金属有机化合物分子式索引

Li

ClLiCl_2	CCl_3Li	27
CHLiCl_2	CHCl_2Li	27
CH_3Li	CH_3Li	27
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Li}$	$\text{CH}_2=\text{CHLi}$	27
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$	28
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$	30
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$	<i>cis</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHLi}$	29
$\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$	$\Delta-\text{Li}$	29
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Li}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$	29
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Li}$	29, 30
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$	29, 30
$\text{C}_5\text{H}_4\text{LiN}$	 -Li	31
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$	32
$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Li}$	<i>n</i> - $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Li}$	29
C_6LiF_5	$\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$	32
$\text{C}_6\text{H}_4\text{LiCl}$	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Li}$	32
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	33
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$	33
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$	33
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	<i>o</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$	33
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Li}$	34
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$	33
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Li}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHLi}$	30
$\text{C}_7\text{H}_7\text{LiO}$	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Li}$	33

C_6H_5Li	$CH_3;C(CH_3)C_5H_4Li$	35
$C_8H_{10}LiN$	$p-(CH_3)_2NC_6H_4Li$	33
$C_{10}H_{16}Li$	$(CH_3)_5C_3Li$	35
$C_{13}H_{11}Li$	$(C_6H_5)_2CHLi$	35
$C_{28}H_{24}Li_2$	$C_6H_5C(Li)=C(C_6H_5)C(C_2H_5)(Li)=CC_6H_5$	36
Na		
C_7H_5Na	C_7H_5Na	36
C_8H_5Na	C_8H_5Na	36
C_6H_5NaO	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ HC-C_5H_4Na \end{array}$	37
C_6H_5Na	$C_6H_5C\equiv CNa$	36
C_7H_7NaO	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_2-C-C_5H_4Na \end{array}$	37
C_8H_5Na	$C_8H_5C\equiv CNa$	37
C_8H_4Na	$CH_2=CHCH_2C_5H_4Na$	37
$C_{10}H_8Na$	$(C_{10}H_8)^-Na^+$	38
$C_{10}H_{11}Na$	 - C_5H_4Na	38
$C_{10}H_{12}Na$	 - C_5H_4Na	38
$C_{10}H_{13}Na$	$(CH_3)_5C_3Na$	38
$C_{11}H_{13}Na$	CH_3-  - C_5H_4Na	38
$C_{11}H_{15}Na$	 - C_5H_4Na	38
$C_{11}H_{16}Na$	 - C_5H_4Na	38
$C_{12}H_{14}Na$	C_2H_5-  - C_5H_4Na	38
$C_{15}H_{15}Na$	$(C_6H_5)_3CNa$	38
K		
$C_{10}H_8K$	$(C_{10}H_8)_2CK$	39

Rb

C_7H_7Rb	$C_6H_5CH_2Rb$	39
------------	----------------------	----

Cs

C_2H_5Cs	C_2H_5Cs	40
------------	------------------	----

Be

CH_3BeI	CH_3BeI ..	40
C_2H_6Be	$(CH_3)_2Be$..	40, 41
$C_4H_{10}Be$	$(C_2H_5)_2Be$	41
$C_6H_{14}Be$	$(C_3H_7)_2Be$	41
$C_8H_{18}Be$	$[(CH_3)_3C]_2Be$	40
$C_{10}H_{18}Be$	$(C_3H_5)_2Be$	41
$C_{12}H_{18}Be$	$(C_6H_5)_2Be$	41

Mg

CH_3MgBr	CH_3MgBr	41
C_2H_5MgCl	$CH_2=CHMgCl$	42
C_2H_6Mg	$(CH_3)_2Mg$	42
C_3H_5MgBr	$CH_2=C(CH_3)MgBr$	45
C_3H_5MgCl	$CH_2=CHCH_2MgCl$	42
C_4H_7MgCl	$CH_2=C(CH_3)CH_2MgCl$	45
C_4H_9MgCl	$(CH_3)_3CMgCl$	43, 45
C_4H_9MgI	$CH_3(CH_2)_2CH_2MgI$	45
C_5H_9MgBr	C_5H_9MgBr	44
$C_5H_{11}MgCl$	$i-C_5H_{11}MgCl$	44
$C_6H_4MgBr_2$	$p-BrC_6H_4MgBr$	45
$C_6H_4MgBrCl$	$p-ClC_6H_4MgBr$	45
$C_6H_4MgCl_2$	$p-ClC_6H_4MgCl$	45
$C_6H_{13}MgCl$	$C_2H_5(CH_3)(C_2H_5)CMgCl$	44
C_7H_7MgF	$p-CH_3C_6H_4MgF$	45
$C_7H_{15}MgCl$	$n-C_4H_9(CH_3)_2CMgCl$	44
$C_7H_{15}MgCl$	$n-C_3H_7(CH_3)(C_2H_5)CMgCl$	44
$C_7H_{15}MgCl$	$C_2H_5(C_2H_5)_2CMgCl$	44
$C_8H_{10}MgBrN$	$p-(CH_3)_2NC_6H_4MgBr$	44

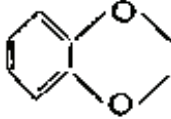
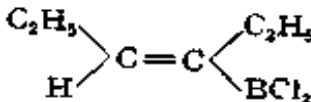

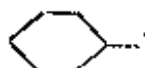

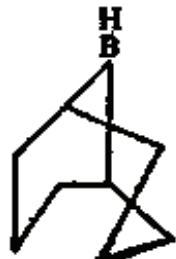
$C_6H_{17}MgBr$	$CH_3(CH_2)_6CH_2MgBr$	45
$C_8H_{17}MgCl$	$n-C_4H_9(CH_3)(C_2H_5)CMgCl$	44
$C_8H_{17}MgCl$	$n-C_5H_{11}(CH_3)_2CMgCl$	44

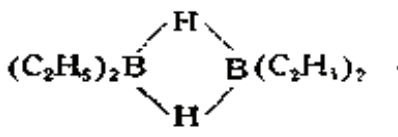
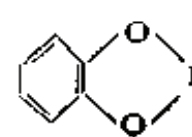
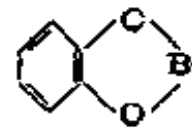
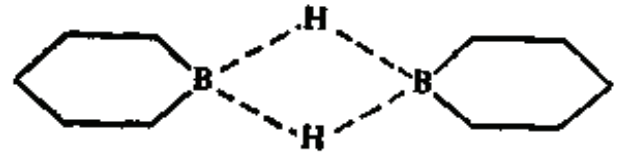
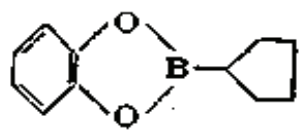
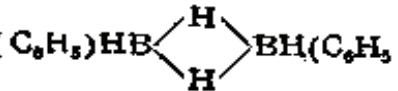
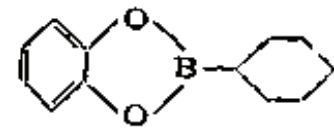
Ca

CH_3CaI	CH_3CaI	46
C_2H_5CaI	C_2H_5CaI	46
C_3H_7CaBr	C_3H_7CaBr	46
C_3H_7CaBr	$i-C_3H_7CaBr$	46
C_3H_7CaCl	C_3H_7CaCl	46
C_3H_7CaI	C_3H_7CaI	46
C_3H_7CaI	$i-C_3H_7CaI$	46
C_7H_7CaBr	$C_6H_5CH_2CaBr$	46
C_7H_7CaCl	$C_6H_5CH_2CaCl$	46
C_7H_7CaI	$C_6H_5CH_2CaI$	46

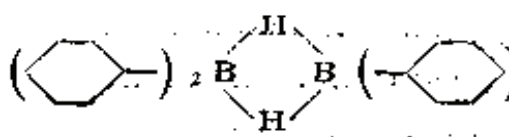
B

$H_3B_3Cl_3N_3$	$[NH-BCl]_3$	48
$H_6B_3N_3$	$[NH-BH]_3$	47
CH_3BO_2	$CH_3B(OH)_2$	48
$C_2H_5BCl_2$	$C_2H_5BCl_2$	49
C_2H_5BBBr	$(CH_3)_2BBBr$	53
$C_2H_5BCl_2N$	$(CH_3)_2NBCl_2$	50
$C_2H_7BO_2$	$C_2H_5B(OH)_2$	49
$C_3H_7BCl_2$	$n-C_3H_7BCl_2$	49
$C_3H_7BCl_2$	$i-C_3H_7BCl_2$	49
C_3H_9B	$(CH_3)_3B$	50
$C_3H_7BO_2$	$i-C_3H_7B(OH)_2$	49
$C_3H_5B_3O_3$	$(CH_3BO)_3$	51
$C_4H_9BCl_2$	$i-C_4H_9BCl_2$	49
$C_4H_9BCl_2$	$t-C_4H_9BCl_2$	49
$C_4H_{10}BBBr$	$(C_2H_5)_2BBBr$	53
$C_4H_{10}BCl$	$(C_2H_5)_2BCl$	52
$C_4H_{11}BCl_2O$	$HBCl_2(C_2H_5)_2O$	56

$C_4H_{11}BO_2$	$n-C_4H_9B(OH)_2$	49
$C_4H_{11}BO_2$	$i-C_4H_9B(OH)_2$	49
$C_4H_{12}BN$	$(CH_3)_2BN(CH_3)_2$	52
$C_5H_{11}BCl_2$	$C_5H_{11}BCl_2$	49
$C_5H_{13}BO_2$	$C_5H_{11}B(OH)_2$	49
$C_6H_5BBr_2$	$C_6H_5BBr_2$	53
$C_6H_5BCl_2$	$C_6H_5BCl_2$	53
$C_6H_5BO_2$		54
$C_6H_7BO_2$	$C_6H_5B(OH)_2$	56
$C_6H_{11}BCl_2$		55
$C_6H_{11}BCl_2$		50
$C_6H_{13}BCl_2$	$C_6H_{13}BCl_2$	49
$C_6H_{13}BO_2$		49
$C_6H_{14}BBr$	$(C_3H_7)_2BBr$	53
$C_6H_{14}BCl$	$(n-C_3H_7)_2BCl$	52
$C_6H_{14}BCl$	$(i-C_3H_7)_2BCl$	52
$C_6H_{15}B$	$(C_2H_5)_3B$	51, 56
$C_6H_{15}B$	$(CH_3)_2CH(CH_3)_2BH_2$	57
$C_6H_{16}B_2O_3$	$(C_2H_5BO)_2$	57
$C_7H_7BCl_2$		54
$C_7H_8BCl_2N$	$C_6H_5(CH_3)NBCl_2$	50
$C_8H_8BCl_2$	$(CH_3)_2C_6H_5BCl_2$	54
$C_9H_{16}B$		68

$C_8H_{18}BCl$	$(n-C_4H_9)_2BCl$	52
$C_8H_{22}B_2$		59
$C_9H_{15}B$	$(CH_2=CHCH_2)_3B$	63
$C_9H_{21}B$	$(i-C_3H_7)_3B$	56
$C_9H_{21}B_3O_3$	$(i-C_3H_7BO)_3$	58
$C_{10}H_{12}BO_2$		59
$C_{10}H_{13}BO_2$		60
$C_{10}H_{22}B_2$		60
$C_{10}H_{23}B$	$\{[(CH_3)_2CHCH(CH_3)]_2BH\}$	61
$C_{11}H_9BN$	$(HC\equiv C)_3B \cdot C_5H_5N$	61
$C_{11}H_{13}BO_2$		60
$C_{12}H_9BCl_2O$	$(p-ClC_6H_4)_2BOH$	63
$C_{12}H_{10}BCl$	$(C_6H_5)_2BCl$	52, 61
$C_{12}H_{10}BCl_2N$	$(C_6H_5)_2NBCl_2$	61, 62
$C_{12}H_{11}BO$	$(C_6H_5)_2BOH$	62
$C_{13}H_{14}B_2$		59
$C_{12}H_{15}BO_2$		60
$C_{12}H_{23}B$	$(CH_3CH=CHCH_2)_3B$	63

$C_{12}H_{23}B$	$(\text{Cyclohexyl})_2BH$	63
$C_{12}H_{27}B$	$(n-C_4H_9)_3B$	56
$C_{12}H_{27}B$	$(i-C_4H_9)_3B$	59, 64
$C_{12}H_{27}B$	$(t-C_4H_9)_3B$	56
$C_{12}H_{27}B$	$(t-C_4H_9)_2(n-C_4H_9)B$	64
$C_{12}H_{27}B$	$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3B$	63
$C_{12}H_{27}BO_3$	$(C_4H_9O)_3B$	65
$C_{12}H_{27}B_3O_3$	$(n-C_4H_9BO)_3$	58
$C_{12}H_{27}B_3O_3$	$(i-C_4H_9BO)_3$	58
$C_{12}H_{27}B_3O_3$	$(t-C_4H_9BO)_3$	58
$C_{12}H_{30}B_2$	$(C_3H_7)_2B \begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ B(C_3H_7)_2 \end{array}$	59
$C_{12}H_{30}B_2$	$(C_4H_9)_2B \begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ BH(C_4H_9) \end{array}$	59
$C_{14}H_{15}BO$	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2BOH$	63
$C_{14}H_{15}BO_3$	$(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2BOH$	63
$C_{14}H_{15}BNO$	$(C_6H_5)_2BOCH_2CH_2NH_2$	62
$C_{16}H_{23}B$	$[(C_2H_5)CH_2\cdot CHCH_2]_2B$	65
$C_{16}H_{23}B_3O_3$	$(C_4H_9BO)_3$	58
$C_{16}H_{23}B_2$	$(C_4H_9)_2B \begin{array}{c} H \\ \diagup \quad \diagdown \\ B(C_4H_9)_2 \end{array}$	59
$C_{16}H_{18}B$	$(C_6H_5)_3B$	66
$C_{16}H_{15}B_3O_3$	$(C_6H_5BO)_3$	55
$C_{16}H_{13}B$	$(\text{Cyclohexyl})_3B$	66
$C_{16}H_{19}B_3O_3$	$(C_6H_{13}BO)_3$	58
$C_{20}H_{15}BO$	$(C_{10}H_7)_2BOH$	63
$C_{21}H_{21}B$	$(C_6H_5CH_2)_3B$	63
$C_{24}H_{19}BO$	$(C_6H_5C_6H_5)_2BOH$	63

$C_{22}H_{20}BNa$	$Na(B(C_6H_5)_4)$	67
$C_{24}H_{24}B_2$		59
$C_{27}H_{33}B$	$[2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2]_3B$	67
Al		
C_2H_5AlF	$(CH_3)_2AlF$	69
C_3H_5AlO	$(CH_3)_3Al(OCH_3)$	68
$C_4H_{10}AlBr$	$(C_2H_5)_2AlBr$	68
$C_4H_{10}AlCl$	$(C_2H_5)_2AlCl$	69
$C_4H_{10}AlF$	$(C_2H_5)_2AlF$	69
$C_4H_{10}AlN_3$	$(C_2H_5)_2AlN_3$	69
$C_4H_{11}Al$	$(C_2H_5)_2AlH$	70
$C_4H_{13}AlLi$	$Li[(CH_3)_4Al]$	73
$C_4H_{13}AlNa$	$Na[(CH_3)_4Al]$	73
$C_4H_{10}AlN$	$(C_2H_5)_2AlCN$	70
$C_5H_{11}Al$	$(CH_3)_2AlCH_2CH=CH_2$	71
$C_5H_{13}AlCl_2$	$C_4H_9AlCl_2$	74
$C_6H_{11}Al$	$(CH_3)_2(CH_2=C(CH_3)CH_2)Al$	70
$C_6H_{14}AlF$	$(C_2H_5)_2AlF$	69
$C_6H_{16}Al$	$(C_2H_5)_3Al$	71
$C_6H_{16}AlO$	$(C_2H_5)_2Al(OC_2H_5)$	68
$C_6H_{16}AlN$	$(C_2H_5)_2AlN(CH_3)_2$	72
$C_6H_{17}Al$	$(CH_3)_2AlC_4H_9$	72
$C_6H_{19}Al$	$(i-C_4H_9)_2AlH$	72
$C_6H_{20}AlLi$	$LiAl(C_2H_5)_4$	73
$C_6H_{20}AlNa$	$NaAl(C_2H_5)_4$	73
$C_6H_{14}Al$	$(\text{D-})_3Al$	74
$C_{10}H_{14}Al$	$(CH_3)_2Al(C\equiv CC_6H_5)$	74
$C_{10}H_{16}Al$	$(C_2H_5)_2AlC_6H_5$	72
$C_{12}H_{10}AlCl$	$(C_6H_5)_2AlCl$	74
$C_{13}H_{11}Al$	$(C_6H_5)_2AlH$	74

$C_{12}H_{27}Al$	$(i-C_4H_9)_3Al$	75
$C_{12}H_{27}Al$	$(t-C_4H_9)_3Al$	75
$C_{14}H_{23}Al$	$(i-C_4H_9)_2AlC_6H_5$	72
$C_{15}H_{33}Al$	$(CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2)_3Al$	76
$C_{15}H_{33}Al$	$(i-C_4H_9)Al(C_6H_5)_2$	72
$C_{15}H_{15}Al$	$(C_6H_5)_3Al$	76
$C_{20}H_{15}Al$	$(C_6H_5)_2AlC\equiv CC_6H_5$	74
$C_{21}H_{21}Al$	$(C_6H_5CH_2)_3Al$	77
$C_{24}H_{20}AlLi$	$LiAl(C_6H_5)_4$	77
$C_{24}H_{20}AlNa$	$NaAl(C_6H_5)_4$	78
$C_{74}H_{51}Al$	$[CH_3(CH_2)_3(C_2H_5)CHCH_2]_3Al$	78

Ga




C_2H_5Ga	$(CH_3)_3Ga$	78
$C_4H_{10}GaCl$	$(C_2H_5)_2GaCl$	79
$C_4H_{11}Ga$	$(C_2H_5)_2GaH$	79
$C_4H_9GaBr_2$	$C_6H_5GaBr_2$	80
C_6H_9Ga	$(CH_2=CH)_3Ga$	80
$C_8H_{15}Ga$	$(C_2H_5)_3Ga$	80
$C_8H_{15}GaO$	$(C_2H_5)_3GaOC_2H_5$	81
$C_9H_{21}Ga$	$(C_2H_7)_3Ga$	80
$C_{13}H_{10}GaBr$	$(C_6H_5)_2GaBr$	81
$C_{13}H_{10}GaCl$	$(C_6H_5)_2GaCl$	81
$C_{13}H_{27}Ga$	$(i-C_4H_9)_3Ga$	81
$C_{18}H_{15}Ga$	$(C_6H_5)_3Ga$	82

In

C_3H_9In	$(CH_3)_3In$	82
C_6H_9In	$(C_2H_5)_3In$	83
C_6H_9In	$(CH_2=CH)_3In$	83
$C_8H_{15}In$	$(C_2H_5)_3In$	83, 84
$C_9H_{21}In$	$(i-C_3H_7)_3In$	83
$C_{12}H_{27}In$	$(C_4H_9)_3In$	83
$C_{13}H_{27}In$	$(s-C_4H_9)_3In$	83

$C_{12}H_{27}In$	$(i-C_4H_9)_3In$	83, 84
$C_{13}H_{27}In$	$(t-C_4H_9)_3In$	83
$C_{15}H_{36}In$	$(C_5H_5)_3In$	84
$C_{18}H_{45}In$	$(C_6H_5)_3In$	85
$C_{18}H_{21}In$	$(CH_3C_5H_4)_3In$	84
$C_{27}H_{18}In$	$(C_9H_7)_3In$	84
Tl		
C_2H_6TlBr	$(CH_3)_2TlBr$	89
C_2H_6TlCl	$(CH_3)_2TlCl$	86
C_3H_9Tl	$(CH_3)_3Tl$	85
$C_4H_{10}TlBr$	$(C_2H_5)_2TlBr$	89
$C_4H_{10}TlCl$	$(C_2H_5)_2TlCl$	90
$C_4H_{10}TlI$	$(C_2H_5)_2TlI$	90
C_5H_9Tl	$(C_5H_5)Tl$	86
$C_6H_5TlCl_2$	$C_6H_5TlCl_2$	86
C_6H_9TlBr	$(C_3H_7)_2TlBr$	89
$C_6H_{15}Tl$	$(C_2H_5)_3Tl$	87
$C_7H_{11}Tl$	$(CH_3)_2Tl(C_5H_5)$	86
$C_8H_{18}TlBr$	$(C_4H_9)_2TlBr$	89
$C_{10}H_6TlClF_6O_4$	$(ClC_6H_4)Tl(CF_3CO_2)_2$	88
$C_{10}H_5TlF_4O_4$	$C_6H_5Tl(CF_3CO_2)_2$	87
$C_{10}H_{22}TlBr$	$(C_3H_{11})_2TlBr$	89
$C_{11}H_7TlF_6O_4$	$(CH_3C_6H_4)Tl(CF_3CO_2)_2$	88
$C_{12}H_{10}TlBr$	$(C_6H_5)_2TlBr$	88
$C_{12}H_{10}TlCl$	$(C_6H_5)_2TlCl$	88
$C_{16}H_{14}TlCl$	$(C_6H_5CH=CH)_2TlCl$	88
$C_{16}H_{15}Tl$	$(C_6H_5)_3Tl$	88
Si		
CH_3SiBr_3	CH_3SiBr_3	90
CH_3SiCl_3	$ClCH_2SiHCl_2$	90
$C_2H_4SiCl_3$	$CH_2=CHSiCl_3$	91

$C_7H_4SiCl_4$	$Cl_3Si(CH_2)_2SiCl_3$	92
$C_7H_4SiBr_2$	$(CH_3)_2SiBr_2$	90
$C_7H_4Si_2Cl_4$	$Cl_2(CH_3)SiSi(CH_3)Cl_2$	103
$C_7H_4SiCl_2N$	$NCCH_2CH_2SiCl_3$	96
$C_7H_4SiCl_2$	$CH_2=CHCH_2SiCl_3$	92
$C_7H_4SiCl_2$	$CH_2=CHSi(CH_3)Cl_2$	93
$C_7H_7SiCl_3$	$(CH_3)_2(ClCH_2)SiCl$	94
$C_7H_7SiCl_2$	$(CH_3)_2(ClCH_2)SiCl$	93
C_7H_7SiBr	$(CH_3)_3SiBr$	90
C_7H_7SiCl	$(CH_3)_3SiCl$	94, 95, 103
C_7H_7SiF	$(CH_3)_3SiF$	94, 95
C_7H_7SiNa	$(CH_3)_3SiNa$	95
$C_7H_7Si_2Cl_2$	$(CH_3)_3SiSiCl_2$	95, 103
$C_7H_7SiCl_2N$	$CH_3(NCCH_2CH_2)SiCl_2$	96
C_7H_7SiN	$(CH_3)_3SiCN$	96
$C_8H_{10}SiCl_2$	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	97, 103
$C_8H_{10}SiF_2$	$(C_2H_5)_2SiF_2$	95
$C_8H_{10}Si_2Cl_4$	$Cl_2(CH_3)Si(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$	93
$C_8H_{12}Si$	$(CH_3)_4Si$	97
$C_8H_{12}SiO_2$	$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	98
$C_8H_{12}Si_2Br_2$	$Br(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2Br$	110
$C_8H_{12}Si_2Cl_2$	$Cl(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2Cl$	97, 103, 110
$C_8H_{12}Si_2I_2$	$I(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2I$	110
$C_8H_9SiCl_3$	$C_8H_7CH=CHSiCl_3$	98
$C_8H_9SiCl_2$	$(CH_3)_2CHCH=CHSiCl_2$	98
$C_8H_{11}SiCl_3$	$C_8H_{11}SiCl_3$	100
$C_8H_{12}SiCl_2$	$(t-C_4H_9)CH_2SiCl_2$	100
$C_8H_{14}SiO$	$(CH_3)_3SiOCH=CH_2$	101
$C_8H_{14}Si_2Cl_2$	$Cl(CH_3)_2SiCH_2Si(CH_3)_2Cl$	103, 110
$C_8H_{14}Si_2Cl$	$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2Cl$	102
$C_8H_{14}Si_4Cl_2$	$[Si(CH_3)_2Cl]_2(CH_3)_2SiCl$	103
$C_8H_{16}Si_2$	$(CH_3)_6SiSiH(CH_3)_2$	102

$C_6H_{11}SiCl_2$	$(i-C_4H_9)HC=CHSiCl_2$	99
$C_6H_{11}SiCl_3$	$C_4H_9CH=CHSiCl_3$	99
$C_6H_{14}Si$	$(CH_3)_2Si$ 	107
$C_6H_{14}Si_2Cl_4$	$Cl_2(C_2H_5)Si(CH_2)_2Si(C_2H_5)Cl_2$	93
$C_6H_{16}SiCl$	$(C_2H_5)_3SiCl$	103, 104
$C_6H_{16}SiF$	$(C_2H_5)_3SiF$	95
$C_6H_{16}SiI$	$(C_2H_5)_3SiI$	104
$C_6H_{16}Si$	$(C_2H_5)_3SiH$	104
$C_6H_{16}SiO_2$	$(i-C_4H_9)_2Si(OH)_2$	98
$C_6H_{18}Si_2Cl_2$	$Cl(CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2Cl$	110
$C_6H_{18}Si$	$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$	105
$C_6H_{18}Si_2LiN$	$(CH_3)_3SiN(Li)Si(CH_3)_3$	105
$C_6H_{18}Si_2O$	$(CH_3)_3OSiSi_2O(CH_3)_3$	106, 112
$C_6H_{18}Si_3Cl_2$	$Cl(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2Cl$	103
$C_6H_{19}SiN$	$(CH_3)_4SiNHSi(CH_3)_4$	106
$C_7H_{13}SiCl_2$	$C_5H_{11}CH=CHSiCl_2$	99
$C_7H_{14}SiCl_2$	 -Si(CH ₃)Cl ₂	107
$C_7H_{18}SiClO_2$	$(CH_3)_2(ClCH_2)SiCH_2CO_2C_2H_5$	108
$C_7H_{16}Si$	$(CH_3)_2Si$ 	107
$C_7H_{18}SiO_2$	$(CH_3)_3SiCH_2CO_2C_2H_5$	107
$C_7H_{18}SiO_3$	$(CH_3)_3SiOOC_4H_9-t$	108
$C_7H_{18}Si_2Cl_2$	$Cl(CH_3)_2Si(CH_2)_3Si(CH_3)_2Cl$	109, 110
$C_7H_{18}Si_2Cl_2$	$Cl(CH_3)_2SiCH(CH_3)CH_2Si(CH_3)_2Cl$	109
$C_7H_{18}Si_3Cl_2$	$[Cl(CH_3)_2Si]_2CH$	103
$C_7H_{21}Si_2N$	$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$	106
$C_7H_{21}Si_3Cl$	$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2Si(CH_3)_2Cl$	103
$C_8H_{16}Si$	$(CH_3)_2CHCH=CHSi(CH_3)_3$	98
$C_8H_{18}Si$	$C_3H_7CH=CHSi(CH_3)_3$	99
$C_8H_{18}Si_2Cl_4$	$(CH_3)_3Si(i-C_4H_9)Cl_2$	93

$C_6H_{18}SiO_2$	$(CH_3)_3SiCH(CH_3)COOC_2H_5$	108
$C_8H_{19}SiF$	$C_2H_5(i-C_3H_7)_2F$	95
$C_8H_{20}SiO_2$	$(n-C_4H_9)_2Si(OH)_2$	98
$C_8H_{20}Si_2Cl_2$	$(CH_2)_4[Si(CH_3)_2Cl]_2$	110
$C_8H_{24}Si_3Cl_4$	$[Cl(CH_3)_2Si]_4Si$	103, 110
$C_9H_{15}SiN$	$(CH_3)_3SiNHC_6H_5$	106
$C_9H_{20}Si$	$C_4H_9CH=CHSi(CH_3)_3$	99
$C_9H_{20}Si$	$(CH_3)_3CCH=CHSi(CH_3)_3$	99
$C_9H_{21}SiF$	$(C_3H_7)_3SiF$	95
$C_9H_{24}Si_4Cl_4$	$[Cl(CH_3)_2Si]_4C$	103
$C_9H_{27}Si_3N$	$(CH_3)_3Si)_3N$	105
$C_{10}H_{21}SiCl$	$t-C_4H_9-\text{Si}(CH_3)Cl$	109
$C_{10}H_{22}Si$	$C_5H_{11}CH=CHSi(CH_3)_3$	99
$C_{10}H_{22}Si_2Cl_4$	$(CH_2)_2[Si(C_4H_9)Cl_2]_2$	93
$C_{10}H_{24}Si_2Cl_2$	$(CH_2)_2[Si(C_2H_5)_2Cl]_2$	93
$C_{10}H_{28}Si_2$	$(CH_3)_3Si(CH_2)_4Si(CH_3)_3$	111
$C_{12}H_{14}SiO_2$	$(CH_3)_2C_6H_5SiCH_2CO_2C_2H_5$	108
$C_{12}H_{30}Si_7$	$(C_2H_5)_4SiSi(C_2H_5)_3$	111
$C_{12}H_{30}Si_2O$	$[(C_2H_5)_3Si]_2O$	112
$C_{12}H_{34}Si_4$	$[(CH_3)_3SiSi(CH_3)_2CH_2]_2$	112
$C_{12}H_{36}Si_5$	$[(CH_3)_3Si]_4Si$	113
$C_{13}H_{38}Si_4$	$[(CH_3)_3Si]_4C$	113
$C_{14}H_{14}Si_2Cl_4$	$Cl_2(C_6H_5)Si(CH_2)_2Si(C_6H_5)Cl_2$	93
$C_{14}H_{32}Si_2Cl_2$	$(CH_2)_2[Si(i-C_3H_7)_2Cl]_2$	95
$C_{17}H_{30}SiO_2$	$CH_3(C_6H_5)_2SiCH_2CO_2C_2H_5$	108
$C_{18}H_{16}SiLi$	$(C_6H_5)_3SiLi$	113
$C_{18}H_{40}Si_2Cl_2$	$(CH_2)_2[Si(C_4H_9)_2Cl]_2$	93
$C_{21}H_{24}Si_2$	$(CH_3)_3SiSi(C_6H_5)_3$	114
$C_{22}H_{22}SiO_2$	$(C_6H_5)_3SiCH_2CO_2C_2H_5$	108
$C_{24}H_{20}Si$	$(C_6H_5)_4Si$	114
$C_{24}H_{34}Si_2O$	$[(C_4H_9)_3Si]_2O$	112

$C_{26}H_{24}Si_2Cl_2$	$(CH_2)_2[Si(C_6H_5)_2Cl]_2$	93
Ge		
CH_3GeCl_3	$(CH_3Cl)GeCl_3$	114
$C_2H_6GeCl_2$	$(CH_3)_2GeCl_2$	115
C_2H_4Ge	$(CH_3)_2GeH_2$	115
C_3H_8GeBr	$(CH_3)_3GeBr$	116
C_3H_8GeCl	$(CH_3)_3GeCl$	116
$C_4H_{11}GeCl$	$(CH_3)_3GeCH_2Cl$	115
$C_4H_{12}Ge$	$(CH_3)_4Ge$	116
$C_4H_{12}GeO$	$(CH_3)_5GeOCH_3$	117
$C_4H_{12}GeO_2$	$(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$	117
$C_4H_{12}GeO_3$	$CH_3Ge(OCH_3)_3$	117
$C_5H_{14}GeS$	$(CH_3)_3GeSC_2H_5$	117
$C_6H_{15}GeBr$	$(C_2H_5)_3GeBr$	117
$C_6H_{15}GeCl$	$(C_2H_5)_3GeCl$	117
$C_6H_{15}GeF$	$(C_2H_5)_3GeF$	117
$C_6H_{15}GeI$	$(C_2H_5)_3GeI$	118
$C_6H_{14}GeO$	$(CH_3)_3GeOGe(CH_3)_3$	120
$C_7H_{16}GeO_2$	$(C_2H_5)_2Ge\overset{O}{\parallel}CH$	118
$C_8H_{17}GeCl$	$(CH_3)_2(C_4H_9)GeCl$	118
$C_8H_{17}Ge$	$(CH_2=CH)_4Ge$	118
$C_8H_{14}Ge$	$(CH_3)_3GeC_3H_5$	119
$C_8H_{17}GeO$	$(C_2H_5)_3GeOCOCH_3$	118
$C_9H_{17}GeO$	$(t-C_4H_9)_3GeOH$	119
$C_{12}H_{15}GeBr_2$	$(C_6H_5)_2GeBr_2$	122
$C_{12}H_{30}Ge_2$	$(C_2H_5)_3GeGe(C_2H_5)_3$	120
$C_{12}H_{31}Ge_2LiN$	$\{(C_2H_5)_3Ge\}_2NLi$	120
$C_{12}H_{30}GeO$	$(C_2H_5)_3GeOGe(C_2H_5)_3$	120
$C_{12}H_{31}Ge_2N$	$\{(C_2H_5)_3Ge\}_2NH$	120
$C_{17}H_{19}GeBr$	$(CH_3)(C_4H_9)(i-C_{10}H_7)GeBr$	121
$C_{17}H_{19}Ge$	$(CH_3)(C_4H_9)(i-C_{10}H_7)GeH$	121


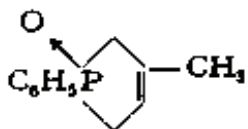
$C_{18}H_{15}GeBr$	$(C_6H_5)_3GeBr$	122
$C_{18}H_{15}GeLi$	$(C_6H_5)_3GeLi$	122
$C_{18}H_{15}Ge_3N$	$[(C_6H_5)_3Ge]_3N$	123
$C_{18}H_{15}GeO_2$	$(C_6H_5)_3GeCOOH$	123
$C_{24}H_{20}Ge$	$(C_6H_5)_4Ge$	123
$C_{26}H_{22}Ge$	$(C_6H_5)_4GeCH_2C_6H_5$	123
Sn		
$C_2H_6SnCl_2$	$(CH_3)_2SnCl_2$	124
$C_3H_9SnCl_2$	$(CH_3)_2(CH_2Cl)SnCl$	124
C_3H_9SnBr	$(CH_3)_3SnBr$	124
C_3H_9SnLi	$(CH_3)_3SnLi$	125
C_3H_9Sn	$(CH_3)_3SnH$	125
C_3H_9SnO	$(CH_3)_3SnOH$	126, 131
C_4H_9SnCl	$(CH_3)_2(CH_2=CH)SnCl$	134
$C_4H_9SnCl_3$	$(CH_3)_3(CCl_3)Sn$	125
$C_4H_9SnCl_2$	$C_4H_9SnCl_2$	126
$C_4H_{11}SnI$	$(CH_3)_3(CH_2I)Sn$	126
$C_4H_{12}Sn$	$(CH_3)_4Sn$	127
$C_4H_{12}Sn$	$C_4H_9SnH_3$	127
$C_4H_{12}SnO$	$(CH_3)_3SnOCH_3$	132
$C_7H_{15}SnN$	$(CH_3)_3SnN(CH_3)_2$	128
$C_8H_{18}SnBr_2$	$(CH_2=CHCH_2)_2SnBr_2$	128
$C_8H_{18}SnBr$	$(C_2H_5)_3SnBr$	129
$C_8H_{18}SnCl$	$(C_2H_5)_3SnCl$	129
$C_8H_{18}Sn$	$(C_2H_5)_3SnH$	129
$C_8H_{18}Sn$	$(C_2H_5)_2SnH_2$	130
$C_8H_{18}SnO$	$(C_2H_5)_3SnOH$	130
$C_9H_{19}Sn_2$	$(CH_3)_3SnSn(CH_3)_3$	131
$C_9H_{19}Sn_2O$	$(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$	131
$C_7H_{15}SnN$	$(C_2H_5)_3SnCN$	132
$C_7H_{15}SnO$	$(C_2H_5)_3SnOCH_3$	132
$C_7H_{15}SnO_2$	$(CH_3)_3SnOOC(CH_3)_3$	137

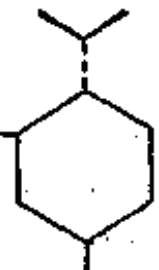
$C_7H_{18}SnS$	$(CH_3)_3SnSC_4H_9$	132
$C_7H_{19}SnN$	$(CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2$	128
$C_9H_{12}Sn$	$(CH_2=CH)_4Sn$	133
$C_9H_{18}SnI_2$	$(C_4H_9)_2SnI_2$	129
$C_9H_{18}SnO_2$	$(C_2H_5)_3SnOCOCH_3$	133
$C_9H_{20}Sn$	$(C_2H_5)_4Sn$	127
$C_9H_{20}Sn$	$(C_4H_9)_2SnH_2$	130
$C_9H_{22}Sn$	$(C_3H_7)_3SnH$	130
$C_9H_{27}SnN$	$[(CH_3)_3Sn]_3N$	133
$C_{10}H_{21}SnCl$	$(C_4H_9)_2(CH_2=CH)SnCl$	134
$C_{11}H_{14}Sn$	$(CH_3)_3SnC\equiv CC_4H_9$	134
$C_{12}H_{27}SnCl$	$(C_4H_9)_3SnCl$	135
$C_{12}H_{28}Sn$	$(C_4H_9)_4SnH$	134
$C_{12}H_{28}Sn$	$(C_3H_7)_4Sn$	127
$C_{13}H_{20}SnO_2$	$(C_2H_5)_3SnOOCOC_6H_5$	136
$C_{11}H_{20}SnO$	$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	132
$C_{14}H_{14}SnCl_2$	$(C_6H_5CH_2)_2SnCl_2$	136
$C_{16}H_{22}Sn$	$(C_4H_9)_3SnCH_2CH=CH_2$	138
$C_{16}H_{26}Sn$	$(C_4H_9)_4Sn$	127
$C_{16}H_{26}SnO_2$	$(C_4H_9)_3SnOOC(CH_3)_3$	137
$C_{16}H_{26}SnO_4$	$(C_4H_9)_3Sn(OOC(CH_3)_3)_2$	137
$C_{18}H_{18}SnCl$	$(C_6H_5)_3SnCl$	129
$C_{18}H_{18}SnLi$	$(C_6H_5)_3SnLi$	127
$C_{18}H_{16}Sn$	$(C_6H_5)_3SnH$	130
$C_{21}H_{19}SnN$	$(C_6H_5)_4Sn(CH_2CH_2CN)$	138
$C_{21}H_{20}Sn$	$(C_6H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$	138
$C_{21}H_{21}SnCl$	$(C_6H_5CH_2)_3SnCl$	138
$C_{21}H_{24}Sn_2$	$(CH_3)_3SnSn(C_6H_5)_3$	139
$C_{22}H_{21}SnN$	$(C_6H_5)_3Sn(CH_2CH_2CH_2CN)$	138
$C_{24}H_{18}Sn$	$(C_6H_5)_4Sn$	127
Pb		
C_8H_8PbI	$(CH_3)_3PbI$	139

$C_3H_9PbClMg$	$(CH_3)_3PbMgCl$	141
$C_3H_{10}Pb$	$(CH_3)_3PbH$	140
$C_6H_{13}PbCl$	$(C_2H_5)_3PbCl$	140
$C_6H_{15}PbClMg$	$(C_2H_5)_3PbMgCl$	141
$C_6H_{16}PbO$	$(C_2H_5)_4PbOH$	141
$C_8H_{17}Pb$	$(CH_2=CH)_4Pb$	141
$C_9H_{16}PbO_2$	$(C_2H_5)_5PbOCOCH_3$	142
$C_8H_{20}Pb$	$(C_2H_5)_4Pb$	142
$C_8H_{20}PbS$	$(C_2H_5)_3PbSC_2H_5$	142
$C_{12}H_{10}PbCl_2$	$(C_6H_5)_2PbCl_2$	143
$C_{18}H_{18}PbCl$	$(C_6H_5)_3PbCl$	143
$C_{18}H_{18}PbI_2$	$(C_6H_5)_3PbI_2$	143
$C_{18}H_{18}PbCl_3$	$(C_6H_5)_3PbCl_3$	144
$C_{10}H_{17}PbI$	$(C_6H_5)_3(CH_2I)Pb$	144
$C_{24}H_{24}Pb$	$(C_6H_5)_4Pb$	144
$C_{24}H_{24}Pb_2$	$(C_6H_5)_3PbPb(C_6H_5)_3$	145
$C_{18}H_{20}Pb$	$(C_6H_5)_3PbPb(C_6H_5)_3$	145
$C_{37}H_{30}Pb_2Cl_2$	$[(C_6H_5)_3Pb]_2CCl_2$	144

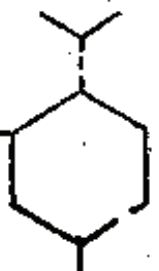
P

C_2H_7P	$(CH_3)_2PH$	156
C_3H_9PClS	$(CH_3)(C_2H_5)P(S)Cl$	146
C_3H_9P	$(CH_3)_3P$	150
$C_4H_{11}P$	$(C_2H_5)_2PH$	156
$C_4H_{12}P_2S_2$	$(CH_3)_2P(S)P(S)(CH_3)_2$	146
$C_6H_{11}PO_2$	$(C_2H_5)_5P(O)OCH_3$	147
$C_6H_5PCl_2$	$C_6H_5PCl_2$	147
C_6H_5PClO	$C_6H_5P(O)Cl_2$	148
C_6H_7P	$C_6H_5PH_2$	148
$C_6H_{14}PCl$	$(i-C_3H_7)_2PCl$	149
$C_6H_{15}P$	$(C_2H_5)_3P$	149
$C_6H_{13}PO_2$	$C_6H_5PH(O)OC_2H_5$	150
$C_6H_{13}PO_3$	$(C_2H_5O)_3P$	150

C_7H_9P	$CH_3(C_6H_5)PH$	156
$C_8H_{11}PO_2$	$CH_3(C_6H_5)P(O)OCH_3$	151
$C_8H_{19}PCl$	$(i-C_4H_9)_2PCl$	149
$C_8H_{18}PCl$	$(t-C_4H_9)_2PCl$	149
$C_8H_{20}P_2$	$(C_2H_5)_2PP(C_2H_5)_2$	151
$C_8H_{20}P_2S_2$	$(C_2H_5)_2P(S)P(S)(C_2H_5)_2$	151
$C_{10}H_{13}P$	$CH_3(CH_2CH=CH_2)(C_6H_5)P$..	158
$C_{10}H_{15}P$	$CH_3(n-C_3H_7)(C_6H_5)P$..	158
$C_{10}H_{15}PO$	$CH_3(C_6H_5)(C_3H_7)PO$	152
$C_{10}H_{15}PO_2$	$C_6H_5PH(O)OC_4H_9$	153
$C_{10}H_{15}PO_7$	$C_6H_5P(OC_2H_5)_2$	153
$C_{10}H_{21}PO_4$	$C_2H_5(C_7H_5O)(O)PCH(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$	153
$C_{10}H_{23}PO$	$(n-C_4H_9)_2POC_2H_5$	153
$C_{10}H_{23}PO_2$	$C_2H_5(C_6H_{13})P(O)OC_2H_5$	154
$C_{11}H_{13}PCl_2$	$(C_6H_5)Cl_2P$ 	154
$C_{11}H_{13}PO$	C_6H_5P 	154
$C_{12}H_{10}PCl$	$(C_6H_5)_2PCl$	156
$C_{12}H_{11}P$	$(C_6H_5)_2PH$	155
$C_{12}H_{22}PCl$	$(C_6H_{11})_2PCl$	149
$C_{12}H_{27}P$	$(C_4H_9)_3P$	150
$C_{12}H_{27}PO_4$	$(C_4H_9O)_3P(O)$	156
$C_{13}H_{13}PO$	$(C_6H_5)_2POCH_3$	157
$C_{13}H_{13}PO_3$	$CH_3P(O)(OC_6H_5)_2$	157
$C_{13}H_{13}PS_2$	$(C_6H_5)_2P(S)(SCH_3)$	157
$C_{14}H_{15}P$	$CH_3(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)P$	158
$C_{14}H_{15}PO$	$CH_3(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)P=O$	152
$C_{14}H_{15}PO_2$	$CH_3(C_6H_5)(p-CH_3OC_6H_4)P=O$	152

$C_{16}H_{19}PO_2$	$C_6H_5PH(O)O-$	 158
--------------------	-----------------	---	-----------

$C_{16}H_{32}PN$	$(C_6H_{11})_2PN(C_2H_5)_2$ 159
------------------	-----------------------------	-----------

$C_{17}H_{21}PO_2$	$CH_3(C_6H_5)P(O)O-$	 159
--------------------	----------------------	---	-----------

$C_{13}H_{15}P$	$(C_6H_5)_3P$ 150
-----------------	---------------	-----------

$C_{19}H_{17}P$	$(C_6H_5)_3P=CH_2$ 160
-----------------	--------------------	-----------

$C_{25}H_{32}P$	$(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)_2P$ 160
-----------------	---------------------------	-----------

$C_{21}H_{19}PO_2$	$(C_6H_5)_3P=CHCO_2CH_3$ 161
--------------------	--------------------------	-----------

$C_{12}H_{21}PO_2$	$(C_6H_5)_3P=CHCOC_2H_5$ 161
--------------------	--------------------------	-----------

$C_{24}H_{20}P_2$	$(C_6H_5)_2PP(C_6H_5)_2$ 161
-------------------	--------------------------	-----------

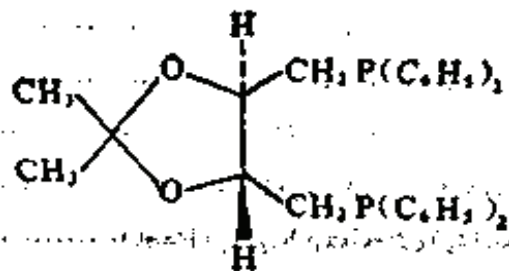
$C_{26}H_{32}P_2$	$(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$ 162
-------------------	------------------------------	-----------

$C_{26}H_{24}P_2$	$(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ 161
-------------------	----------------------------------	-----------

$C_{27}H_{28}P_2$	$(C_6H_5)_3P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2$ 162
-------------------	----------------------------------	-----------

$C_{29}H_{28}P_2$	$(C_6H_5)_3P(CH_2)_4P(C_6H_5)_2$ 162
-------------------	----------------------------------	-----------

$C_{30}H_{36}P_6$	$(C_6H_5P)_6$ 162
-------------------	---------------	-----------

$C_{19}H_{32}P_2O_2$	 162
----------------------	---	-----------

As		
C_2H_5AsLi	$(CH_3)_3AsLi$	163
C_6H_5AsK	C_6H_5AsLiK	163
C_6H_5AsNa	C_6H_5AsHNa	163
$C_{12}H_{10}AsK$	$(C_6H_5)_2AsK$	163
$C_{12}H_{10}AsLi$	$(C_6H_5)_2AsLi$	164
$C_{12}H_{10}AsNa$	$(C_6H_5)_2AsNa$	164
$C_{13}H_{23}As$	$C_5H_5As[C(CH_3)_3]_2$	165
$C_{14}H_{14}AsLi$	$(p-CH_3C_6H_4)_2AsLi$	165
$C_{16}H_{16}As$	$(C_6H_5)_3As$	165
$C_{18}H_{18}AsO$	$(C_6H_5)_3As=O$	166
$C_{20}H_{24}As$	$(C_6H_5)_2As(CH_2)_2As(C_6H_5)_2$	166
$C_{30}H_{22}As$	$(C_6H_5)_2As(CH_2)_4As(C_6H_5)_2$	166
Sb		
$C_3H_5SbCl_2$	$(CH_3)_3SbCl_2$	166
$C_3H_5SbBr_2$	$(CH_3)_3SbBr_2$	167
$C_3H_5SbI_2$	$(CH_3)_3SbI_2$	167
$C_{13}H_{23}Sb$	$C_5H_5Sb[C(CH_3)_3]_2$	167
$C_{19}H_{30}SbCl$	$(ClC_6H_4)Sb(C_6H_{11})_2$	167
Bi		
$C_{19}H_{15}Bi$	$(C_6H_5)_3Bi$	168
Cu		
CH_3Cu	CH_3Cu	168
C_2H_5CuLi	$(CH_3)_2CuLi$	168
C_3H_5Cu	$CH_2=CHCH_2Cu$	169
C_6H_5Cu	C_6H_5Cu	169
C_6H_5Cu	$C_6H_5C\equiv CCu$	169
C_6H_5Cu	$C_6H_5C\equiv CCu$	170
$C_{11}H_{20}CuP$	$C_5H_9CuP(C_2H_5)_1$	170
Ag		
CH_3Ag	CH_3Ag	171

C_6H_5Ag	C_6H_5Ag	171
Au		
C_2H_5AuBr	$(CH_3)_2AuBr$	171
C_3H_5Au	$(CH_3)_3Au$	172
Zn		
$C_2H_4ZnI_2$	$(ICH_2)_2Zn$	172
C_4H_6Zn	$(CH_2=CH)_2Zn$	172
$C_6H_{10}Zn$	$(C_2H_5)_2Zn$	173
$C_{12}H_{10}Zn$	$(C_6H_5)_2Zn$	174
$C_{12}H_{11}ZnNa$	$NaZnH(C_6H_5)_2$	174
Cd		
C_2H_6Cd	$(CH_3)_2Cd$	174
C_4H_6Cd	$(CH_2=CH)_2Cd$	175
$C_{12}H_{10}Cd$	$(C_6H_5)_2Cd$	175
Hg		
CH_2HgI_2	ICH_2HgI	176
CH_3HgI	CH_3HgI	177
$C_2H_4HgBr_2$	$(BrCH_2)_2Hg$	177
C_2H_6Hg	$(CH_3)_2Hg$	178
C_4H_6Hg	$(CH_2=CH)_2Hg$	178
C_6H_5HgBr	C_6H_5HgBr	179
C_6H_5HgCl	C_6H_5HgCl	179
$C_6H_5HgO_2$	$CH_3COOCH_2CH_2HgOCOCH_3$	179
$C_7H_5HgBrCl$	$BrCl_2C(C_6H_5)Hg$	180
$C_9H_9HgO_2$	$C_6H_5HgOCOCH_3$	181
$C_9H_{10}HgO_2$	$C_6H_5CH_2HgOCOCH_3$	181
$C_{10}H_{10}Hg$	$(C_6H_5)_2Hg$	181
$C_{12}H_{10}Hg$	$(C_6H_5)_2Hg$	182
$C_{12}H_{16}Hg$	$C_6H_5(C_6H_{11})Hg$	182
$C_{14}H_{14}Hg$	$(C_6H_5CH_2)_2Hg$	182
$C_{18}H_{18}Hg$	$(C_6H_5C\equiv C)_2Hg$	183

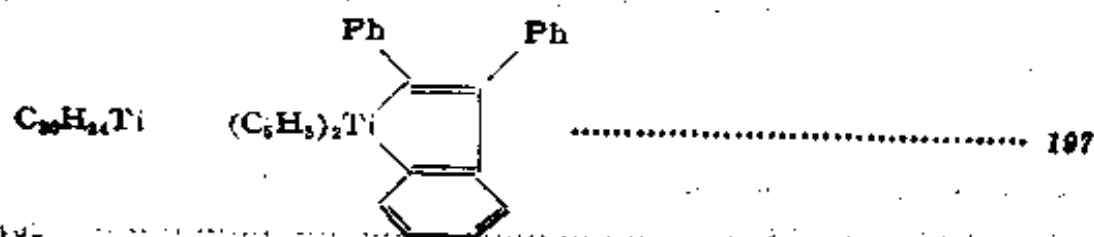
Ln系, Ac系

$C_5H_5SmCl_2$	$(C_5H_5)_2SmCl_2$	184
$C_5H_5EuCl_2$	$(C_5H_5)_2EuCl_2$	184
$C_5H_5GdCl_2$	$(C_5H_5)_2GdCl_2$	184
$C_5H_5DyCl_2$	$(C_5H_5)_2DyCl_2$	184
$C_5H_5HoCl_2$	$(C_5H_5)_2HoCl_2$	184
$C_5H_5ErCl_2$	$(C_5H_5)_2ErCl_2$	184
$C_5H_5YbCl_2$	$(C_5H_5)_2YbCl_2$	184
$C_5H_5LuCl_2$	$(C_5H_5)_2LuCl_2$	184
$C_{10}H_{10}LaCl$	$(C_5H_5)_2LaCl$	184
$C_{10}H_{10}SmCl$	$(C_5H_5)_2SmCl$	185
$C_{10}H_{10}GdCl$	$(C_5H_5)_2GdCl$	185
$C_{10}H_{10}DyCl$	$(C_5H_5)_2DyCl$	185
$C_{10}H_{10}ErCl$	$(C_5H_5)_2ErCl$	185
$C_{10}H_{10}YbCl$	$(C_5H_5)_2YbCl$	185
$C_{15}H_{15}La$	$(C_5H_5)_3La$	186
$C_{15}H_{15}Sc$	$(C_5H_5)_3Sc$	186
$C_{15}H_{15}Y$	$(C_5H_5)_3Y$	186
$C_{15}H_{15}La$	$(C_5H_5)_3La$	186
$C_{15}H_{15}Ce$	$(C_5H_5)_3Ce$	186
$C_{15}H_{15}Pr$	$(C_5H_5)_3Pr$	186
$C_{15}H_{15}Nd$	$(C_5H_5)_3Nd$	186
$C_{15}H_{15}Sm$	$(C_5H_5)_3Sm$	186
$C_{15}H_{15}Gd$	$(C_5H_5)_3Gd$	186
$C_{15}H_{15}Dy$	$(C_5H_5)_3Dy$	186
$C_{15}H_{15}Er$	$(C_5H_5)_3Er$	186
$C_{15}H_{15}Yb$	$(C_5H_5)_3Yb$	186
$C_{15}H_{15}UCl$	$(C_5H_5)_3UCl$	186
$C_{10}H_{10}U$	$(C_5H_5)_2U$	187
$C_{10}H_{10}U$	$(C_5H_5)_3UC_4H_9$	187
$C_{20}H_{20}Ce$	$(C_5H_5)_4Ce$	188

Ti

CH_3TiCl_3	CH_3TiCl_3	189
$\text{C}_3\text{H}_5\text{TiCl}_2$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{TiCl}_2$	189
$\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	190
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Ti}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$	190
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiCl}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}$	191
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$	191
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{TiCl}_2$	$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{TiCl}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	195
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{TiO}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	193
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{TiCl}_2$	$(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Ti}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$	193
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Ti}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHCH}_3)$	194
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{TiBrClO}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}-4)$	195
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{TiCl}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$	194
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{TiBrO}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}(\text{OC}_6\text{H}_5)$	195
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{TiClO}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)$	195
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_5\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2$	193
$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{TiBrO}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-p)$	195
$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{TiClO}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}(\text{OC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2-3,4)$	195
$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{TiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$	192

$C_{20}H_{23}TiBrO$	$(C_5H_5)_2TiBr(OC_5H_4CMe_3-p)$	195
$C_{29}H_{26}TiCl_2$	$(C_5H_5C_5H_4)_2TiCl_2$	192
$C_{20}H_{30}TiCl_2$	$(C_5H_{11}C_5H_4)_2TiCl_2$	192
$C_{20}H_{30}TiCl_2$	$\{(CH_3)_5C_6\}_2TiCl_2$	192
$C_{22}H_{10}TiF_6$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6F_5)_2$	196
$C_{22}H_{18}TiCl_2$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4Cl-4)_2$	196
$C_{22}H_{18}TiCl_2O$	$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_4Cl-4)_2$	196
$C_{22}H_{18}TiF_2O_2$	$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_4F-4)_2$	196
$C_{22}H_{18}TiN_2O_6$	$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_4NO_2-4)_2$	196
$C_{22}H_{20}Ti$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_5)_2$	195
$C_{17}H_{20}TiO_2$	$(C_5H_5)_2Ti(OC_6H_5)_2$	196
$C_{12}H_{28}TiCl_2$	$(C_5H_5C_5H_4)_2TiCl_2$	192
$C_{15}H_{40}TiCl_2$	$(C_5H_{11}C_5H_4)_2TiCl_2$	192
$C_{24}H_{18}TiF_6$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4CF_3-4)_2$	196
$C_{24}H_{27}TiCl_2$	$(CH_3C_5H_4)_2Ti(C_6H_4Cl-4)_2$	196
$C_{24}H_{24}Ti$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4CH_3-4)_2$	196
$C_{24}H_{24}Ti$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4CH_3-3)_2$	196
$C_{24}H_{24}TiO_2$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4OCH_3-4)_2$	196
$C_{24}H_{24}TiO_2$	$(CH_3C_5H_4)_2Ti(OC_6H_5)_2$	196
$C_{26}H_{20}Ti$	$(C_5H_5)_2Ti(-C\equiv CC_6H_5)_2$	196
$C_{26}H_{28}TiO_2$	$(CH_3C_5H_4)_2Ti(OC_6H_4CH_3-4)_2$	196
$C_{26}H_{26}TiO_4$	$(CH_3C_5H_4)_2Ti(OC_6H_4OCH_3-4)_2$	196
$C_{26}H_{30}TiN_2$	$(C_5H_5)_2Ti(C_6H_4N(CH_3)_2-4)_2$	196
$C_{28}H_{28}Ti$	$Ti(CH_2C_6H_5)_4$	197
$C_{75}H_{32}TiO_2$	$(CH_3C_6H_4)_2Ti(OC_6H_3Me_2-3,4)_2$	196
$C_{39}H_{32}TiO_2$	$(CH_3C_6H_4)_2Ti(OC_6H_3Me_2-2,5)_2$	196



$C_{32}H_{40}TiO_2$	$(CH_3C_5H_4)_2Ti(OC_6H_4CMe_3-4)_2$	196
---------------------	--------------------------------------	-----

Zr

$C_5H_5ZrBr_3$	$C_5H_5ZrBr_3$	198
$C_5H_5ZrCl_3$	$C_5H_5ZrCl_3$	198
$C_8H_8ZrCl_2$	$C_8H_8ZrCl_2$	198
$C_{10}H_{10}ZrCl_2$	$(C_5H_5)_2ZrCl_2$	199
$C_{10}H_{11}ZrCl$	$(C_5H_5)_2Zr(H)Cl$	199
$C_{10}H_{12}Zr$	$(C_5H_5)_2ZrH_2$	200
$C_{12}H_{14}ZrCl_2$	$(CH_3C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{12}H_{16}Zr$	$(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$	203
$C_{12}H_{20}Zr$	$Zr(C_5H_5)_4$	201
$C_{14}H_{18}ZrCl_2$	$(C_2H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{16}H_{16}Zr$	$Zr(C_8H_8)_2$	201
$C_{16}H_{18}ZrCl_2$	$(C_3H_5C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{16}H_{22}ZrCl_2$	$(C_3H_7C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{18}H_{22}ZrCl_2$	$(C_4H_7C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{18}H_{26}ZrCl_2$	$(C_4H_9C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{20}H_{23}Zr_2Cl_2O$	$[(C_5H_5)_2ZrCl]_2O$	202
$C_{20}H_{22}ZrCl_2$	$(C_5H_7C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{20}H_{26}ZrCl_2$	$(C_5H_9C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{20}H_{30}ZrCl_2$	$(C_5H_{11}C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{22}H_{20}Zr$	$(C_5H_5)_2Zr(C_6H_5)_2$	202
$C_{22}H_{20}ZrCl_2$	$(C_6H_9C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{22}H_{24}ZrCl_2$	$(C_6H_{11}C_5H_4)_2ZrCl_2$	199
$C_{24}H_{26}Zr$	$Zr(CH_2C_6H_5)_4$	203
$C_{24}H_{41}ZrO_2$	$[Zr(C_6H_5)_2 \cdot OEt_2]_2$	200

Hf

$C_{10}H_{10}HfCl_2$	$(C_5H_5)_2HfCl_2$	203
$C_{12}H_{14}HfCl_3$	$(CH_3C_5H_4)_2HfCl_2$	204
$C_{12}H_{20}Hf$	$Hf(C_5H_5)_4$	204

$C_{14}H_{18}HfCl_2$	$(C_2H_5C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{16}H_{18}HfCl_2$	$(C_1H_5C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{18}H_{22}HfCl_2$	$(C_3H_7C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{18}H_{22}HfCl_2$	$(C_4H_9C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{18}H_{26}HfCl_2$	$(C_4H_9C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{20}H_{22}HfCl_2$	$(C_5H_7C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{22}H_{26}HfCl_2$	$(C_5H_9C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{22}H_{26}HfCl_2$	$(C_6H_9C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{22}H_{30}HfCl_2$	$(C_6H_{11}C_5H_7)_2HfCl_2$	204
$C_{24}H_{24}HfO_2$	$(C_5H_5)_2Hf(OC_6H_4CH_3-4)_2$	205
$C_{24}H_{24}HfO_2$	$(C_5H_5)_2Hf(C_6H_4OCH_3-4)_2$	205

V

$C_5H_5VCl_3$	$C_5H_5VCl_3$	205
$C_5H_5VBr_3$	$C_5H_5VBr_3$	206
C_6VO_4	$V(CO)_6$	206
$C_9H_5VO_4$	$C_5H_5V(CO)_4$	207
$C_{10}H_{11}V$	$(C_5H_5)_2V$	207
$C_{13}H_{19}VBr_2$	$(C_5H_5)_2VBr_2$	209
$C_{12}H_{16}VCl$	$(C_5H_5)_2VCl$	208
$C_{10}H_{16}VCl_2$	$(C_5H_5)_2VCl_2$	208
$C_{11}H_{13}V$	$(C_5H_5)_2VCH_3$	209
$C_{12}H_{12}V$	$V(C_6H_6)_2$	209
$C_{12}H_{12}V$	$C_5H_5V(C_7H_7)$	210
$C_{12}H_{15}V$	$(C_5H_5)_2VC_2H_5$	209
$C_{16}H_6V_2O_{10}$	$[V(CO)_4C_6H_6][V(CO)_6]$	211
$C_{17}H_8O_{10}$	$[V(CO)_4(C_6H_5CH_3)][V(CO)_6]$	211
$C_{17}H_{17}V$	$(C_5H_5)_2V(CH_2C_6H_5)$	209
$C_{18}H_{28}VNaO_{12}$	$[Na(C_6H_{14}O_3)_2][V(CO)_6]$	210
$C_{18}H_{12}V_2O_{10}$	$[V(CO)_4C_6H_5(CH_2)_2][V(CO)_6]$	211

Nb

CH_3NbCl_4	CH_3NbCl_4	211
$C_3H_9NbCl_2$	$(CH_3)_3NbCl_2$	212

$C_9H_5NbO_4$	$(C_5H_5)_2Nb(CO)_4$	212
$C_{10}H_7NbCl_2$	$(C_5H_5)_2NbCl_2$	212
$C_{17}H_{11}Nb$	$(C_5H_5)_2NbH_3$	213
$C_{12}H_{25}Nb$	$Nb(C_5H_5)_4$	213
$C_{13}H_{15}Nb$	$(C_5H_5)_2Nb(C_5H_5)$	213
$C_{16}H_{29}NbNaO_{12}$	$[Na(C_5H_5O_2)_2](Nb(CO)_6)$	214

Ta

CH_3TaCl_4	CH_3TaCl_4	212
$C_5H_5TaCl_2$	$(CH_3)_3TaCl_2$	214
$C_5H_5TaO_4$	$C_5H_5Ta(CO)_4$	214
$C_{10}H_{17}Ta$	$(C_5H_5)TaH_3$	215
$C_{16}H_{29}TaNaO_{12}$	$[Na(C_5H_5O_2)_2](Nb(CO)_6)$	215

Cr

C_4H_7Cr	$(CH_3)_4Cr$	215
C_6CrO_6	$Cr(CO)_6$	216
$C_9H_4CrO_3$	$CrH(CO)_3C_5H_5$	217
$C_9H_4CrO_3$	$Cr(CO)_3C_5H_5$	217
C_6H_7Cr	$Cr(CH_2CH=CH_2)_3$	217
$C_{10}H_9CrO_3$	$Cr(CO)_3C_7H_7$	218
$C_{10}H_{10}Cr$	$Cr(C_5H_5)_3$	218
$C_{12}H_{12}Cr$	$Cr(C_5H_5)_2$	219
$C_{14}H_{17}Cr_2O_4$	$Cr_2(CO)_6(C_5H_5)_2$	219
$C_{20}H_{14}Cr$	$Cr(CH_2C(CH_3)_3)_4$	220
$C_{22}H_{16}CrO_6$	$Cr(CO)_3(PPh_3)_3$	220

Mo

$C_4H_5MoCl_4N_2$	$MoCl_4(CH_2CN)_2$	227
C_6MoO_6	$Mo(CO)_6$	221
$C_5H_5MoO_3Na$	$NaMo(CO)_3(C_5H_5)$	221
$C_6H_5MoO_3$	$MoH(CO)_3(C_5H_5)$	221
$C_6H_5MoO_3$	$Mo(CO)_3(CH_3)(C_5H_5)$	221
$C_7H_7MoN_3O_3$	$Mo(CO)_3(CH_2CN)_3$	222
$C_{10}H_7MoBF_4O_2$	$[Mo(CO)_3(C_7H_7)]BF_4$	222

$C_{10}H_7MoIO_3$	$Mo(CO)_3(C_7H_7)_2$	223
$C_{10}H_8MoO_3$	$Mo(CO)_3(C_7H_9)$	223
$C_{10}H_{10}MoBr_2$	$Mo(C_5H_5)_2Br_2$	224
$C_{10}H_{10}MoCl_2$	$Mo(C_5H_5)_2Cl_2$	223
$C_{10}H_{10}MoI_2$	$Mo(C_5H_5)_2I_2$	224
$C_{10}H_{10}MoO_3$	$Mo(CO)_3(C_2H_5)(C_5H_5)$	222
$C_{10}H_{12}Mo$	$MoH_2(C_5H_5)_2$	224
$C_{11}H_{10}MoO_3$	$Mo(CO)_3(C_5H_5)(C_3H_5)$	222
$C_{12}H_{12}Mo_2$	$Mo(C_5H_5)_2$	225
$C_{12}H_{12}MoO_3$	$Mo(CO)_3(4-C_3H_7)(C_5H_5)$	222
$C_{12}H_{20}Mo_2$	$Mo_2(C_5H_5)_4$	225
$C_{13}H_{13}MoN$	$Mo(C_5H_5)_2(CH_2=CHCN)$	225
$C_{14}H_{10}Mo_2O_6$	$Mo_2(CO)_6(C_5H_5)_2$	226
$C_{14}H_{17}MoO_4$	$[(CH_3)_4N](Mo(CO)_3COC_6H_5)$	226
$C_{22}H_{20}MoN_2$	$Mo(C_5H_5)_2(C_6H_5N=C_6H_5)$	225
$C_{23}H_{15}MoO_6$	$Mo(CO)_3PPh_3$	227
$C_{24}H_{20}Mo$	$Mo(C_5H_5)_2(C_6H_5C\equiv CC_6H_5)$	225
$C_{24}H_{24}MoCl_4P$	$MoCl_4(diphos)$	227
$C_{32}H_{52}MoP_4$	$MoH_4(diphos)_2$	227

W

C_6WO_6	$W(CO)_6$	228
$C_6H_{14}W$	$W(CH_3)_6$	228
$C_8H_6WO_3$	$WH(CO)_3(C_5H_5)$	228
$C_8H_8WO_4$	$W(CO)_3(CH_3)(C_5H_5)$	229
$C_{10}H_{10}WBr_2$	$W(C_5H_5)_2Br_2$	229
$C_{10}H_{10}WCl_2$	$W(C_5H_5)_2Cl_2$	229
$C_{10}H_{10}WI_2$	$W(C_5H_5)_2I_2$	229
$C_{10}H_{12}W$	$WH_2(C_5H_5)_2$	229
$C_{11}H_{15}WNO_4$	$[(CH_3)_4N](W(CO)_3COCH_3)$	229
$C_{14}H_{10}W_2O_6$	$W_2(CO)_6(C_5H_5)_2$	230
$C_{23}H_{15}WO_5$	$W(CO)_3(pph_3)$	230
$C_{24}H_{20}WP_3$	$WH_3(PMe_2Ph)_3$	230

Mn

C_5MnBrO_5	$MnBr(CO)_5$	231
C_5MnClO_5	$MnCl(CO)_5$	231
C_4MnIO_5	$MnI(CO)_5$	231
$C_6H_4MnO_5$	$Mn(CO)_5CH_3$	231
$C_7MnF_3O_6$	$Mn(CO)_5(COCF_3)$	232
$C_7H_3MnO_6$	$Mn(CO)_5(COCH_3)$	233
$C_7H_3MnF_6NO_3P$	$(Mn(CO)_5(NO)(C_5H_5))PF_6$	233
$C_7H_5MnO_6$	$Mn(CO)_5(C_3H_5)$	233
$C_7H_5MnO_6$	$Mn(CO)_5(C_2I^*_5)$	231
$C_8Mn_2Br_2O_8$	$(MnBr(CO)_4)_2$	231
$C_8H_5MnO_6$	$Mn(CO)_5(C_5H_5)$	234
$C_8H_7MnO_6$	$Mn(CO)_5[CH_2C(CH_3)=CH_2]$	234
$C_8H_7MnO_6$	$Mn(CO)_5[CH(CH_3)CH=CH_2]$	234
$C_9H_5MnO_6$	$Mn(CO)_5(CH_2C\equiv CCH_3)$	231
$C_{10}Mn$	$Mn_2(CO)_{10}$	235
$C_{12}H_7MnO_5$	$Mn(CO)_5(CH_2C_4H_5)$	231
$C_{12}H_7MnO_6$	$Mn(CO)_5(COC_4H_9)$	233


Tc

C_5TcBrO_5	$Tc(CO)_5Br$	236
C_5TcClO_5	$Tc(CO)_5Cl$	236
$C_{10}Tc_2O_{17}$	$Tc_2(CO)_{10}$	236

Re

C_5ReBrO_5	$Re(CO)_5Br$	237
C_5ReClO_5	$Re(CO)_5Cl$	237
C_5ReIO_5	$Re(CO)_5I$	237
C_5ReLiO_5	$Li[Re(CO)_5]$	238
C_5ReNaO_5	$Na[Re(CO)_5]$	237
C_5HReO_5	$ReH(CO)_5$	238
$C_6H_3ReO_5$	$Re(CO)_5CH_3$	238
$C_7H_3ReO_6$	$Re(CO)_5(COCH_3)$	239

$C_8Re_2Br_2O_8$	$[ReBr(CO)_4]_2$	237
$C_8Re_2Cl_2O_8$	$[ReCl(CO)_4]_2$	237
$C_9H_5ReO_5$	$Re(CO)_3(C_5H_5)$	239
$C_9H_5ReO_3$	$Re(CO)_2(C_5H_5)(C(OH)CH_3)$	239
$C_{10}Re_2O_{10}$	$Re_2(CO)_{10}$	240
$C_{10}H_{10}ReCl_1$	$ReCl_3(C_5H_5)_2$	240
$C_{10}H_{11}Re$	$ReH(C_5H_5)_2$	240
$C_{36}H_{37}ReP_2$	$ReH_7[P(C_6H_5)_3]_2$	241
Fe		
C_4FeO_4Na	$Na_2Fe(CO)_4$	242
C_5FeO_5	$Fe(CO)_5$	242
$C_6H_5FeBrO_3$	$FeBr(CO)_3(C_5H_5)$	242
$C_6H_5FeClO_3$	$FeCl(CO)_3(C_5H_5)$	243
$C_6H_5FeIO_3$	$FeI(CO)_3(C_5H_5)$	243
$C_7H_4FeO_3$	$Fe(CO)_3(C_4H_4)$	243
$C_7H_5FeBrO_2$	$FeBr(CO)_2(C_5H_5)$	244
$C_7H_5FeClO_2$	$FeCl(CO)_2(C_5H_5)$	243
$C_7H_6FeO_3$	$(C_4H_6)Fe(CO)_3$	244
$C_8H_8FeO_2$	$Fe(CO)_2(CH_3)(C_5H_5)$	244
$C_9Fe_2O_9$	$Fe_2(CO)_9$	245
$C_9H_{12}FeO$	$Fe(CO)(C_4H_4)_2$	246
$C_{10}H_{10}Fe$	$Fe(C_2H_5)_2$	246
$C_{10}H_{10}Fe_2Cl_4$	$[Fe(C_5H_5)_2]^+[FeCl_4]^-$	246
$C_{11}H_9FeO_1$	$(C_9H_8)Fe(CO)_3$	247
$C_{11}H_{10}FeO$	$Fe(C_5H_5)(C_5H_4CHO)$	247
$C_{11}H_{12}Fe$	$Fe(C_5H_5)(CH_3C_5H_4)$	248
$C_{12}Fe_3O_{12}$	$Fe_3(CO)_{12}$	248
$C_{12}H_{12}FeO$	$Fe(C_5H_5)(CH_3COC_5H_4)$	350
$C_{12}H_{12}FeO_2$	$Fe(C_5H_5)(C_5H_4COOCH_3)$	250
$C_{14}H_{10}Fe_2O_4$	$Fe_2(CO)_4(C_5H_5)_2$	251
$C_{14}H_{14}FeN_3O$	$Fe(C_5H_5)C_5H_4\overset{O}{\parallel}CNHCH_2CH_2CN$	251

$C_{14}H_{18}FeNS$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2SCH_2CH_2CN$	252
$C_{14}H_{15}FeNO$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2OCH_2CH_2CN$	251
$C_{13}H_{15}FeN_2O$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4C(CH_3)=NCH_2CH_2CN$	250
$C_{13}H_{16}FeN_2$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2CH_2NHCH_2CH_2CN$	252
$C_{16}H_{16}Fe$	$Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)$	253
$C_{16}H_{17}FeN_3$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4C \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CCH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	253
$C_{17}H_{14}FeO$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CHO$	254
$C_{17}H_{17}FeNO_2S$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2NH\text{SO}_2C_6H_5$	254
$C_{17}H_{17}FeN_2O$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4\overset{\text{O}}{\parallel}C\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$	254
$C_{19}H_{11}Fe$	$Fe(C_9H_7)_2$	255
$C_{13}H_{17}FeN_3$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4C(CN)(CH_2CH_2CN)_2$	255
$C_{15}H_{18}FeS$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2SCH_2C_6H_5$	255
$C_{18}H_{21}FeN_3$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2CH_2N(CH_2CH_2CN)_2$	256
$C_{20}H_{20}FeN_2O$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4\overset{\text{O}}{\parallel}C-C(CH_2CH_2\text{CN})\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3$	257
$C_{20}H_{27}FeN_4O_2$	$Fe[C_5H_4C(CH_3)=NOH]_2$	258
$C_{21}H_{16}FeN$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4C(CN)=CHCH=CHC_6H_5$..	258
$C_{21}H_{18}FeN$	$Fe(C_5H_5)_2C_5H_4CH_2CH-$ 	258
$C_{24}H_{24}FeN_6$	$Fe \left(C_5H_4C \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CCH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array} \right)_2$	254
$C_{16}H_{18}FeCl_2P_2$	$FeCl_2(PPh_3)_2$	258
$C_{32}H_{47}FeN_2P_2$	$FeH_2(N_2)(PEtPh_2)_2$	259
$C_{42}H_{60}FeP_4$	$FeH_2(Ph_3PCH_2CH_2PPh_3)_2$	259
$C_{55}H_{54}FeB_2$	$[Fe(1,3,5-Me_3C_6H_3)_2][BPh_4]_2$	260
Ru		
C_5RuO_6	$Ru(CO)_6$	261

$C_6H_5RuBrO_2$	$RuBr(CO)_3(C_5H_5)$	261
$C_6H_5RuClO_2$	$RuCl(CO)_3(C_5H_5)$	261
$C_6H_5RuIO_2$	$RuI(CO)_3(C_5H_5)$	261
$C_7H_5RuClO_2$	$RuCl(CO)_2(C_5H_5)$	261
$C_7H_5RuIO_2$	$RuI(CO)_2(C_5H_5)$	262
$C_8H_5RuO_2$	$Ru(CO)_2(CH_3)(C_5H_5)$	262
$C_8H_{10}RuO_2$	$Ru(CO)_2(C_5H_5)_2$	262
$C_{10}H_{10}Ru$	$Ru(C_5H_5)_2$	263
$C_{11}H_5RuO_3$	$Ru(CO)_3(C_5H_5)$	263
$C_{11}H_{12}Ru$	$Ru(C_5H_5)(C_5H_5CH_3)$	264
$C_{12}Ru_2O_{12}$	$Ru_2(CO)_{12}$	264
$C_{12}H_{12}RuO$	$Ru(C_5H_5)(CH_3COC_5H_5)$	265
$C_{13}H_{14}Ru$	$Ru(C_5H_5)(C_5H_9)$	266
$C_{14}H_{14}Ru_2O_4$	$Ru_2(CO)_4(C_5H_5)_2$	266
$C_{15}H_{25}Ru$	$Ru(C_7P_7)(1,5-C_5H_{12})$	267
$C_{27}H_{48}RuClP_4$	$RuClH(Et_2PCH_2CH_2PEt_2)_3$	267
$C_{31}H_{46}RuClOP_3$	$RuClH(CO)(PEt_2Ph)_3$	268
$C_{64}H_{45}RuCl_2P_3$	$RuCl_2(PPh_3)_3$	269
$C_{64}H_{46}RuClP_3$	$RuClH(PPh_3)_3$	269
$C_{64}H_{47}RuN_2P_3$	$RuH_2(N_2)(PPh_3)_3$	269
$C_{72}H_{50}RuCl_2P_4$	$RuCl_2(PPh_3)_4$	269
$C_{72}H_{42}RuP_4$	$RuH_2(PPh_3)_4$	220
Os		
$C_{10}H_{10}Os$	$Os(C_5H_5)_2$	271
$C_{11}H_{12}OsO$	$Os(C_5H_5)(CH_3COC_5H_5)$	271
$C_{12}Os_2O_{12}$	$Os_2(CO)_{12}$	272
$C_{32}H_{40}OsClP_4$	$OsClH(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_3$	272
$C_{36}H_{46}OsClOP$	$OsClH(CO)(PPh_3)_3$	272
Co		
C_4CoKO	$K[Co(CO)_4]$	273
C_4CoNaO_4	$Na[Co(CO)_4]$	273

C_4HCoO_4	$HCo(CO)_4$	273
$C_6H_5CoI_2O$	$CoI_2(CO)(C_3H_5)$	275
$C_6H_5CoO_3$	$Co(CO)_3(C_3H_5)$	275
$C_7CoF_7O_4$	$Co(CO)_4(C_3F_7)$	276
$C_7H_5CoO_2$	$Co(CO)_2(C_5H_5)$	276
$C_8Co_2O_8$	$Co_2(CO)_8$	277, 282
$C_9H_{13}Co$	$Co(C_3H_5)_3$	278
$C_{10}H_7CoO_3$	$Co(CO)_3(C_7H_7)$	278
$C_{10}H_{10}Co$	$Co(C_5H_5)_2$	279
$C_{10}H_{10}CoBr$	$Co(C_5H_5)_2Br$	279
$C_{10}H_{11}Co$	$Co(C_5H_5)(C_5H_6)$	279
$C_{11}H_{12}CoI$	$(Co(C_5H_5)(C_6H_7))I$	280
$C_{11}H_{13}Co$	$Co(C_5H_5)(C_6H_8)$	280
$C_{11}H_{13}Co$	$Co(C_5H_6)(C_3H_5)_2$	278
$C_{12}Co_4O_{12}$	$Co_4(CO)_{12}$	281
$C_{12}H_{12}Co_2O_4$	$[Co(CO)_2(C_6H_6)]_2$	281
$C_{12}H_{15}CoO_2$	$Co(CO)_2[(CH_3)_5C_5]$	282
$C_{12}H_{21}Co$	$Co(CH_3CH=CHCH_3)_3$	278
$C_{12}H_{21}Co$	$Co(CH_2=C(CH_3)CH_3)_3$	278
$C_{12}H_{30}CoBr_2P_2$	$CoBr_2(PEt_3)_2$	283
$C_{13}H_{13}Co$	$Co(C_5H_5)(C_3H_3)$	282
$C_{13}H_{17}Co$	$Co(C_5H_5)(1,5-C_6H_{12})$	282
$C_{16}H_{42}CoBr_2P_2$	$CoBr_2(PPr_3)_2$	283
$C_{20}H_{10}Co_2O_6$	$Co_2(CO)_4(C_6H_5C=CC_6H_5)$	282
$C_{30}H_{30}CoBr_2P_2$	$CoBr_2(PEt_2Ph)_2$	283
$C_{34}H_{30}CoBr_2P_2$	$CoBr_2(PEtPh_3)_2$	283
$C_{38}H_{48}CoBr_2P_2$	$CoBr_2[P(C_6H_{11})_3]_2$	283
$C_{44}H_{45}CoClP_3$	$CoCl(PPh_3)_3$	283
Rh		
$C_4Rh_2Cl_2O_4$	$(RhCl(CO)_2)_2$	284
$C_7H_8RhO_2$	$Rh(CO)_2(C_3H_5)$	284
$C_9H_{10}RhCl_3$	$RhCl[CH_2=CHC(Cl)=CH_2]_2$	284

$C_9H_{12}RhCl$	$RhCl(CH_2=CHCH=CH_2)_2$	285
$C_9H_{14}RhCl_2$	$[RhCl(C_2H_4)_2]_2$	285
$C_9H_{13}Rh$	$Rh(C_2H_4)_2(C_5H_5)$	286
$C_{10}H_{11}Rh$	$Rh(C_6H_6)(C_5H_5)$	286
$C_{10}H_{14}RhCl$	$RhCl(CH_2=CHCH=CHCH_3)_2$	285
$C_{10}H_{16}RhCl$	$RhCl(CH_2=CHC(CH_3)=CH_2)_2$	285
$C_{12}Rh_4O_{12}$	$Rh_4(CO)_{12}$	286
$C_{12}H_{20}RhCl$	$RhCl(CH_2=CH(CH_3)CH=CHCH_3)_2$	285
$C_{12}H_{20}RhCl$	$RhCl[CH_2=C(CH_3)CH=CHCH_3]_2$	285
$C_{12}H_{20}Rh_2Cl_2$	$Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4$	287
$C_{12}H_{17}Rh$	$Rh(C_6H_6)(C_2H_5)_2$	287
$C_{12}H_{24}Rh_2Cl_2$	$Rh_2Cl_2(C_4H_{12})_2$	288
$C_{14}H_{22}RhCl$	$RhCl(C_2H_5)_2$	288
$C_{17}H_{22}RhClOP_2$	$RhCl(CO)(PMe_2Ph)_2$	290
$C_{18}H_{18}RhCl_2P_3$	$RhCl_3(PEt_3)_3$	289
$C_{18}H_{30}RhAsClO$	$RhCl(CO)(AsEt_2Ph)_2$	290
$C_{18}H_{30}RhClOP_2$	$RhCl(CO)(PEt_3)_2$	290
$C_{21}H_{30}RhAsClO$	$RhCl(CO)(AsEt_2Ph)_2$	290
$C_{21}H_{30}RhBrOP_2$	$RhBr(CO)(PEt_2Ph)_2$	290
$C_{21}H_{30}RhClOP_2$	$RhCl(CO)(PEt_2Ph)_2$	290
$C_{22}H_{30}IOP_2$	$RhI(CO)(PEt_2Ph)_2$	290
$C_{22}H_{30}RhNoP_2S$	$Rh(SCN)(CO)(PEt_2Ph)_2$	290
$C_{26}H_{30}RhClOP_3$	$RhCl(CO)[P(p-FC_6H_4)_3]_2$	290
$C_{27}H_{30}RhAs_3ClO$	$RhCl(CO)(AsPh_3)_2$	290
$C_{27}H_{30}RhClOP_2$	$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	289
$C_{41}H_{38}RhP_2$	$Rh(C_6H_6)(PPh_3)_2$	290
$C_{43}H_{42}RhClOP_2$	$RhCl(CO)[P(p-CH_3C_6H_4)_3]_2$	290
$C_{43}H_{42}RhRhClOP_2$	$RhCl(CO)[P(o-CH_3C_6H_4)_3]_2$	290
$C_{44}H_{48}RhAsCl$	$RhCl(AsPh_3)_2$	291
$C_{48}H_{48}RhBrP_3$	$RhBr(PPh_3)_3$	291
$C_{48}H_{48}RhClP_3$	$RhCl(PPh_3)_3$	291
$C_{48}H_{48}RhIP_3$	$RhI(PPh_3)_3$	291

$C_{55}H_{48}RhOP_3$	$RhH(CO)(PPh_3)_3$	297
$C_{63}H_{51}RhClP_3$	$RhCl[P(o-CH_3C_6H_4)_3]_3$	291
Ir		
C_7IrClO_3	$Ir(CO)_3Cl$	292
$C_7H_5IrO_2$	$Ir(CO)_2(C_5H_5)$	293
$C_{12}Ir_4O_{12}$	$Ir_4(CO)_{12}$	293
$C_{15}H_{13}IrBrOP$	$IrBr(CO)(PEt_3)_2$	295
$C_{16}H_{24}IrCl_2$	$IrCl(1,5-C_5H_{12})_2$	294
$C_{16}H_{45}IrAs_2Cl_3$	$IrCl_3(AsEt_3)_3$	294
$C_{16}H_{45}IrCl_3P_3$	$IrCl_3(PEt_3)_3$	294
$C_{21}H_{31}IrAs_2BrO$	$IrBr(CO)(AsEt_2Ph)_2$	295
$C_{21}H_{31}IrBrOP_2$	$IrBr(CO)(PEt_2Ph)_2$	295
$C_{21}H_{31}IrClOP_2$	$IrCl(CO)(PEt_2Ph)_2$	295
$C_{21}H_{31}IrIOP_2$	$IrI(CO)(PEt_2Ph)_2$	295
$C_{27}H_{42}IrCl_3P_3$	$IrCl_3(PPr_3)_3$	294
$C_{30}H_{45}IrCl_3P_3$	$IrCl_3(PEt_2Ph)_3$	294
$C_{32}H_{36}Ir_2Cl_2$	$[IrCl(C_6H_{14})_2]_2$	295
$C_{33}H_{38}IrBrOP_2$	$IrBr(CO)(PBuPh_2)_2$	295
$C_{36}H_{57}IrCl_3P_3$	$IrCl_3(PPr_2Ph)_3$	294
$C_{36}H_{51}IrCl_3P_3$	$IrCl_3(PBu_3)_3$	294
$C_{37}H_{55}IrBrOP_2$	$IrBr(CO)(PPh_3)_2$	295
$C_{37}H_{50}IrClOP_2$	$IrCl(CO)(PPh_3)_2$	295
$C_{39}H_{54}IrClP_2$	$IrCl(C_2H_5)(PPh_3)_2$	296
$C_{39}H_{48}IrClP_2$	$IrCl(PPh_3)_3$	296
$C_{46}H_{48}IrOP_4$	$IrH(CO)(PPh_3)_4$	296
Ni		
C_4NiO_4	$Ni(CO)_4$	297
$C_6H_5NiN_2$	$Ni(CH_3-CHCN)_2$	297
$C_6H_{10}Ni$	$Ni(C_3H_5)_2$	298
$C_6H_{10}NiBr_2$	$(NiBr(C_3H_5))_2$	298
$C_6H_{10}Ni$	$Ni(C_3H_5)(C_5H_5)$	299
$C_6H_{24}NiP_2$	$Ni(CH_3)_2(PMe_3)_2$	299

$C_{10}H_{10}Ni$	$Ni(C_5H_5)_2$	300
$C_{11}H_{13}NiN_2$	$Ni(t-C_4H_9NC)_2$	300
$C_{10}H_{11}NiN_2O_2$	$Ni(O_2)(t-C_4H_9NC)_2$	301
$C_{11}H_{10}Ni_2O_2$	$Ni_2(CO)_3(C_2H_5)_3$	301
$C_{12}H_{12}Ni$	$Ni(C_{12}H_{12})$	302
$C_{12}H_{13}NiN_2$	$Ni(C_2H_5)(C_6H_5N_2)$	303
$C_{13}H_{11}Ni_2$	$Ni_2(CH_3C=CH)(C_3H_5)_2$	303
$C_{13}H_{17}NiBF_4$	$(Ni(C_2H_5)(C_6H_{13}))BF_4$	304
$C_{15}H_{24}Ni$	$Ni(C_6H_{13})_2$	304
$C_{16}H_{24}Ni_2Cl_4$	$NiCl_2(C_6H_{13})_2$	305
$C_{19}H_{37}NiBrP_2$	$NiBr(o-CH_3C_6H_4)(PEt_3)_2$	305
$C_{21}H_{16}NiO_3P$	$Ni(CO)_3(PPh_3)$	306
$C_{23}H_{20}NiClP_2$	$NiCl(C_6H_5)(PPh_3)$	306
$C_{24}H_{20}NiO_{12}P_4$	$Ni[P(OEt)_3]_4$	307
$C_{24}H_{23}NiP$	$Ni(CH_3)(C_4H_9)(PPh_3)$	307
$C_{24}H_{32}NiO_{11}P_4S$	$NiH[P(OEt)_3]_4HSO_4$	307
$C_{26}H_{30}NiBr_2P_2$	$NiBr_2(PPh_3)_2$	308
$C_{26}H_{27}NiClP_2$	$NiClH[P(C_6H_{11})_3]_2$	309
$C_{29}H_{30}NiO_2$	$Ni(CO)_2(PPh_3)_2$	309
$C_{33}H_{34}NiP_2$	$Ni(C_2H_4)(PPh_3)_2$	310
$C_{41}H_{24}NiClP_2$	$NiCl(C_6H_5)(PPh_3)_2$	310
$C_{44}H_{48}NiBrP_2$	$NiBr(PPh_3)_4$	311
$C_{72}H_{60}NiP_4$	$Ni(PPh_3)_4$	311
$C_{72}H_{102}Ni_2N_2P_4$	$Ni_2(N_2)[P(C_6H_{11})_3]_4$	312
Pd		
$C_4H_4Pd_2Cl_4$	$Pd_2Cl_4(C_2H_2)_2$	312
$C_6H_{10}Pd$	$Pd(C_3H_5)_2$	312
$C_6H_{10}Pd_2Cl_2$	$[PdCl(C_3H_5)]_2$	313
$C_6H_{11}PdCl_2P_2$	$PdCl_2(PMe_3)_2$	313
$C_6H_{10}Pd$	$Pd(C_3H_5)(C_6H_5)$	313
$C_6H_{12}PdCl_2$	$PdCl_2(C_3H_{12})$	314
$C_{10}H_{10}PdN_2$	$Pd(t-C_4H_9NC)_2$	316

$C_{10}H_{16}PdN_2O_2$	$Pd(O_2)(t-C_4H_9NC)_2$	315
$C_{11}H_{17}PdBF_4$	$[Pd(C_3H_5)(C_6H_{12})]BF_4$	315
$C_{12}H_{36}PdCl_2N_2P_2$	$[PdCl_2\{P(NMe_2)_3\}]_2$	316
$C_{13}H_{19}PdBF_4O_2$	$[Pd(acac)(C_6H_{12})]BF_4$	316
$C_{22}H_{27}PdIP_2$	$PdI(C_6H_5)(PMe_2Ph)_2$	317
$C_{26}H_{54}PdCl_2P_2$	$PdCl_2(PBu_3)_2$	318
$C_{28}H_{29}PdCl_2$	$PdCl(\text{Ph}_4C) \dots$	318
$C_{36}H_{30}Pd_2Cl_4P_2$	$Pd_2Cl_4(Ph_3)_2$	319
$C_{36}H_{34}PdP_2$	$Pd(C_2H_4)(PPh_3)_2$	320
$C_{38}H_{36}PdP_2$	$[Pd(CH_3)_2(PPh_3)_2]$	320
$C_{51}H_{42}Pd_2O_1$	$Pd_2(PhCH=CHCOCH=CHPh)_2$	321
$C_{55}H_{45}PdOP_3$	$Pd(CO)(PPh_3)_3$	321
$C_{72}H_{81}PdP_4$	$Pd(PPh_3)_4$	322
Pt		
$C_2H_4PtCl_3K$	$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	322
C_3H_9PtI	$PtI(CH_3)_3$	323
$C_4H_8Pt_2Cl_2$	$Pt_2Cl_2(C_2H_4)_2$	313
$C_6H_{10}Pt$	$Pt(C_3H_5)_2$	324
$C_8H_{12}PtCl_2$	$PtCl_2(1,5-C_8H_{12})$	325
$C_{10}H_{18}Pt$	$Pt(CH_3)_2(1,5-C_8H_{12})$	326
$C_{10}H_{18}Pt_2Cl_4$	$Pt_2Cl_4(t-BuC\equiv CBu-t)_2$	330
$C_{12}H_{31}PtClP_2$	$PtClH(PEt_3)_2$	326
$C_{13}H_{20}PtCl_2NP$	$[PtCl_2(PhNC)(PEt_3)]$	326
$C_{13}H_{33}PtIP_2$	$[PtI(CH_3)(PEt_3)_2]$	326
$C_{14}H_{24}PtCl_2NOP$	$PtCl_2[C(OCH_3)NHPh](PEt_3)$	327
$C_{16}H_{24}Pt$	$Pt(1,5-C_8H_{12})_2$	328
$C_{16}H_{29}PtN_2$	$Pt(C_4H_9)(t-C_4H_9CN)_2$	324
$C_{30}H_{30}PtF_6OP_2$	$(CH_3COCH_3)(PMe_2Ph)_2PF_6$	328
$C_{34}H_{40}PtP_2$	$[Pt(C_6H_5)(PEt_3)_2]$	330

$C_{24}H_{54}PtCl_2P_2$	$[PtCl_2(PBu_3)_2]$	318
$C_{36}H_{42}Pt_2Cl_4P_2$	$Pt_2Cl_4[PPh_2(C_6H_{11})]_2$	333
$C_{38}H_{30}PtO_2P_2$	$Pt(CO)_2(PPh_3)_2$	333
$C_{38}H_{34}PtP_2$	$Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$	334
$C_{42}H_{40}PtP_2$	$Pt(C_3H_6)(PPh_3)_2$	334
$C_{44}H_{38}PtBrP_2$	$[PtBr(C\equiv CPh)(PPh_3)_2]$	334
$C_{39}H_{17}PtP_2$	$Pt(PhC\equiv CPh)(PPh_3)_2$	334
$C_{60}H_{42}PtP_2$	$Pt(PhCH=CHPh)(PPh_3)_2$	335
$C_{54}H_{44}PtOP_2$	$Pt[CO(CH=CHPh)_2](PPh_3)_2$	335
$C_{64}Cl_{48}PtP_3$	$Pt(PPh_3)_3$	335
$C_{72}H_{40}PtP_4$	$Pt(PPh_3)_4$	336

附录四 金属有机化合物名称 (英、中对照) 索引

Lithium (锂)

Allyllithium	烯丙基锂.....30
Benzyl lithium	苄基锂.....33
<i>n</i> -Butyllithium	正丁基锂.....29, 30
<i>t</i> -Butyllithium	叔丁基锂.....29, 30
<i>p</i> -Chlorophenyllithium	对氯苯基锂.....32
Cyclopentadienyllithium	环戊二烯基锂.....32
Cyclopropyllithium	环丙基锂.....29
Dichloromethyl lithium	二氯甲基锂.....27
<i>p</i> -Dimethylaminophenyllithium	对二甲胺基苯基锂.....33
Diphenylmethyl lithium	二苯基甲基锂.....35
Ethyllithium	乙基锂.....28
Isopropenyl cyclopentadienyllithium	异丙烯基环戊二烯基锂.....35
<i>p</i> -Methoxyphenyllithium	对甲氧苯基锂.....33
Methyl lithium	甲基锂.....27
<i>p</i> -Methylphenyllithium	对甲苯基锂.....33
<i>m</i> -Methylphenyllithium	间甲苯基锂.....33
<i>o</i> -Methylphenyllithium	邻甲苯基锂.....33
Pentafluorophenyllithium	五氟苯基锂.....32
Pentamethylcyclopentadienyllithium	五甲基环戊二烯基锂.....35
<i>n</i> -Pentyllithium	正戊基锂.....29
Phenyllithium	苯基锂.....33

<i>cis</i> -Propenyllithium	顺丙烯基锂.....29
Propyllithium	丙基锂.....29
2-Pyridyllithium	2-吡啶基锂.....31
Styryllithium	苯乙烯基锂.....30
1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3-butadienylene dilithium	1,2,3,4-四苯基-1,3-丁二烯撑二锂.....35
Trichloromethylithium	三氯甲基锂.....27
Vinylcyclopentadienyllithium	乙烯基环戊二烯基锂.....34
Vinylithium	乙烯基锂.....27

Sodium (钠)

Acetylcyclopentadienylsodium	乙酰基环戊二烯基钠.....37
Allylcyclopentadienylsodium	烯丙基环戊二烯基钠.....37
Cyclohexenylcyclopentadienylsodium	环己烯基环戊二烯基钠.....38
Cyclohexylcyclopentadienylsodium	环己基环戊二烯基钠.....38
Cyclopentadienylsodium	环戊二烯基钠.....36
Cyclopentenylcyclopentadienylsodium	环戊烯基环戊二烯基钠.....38
Cyclopentylcyclopentadienylsodium	环戊基环戊二烯基钠.....38
Ethylcyclopentenylcyclopentadienylsodium	乙基环戊烯基环戊二烯基钠.....38
Ethylsodium	乙基钠.....36
Formylcyclopentadienylsodium	甲酰基环戊二烯基钠.....37
Hexyn-1-ylsodium	己炔基钠.....36
Methylcyclopentenylcyclopentadienylsodium	甲基环戊烯基环戊二烯基钠.....38
Naphthalene sodium	萘钠.....36
Pentamethylcyclopentadienylsodium	

dium	五甲基环戊二烯基钠.....36
Phenylethynylsodium	苯乙炔基钠.....37
Tritylsodium	三苯甲基钠.....36

Potassium (钾)

Tritylpotassium	三苯甲基钾.....39
-----------------	--------------

Rubidium (铷)

Benzylrubidium	苄基铷.....39
----------------	------------

Cesium (铯)

Ethylcesium	乙基铯.....40
-------------	------------

Beryllium (铍)

Di- <i>t</i> -butylberyllium	二叔丁基铍.....40
Dicyclopentadienylberyllium	二环戊二烯基铍.....41
Diethylberyllium	二乙基铍.....41
Dimethylberyllium	二甲基铍.....40, 41
Diphenylberyllium	二苯基铍.....41
Dipropylberyllium	二丙基铍.....41
Methylberyllium iodide	甲基碘化铍.....40

Magnesium (镁)

Allylmagnesium chloride	烯丙基氯化镁.....42
<i>p</i> -Bromophenylmagnesium bromide	对溴苯基溴化镁.....45
<i>t</i> -Butylmagnesium chloride	叔丁基氯化镁.....43, 45
Butylmagnesium fluoride	丁基氟化镁.....45
<i>p</i> -Chlorophenylmagnesium bromide	对氯苯基溴化镁.....45
<i>p</i> -Chlorophenylmagnesium chloride	对氯苯基氯化镁.....45

Cyclopentadienylmagnesium bromide	环戊二烯基溴化镁.....44
1,1-Diethylpropylmagnesium chloride	1,1-二乙基丙基氯化镁.....44
(<i>p</i> -Dimethylamino)phenylmagnesium bromide	对二甲胺基苯基溴化镁.....44
1,1-Dimethylhexylmagnesium chloride	1,1-二甲基己基氯化镁.....44
Dimethylmagnesium	二甲基镁.....43
1,1-Dimethylpentylmagnesium chloride	1,1-二甲基戊基氯化镁.....44
Isopropenylmagnesium bromide	异丙烯基溴化镁.....45
2-Methylallylmagnesium chloride	2-甲基烯丙基氯化镁.....45
(1,1-Methylethyl)butylmagnesium chloride	(1,1-甲基乙基)丁基氯化镁.....44
(1,1-Methylethyl)pentylmagnesium chloride	(1,1-甲基乙基)戊基氯化镁.....44
(1,1-Methylethyl)propylmagnesium chloride	(1,1-甲基乙基)丙基氯化镁.....44
Methylmagnesium bromide	甲基溴化镁.....41
<i>p</i> -Methylphenylmagnesium fluoride	对甲苯基氯化镁.....45
<i>t</i> -Pentylmagnesium chloride	叔戊基氯化镁.....44
Vinylmagnesium chloride	乙烯基氯化镁.....42

Calcium (钙)

Benzylcalcium bromide	苄基溴化钙.....46
Benzylcalcium chloride	苄基氯化钙.....46
Benzylcalcium iodide	苄基碘化钙.....46
Ethylcalcium iodide	乙基碘化钙.....46
Isopropylcalcium chloride	异丙基氯化钙.....46

Isopropylcalcium iodide	异丙基碘化钙.....46
Methylcalcium iodide	甲基碘化钙.....46
Propylcalcium bromide	丙基溴化钙.....46
Propylcalcium chloride	丙基氯化钙.....46
Propylcalcium iodide	丙基碘化钙.....46

Boron (硼)

2-Aminoethyl diphenylborate	二苯基硼酸-2-氨基乙酯62
Benzeneboronic acid	苯基硼酸.....65
Bis(4-biphenyl)borinic acid	双联苯基硼酸.....63
Bis(<i>p</i> -chlorophenyl)borinic acid	双(对氯苯基)硼酸.....63
Bis(1,5-cyclopentylene)diborane	双(1,5-环戊撑)二硼烷.....60
Bis(3-methyl-2-butyl)borane	双(3-甲基-2-丁基)硼烷61
Bis(methoxyphenyl)borinic acid	双(甲氧苯基)硼酸.....63
Bis(methylphenyl)borinic acid	双(甲苯基)硼酸.....63
Borazine	环三硼氮烷.....47
9-Borabicyclo(3,3,1)nonane	9-硼杂-双环(3,3,1)壬烷.....58
<i>n</i> -butaneboronic acid	正丁基硼酸.....49
Butylborate	硼酸三丁酯.....65
<i>n</i> -Butyldi- <i>t</i> -butylborane	正丁基二叔丁基硼烷.....64
<i>t</i> -Butyldichloroborane	叔丁基二氯化硼.....49
Cyclic- <i>o</i> -phenylene borate	硼酸环邻苯撑酯.....54
Cyclic- <i>o</i> -phenylene <i>n</i> -butaneborate	正丁基硼酸环邻苯撑酯.....59
Cyclic- <i>o</i> -phenylene iso-butaneborate	异丁基硼酸环邻苯撑酯.....60
Cyclic- <i>o</i> -phenylene cyclohexaneborate	环己基硼酸环邻苯撑酯.....60
Cyclic- <i>o</i> -phenylene cyclopentaneborate	环戊基硼酸环邻苯撑酯.....60
Cyclohexaneboronic acid	环己基硼酸.....49

Cyclohexyldichloroborane	环己基二氯化硼.....50
Di-n-butylchloroborane	二正丁基氯化硼.....52
Dichloroborane diethyl ether complex	二氯硼烷乙醚络合物.....56
Dicyclohexylborane	二环己基硼烷.....63
Diethylbromoborane	二乙基溴化硼.....53
Diethylchloroborane	二乙基氯化硼.....52
(Dimethylamino)dichloro- borane	二甲胺基二氯化硼.....50
Dimethylbromoborane	二甲基溴化硼.....53
Dimethyl(dimethylamino) borane	二甲基(二甲胺基)硼烷.....52
(Dimethylphenyl)dichloro- borane	二甲苯基二氯化硼.....54
Dinaphthylborinic acid	二萘基硼酸.....63
(N, N-Diphenylamino)dichlo- roborane	(N, N-二苯胺基)二氯化硼 61, 62
Diphenylborinic acid	二苯基硼酸.....62
Diphenylchloroborane	二苯基氯化硼.....52, 61
Diphenyldiborane	二苯基二硼烷.....59
Dipropylbromoborane	二丙基溴化硼.....53
Di-n-propylchloroborane	二正丙基氯化硼.....52
Di-isopropylchloroborane	二异丙基氯化硼.....52
Ethaneboronic acid	乙基硼酸.....49
cis-3-Hexenyldichloroborane	顺-3-己烯基二氯化硼.....55
Hexyldichloroborane	己基二氯化硼.....49
Isobutaneboronic acid	异丁基硼酸.....49
Isobutyldichloroborane	异丁基二氯化硼.....49
Isopropaneboronic acid	异丙基硼酸.....49
Isopropyldichloroborane	异丙基二氯化硼.....49
Methaneboronic acid	甲基硼酸.....49
(N-Methylanillino)dichloro-	

ane	(N-甲基苯胺基)二氯化硼50
Methylphenyldichloroborane	甲苯基二氯化硼.....54
Pentaneboronic acid	戊基硼酸.....49
Pentyldichloroborane	戊基二氯化硼.....49
Phenyldibromoborane	苯基二溴化硼.....53
Phenyldichloroborane	苯基二氯化硼.....53
n-Propyldichloroborane	正丙基二氯化硼.....49
Sodium tetraphenylborate	四苯基硼酸钠.....67
Tetrabutylborane	四丁基二硼烷.....59
Tetracyclohexyldiborane	四环己基二硼烷.....59
Tetrapropyldiborane	四丙基二硼烷.....59
Tribenzylborane	三苯基硼烷.....63
Tri(n-butyl)borane	三正丁基硼烷.....56
Tri(i-butyl)borane	三异丁基硼烷.....56, 64
Tri(t-butyl)borane	三叔丁基硼烷.....56
Tri(i-butyl)boroxine	三异丁基环三硼氧烷.....58
Tri(n-butyl)boroxine	三正丁基环三硼氧烷.....58
Tri(t-butyl)boroxine	三叔丁基环三硼氧烷.....58
Tributylborane	三丁基二硼烷.....59
2,4,6-Trichloroborazine	2,4,6-三氯环三硼氮烷.....48
Tricyclohexylborane	三环己基硼烷.....66
Tricyclohexylboroxine	三环己基环三硼氧烷.....58
Triethynylborane pyridine	三乙炔硼烷吡啶络合物.....61
complex	三乙基硼烷.....51, 56
Triethylborane	三乙基环三硼氧烷.....57
Triethylboroxine	三异丙基硼烷.....56
Triisopropylborane	三异丙基环三硼氧烷.....58
Triisopropylboroxine	三(均三甲苯基)硼烷.....67
Trimesitylborane	三甲基硼烷.....50
Trimethylborane	三甲基环三硼氧烷.....51
Trimethylboroxine	1,1,2-三甲基丙基硼烷.....57
1,1,2-Trimethylpropylborane	

Triphenylboroxine	三戊基环三硼氧烷.....58
Triphenylborane	三苯基硼烷.....56
Triphenylboroxine	三苯基环三硼氧烷.....55
Tris(2-butenyl)borane	三(2-丁烯基)硼烷.....63
Tris(2-methylallyl)borane	三(2-甲基烯丙基)硼烷.....63

Aluminium (铝)

Allyldimethylaluminium	烯丙基二甲基铝.....71
Diethylaluminium azide	二乙基叠氮铝.....69
Diethylaluminium bromide	二乙基溴化铝.....68
Diethylaluminium chloride	二乙基氯化铝.....69
Diethylaluminium cyanide	二乙基氰化铝.....70
Diethylaluminium ethoxide	二乙基乙氧基铝.....68
Diethylaluminium fluoride	二乙基氟化铝.....69
Diethylaluminium hydride	二乙基氢化铝.....70
Diethyl(dimethylamino) aluminium	二乙基(二甲胺基)铝.....72
Diethylphenylaluminium	二乙基苯基铝.....72
Diisobutylaluminium hydride	二异丁基氢化铝.....72
Diisobutylphenylaluminium	二异丁基苯基铝.....72
Dimethylaluminium fluoride	二甲基氟化铝.....69
Dimethylaluminium methoxide	二甲基甲氧基铝.....68
Dimethyl(2-methylallyl)alumi- nium	二甲基(2-甲基烯丙基)铝.....70
Dimethylphenylaluminium	二甲基苯基铝.....72
Dimethyl(phenylethynyl) aluminium	二甲基(苯乙炔基)铝.....74
Diphenylaluminium chloride	二苯基氯化铝.....74
Diphenylaluminium hydride	二苯基氢化铝.....74
Diphenyl(phenylethynyl) aluminium	二苯基(苯乙炔基)铝.....74
Dipropylaluminium fluoride	二丙基氟化铝.....69

Isobutyldiphenylaluminium	异丁基二苯基铝.....72
Phenyldichloroaluminium	苯基二氯化铝.....74
Tetraethylaluminium lithium	四乙基铝锂.....73
Tetraethylaluminium sodium	四乙基铝钠.....73
Tetramethylaluminium lithium	四甲基铝锂.....73
Tetramethylaluminium sodium	四甲基铝钠.....73
Tetraphenylaluminium lithium	四苯基铝锂.....77
Tetraphenylaluminium sodium	四苯基铝钠.....78
Tribenzylaluminium	三苯基铝.....77
Tri(<i>t</i> -butyl)aluminium	三叔丁基铝.....75
Tricyclopropylaluminium	三环丙基铝.....74
Triethylaluminium	三乙基铝.....71
Triisobutylaluminium	三异丁基铝.....75
Triphenylaluminium	三苯基铝.....78
Tris(2-ethylhexyl)aluminium	三(2-乙基己基)铝.....78
(+)-Tris(<i>s</i>)-2-methylbutyl aluminium	(+)-三((S)-2-甲基丁基) 铝

Gallium (镓)

Diethylgallium chloride	二乙基氯化镓.....79
Diethylgallium ethoxide	二乙基乙氧基镓.....81
Diethylgallium hydride	二乙基氢化镓.....79
Diphenylgallium bromide	二苯基溴化镓.....81
Diphenylgallium chloride	二苯基氯化镓.....81
Phenyldibromogallium	苯基二溴化镓.....80
Triethylgallium	三乙基镓.....80
Triisobutylgallium	三异丁基镓.....81
Trimethylgallium	三甲基镓.....78
Triphenylgallium	三苯基镓.....82
Tripropylgallium	三丙基镓.....80
Trivinylgallium	三乙烯基镓.....80

Indium (铟)

Cyclopentadienylindium	环戊二烯基铟.....82
Tributylindium	三丁基铟.....83
Tri(<i>s</i> -butyl)indium	三仲丁基铟.....83
Tri(<i>i</i> -butyl)indium	三异丁基铟.....83,84
Tri(<i>t</i> -butyl)indium	三叔丁基铟.....83
Tricyclopentadienylindium	三环戊二烯基铟.....84
Triethylindium	三乙基铟.....83,84
Triindenylindium	三茚基铟.....84
Triisopropylindium	三异丙基铟.....83
Trimethylindium	三甲基铟.....82
Triphenylindium	三苯基铟.....85
Tris(methylcyclopentadienyl) indium	三(甲基环戊二烯基)铟.....84
Trivinylindium	三乙烯基铟.....83

Thallium (铊)

Chlorophenylbis(trifluoroac- etate)thallium	氯苯基双(三氟醋酸)铊.....88
Cyclopentadienylthallium	环戊二烯基铊.....86
Dibutylthallium bromide	二丁基溴化铊.....89
Diethylthallium bromide	二乙基溴化铊.....89
Diethylthallium chloride	二乙基氯化铊.....90
Diethylthallium iodide	二乙基碘化铊.....90
Dimethyl(cyclopentadienyl) thallium	二甲基(环戊二烯基)铊.....86
Dimethylthallium bromide	二甲基溴化铊.....89
Dimethylthallium chloride	二甲基氯化铊.....86
Dipentylthallium bromide	二戊基溴化铊.....89
Diphenylthallium bromide	二苯基溴化铊.....88
Diphenylthallium chloride	二苯基氯化铊.....88

Dipropylthallium bromide	二丙基溴化铊.....89
Distyrylthallium chloride	二苯乙烯基氯化铊.....88
(Methylphenyl)bis(trifluoroacetato)thallium	甲苯基双(三氟醋酸)铊.....88
Phenylbis(trifluoroacetato)thallium	苯基双(三氟醋酸)铊.....87
Phenyldichlorothallium	苯基二氯化铊.....86
Triethylthallium	三乙基铊.....87
Trimethylthallium	三甲基铊.....85
Triphenylthallium	三苯基铊.....88

Silicon (硅)

Allyltrichlorosilane	烯丙基三氯硅烷.....92
1,2-Bis (butyldichlorosilyl)ethane	1,2-双(丁基二氯硅基)乙烷...93
1,2-Bis (dibutylchlorosilyl)ethane	1,2-双(二丁基氯硅基)乙烷...93
1,2-Bis (diethylchlorosilyl)ethane	1,2-双(二乙基氯硅基)乙烷...93
1,4-Bis (dimethylchlorosilyl)butane	1,2-双(二甲基氯硅基)丁烷... 110
1,2-Bis (dimethylchlorosilyl)ethane	1,2-双(二甲基氯硅基)乙烷... 110
Bis(dimethylchlorosilyl)isopropane	双(二甲基氯硅基)异丙烷... 109
Bis(dimethylchlorosilyl)methane	双(二甲基氯硅基)甲烷... 103, 110
1,3-Bis(dimethylchlorosilyl)propane	1,3-双(二甲基氯硅基)丙烷 109, 110
1,2-Bis(diphenylchlorosilyl)ethane	1,2-双(二苯基氯硅基)乙烷...93
1,2-Bis(ethyldichlorosilyl)ethane	1,2-双(乙基二氯硅基)乙烷...93
1,2-Bis(isopropyldichlorosilyl)ethane	1,2-双(异丙基二氯硅基)乙烷.....93
1,2-Bis(methyldichlorosilyl)ethane	1,2-双(甲基二氯硅基)乙烷...93
2,2-Bis(pentamethyldisilyl)ethane	1,2-双(五甲基二硅基)乙烷 112

1,2-Bis(phenyldichlorosilyl)ethane	1,2-双(苯基二氯硅基)乙烷...93
1,2-Bis(trichlorosilyl)ethane	1,2-双(三氯硅基)乙烷.....92
1,4-Bis(trimethylsilyl)butane	1,4-双(三甲基硅基)丁烷... 111
1,2-Bis(trimethylsilyl)ethane	1,2-双(三甲基硅基)乙烷... 111
N-Bis(trimethylsilyl)methylamine	N-双(三甲基硅基)甲胺..... 106
1-Chloroheptamethyltrisilane	1-氯七甲基三硅烷..... 103
(Chloromethyl)dichlorosilane	(氯甲基)二氯硅烷.....90
(2-Cyanoethyl)trichlorosilane	(2-氰乙基)三氯硅烷.....96
Di-n-butyl silanediol	二正丁基硅二醇.....98
Diethyldichlorosilane	二乙基二氯硅烷.....97,103
Diethyldifluorosilane	二乙基二氟硅烷.....95
Diethylsilanediol	二乙基硅二醇.....98
Diisopropylsilanediol	二异丙基硅二醇.....98
Dimethyl(chloromethyl)chlorosilane	二甲基(氯甲基)氯硅烷.....94
Dimethyldibromosilane	二甲基二溴硅烷.....90
Dimethyl(dichloromethyl)chlorosilane	二甲基(二氯甲基)氯硅烷.....94
1,1-Dimethyl-1-silacyclohexane	1,1-二甲基-1-硅杂环己烷... 107
1,1-Dimethyl-1-silacyclopentane	1,1-二甲基-1-硅杂环戊烷... 107
Dimethyltetrachlorodisilane	二甲基四氯二硅烷..... 103
Ethyl[2-(chloromethyl)dimethylsilyl]acetate	2-[(氯甲基)二甲硅基]醋酸乙酯..... 108
Ethyl diisopropylfluorosilane	乙基二异丙基氟硅烷..... 95
Ethyl 2-(methyldiphenylsilyl)acetate	2-(甲基二苯基硅基)醋酸乙酯 108
Ethyl 2-(phenyldimethylsilyl)acetate	2-(苯基二甲基硅基)醋酸乙酯 108
Ethyl 2-(trimethylsilyl)acetate	2-(三甲基硅基)醋酸乙酯..... 107
Ethyl 2-(trimethylsilyl)propionate	2-(三甲基硅基)丙酸乙酯..... 108
Ethyl 2-(triphenylsilyl)acetate	2-(三苯基硅基)醋酸乙酯..... 108
Hexabutyldisiloxane	六丁基二硅氧烷..... 112

Hexaethyldisilane	六乙基二硅烷..... 111
Hexaethyldisiloxane	六乙基二硅氧烷..... 112
1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-1,3-dichlorotrisilane	1,1,2,2,3,3-六甲基-1,3-二氯三硅烷..... 103
Hexamethyldisilane	六甲基二硅烷..... 105
Hexamethyldisilazane	六甲基二硅胺..... 106
Hexamethyldisiloxane	六甲基二硅氧烷..... 106, 112
Methyl(<i>t</i> -butyl)dichlorosilane	甲基(叔丁基)二氯硅烷..... 100
1,1-Methylchloro-4-(<i>t</i> -butyl)-1-silacyclohexane	1,1-甲基,氯-4-叔丁基-1-硅杂环己烷..... 109
Methyl(2-cyanoethyl)dichlorosilane	甲基(2-氰乙基)二氯硅烷..... 96
Methyl(cyclohexyl)dichlorosilane	甲基(环己基)二氯硅烷..... 107
Methyltribromosilane	甲基三溴硅烷..... 90
Pentamethylchlorodisilane	五甲基氯二硅烷..... 102
Pentamethyldisilane	五甲基二硅烷..... 102
1,1,2,3,3-Pentamethyl-1,2,3-trichlorotrisilane	1,1,2,3,3-五甲基-1,2,3-三氯三硅烷..... 103
Pentyltrichlorosilane	戊基三氯硅烷..... 100
Tetramethyldibromodisilane	四甲基二溴二硅烷..... 110
Tetramethyldichlorodisilane	四甲基二氯二硅烷..... 97, 103, 110
Tetramethyldiododisilane	四甲基二碘二硅烷..... 110
Tetramethylsilane	四甲基硅烷..... 110
Tetraphenylsilane	四苯基硅烷..... 114
Tetrakis(dimethylchlorosilyl)silane	四(二甲基氯硅基)硅烷 103, 110
Tetrakis(dimethylchlorosilyl)methane	四(二甲基氯硅基)甲烷..... 113
Tetrakis(trimethylsilyl)methane	四(三甲基硅基)甲烷..... 113
Tetrakis(trimethylsilyl)silane	四(三甲基硅基)硅烷..... 113
<i>trans</i> -1-Trichlorosilyl-3,3-dimethyl-1-butene	反-1-三氯硅基-3,3-二甲基-1-丁烯..... 99

<i>trans</i> -1-Trichlorosilyl-1-heptene	反-1-三氯硅基-1-庚烯·····99
<i>trans</i> -1-Trichlorosilyl-1-hexene	反-1-三氯硅基-1-己烯·····99
<i>trans</i> -1-Trichlorosilyl-3-methyl-1-butene	反-1-三氯硅基-3-甲基-1-丁烯·····99
<i>trans</i> -1-Trichlorosilyl-1-pentene	反-1-三氯硅基-1-戊烯·····98
Triethylchlorosilane	三乙基氯硅烷·····103, 104
Triethylfluorosilane	三乙基氟硅烷·····95
Triethyliodosilane	三乙基碘硅烷·····104
Triethylsilane	三乙基硅烷·····104
Trimethylbromosilane	三甲基溴硅烷·····90
Trimethyl- <i>t</i> -butylperoxysilane	三甲基(过氧化叔丁基)硅烷 108
Trimethylchlorosilane	三甲基氯硅烷·····94, 95, 103
Trimethylfluorosilane	三甲基氟硅烷·····94, 95
<i>N</i> -Trimethylsilylaniline	<i>N</i> -三甲基硅基苯胺·····106
Trimethylsilyl cyanide	三甲基氰基硅烷·····96
<i>trans</i> -1-Trimethylsilyl-3,3-dimethyl-1-butene	反-1-三甲基硅基-3,3-二甲基-1-丁烯·····99
<i>trans</i> -1-Trimethylsilyl-1-heptene	反-1-三甲基硅基-1-庚烯·····99
<i>trans</i> -1-Trimethylsilyl-1-hexene	反-1-三甲基硅基-1-己烯·····99
<i>trans</i> -1-Trimethylsilyl-3-methyl-1-butene	反-1-三甲基硅基-3-甲基-1-丁烯·····98
<i>trans</i> -1-Trimethylsilyl-1-pentene	反-1-三甲基硅基-1-戊烯·····99
Trimethylsilylsodium	三甲基硅基钠·····95
1,1,1-Trimethyl-2,2,2-trichlorodisilane	1,1,1-三甲基-2,2,2-三氯二硅烷·····95, 103
1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldisilane	1,1,1-三甲基-2,2,2-三苯基二硅烷·····114
Trimethylvinylloxysilane	三甲基乙烯氧基硅烷·····101
Triphenylsilyllithium	三苯基硅基锂·····113
Tripropylfluorosilane	三丙基氟硅烷·····95
Tris(dimethylchlorosilyl)methane	三(二甲基氯硅基)甲烷·····103
Tris(trimethylsilyl)amine	三(三甲基硅基)胺·····105

Vinylmethyldichlorosilane	乙烯基甲基二氯硅烷.....93
Vinyltrichlorosilane	乙烯基三氯硅烷.....91

Germanium (锗)

Bis(triethylgermyl)amine	双(三乙基锗基)胺..... 120
Bis(triethylgermyl)aminolithium	双(三乙基锗基)胺基锂..... 120
(Chloromethyl)trichlorogermane	氯甲基三氯化锗..... 114
Dimethyldichlorogermane	二甲基二氯化锗..... 115
Dimethyldimethoxygermane	二甲基二甲氧基锗..... 117
Dimethylgermane	二甲基锗烷..... 115
Dimethylphenylchlorogermane	二甲基苯基氯化锗..... 118
Diphenyldibromogermane	二苯基二溴化锗..... 122
Hexaethyldigermane	六乙基二锗烷..... 120
Hexaethyldigermoxane	六乙基二锗氧烷..... 120
Hexamethyldigermoxane	六甲基二锗氧烷..... 120
Methylphenyl-1-naphthylbromogermane	甲基苯基-1-萘基溴化锗..... 121
Methylphenyl-1-naphthylgermane	甲基苯基-1-萘基锗烷..... 121
Methyltrimethoxygermane	甲基三甲氧基锗..... 117
Tetramethylgermane	四甲基锗..... 116
Tetraphenylgermane	四苯基锗..... 123
Tetravinylgermane	四乙烯基锗..... 118
Triethylacetoxgermane	三乙基乙酰氧基锗..... 118
Triethylbromogermane	三乙基溴化锗..... 117
Triethylchlorogermane	三乙基氯化锗..... 117
Triethylfluorogermane	三乙基氟化锗..... 117
Triethylformyloxygermane	三乙基甲酰氧基锗..... 118
Triethyliodogermane	三乙基碘化锗..... 118
Triisopropylhydroxygermane	三异丙基氢氧化锗..... 119
Trimethylbromogermane	三甲基溴化锗..... 116
Trimethylchlorogermane	三甲基氯化锗..... 116
Trimethyl(chloromethyl)germane	三甲基(氯甲基)锗..... 115

Trimethyl(cyclopentadienyl) germane	三甲基(环戊二烯基)锗.....	119
Trimethylethylthiogermane	三甲基乙硫基锗.....	117
Trimethylmethoxygermane	三甲基甲氧基锗.....	117
Triphenylbenzylgermane	三苯基苯基锗.....	123
Triphenylbromogermane	三苯基溴化锗.....	122
Triphenylgermanecarboxylic acid	三苯基锗基甲酸.....	123
Triphenylgermyl lithium	三苯基锗锂.....	122
Tris(triethylgermyl)amine	三(三乙基锗基)胺.....	123

Tin (锡)

Butylstannane	丁基锡烷.....	127
Butyltrichlorostannane	丁基三氯化锡.....	126
Diallyldibromostannane	二烯丙基二溴化锡.....	128
Dibenzylchlorostannane	二苄基二氯化锡.....	136
Dibutyldiiodostannane	二丁基二碘化锡.....	129
Dibutyldi(<i>t</i> -butylperoxy)stannane	二丁基二(叔丁过氧基)锡.....	137
Dibutylstannane	二丁基锡烷.....	130
Dibutyl(vinyl)chlorostannane	二丁基(乙烯基)氯化锡.....	134
Dimethyl(chloromethyl) chlorostannane	二甲基(氯甲基)氯化锡.....	124
Dimethyldichlorostannane	二甲基二氯化锡.....	124
Dimethyl(vinyl)chlorostannane	二甲基(乙烯基)氯化锡.....	134
Dipropylstannane	二丙基锡烷.....	130
Hexamethyldistannane	六甲基二锡烷.....	131
Hexamethyldistannoxane	六甲基二锡氧烷.....	131
Tetrabutylstannane	四丁基锡.....	127
Tetraethylstannane	四乙基锡.....	127
Tetramethylstannane	四甲基锡.....	127
Tetraphenylstannane	四苯基锡.....	127
Tetrapropylstannane	四丙基锡.....	127

Tetravinylstannane	四乙烯基锡.....	123
Tribenzylchlorostannane	三苄基氯化锡.....	138
Tributylallylstannane	三丁基烯丙基锡.....	138
Tributyl(<i>t</i> -butylperoxy)stannane	三丁基(叔丁过氧基)锡.....	137
Tributylchlorostannane	三丁基氯化锡.....	135
Tributylmethoxystannane	三丁基甲氧基锡.....	132
Tributylstannane	三丁基锡烷.....	134
Triethylacetoxystannane	三乙基乙酰氧基锡.....	133
Triethyl(benzoyloxy)stannane	三乙基苯甲酰氧基锡.....	136
Triethylbromostannane	三乙基溴化锡.....	129
Triethylchlorostannane	三乙基氯化锡.....	129
Triethylcyanostannane	三乙基氰化锡.....	132
Triethylhydroxystannane	三乙基氢氧化锡.....	130
Triethylmethoxystannane	三乙基甲氧基锡.....	132
Triethylstannane	三乙基锡烷.....	129
Trimethylbromostannane	三甲基溴化锡.....	124
Trimethyl(<i>t</i> -butylperoxy)stannane	三甲基(叔丁过氧基)锡.....	137
Trimethyl(butylthio)stannane	三甲基丁硫基锡.....	132
Trimethyl(diethylamino)stannane	三甲基(二乙胺基)锡.....	128
Trimethyl(dimethylamino) stannane	三甲基(二甲胺基)锡.....	128
Trimethylhydroxystannane	三甲基氢氧化锡.....	126, 131
Trimethyl(iodon ethyl)stannane	三甲基(碘甲基)锡.....	126
Trimethylmethoxystannane	三甲基甲氧基锡.....	132
Trimethyl(phenylethynyl) stannane	三甲基(苯乙炔基)锡.....	134
Trimethylstannane	三甲基锡烷.....	125
Trimethylstannyl lithium	三甲基锡锂.....	125
1,1,1-Trimethyl-2,2,2-triphenyldi stannane	1,1,1-三甲基-2,2,2-三苯 基二锡烷.....	139
Triphenylallylstannane	三苯基烯丙基锡.....	138
Triphenylchlorostannane	三苯基氯化锡.....	129

Triphenyl(2-cyanoethyl)stannane	三苯基(2-氰乙基)锡	138
Triphenyl(3-cyanopropyl)stannane	三苯基(3-氰丙基)锡	138
Triphenylstannane	三苯基锡烷	130
Triphenylstannyl lithium	三苯基锡锂	137
Tripropylstannane	三丙基锡烷	130
Tris(trimethylstannyl)amine	三(三甲锡基)胺	133

Lead (铅)

Bis(triphenylplumbyl)		
dichloromethane	双(三苯铅基)二氯甲烷	144
Diphenyldichloroplumbane	二苯基二氯化铅	143
Hexabutyldiplumbane	六丁基二铅烷	145
Hexaphenyldiplumbane	六苯基二铅烷	145
Tetraethylplumbane	四乙基铅	142
Tetraphenylplumbane	四苯基铅	144
Tetravinylplumbane	四乙烯基铅	141
Triethylacetoxypbumbane	三乙基乙酰氧基铅	142
Triethylchloroplumbane	三乙基氯化铅	140
Triethyl(ethylthio)plumbane	三乙基乙硫基铅	142
Triethylhydroxypbumbane	三乙基氢氧化铅	141
Triethylplumbylmagnesium		
chloride	三乙铅基氯化镁	141
Trimethyliodoplumbane	三甲基碘化铅	139
Trimethylplumbane	三甲基铅烷	140
Trimethylplumbylmagnesium		
chloride	三甲铅基氯化镁	141
Triphenylchloroplumbane	三苯基氯化铅	143
Triphenyl(iodomethyl)plumbane	三苯基(碘甲基)铅	144
Triphenylplumbyl lithium	三苯基铅锂	143
Triphenyl(trichloromethyl)		
plumbane	三苯基(三氯甲基)铅	144

Phosphorus (磷)

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane	1,2-双(二苯膦基)乙烷.....	161
Bis(diphenylphosphino)methane	双(二苯膦基)甲烷.....	162
1,3-Bis(diphenylphosphino)propane	1,3-双(二苯膦基)丙烷.....	162
Butyl phenylphosphonate	苯基磷酸丁酯.....	153
Butyl phosphate	磷酸三丁酯.....	156
Di- <i>t</i> -butylchlorophosphine	二叔丁基氯化磷.....	149
1,1-Dichloro-3-methyl-1-phenyl- 1-phosphora-3-cyclopentene	1,1-二氯-3-甲基-1-苯基-1- 磷杂-3-环戊烯	154
Dicyclohexyl(diethylamino) phosphine	二环己基(二乙胺基)磷.....	159
Dicyclohexylchlorophosphine	二环己基氯化磷.....	149
Diethyl phenylphosphonite	苯基亚磷酸二乙酯.....	153
Diethylphosphine	二乙基磷.....	156
Diisobutylchlorophosphine	二异丁基氯化磷.....	149
Diisopropylchlorophosphine	二异丙基氯化磷.....	149
Dimethylphosphine	二甲基磷.....	156
Diphenylchlorophosphine	二苯基氯化磷.....	155
Diphenyl methylphosphonate	甲基磷酸二苯酯.....	157
Diphenylphosphine	二苯基磷.....	155
Ethyl butylphosphinate	丁基次磷酸乙酯.....	150
Ethyl dibutylphosphinite	二丁基次亚磷酸乙酯.....	153
Ethyl 3-(O-ethyl ethylpho- sphonyl)-butyrate	3-(O-乙基-乙基磷酰基) 丁酸乙酯.....	153
Ethyl ethylhexylphosphinate	乙基己基次磷酸乙酯.....	154
Ethylmethylphosphinothioic chloride	甲基乙基硫代磷酰氯.....	146
Ethyl phosphite	亚磷酸三乙酯.....	150
(-)-2,3-O-Isopropylidene-2,3- dihydro-1,4-bis(diphenyl- phosphino)butane	(-)-2,3-O-异丙叉-2,3- 二氢-1,4-双(二苯膦基) 丁烷.....	162

Menthyl methyl(phenyl) phosphinate	甲基苯基次磷酸苄基酯.....	159
Menthyl phenylphosphinate	苯基次磷酸苄基酯.....	158
Methyl(allyl)phenylphosphine	甲基(烯丙基)苯基膦.....	158
Methyl diethylphosphinate	二乙基次磷酸甲酯.....	147
Methyl diphenylphosphino- dithionate	二苯基二硫代次磷酸甲酯.....	157
Methyl diphenylphosphinite	二苯基次亚磷酸甲酯.....	157
Methylmethylphenylphosphinate	甲基苯基次磷酸甲酯.....	151
Methylphenylbenzylphosphine	甲基苯基苄基膦.....	158
Methylphenylbenzylphosphine oxide	甲基苯基苄基氧化膦.....	152
Methylphenyl (<i>p</i> -methoxyphenyl) phosphine oxide	甲基苯基(对甲氧苯基) 氧化膦.....	152
Methylphenylphosphine	甲基苯基膦.....	156
3-Methyl-1-phenyl-1-phosphora-3- cyclopentene-1-oxide	3-甲基-1-苯基-1-磷杂-3- 环戊烯-1-氧化物.....	154
Methylpropylphenylphosphine	甲基丙基苯基膦.....	158
Methylpropylphenylphosphine oxide	甲基丙基苯基氧化膦.....	152
Pentaphenyl cyclopentaphosphine	五苯基环戊膦.....	162
phenyldibenzylphosphine	苯基二苄基膦.....	160
phenyldichlorophosphine	苯基二氯化膦.....	147
phenyldichlorophosphine oxide	苯基二氯氧膦.....	148
Phenylphosphine	苯基膦.....	148
Tetraethyldiphosphine	四乙基二膦.....	151
Tetraethyldiphosphine disulfide	四乙基二硫化二膦.....	151
Tetramethyldiphosphine disulfide	四甲基二硫化二膦.....	146
Tetraphenyldiphosphine	四苯基二膦.....	161
Tributylphosphine	三丁基膦.....	150
Triethylphosphine	三乙基膦.....	149
Trimethylphosphine	三甲基膦.....	150

Triphenylphosphine	三苯基磷.....	150
Triphenylphosphonium		
acetoxymethylide	三苯基乙酰氧甲叉基磷.....	161
Triphenylphosphonium methylide	三苯甲叉基磷.....	160
Triphenylphosphonium		
propionylmethylide	三苯基丙酰甲叉基磷.....	161

Arsenic (砷)

1,2-Bis(diphenylarsino)ethane	1,2-双(二苯砷基)乙烷.....	166
1,6-Bis(diphenylarsino)hexane	1,6-双(二苯砷基)己烷.....	166
Bis(<i>p</i> -methylphenyl)		
arsinolithium	双(对甲苯基)砷锂.....	165
Cyclopentadienyldi- <i>t</i> -butylarsine	环戊二烯基二(叔丁基)砷...	165
Dimethylarsinolithium	二甲基砷锂.....	163
Diphenylarsinolithium	二苯基砷锂.....	164
Diphenylarsinopotassium	二苯基砷钾.....	163
Diphenylarsinosodium	二苯基砷钠.....	164
Phenylarsinopotassium	苯基砷钾.....	163
Phenylarsinosodium	苯基砷钠.....	163
Triphenylarsine	三苯基砷.....	165
Triphenylarsine oxide	三苯基氧化砷.....	166

Antimony (锑)

Chlorobutyl(dicyclohexyl)antimony	氯丁基二(环己基)锑.....	167
Cyclopentadienyldi- <i>t</i> -		
butylantimony	环戊二烯基二(叔丁基)锑...	167
Trimethyldibromoantimony	三甲基二溴化锑.....	167
Trimethyldichloroantimony	三甲基二氯化锑.....	166
Trimethyldiiodoantimony	三甲基二碘化锑.....	167

Bismuth (铋)

Triphenylbismuthine	三苯基铋.....	168
---------------------	-----------	-----

Copper (铜)

Allylcopper	烯丙基铜.....	169
Cyclopentadienyl(triethylphosphine)copper	环戊二烯基(三乙基膦)铜...	170
Hexynylcopper	己炔基铜.....	169
Lithium dimethylcuprate	二甲基铜锂.....	168
Methylcopper	甲基铜.....	168
Phenylcopper	苯基铜.....	169
Phenylethynylcopper	苯乙炔基铜.....	170

Silver (银)

Methylsilver	甲基银.....	171
Phenylsilver	苯基银.....	171

Gold (金)

Dimethylgold bromide	二甲基溴化金.....	171
Trimethylgold	三甲基金.....	172

Zinc (锌)

Diethylzinc	二乙基锌.....	173
Diiodomethylzinc	二(碘甲基)锌.....	172
Diphenylzinc	二苯基锌.....	174
Divinylzinc	二乙烯基锌.....	172
Sodium diphenylhydrazidozincate	二苯基氢化锌钠.....	174

Cadmium (镉)

Dimethyl cadmium	二甲基镉.....	174
Diphenyl cadmium	二苯基镉.....	175
Divinyl cadmium	二乙烯基镉.....	175

Mercury (汞)

β -Acetyloxyethylmercury acetate	β -乙酰氧乙基醋酸汞.....	179
Benzylmercury acetate	乙酸苄基汞.....	181
Bis(cyclopentadienyl)mercury	双(环戊二烯基)汞.....	181
Bis(phenylethynyl)mercury	双(苯乙炔基)汞.....	183
Bromodichloromethyl(phenyl)- mercury	溴二氯甲基(苯基)汞.....	180
Dibenzylmercury	二苄基汞.....	182
Di(bromomethyl)mercury	二(溴甲基)汞.....	177
Dimethylmercury	二甲基汞.....	178
Diphenylmercury	二苯基汞.....	182
Divinylmercury	二乙烯基汞.....	178
Iodomethylmercury iodide	碘甲基碘化汞.....	176
Methylmercury iodide	甲基碘化汞.....	177
Phenyl(cyclohexyl)mercury	苯基(环己基)汞.....	182
Phenylmercury acetate	乙酸苄基汞.....	181
Phenylmercury bromide	苄基溴化汞.....	179
Phenylmercury chloride	苄基氯化汞.....	179

Ln. Ac (镧系, 铈系金属)

Bis(cyclooctatetraene)uranium	双(环辛四烯)铀.....	187
Bis(cyclopentadienyl)dysprosium chloride	双(环戊二烯基)氯化镝.....	185
Bis(cyclopentadienyl)erbium chloride	双(环戊二烯基)氯化铒.....	185
Bis(cyclopentadienyl)gadolinium chloride	双(环戊二烯基)氯化钆.....	185
Bis(cyclopentadienyl)lutetium chloride	双(环戊二烯基)氯化镥.....	184
Bis(cyclopentadienyl)samarium chloride	双(环戊二烯基)氯化钐.....	185

Bis(cyclopentadienyl)ytterbium chloride	双(环戊二烯基)氯化镱.....	183
Cyclopentadienyl dysprosium dichloride	环戊二烯基二氯化镝.....	184
Cyclopentadienyl erbium dichloride	环戊二烯基二氯化铒.....	184
Cyclopentadienyl europium dichloride	环戊二烯基二氯化铕.....	184
Cyclopentadienyl gadolinium dichloride	环戊二烯基二氯化钆.....	184
Cyclopentadienyl holmium dichloride	环戊二烯基二氯化铥.....	184
Cyclopentadienyl lutetium dichloride	环戊二烯基二氯化镥.....	184
Cyclopentadienyl samarium dichloride	环戊二烯基二氯化钐.....	184
Cyclopentadienyl ytterbium dichloride	环戊二烯基二氯化镱.....	184
Tetrakis(cyclopentadienyl) cerium	四(环戊二烯基)铈.....	188
Tris(cyclopentadienyl) butyl- uranium	三(环戊二烯基)丁基铀.....	187
Tris(cyclopentadienyl)cerium	三(环戊二烯基)铈.....	186
Tris(cyclopentadienyl)- dysprosium	三(环戊二烯基)镝.....	186
Tris(cyclopentadienyl) erbium	三(环戊二烯基)铒.....	186
Tris(cyclopentadienyl) gadolinium	三(环戊二烯基)钆.....	186
Tris(cyclopentadienyl) lanthanide	三(环戊二烯基)镧系.....	186
Tris(cyclopentadienyl) lanthanum	三(环戊二烯基)镧.....	186

Tris (cyclopentadienyl) neodymium	三 (环戊二烯基) 钕…………… 186
Tris (cyclopentadienyl) samarium	三 (环戊二烯基) 钐…………… 186
Tris (cyclopentadienyl) scandium	三 (环戊二烯基) 钪…………… 186
Tris (cyclopentadienyl) uranium chloride	三 (环戊二烯基) 氯化铀………… 186
Tris (cyclopentadienyl) ytterbium chloride	三 (环戊二烯基) 氯化镱………… 186
Tris (cyclopentadienyl) yttri- um chloride	三 (环戊二烯基) 氯化钇………… 186

Titanium (钛)

(Allylcyclopentadienyl)(cyclo- pentadienyl)titanium dichloride	(烯丙基环戊二烯基) (环戊二 烯基) 二氯化钛…………… 193
Bis(allylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双 (烯丙基环戊二烯基) 二 氯化钛…………… 192
Bis(2-butenylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双 (2-丁烯基环戊二烯基) 二氯化钛…………… 192
Bis(n-butylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双 (正丁基环戊二烯基) 二 氯化钛…………… 192
Bis(cyclohexenylcyclopentadie- nyl)titanium dichloride	双 (环己烯基环戊二烯基) 二氯化钛…………… 192
Bis(cyclohexylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双 (环己基环戊二烯基) 二 氯化钛…………… 192
Bis(cyclopentadienyl)bis(phenyl- ethynyl)titanium	双 (环戊二烯基) 二 (苯乙炔

Bis(cyclopentadienyl)(<i>p</i> - <i>t</i> -butylphenoxy)titanium bromide	基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl)(<i>p</i> -chlorophenoxy)titanium bromide	双(环戊二烯基)(对叔丁基苯氧基) 溴化钛…………… 195
Bis(cyclopentadienyl)dicarbonyltitanium	双(环戊二烯基)(对氯苯氧基) 溴化钛…………… 195
Bis(cyclopentadienyl)di- <i>p</i> -chlorophenoxytitanium	双(环戊二烯基) 二羰基钛… 193
Bis(cyclopentadienyl)di- <i>p</i> -chlorophenyltitanium	双(环戊二烯基)二(对氯苯氧基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl) di- <i>p</i> -dimethylaminophenyltitanium	双(环戊二烯基) 二(对氯苯基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl) di- <i>p</i> -fluorophenoxytitanium	双(环戊二烯基) 二(对二甲胺基苯基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl) di- <i>p</i> -methoxyphenyltitanium	双(环戊二烯基) 二(对氯苯氧基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl) (3,4-dimethylphenoxy)titanium chloride	双(环戊二烯基) 二(对甲氧基苯基) 钛…………… 196
Bis(cyclopentadienyl) dimethyltitanium	双(环戊二烯基)(3,4-二甲基苯氧基) 氯化钛…………… 195
Bis(cyclopentadienyl) di- <i>p</i> -	双(环戊二烯基) 二甲基钛… 193

nitrophenoxytitanium	双(环戊二烯基)二(对硝基 苯氧基)钛..... 196
Bis (cyclopentadienyl) dipen- tafluorophenyltitanium	双(环戊二烯基)二(五氟苯 基)钛..... 196
Bis (cyclopentadienyl) diphe- noxytitanium	双(环戊二烯基)二(苯氧 基)钛..... 196
Bis(cyclopentadienyl)diphenyl- titanium	双(环戊二烯基)二苯基钛... 195
1,1-Bis (cyclopentadienyl)2,3- diphenyl-1-titanoiindene	1,1-双(环戊二烯基)-2,3- 二苯基-1-钛杂茚 197
Bis (cyclopentadienyl) di- <i>p</i> - tolyltitanium	双(环戊二烯基)二(对甲 苯基)钛..... 196
Bis (cyclopentadienyl) di- <i>m</i> - tolyltitanium	双(环戊二烯基)二(间甲 苯基)钛..... 196
Bis (cyclopentadienyl) di- <i>p</i> - trifluoromethylphenyltitanium	双(环戊二烯基)二(对三 氟甲基苯基)钛..... 196
Bis (cyclopentadienyl) (methyl)- titanium chloride	双(环戊二烯基) (甲基) 氯化钛..... 195
Bis (cyclopentadienyl) (phenoxy)- titanium bromide	双(环戊二烯基) (苯氧基) 溴化钛..... 195
Bis(cyclopentadienyl)(phenoxy)- titanium chloride	双(环戊二烯基) (苯氧基) 氯化钛..... 195
Bis (cyclopentadienyl)-	

titanium	双(环戊二烯基)钛, 钛茂, 二茂钛..... 190
Bis (cyclopentadienyl)titanium chloride	双(环戊二烯基)氯化钛..... 191
Bis (cyclopentadienyl)titanium dichloride	双(环戊二烯基)二氯化钛... 191
Bis (cyclopentadienyl) (<i>p</i> - tolyloxy)titanium bromide	双(环戊二烯基) (对甲苯 氧基) 溴化钛..... 195
Bis (cyclopentenyl cyclopenta- dienyl)titanium dichloride	双(环戊烯基环戊二烯基) 二氯化钛..... 192
Bis (cyclopentylcyclopentadie- nyl) titanium dichloride	双(环戊基环戊二烯基) 二 氯化钛..... 192
Bis (ethylcyclopentadienyl) - titanium dichloride	双(乙基环戊二烯基) 二氯 化钛..... 192
Bis (methylcyclopentadienyl)- di- <i>p-t</i> -butylphenoxytitanium	双(甲基环戊二烯基) 二(对 叔丁基苯氧基) 钛..... 196
Bis (methylcyclopentadienyl)- di- <i>p</i> -chlorophenyltitanium	双(甲基环戊二烯基) 二(对 氯苯基) 钛..... 196
Bis (methylcyclopentadienyl) di-3,4-dimethylphenoxytit- anium	双(甲基环戊二烯基) 二(3,4- 二甲基苯氧基) 钛..... 196
Bis (methylcyclopentadienyl) di-2,5-dimethylphenoxytit- anium	双(甲基环戊二烯基) 二(2,5- 二甲基苯氧基) 钛..... 196

Bis (methylcyclopentadienyl)- di- <i>p</i> -methylphenoxytitanium	双(甲基环戊二烯基)二(对 甲苯氧基)钛…………… 196
Bis (methylcyclopentadienyl)- di-phenoxytitanium	双(甲基环戊二烯基)二(苯 氧基)钛…………… 196
Bis (methylcyclopentadienyl)- di- <i>p</i> -tolylloxytitanium	双(甲基环戊二烯基)二(对 甲苯氧基)钛…………… 196
Bis (methylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双(甲基环戊二烯基)二氯 化钛…………… 192
Bis (pentamethylcyclopentadie- nyl)-titanium dichloride	双(五甲基环戊二烯基)二 氯化钛…………… 192
Bis (<i>n</i> -pentylcyclopentadienyl)- titanium dichloride	双(正戊基环戊二烯基)二 氯化钛…………… 192
Bis (<i>n</i> -propylcyclopentadienyl) titanium dichloride	双(正丙基环戊二烯基)二 氯化钛…………… 192
(<i>n</i> -Butylcyclopentadienyl)- (cyclopentadienyl) titanium dichloride	(正丁基环戊二烯基)(环 戊二烯基)二氯化钛…………… 193
(Cyclohexenylcyclopentadie- nyl)(cyclopentadienyl)- titanium dichloride	(环己烯基环戊二烯基)(环 戊二烯基)二氯化钛…………… 193
(Cyclohexylcyclopentadienyl)- (cyclopentadienyl) titanium dichloride	(环己基环戊二烯基)(环 戊二烯基)二氯化钛…………… 193

(Cyclopentadienyl) titanium dichloride	环戊二烯基二氯化钛..... 189
(Cyclopentadienyl) titanium trichloride	环戊二烯基三氯化钛..... 190
(Cyclopentenylcyclopentadienyl)(cyclopentadienyl)-titanium dichloride	(环戊烯基环戊二烯基) (环戊二烯基) 二氯化钛..... 193
(Ethyl cyclopentadienyl)-(cyclopentadienyl) titanium dichloride	(乙基环戊二烯基) (环戊二烯基) 二氯化钛..... 193
Methyltitanium trichloride	甲基三氯化钛..... 189
(π -Pentyl cyclopentadienyl)-(cyclopentadienyl) titanium dichloride	(正戊基环戊二烯基) (环戊二烯基) 二氯化钛..... 193
(π -Propyl cyclopentadienyl)-(cyclopentadienyl) titanium dichloride	(正丙基环戊二烯基) (环戊二烯基) 二氯化钛..... 193
Tetrabenzyltitanium	四苄基钛..... 197

Zirconium (锆)

Bis (allyl cyclopentadienyl)-zirconium dichloride	双(烯丙基环戊二烯基) 二氯化锆..... 199
Bis(2-butenyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride	双(2-丁烯基环戊二烯基) 二氯化锆..... 199
Bis(π -butyl cyclopentadienyl)-zirconium dichloride	双(正丁基环戊二烯基) 二氯化锆..... 199

	氯化锆..... 199
Bis (cyclohexenyl cyclopentadienyl)zirconium dichloride	双(环己烯基环戊二烯基) 二氯化锆..... 199
Bis (cyclohexyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride	双(环己基环戊二烯基)二 氯化锆..... 199
Bis (cyclooctatetraene) zirconium	双(环辛四烯) 锆..... 201
Bis (cyclopentadienyl) dimethylzirconium	双(环戊二烯基) 二甲基锆... 203
Bis (cyclopentadienyl) diphenylzirconium	双(环戊二烯基) 二苯基锆... 202
Bis (cyclopentadienyl) hydrido- zirconium chloride	双(环戊二烯基) 氢氯化锆... 202
Bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride	双(环戊二烯基) 二氯化锆... 199
Bis(cyclopentadienyl)zirconium dihydride	双(环戊二烯基) 二氢化锆... 200
Bis (cyclopentenylcyclopentadienyl) zirconium dichloride	双(环戊烯基环戊二烯基) 二氯化锆..... 199
Bis (cyclopentylcyclopentadienyl)- zirconium dichloride	双(环戊基环戊二烯基) 二 氯化锆..... 199
Bis (ethylcyclopentadienyl)- zirconium dichloride	双(乙基环戊二烯基) 二氯 化锆..... 199
Bis (methylcyclopentadienyl)- zirconium dichloride	双(甲基环戊二烯基) 二氯 化锆..... 199
Bis (n-pentylcyclopentadienyl)- zirconium dichloride	双(正戊基环戊二烯基) 二

Bis (<i>n</i> -propylcyclopentadienyl)- zirconium dichloride	氯化锆..... 199
(Cyclooctatetraene) zirconium dichloride	双(正丙基环戊二烯基)二 氯化锆..... 199
(Cyclopentadienyl) zirconium tribromide	(环辛四烯) 二氯化锆..... 198
(Cyclopentadienyl) zirconium trichloride	环戊二烯基三溴化锆..... 198
Diphenylzirconium (ether complex)	环戊二烯基三氯化锆..... 198
Tetraallylzirconium	二苯基锆(乙醚络合物)..... 200
Tetrabenzylzirconium	四烯丙基锆..... 201
Tetrakis (cyclopentadienyl)- dichloro- μ -oxo-dizirconium	四苄基锆..... 203
	四(环戊二烯基) 二氯- μ - 氧合二锆..... 202

Hafnium (铪)

Bis (allylcyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(烯丙基环戊二烯基) 二 氯化铪..... 204
Bis(2-butenyl cyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(2-丁烯基环戊二烯基) 二氯化铪..... 204
Bis (<i>n</i> -butyl cyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(正丁基环戊二烯基) 二 氯化铪..... 204
Bis (cyclohexenyl cyclopentad- ienyl) hafnium dichloride	双(环己烯基环戊二烯基) 二氯化铪..... 204
Bis (cyclohexyl cyclopentadie-	

nyl) hafnium dichloride	双(环己基环戊二烯基)二 氯化铪..... 204
Bis (cyclopentadienyl) di- <i>p</i> - methylphenylhafnium	双(环戊二烯基)二(对甲 苯基)铪..... 205
Bis (cyclopentadienyl) di- <i>p</i> - tolylloxyhafnium	双(环戊二烯基)二(对甲 苯氧基)铪..... 205
Bis (cyclopentadienyl)hafnium dichloride	双(环戊二烯基)二氯化铪... 203
Bis (cyclopentenyl cyclopenta- dienyl) hafnium dichloride	双(环戊烯基环戊二烯基) 二氯化铪..... 204
Bis (cyclopentyl cyclopentadie- nyl) hafnium dichloride	双(环戊基环戊二烯基)二 氯化铪..... 204
Bis (<i>n</i> -propylcyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(正丙基环戊二烯基)二 氯化铪..... 204
Bis (ethylcyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(乙基环戊二烯基)二氯 化铪..... 204
Bis (methylcyclopentadienyl)- hafnium dichloride	双(甲基环戊二烯基)二氯 化铪..... 204
Tetraallylhafnium	四烯丙基铪..... 204

Vanadium (钒)

Bis (cyclopentadienyl) benzy- lvanadium	双(环戊二烯基)苄基钒..... 209
Bis (cyclopentadienyl) ethyl- vanadium	双(环戊二烯基)乙基钒..... 209

Bis (cyclopentadienyl) methyl- vanadium	双 (环戊二烯基) 甲基钒..... 209
Bis (cyclopentadienyl)- vanadium	双 (环戊二烯基) 钒..... 207
Bis(cyclopentadienyl) vanadium chloride	双 (环戊二烯基) 氯化钒..... 208
Bis(cyclopentadienyl) vanadium dibromide	双 (环戊二烯基) 二溴化钒... 209
Bis(cyclopentadienyl) vanadium dichloride	双 (环戊二烯基) 二氯化钒... 208
Bis (diglyme) sodium hexacabo- nylvandate	双 (二乙二醇二甲醚) 六羰 基钒酸钠..... 210
(Cyclopentadienyl)(cyclohepta- trienyl) vanadium	(环戊二烯基) (环庚三烯 基) 钒..... 210
(Cyclopentadienyl) tetracar- bonyl vanadium	(环戊二烯基) 四羰基钒..... 207
(Cyclopentadienyl) vanadium tribromide	(环戊二烯基) 三溴化钒..... 206
(Cyclopentadienyl) vanadium trichloride	(环戊二烯基) 三氯化钒..... 205
(Dibenzene) vanadium	二苯钒..... 209
Hexacarbonylvandium	六羰基钒..... 206
Tetracarbonyl (benzene)- vanadium hexacarbonylva- nate	六羰基钒酸四羰基 (苯) 钒... 211
Tetracarbonyl (mesitylene)- vanadium hexacarbonylva- nate	六羰基钒酸四羰基 (均三甲 苯) 钒..... 211
Tetracarbonyl (toluene) vana-	

dium hexacarbonylvanadate	六羰基钒酸四羰基(甲苯)
	钒..... 211

Niobium (铌)

Bis (cyclopentadienyl) allyl-niobium	双(环戊二烯基)烯丙基铌... 213
Bis (cyclopentadienyl) niobium dichloride	双(环戊二烯基)二氯化铌... 212
Bis (cyclopentadienyl) niobium trihydride	双(环戊二烯基)三氯化铌... 213
Bis (diglyme) sodium hexacarbonylniobate	双(二乙二醇二甲醚)六羰基铌酸钠..... 214
Methylniobium tetrachloride	甲基四氯化铌..... 211
Tetraallylniobium	四烯丙基铌..... 213
Tetracarbonyl (cyclopentadienyl)niobium	四羰基(环戊二烯基)铌..... 212
Trimethylniobium dichloride	三甲基二氯化铌..... 212

Tantalum (钽)

Bis(cyclopentadienyl)tantalum trihydride	双(环戊二烯基)三氯化钽..... 215
Bis(diglyme)sodium hexacarbonyltantalate	双(二乙二醇二甲醚)六羰基钽酸钠..... 216
Methyltantalum tetrachloride	甲基四氯化钽..... 212
Tetracarbonyl (cyclopentadienyl)tantalum	四羰基(环戊二烯基)钽..... 214
Trimethyltantalum dichloride	三甲基二氯化钽..... 214

Chromium (铬)

Bis(cyclopentadienyl) Chromium	双(环戊二烯基)铬..... 218
--------------------------------	--------------------

(Dibenzene)chromium	二苯铬..... 219
Hexacarbonyl bis-(cyclopentadienyl)-dichromium	六羰基双(环戊二烯基)二铬... 219
Hexacarbonyl chromium	六羰基铬.....
Pentacarbonyl(triphenylphosphine)chromium	五羰基(三苯基膦)铬..... 220
Tetramethylchromium	四甲基铬..... 215
Tetra- <i>neo</i> -pentyl chromium	四(新戊基)铬..... 220
Triallylchromium	三烯丙基铬..... 217
Tricarbonyl(benzene)chromium	三羰基(苯)铬..... 217
Tricarbonyl(cycloheptatriene)-chromium	三羰基(环庚三烯)铬..... 218
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-chromium	三羰基(环戊二烯基)铬..... 217

Molybdenum(钼)

Bis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)molybdenum tetrahydride	双(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)四氢化钼..... 227
Bis(cyclopentadienyl)-(azobenzene)molybdenum	双(环戊二烯基)(偶氮苯)钼... 225
Bis(cyclopentadienyl)-molybdenum dibromide	双(环戊二烯基)二溴化钼..... 221
Bis(cyclopentadienyl)-molybdenum dichloride	双(环戊二烯基)二氯化钼..... 223
Bis(cyclopentadienyl)-molybdenum dihydride	双(环戊二烯基)二氢化钼..... 224
Bis(cyclopentadienyl)-molybdenum diiodide	双(环戊二烯基)二碘化钼..... 224
Bis(cyclopentadienyl)(propenyl)-cyanide)molybdenum	双(环戊二烯基)(丙烯腈)钼... 225

Bis(cyclopentadienyl)(tolane)- molybdenum	双(环戊二烯基)(二苯乙炔)钼 225
(1,2-Bis(diphenyl phosphino)- ethane)molybdenum tetrachloride	(1,2-双(二苯基膦基)乙烷) 四氯化钼…………… 227
(Diacetonitrile)molybdenum tetrachloride	(二乙腈)四氯化钼…………… 227
(Dibenzene)molybdenum	二苯钼…………… 225
HexacarbonylBis(cyclopenta- dienyl)dimolybdenum	六羰基双(环戊二烯基)二钼… 226
Hexacarbonylmolybdenum	六羰基钼…………… 221
Pentacarbonyl(triphenylphos- phine)molybdenum	五羰基(三苯基膦)钼…………… 227
Sodium tricarbonyl(cyclopenta- dienyl)molybdenate	三羰基(环戊二烯基)钼酸钠… 221
Tetraallyldimolybdenum	四烯丙基二钼…………… 225
Tetramethylamine pentacar- bonylbenzoylmolybdenum	五羰基苯甲酰钼酸四甲胺…… 226
Tricarbonyl(allyl)(cyclopenta- dienyl)molybdenum	三羰基(烯丙基)(环戊 二烯基)钼…………… 222
Tricarbonyl(cycloheptatriene)- molybdenum	三羰基(环庚三烯)钼…………… 223
Tricarbonyl(cycloheptatrienyl)- molybdenum iodide	三羰基(环庚三烯基)碘化钼… 223
Tricarbonyl(cycloheptatrienyl)- molybdenum tetrafluoroborate	三羰基(环庚三烯基)四氟 硼酸钼…………… 222
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)- molybdenum hydride	三羰基(环戊二烯基)氢化钼… 221
Tricarbonyl(ethyl)(cyclopenta-	

tadienyl)molybdenum	三羰基(乙基)(环戊二烯基)钼 222
Tricarbonyl(methyl)(cyclopentadienyl)molybdenum	三羰基(甲基)(环戊二烯基)钼 221
Tricarbonyl(<i>i</i> -propyl)(cyclopentadienyl)-molybdenum	三羰基(异丙基)(环戊二烯基)钼 222
Tricarbonyl(triacetonitrile)-molybdenum	三羰基(三乙腈)钼 222

Tungsten(钨)

Bis(cyclopentadienyl)tungsten dibromide	双(环戊二烯基)二溴化钨 229
Bis(cyclopentadienyl)tungsten dichloride	双(环戊二烯基)二氯化钨 229
Bis(cyclopentadienyl)tungsten dihydride	双(环戊二烯基)二氢化钨 229
Bis(cyclopentadienyl)tungsten diiodide	双(环戊二烯基)二碘化钨 229
Hexacarbonyl(cyclopentadienyl)ditungsten	六羰基双(环戊二烯基)二钨 ... 230
Hexacarbonyltungsten	六羰基钨 228
Hexamethyltungsten	六甲基钨 228
Pentacarbonyl(triphenylphosphine)tungsten	五羰基(三苯基膦)钨 230
Tetramethylamine, (pentacarbonyl)(acetyl)tungstate	(五羰基)(乙酰基)钨酸四甲胺 229
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-tungsten hydride	三羰基(环戊二烯基)氢化钨 ... 228
Tricarbonyl(methyl)(cyclo-	

pentadienyl)tungsten	三羰基(甲基) (环戊二烯基)钨..... 229
Tris(dimethylphenylphosphine)- tungsten hexahydride	三(二甲基苯基磷)六氢化钨 230
Manganese(锰)	
Decacarbonyldimanganese	十羰基二锰..... 235
Dicarbonyl(nitrosyl)(cyclopentadienyl)manganese hexafluorophosphate	二羰基(亚硝基)(环戊二烯基)六氟磷酸锰..... 233
Octacarbonyldimanganese dibromide	八羰基二溴化二锰..... 231
Pentacarbonyl(acetyl)-manganese	五羰基(乙酰基)锰..... 233
Pentacarbonyl(allyl)-manganese	
Pentacarbonyl(benzoyl)-manganese	五羰基(苯甲酰基)锰..... 233
Pentacarbonyl(benzyl)-manganese	五羰基(苄基)锰..... 231
Pentacarbonyl(2-butyryl)-manganese	五羰基(2-丁炔基)锰..... 231
Pentacarbonyl(ethyl)-manganese	五羰基(乙基)锰..... 231
Pentacarbonylmanganese bromide	五羰基溴化锰..... 231
Pentacarbonylmanganese chloride	五羰基氯化锰..... 231
Pentacarbonylmanganese iodide	五羰基碘化锰..... 231
Pentacarbonyl(methyl)manganese	五羰基(甲基)锰..... 231

Pentacarbonyl(trifluoroacetyl)- manganese	五羰基(三氟乙酰基)锰..... 232
Tetracarbonyl (allyl)- manganese	四羰基(烯丙基)锰..... 233
Tetracarbonyl (2-methylallyl)- manganese	四羰基(2-甲基烯丙基)锰..... 234
Tetracarbonyl (3-methylallyl)- manganese	四羰基(3-甲基烯丙基)锰..... 234
Tricarbonyl (cyclopentadienyl)- manganese	三羰基(环戊二烯基)锰..... 234

Technetium (锝)

Decacarbonylditechnetium	十羰基二锝..... 336
Pentacarbonyltechnetium bromide	五羰基溴化锝..... 336
Pentacarbonyltechnetium chloride	五羰基氯化锝..... 336

Rhenium (铼)

Bis (cyclopentadienyl)- rhenium hydride	双(环戊二烯基)氢化铼..... 240
Bis (cyclopentadienyl) rhenium trichloride	双(环戊二烯基)三氯化铼..... 340
Bis (triphenylphosphine)- rhenium heptahydride	双(三苯基膦)七氢化铼..... 341
Decacarbonyldirhenium	十羰基二铼..... 340
Dicarbonyl (methylhydroxy- carbene) (cyclopentadienyl)- rhenium	二羰基(甲基羟基卡宾) (环戊二烯基)铼..... 239
Lithium Pentacarbonylrhenate	五羰基铼酸锂..... 238
Pentacarbonyl (acetyl)-	

rhenum	五羰基(乙酰基)铼..... 239
Pentacarbonyl (benzyl)-	
rhenum	五羰基(苄基)铼..... 239
Pentacarbonyl (methyl)-	
rhenum	五羰基(甲基)铼..... 338
Pentacarbonylrhenum bromide	五羰基溴化铼..... 337
Pentacarbonylrhenum chloride	五羰基氯化铼..... 337
Pentacarbonylrhenum hydride	五羰基氢化铼..... 338
Pentacarbonylrhenum iodide	五羰基碘化铼..... 337
Sodium Pentacarbonylrhenate	五羰基铼酸钠..... 337
Tricarbonyl (Cyclopentadienyl)rhenum	三羰基(环戊二烯基)铼..... 239
Tricarbonyl (indenyl)-	
rhenum	三羰基(茚基)铼..... 239

Iron(铁)

Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)-ethane]iron dihydride	双[1,2-双(二苯基膦基)乙烷]二氢化铁..... 259
1,1'-Bis (β -cyanoethoxymethyl)-ferrocene	1,1'-双 (β -氰乙氧甲基)铁茂..... 252
1,1'-Bis[O-(β -cyanoethyl)-acetyl]ferrocene oxime	1,1'-双[O-(β -氰乙基)乙酰]铁茂肟 257
N,N'-Bis (β -cyanoethyl)-ferrocenoformamide	N, N'-双(β -氰乙基)铁茂甲酰胺..... 251
Bis (cyclopentadienyl) iron (ferrocene)	双(环戊二烯基)铁(二茂铁,铁茂)..... 246
Bis (cyclopentadienyl) iron	

tetrachloroferrate	四氯铁酸双(环戊二烯基)铁 246
Bis(indenyl) iron	双(茚基)铁..... 255
Bis(mesitylene) iron tetraphenylborate	四苯基硼酸(双均三甲苯)铁 269
1,1'-Bis(3-methyl-4-(<i>p</i> -cyanoethyl)-pyrazolyl)ferrocene	1,1'-双(3-甲基-4-(β -氰乙基)吡唑基)铁茂..... 254
Bis(triphenylphosphine) iron dichloride	双(三苯基膦)二氧化铁..... 258
Carbonylbis(butadiene) iron	羰基双(丁二烯)铁..... 246
O-(β -Cyanoethyl) acetoferrrocene oxime	O-(β -氰乙基)乙酰铁茂肟... 256
N-(β -cyanoethyl) ferroceniformamide	N-(β -氰乙基)铁茂甲酰胺..... 251
1-(β -Cyanoethyl)-3-ferrocenyl-5-methylpyrazole	1-(β -氰乙基)-3-铁茂基-5-甲基吡唑..... 253
(η^4 -Cyclooctatetraene) (η^6 -cyclooctatetraene) iron	(η^4 -环辛四烯)(η^6 -环辛四烯)铁..... 253
(Cyclopentadienyl) (acetocyclopentadienyl) iron	(环戊二烯基)(乙酰环戊二烯基)铁..... 250
(Cyclopentadienyl) (formylcyclopentadienyl) iron	(环戊二烯基)(甲酰环戊二烯基)铁..... 247
(Cyclopentadienyl) (methoxycarbonylcyclopentadienyl) iron	(环戊二烯基)(甲氧羰基环戊二烯基)铁..... 250
(Cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl) iron	(环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)铁..... 248

Dicarbonyl (cyclopentadienyl)- iron bromide	二羰基(环戊二烯基)溴化铁 244
Dicarbonyl (cyclopentadienyl)- iron chloride	二羰基(环戊二烯基)氯化铁 243
Dicarbonyl (methyl)(cyclopentadienyl)iron	二羰基(甲基)(环戊二烯基)铁..... 244
(Dinitrogen)tris(ethyldiphenyl- lphosphine)iron dihydride	(二氮)三(乙基二苯基膦) 二氯化铁..... 259
Dodecacarbonyltriiron	十二羰基三铁..... 248
Ferrocene	铁茂, 二茂铁, 双(环戊二烯基)铁..... 246
<i>N</i> -Ferrocenoethyl- <i>N</i> -(β -cyanoethyl)amine	<i>N</i> -铁茂乙基- <i>N</i> -(β -氰乙基)胺..... 252
<i>N</i> -Ferrocenoethyl- <i>N</i> , <i>N</i> -di- (β -cyanoethyl)amine	<i>N</i> -铁茂乙基- <i>N</i> , <i>N</i> -二(β -氰乙基)胺..... 256
4-Ferrocenoformyl-4-acetyl- heptadinitrile	4-铁茂甲酰基-4-乙酰基 庚二腈..... 257
β -Ferrocenomethoxypropio- nitrile	β -铁茂甲氧基丙腈..... 251
Ferrocenomethyl (benzyl)- sulphide	铁茂甲基(苄基)硫醚..... 256
Ferrocenomethyl- β -cyanoethyl- sulphide	铁茂甲基- β -氰乙基硫醚..... 252
<i>N</i> -Ferrocenomethyl- β -naph- thylamine	<i>N</i> -铁茂甲基- β -萘胺..... 258
<i>N</i> -Ferrocenomethyl ben- zenesulfonamide	<i>N</i> -铁茂甲基苯磺酰胺..... 254

<i>N</i> -Ferrocenyl-4-cyanoheptadinitrile	<i>N</i> -铁茂基-4-氰基庚二腈..... 255
2-Ferrocenyl-5-phenyl-2,4-pentadienonitrile	2-铁茂基-5-苯基-2,4-茂二烯腈..... 258
<i>p</i> -Formylphenylferrocene	对甲酰苯基铁茂..... 254
Nonacarbonyldiiron	九羰基二铁..... 245
Pentacarbonyliron	五羰基铁..... 242
Sodium tetracarbonylferrite	四羰基铁酸钠..... 242
Tetracarbonylbis(cyclopentadienyl)diiron	四羰基双(环戊二烯基)二铁 251
Tricarbonyl (allyl) iron bromide	三羰基(烯丙基)溴化铁..... 242
Tricarbonyl (allyl) iron chloride	三羰基(烯丙基)氯化铁..... 243
Tricarbonyl (allyl) iron iodide	三羰基(烯丙基)碘化铁..... 243
Tricarbonyl (butadiene) iron	三羰基(丁二烯)铁..... 244
Tricarbonyl (cyclobutadiene)-iron	三羰基(环丁二烯)铁..... 243
Tricarbonyl (cyclooctatetraene) iron	三羰基(环辛四烯)铁..... 247

Ruthenium (钌)

Bis (cyclopentadienyl)-ruthenium	双(环戊二烯基)钌..... 263
<i>trans</i> -(1,2-Bis (diethylphosphino) ethane)ruthenium dichloride)	反-(1,2-双(二乙基膦基)乙烷二氯化钌)..... 268
(Cyclohexadiene) (benzene)-ruthenium	(环己二烯)(苯)钌..... 266

(1,5-Cyclooctadiene) (cycloheptatriene)ruthenium	(1,5-环辛二烯)(环庚三烯) 钌…………… 267
(Cyclopentadienyl) (acetocyclopentadienyl) ruthenium	(环戊二烯基)(乙酰环戊二烯基) 钌…………… 265
(Cyclopentadienyl) (methylcyclopentadienyl) ruthenium	(环戊二烯基)(甲基环戊二烯基) 钌…………… 264
Dicarbonyl (cyclopentadienyl)-ruthenium chloride	二羰基(环戊二烯基)氯化钌 261
Dicarbonyl (cyclopentadienyl)-ruthenium iodide	二羰基(环戊二烯基)碘化钌… 262
Dicarbonyl (diallyl) -ruthenium	二羰基(二烯丙基)钌…………… 262
Dicarbonyl (methyl) (cyclopentadienyl) ruthenium	二羰基(甲基)(环戊二烯基) 钌…………… 262
(Dinitrogen) tris (triphenylphosphine) ruthenium dihydride	(二氮) 三(三苯基膦) 二氢化钌…………… 269
Dodecacarbonyltriruthenium	十二羰基三钌…………… 264
Hexacarbonyltetrachloride diruthenium	六羰基(四氯化)二钌…………… 266
Hydrido (carbonyl) tri (diethylphenylphosphine)-ruthenium chloride	氢化(羰基)(二乙基苯基膦) 氯化钌…………… 268
Hydridotris (triphenylphosphine)ruthenium chloride	氢化三(三苯基膦)氯化钌…… 269
Pentacarbonyl (cycloocta-	

tetraene)diruthenium	五羰基(环辛四烯)二钌····· 264
Pentacarbonylruthenium	五羰基钌····· 261
Tetracarbonylbis (cyclopentadienyl)diruthenium	四羰基双(环戊二烯基)二钌 266
Tetrakis (triphenylphosphine)-ruthenium dihydride	四(三苯基膦)二氢化钌····· 270
Tricarbonyl (allyl) ruthenium bromide	三羰基(烯丙基)溴化钌····· 261
Tricarbonyl (allyl) ruthenium chloride	三羰基(烯丙基)氯化钌····· 261
Tricarbonyl (allyl) ruthenium iodide	三羰基(烯丙基)碘化钌····· 261
Tricarbonyl (cyclooctatetraene)-ruthenium	三羰基(环辛四烯)钌····· 263
Tris (triphenylphosphine)-ruthenium dichloride	三(三苯基膦)二氯化钌····· 269

Osmium (锇)

<i>cis</i> -Bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]osmium chloride	顺-双(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)氯化锇····· 272
<i>trans</i> -Bis[1,2-bis (diphenylphosphino) ethane]osmium chloride	反-双(1,2-双(二苯基膦基)乙烷) 氯化锇····· 272
Bis (cyclopentadienyl)-osmium	双(环戊二烯基)锇····· 271
(Cyclopentadienyl) (acetocyclopentadienyl)osmium	(环戊二烯基)(乙酰环戊二烯基) 锇····· 271
Dodecacarbonyltriosmium	十二羰基三锇····· 272

Hydrido(carbonyl)tris(triphos-
phine)osmium chloride

氢化(羰基)三(三苯基膦)
氯化锇…………… 272

Cobalt(钴)

Bis(cyclopentadienyl)cobalt	双(环戊二烯基)钴…………… 279
Bis(cyclopentadienyl)cobalt bromide	双(环戊二烯基)溴化钴…………… 279
Bis(diethylphenylphosphine)- cobalt dibromide	双(二乙基苯基膦)二溴化钴 283
Bis(ethyldiphenylphosphine)- cobalt dibromide	双(乙基二苯基膦)二溴化钴 283
Bis(tricyclohexylphosphine)- cobalt dibromide	双(三环己基膦)二溴化钴… 283
Bis(triethylphosphine)cobalt dibromide	双(三乙基膦)二溴化钴…………… 283
Bis(triphenylphosphine)cobalt chloride	双(三苯基膦)氯化钴…………… 283
Bis(tripropylphosphine)cobalt dibromide	双(三丙基膦)二溴化钴…………… 283
Carbonyl(cyclopentadienyl)- cobalt iodide	羰基(环戊二烯基)碘化钴… 275
(Cyclopentadienyl)(cyclohexa- diene)cobalt	(环戊二烯基)(环己二烯)钴 280
(Cyclopentadienyl)(cyclohexa- diene)cobalt iodide	(环戊二烯基)(环己二烯) 碘化钴…………… 280
(Cyclopentadienyl)(cycloocta- diene)cobalt	(环戊二烯基)(环辛二烯)钴 282
(Cyclopentadienyl)(cycloocta- triene)cobalt	(环戊二烯基)((环辛四烯)钴 282
(Cyclopentadienyl)(cyclopenta-	

diene)cobalt	(环戊二烯基)(环戊二烯)钴 279
Diallyl(cyclopentadienyl)-cobalt	二烯丙基(环戊二烯基)钴… 278
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-cobalt	二羰基(环戊二烯基)钴…… 276
Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt	二羰基(五甲基环戊二烯基)钴…………… 282
Dodecacarbonyltetracobalt	十二羰基四钴…………… 281
Hexacarbonyl- μ -(tolane)-dicobalt	六羰基- μ -(二苯乙炔)二钴… 282
Octacarbonyldicobalt	八羰基二钴…………… 277
Potassium tetracarbonylcobaltate	四羰基钴钾…………… 276
Sodium tetracarbonylcobaltate	四羰基钴钠…………… 273
Tetracarbonylbis(butadiene)-dicobalt	四羰基双(丁二烯)二钴…… 281
Tetracarbonylcobalt hydride	四羰基氢化钴…………… 273
Tetracarbonyl(heptafluoropropyl)cobalt	四羰基(七氟丙基)钴…………… 276
Triallylcobalt	三烯丙基钴…………… 278
Tricarbonyl(allyl)cobalt	三羰基(烯丙基)钴…………… 276
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-cobalt	三羰基(环庚三烯基)钴…… 278
Tris(1-methylallyl)cobalt	三(1-甲基烯丙基)钴…………… 278
Tris(2-methylallyl)cobalt	三(2-甲基烯丙基)钴…………… 278

Rhodium (铑)

Bis(butadiene)rhodium chloride	双(丁二烯)氯化铑…………… 285
Bis(2-chlorobutadiene) rhodium chloride	双(2-氯丁二烯)氯化铑…… 284
Bis(cyclooctene)rhodium chlo-	

ride	双(环辛烯)氯化铑…………… 288
Bis(2-methylbutadiene)rhodium chloride	双(2-甲基丁二烯)氯化铑… 285
Bis(2-methylpentadiene)-rhodium chloride	双(2-甲基戊二烯)氯化铑… 285
Bis(3-methylpentadiene)-rhodium chloride	双(3-甲基戊二烯)氯化铑… 285
Bis(pentadiene)rhodium chloride	双(戊二烯)氯化铑…………… 285
Carbonylbis(diethylphenylarsine)rhodium chloride	羰基双(二乙基苯基胂) 氯化铑…………… 290
Carbonylbis(diethylphenylphosphine)rhodium chloride	羰基双(二乙基苯基膦) 氯化铑…………… 290
Carbonylbis(diethylphenylphosphine)rhodium iodide	羰基双(二乙基苯基膦) 碘化铑…………… 290
Carbonylbis(diethylphenylphosphine)rhodium thiocyanate	羰基双(二乙基苯基膦) 硫氰酸铑…………… 290
Carbonylbis(dimethylphenylphosphine)rhodium chloride	羰基双(二甲基苯基膦) 氯化铑…………… 290
Carbonylbis(triethylphosphine)-rhodium chloride	羰基双(三乙基膦)氯化铑… 290
Carbonylbis(tris(<i>p</i> -fluorophenyl)phosphine)rhodium chloride	羰基双[三(对氟苯基)膦] 氯化铑…………… 290
Carbonylbis(triphenylarsine)-	

rhodium chloride	羰基双(三苯基膦)氯化铑... 290
Carbonylbis(triphenylphosphine)rhodium chloride	羰基双(三苯基膦)氯化铑... 289
Carbonylbis(tri-<i>p</i>-tolylphosphine)rhodium chloride	羰基双(三(对甲苯基)膦)氯化铑..... 290
Carbonylbis(tri-<i>o</i>-tolylphosphine)rhodium chloride	羰基双(三(邻甲苯基)膦)氯化铑..... 290
Carbonyltris(triphenylphosphine)rhodium hydride	羰基三(三苯基膦)氢化铑... 291
(Cyclopentadiene)(cyclopentadienyl) rhodium	(环戊二烯)(环戊二烯基)铑 286
(Cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphine)rhodium	(环戊二烯基)双(三苯基膦)铑..... 289
(Cyclopentadienyl)(cyclooctadiene)rhodium	(环戊二烯基)(环辛二烯)铑 287
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-rhodium	二羰基(环戊二烯基)铑..... 284
Di-μ-chloro-bis(cyclooctadiene)-dirhodium	二- μ -氯-双(环辛二烯)二铑 288
Di-μ-Chloro-tetraallyldirhodium	二- μ -氯-四烯丙基二铑..... 287
Di-μ-chloro-tetraethylene-dirhodium	二- μ -氯-四乙烯二铑..... 285
(Diethylene)(cyclopentadienyl)rhodium	(二乙烯)(环戊二烯基)铑... 286
Dodecacarbonyltettrarhodium	十二羰基四铑..... 286
Tris(triethylphosphine)rhodium trichloride	三(三乙基膦)三氯化铑..... 288
Tris(triphenylarsine)rhodium	

chloride	三(三苯基膦)氯化铑…………… 291
Tris(triphenylphosphine)- rhodium bromide	三(三苯基膦)溴化铑…………… 291
Tris(triphenylphosphine)- rhodium chloride	三(三苯基膦)氯化铑…………… 291
Tris(triphenylphosphine)- rhodium iodide	三(三苯基膦)碘化铑…………… 291
Tris(tri-o-tolylphosphine)- rhodium chloride	三[三(邻甲苯基膦)]氯化铑 291

Iridium (铱)

Carbonylbis(butyldiphenylphos- phine)iridium bromide	羰基双(丁基二苯基膦) 溴化铱…………… 295
Carbonylbis(diethylphenyl- arsine)iridium bromide	羰基双(二乙基苯基膦) 溴化铱…………… 295
Carbonylbis(diethylphenylphos- phine)-iridium bromide	羰基双(二乙基苯基膦) 溴化铱…………… 295
Carbonylbis(diethylphenylphos- phine)iridium chloride	羰基双(二乙基苯基膦) 氯化铱…………… 295
Carbonylbis(diethylphenylphos- phine)iridium iodide	羰基双(二乙基苯基膦) 碘化铱…………… 295
Carbonylbis(triethylphosphine)- iridium bromide	羰基双(三乙基膦)溴化铱… 295
Carbonylbis(triphenylphos- phine)iridium bromide	羰基双(三苯基膦)溴化铱… 295
Carbonylbis(triphenylphos- phine)iridium chloride	羰基双(三苯基膦)氯化铱… 295

Carbonyltris(triphenylphosphine) iridium hydride	羰基三(三苯基磷)氯化铱... 296
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-iridium	二羰基(环戊二烯基)铱..... 293
Di- μ -chloro-bis(1,5-cyclooctadiene) diiridium	二- μ -氯-双(1,5-环辛二烯)二铱..... 294
Di- μ -chloro-bis(dicyclooctene-iridium)	二- μ -氯-双[二(环辛烯)铱] 295
Dodecacarbonyltetrairidium	十二羰基四铱..... 293
(Ethylene)bis(triphenylphosphine)iridium chloride	(乙烯)双(三苯基磷)氯化铱..... 296
Tricarbonyliridium chloride	三羰基氯化铱..... 292
Tris(diethylphenylphosphine)-iridium trichloride	三(二乙基苯基磷)三氯化铱 294
Tris(dipropylphenylphosphine)-iridium trichloride	三(二丙基苯基磷)三氯化铱 294
Tris(tributylphosphine)iridium trichloride	三(三丁基磷)三氯化铱..... 294
Tris(triethylarsine) iridium trichloride	三(三乙基砷)三氯化铱..... 294
Tris(triethylphosphine)iridium trichloride	三(三乙基磷)三氯化铱..... 294
Tris(triphenylphosphine)-iridium chloride	三(三苯基磷)三氯化铱..... 294
Tris(tripropylphosphine) iridium trichloride	三(三丙基磷)三氯化铱..... 294

Nikel (镍)

Allyl(cyclopentadienyl)nikel	烯丙基(环戊二烯基)镍..... 299
Bis(acrylonitrile)nickel	双(丙烯腈)镍..... 297

Bis(*t*-butylisonitrile)nickel
 Bis(cyclooctadiene)nickel
 Bis(cyclopentadienyl)nickel
 Bis[(tetramethylcyclobuta-
 diene) nickel dichloride]
trans-[Bis(tricyclohexylphos-
 phine)hydronickel chloride]
 Bis(triphenylphosphine)nickel
 dibromide
trans, trans, trans-(1,5,9-
 cyclododecatriene nickel)
 (Cyclopentadienyl) (1,5-cyclo-
 octadiene)nickel tetrafluoro-
 borate
 (Cyclopentadienyl)(triphe-
 nylphosphine)nickel chloride
 Diallylnickel
 Di- μ -bromo-diallyldinickel
 Dicarbonylbis(cyclopenta-
 dienyl)dinickel
 Dicarbonyl(triphenylphos-
 phine)nickel
 Diethyl(2,2'-bipyridyl)nickel
 Dimethylbis(trimethylphos-
 phine) nickel
 μ -(Dinitrogen)bis[bis(tricyclo-
 hexylphosphine)nickel]

双(叔丁基异腈)镍..... 300
 双(环辛二烯)镍..... 304
 双(环戊二烯基)镍..... 300
 双[(四甲基环丁二烯)二氯化
 镍]..... 305
 反-(氢化双(三环己基磷)
 氯化镍)..... 309
 双(三苯基磷)二溴化镍..... 308
 反, 反, 反-(1,5,9-环十二
 碳三烯镍)..... 302
 (环戊二烯基)(1,5-环辛二烯)
 四氟硼酸镍..... 304
 (环戊二烯基)(三苯基磷)
 氯化镍..... 306
 二烯丙基镍..... 298
 二- μ -溴-二烯丙基二镍..... 298
 二羰基双(环戊二烯基)二镍 301
 二羰基(三苯基磷)镍..... 309
 二乙基(2,2'-联吡啶)镍..... 303
 二甲基双(三甲基磷)镍..... 299
 μ -(二氮)双[双(三环己基磷)

(Dioxygen)bis(<i>t</i> -butylisocyanide)nickel	镍] 312
(Ethylene)bis(triphenylphosphine)nickel	(二氧)双(叔丁基异氰)镍 301
Hydridotetrakis(triethylphosphine)nickel disulphate	(乙烯)双(三苯基膦)镍... 310
Methyl(cyclopentadienyl)-(triphenylphosphine)nickel	氢化四(三乙基膦)硫酸氢镍 307
<i>trans</i> -[(phenyl)bis(triphenylphosphine)nickel chloride]	甲基(环戊二烯基)(三苯基膦)镍..... 307
μ -Propyne-bis(cyclopentadienyl)dinickel	反-[(苯基)双(三苯基膦)氯化镍] 310
Tetracarbonylnickel	μ -丙炔-双(环戊二烯基)二镍..... 303
Tetrakis(triethoxylphosphine)nickel	四羰基镍..... 297
Tetrakis(triphenylphosphine)nickel	四(三乙氧基膦)镍..... 307
<i>trans</i> -(<i>o</i> -Tolylbis(triethylphosphine)nickel bromide)	四(三苯基膦)镍..... 311
Tricarbonyl(triphenylphosphine)nickel	反(邻甲苯基双(三乙基膦)溴化镍) 305
Tris(triphenylphosphine)nickel bromide	三羰基(三苯基膦)镍..... 306
	三(三苯基膦)溴化镍..... 311

Palladium (钯)

Acetylacetonyl(1,5-cyclooctadiene) palladium tetrafluoro-

roborate	乙酰丙酮基(1,5-环辛二烯)
Allyl(1,5-cyclooctadiene) palladium tetrafluoroborate	四氟硼酸钯…………… 316
Allyl(cyclopentadienyl)palladium	烯丙基(1,5-环辛二烯)
Diallylpalladium	四氟硼酸钯…………… 315
Bis(<i>t</i> -butylisocyanide)palladium	烯丙基(环戊二烯基)钯…… 313
Bis(tributylphosphine)palladium dichloride	二烯丙基钯…………… 312
Bis(trimethylphosphine)palladium dichloride	双(叔丁基异腈)钯…………… 315
Bis[tri(dimethylamino)phosphine] palladium dichloride	双(三丁基膦)二氯化钯…… 318
Carbonyltris(triphenylphosphine) palladium	双(三甲基膦)二氯化钯…… 313
(1,5-Cyclooctadiene)palladium dichloride	双(三(二甲胺基)膦)二氯化钯…………… 316
Di- μ -chloro-diallyldipalladium	羰基三(三苯基膦)钯…………… 321
Di- μ -chloro-dichlorobis(ethylene) dipalladium	(1,5-环辛二烯)二氯化钯… 314
Di- μ -chloro-dichlorobis(triphenylphosphine)dipalladium	二- μ -氯-二烯丙基二钯…………… 313
<i>trans</i> -(Dimethylbis(triphenylphosphine)palladium]	二- μ -氯-二氯双(乙烯)二钯 312
(Ethylene)bis(triphenylphosphine)palladium	二- μ -氯-二氯双(三苯基膦)二钯…………… 319
<i>trans</i> -(phenyl)bis(dimethylphenylphosphine)palladium	反(二甲基双(三苯基膦)钯) 320
	(乙烯)双(三苯基膦)钯… 320

dium iodide)	反((苯基)双(二甲基苯基膦)碘化钯)..... 317
(Tetraphenylcyclobutadiene)-palladium dichloride	(四苯基环丁二烯)二氯化钯 318
Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium	四(三苯基膦)钯..... 322
Tris(1,3-dibenzylidene acetone)dipalladium	三(1,3-二苯叉丙酮)二钯 ... 321

Platinum (铂)

<i>cis</i> -((Anilino)(methoxy)carbene(triethylphosphine)platinum dichloride)	顺((苯胺基)(甲氧基)卡宾(三乙基膦)二氯化铂)..... 327
Bis(1,5-cyclooctadiene)-platinum	双(1,5-环辛二烯)铂..... 328
<i>cis</i> -(Bis(tributylphosphine)-platinum dichloride)	顺(双(三丁基膦)二氯化铂) 332
(1,5-Cyclooctadiene)platinum chloride	(1,5-环辛二烯)氯化铂 325
Diallylbis(<i>i</i> -butylisonitrile)-platinum	二烯丙基双(叔丁基异腈)铂 324
Diallylbis(triphenylphosphine)-platinum	二烯丙基双(三苯基膦)铂... 324
Diallylplatinum	二烯丙基铂..... 324
(Dibenzylidene acetone)bis-(triphenyl phosphine)-platinum	(二苯叉丙酮)双(三苯基膦)铂..... 335
Dicarbonylbis(triphenylphosphine) platinum	二羰基双(三苯基膦)铂..... 333
Di- μ -chloro-dichlorobis(di- <i>i</i> -	

butylacetylene)diplatinum	二- μ -氯-二氯双(二叔丁基乙炔) 二铂..... 330
Di- μ -chloro-dichlorobis- (ethylene) diplatinum	二- μ -氯-二氯双(乙烯) 二铂..... 330
Dimethyl(1,5-cyclooctadiene)- platinum	二甲基(1,5-环辛二烯)铂... 325
trans-(Diphenylbis(triethyl- phosphine) platinum)	反(二苯基双(三乙基膦)铂) 330
(Ethylene)bis(triphenylphos- phine) platinum	(乙烯)双(三苯基膦)铂... 324
trans-(Bis(triethylphosphine)- platinum chloride)	反[双(三乙基膦)氯化铂]... 332
trans-(Methyl(acetone)bis- (dimethylphenylphosphine)- platinum hexafluorophos- phate)	反(甲基(丙酮)双(二甲基苯基膦) 六氟磷酸铂..... 329
trans-((Methyl)bis(triethyl- phosphine)platinum iodide)	反((甲基)双(三乙基膦)碘 化铂)..... 326
cis-((Phenylisocyanide)(tri- ethylphosphine)platinum dichloride)	顺((苯基异腈)(三乙基膦)二氯 化铂)..... 326
Potassium(ethylene)trichloro- platinum	(乙烯)三氯铂酸钾..... 322
trans-(Stilbene)bis(triphenyl- phosphine)platinum	反(二苯乙烯)双(三苯基膦) 铂..... 335
Tetrakis(triphenylphosphine)- platinum	四(三苯基膦)铂..... 335

(Tolane)bis(triphenylphosphine)platinum

(二苯乙炔)双(三苯基膦)

铂..... 324

Trimethylplatinum iodide

三甲基碘化铂..... 323

Tris(triphenylphosphine)platinum

三(三苯基膦)铂..... 335