

# Доклады Академии Наук СССР

1937. Том XIV, № 6

## ХИМИЯ

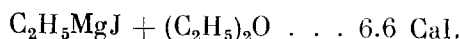
В. В. ЧЕЛИНЦЕВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

### СТРОЕНИЕ МАГНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Строение магний-органических комплексов с простым эфиром, приобретенных благодаря работам В. Гриньяра колоссальное значение для органических синтезов, было в свое время впервые намечено нами, исходя из теории оксониевых форм, в виде схемы:



Нами же была определена и теплота образования этого комплекса, после того как удалось получить индивидуальные магний-органические соединения и, действуя на них абсолютным эфиром в калориметре, превратить их в эфираты:



Но Гриньяр, согласившись в общем с оксониевым типом получающихся комплексов, однако выдвинул несколько иную модификацию для них:



На работе Шленка по получению при этом соединений  $\text{MgR}_2$  мы не останавливаемся, ибо эти соединения получают только после продолжительного нагревания эфиратов.

Прямое разрешение вопроса: какая из этих формул вернее отвечает действительности, (A) или (B),—было очень трудным, но, исходя из того, что высшие валентности кислорода обладают основным характером и дают, между прочим, соли  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{Vg}_2$ , нам казалось, что предложенная нами форма имеет больше оснований. Иначе говоря, от одного и того же центрального металлического магниевого атома кислотный иод скорее, по нашему мнению, должен присоединяться к высшим оксониевым валентностям, чем положительный R.

Ныне, на основании работ с комплексом  $\text{MgJ}_2$  и алкоголятами  $\text{ROMgJ}$ , мы приобрели еще большую уверенность в нашей формуле, и хотели бы здесь изложить основания, подтверждающие формулу (A).

**I о с н о в а н и е.** Несомненно, что между комплексами от  $R \cdot MgJ$  и от  $MgJ_2$  должна быть полная аналогия, ибо в первых из этих комплексов есть половинное количество того иода, который имеется и во вторых, и законы его превращения в оксониевые формы должны быть такими же, как и у  $MgJ$ .

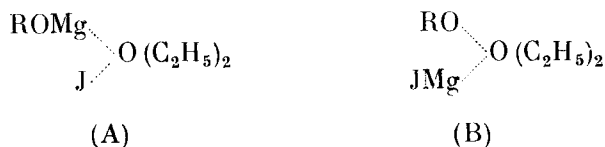
Иодистый  $Mg$  дает комплекс с двумя молекулами эфира, который по составу отвечает комплексу от  $RMgJ$  с одной молекулой эфира; по аналогии между этими соединениями этим комплексам должны быть даны следующие формулы:



теплота образования  $Q=14.2$  Cal      теплота образования  $Q=5.4$  Cal

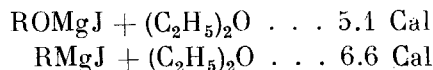
Очевидно, что если бы между  $Mg$  и  $J$  в  $RMgJ$  не присоединялся эфир, то он не присоединялся бы и к  $MgJ_2$ , а между тем, как показывает опыт,  $MgJ_2$  дает комплекс совсем аналогичного типа. Толковать же эти два случая разными способами нет никаких оснований.

**II о с н о в а н и е.** Комплексная молекула эфира остается в магний-органическом соединении и при превращении последнего в алкоголь, каковой по формуле (A) объясняется вполне естественно, без всяких изменений в соотношениях атомов, тогда как по формуле (B) это встречает большие трудности и опять не согласуется с тем, что имеется при  $MgJ_2$ :



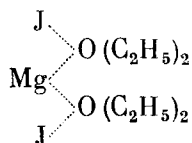
В формуле порядка (B) не видно никакой аналогии с комплексом  $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)O$ , тогда как при первой формуле это совершенно ясно.

Теплота образования комплекса  $ROMgJ \cdot (C_2H_5)_2O$  близка к теплоте образования комплекса  $RMgJ \cdot (C_2H_5)_2O$ , именно:



**III о с н о в а н и е.** Если совершенно отрешиться от сопоставления  $RMgJ$  и  $MgJ_2$ , спрашивается, как же объяснить возникновение комплекса  $MgJ_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ .

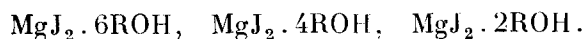
Исходя из теории оксониевых форм и сравнивая этот комплекс с комплексом  $HCl > O(R)_2$  и комплексом  $Br_2 > O(R)_2$ , можно дать этому комплексу только формулу, предложенную выше:



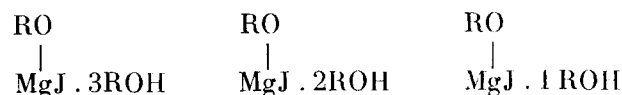
А в основе этой формулы лежит утверждение, что эфир при образовании комплекса становится между Mg и J; наоборот, Mg(OH)<sub>2</sub> такого комплекса с эфиром не образует.

Переходя от эфирных комплексов к алкогольным, мы встречаемся опять с полной аналогией между MgJ<sub>2</sub> и ROMgJ.

Алкогольные комплексы MgJ<sub>2</sub> отвечают формулам:

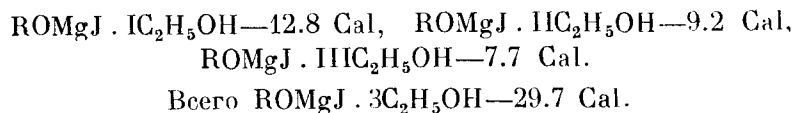


Аналогично этому алкогольные комплексы ROMgJ отвечают формулам:

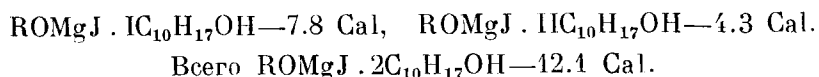


Из сопоставления этих комплексов видно, что ROMgJ, имеющий лишь половину молекул сравнительно с MgJ<sub>2</sub>, присоединяет и половинное количество молекул спиртов сравнительно с MgJ<sub>2</sub>. Это доказывает, что между RO и Mg алкогольные молекулы, подобно эфирным молекулам, не присоединяются; если бы дело обстояло иначе, то указанной параллели не получилось бы.

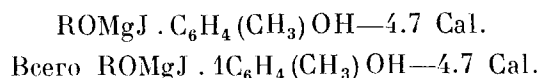
Комплексы ROMgJ с тремя молекулами спиртов получаются, по нашим исследованиям, у всех типичных жирных спиртов и ароматических первичных и вторичных спиртов. Теплоты образования этих комплексов выражаются следующими эффектами:



Комплексы ROMgJ с двумя молекулами спиртов получаются например у терпеновых спиртов и β-нафтаола. Теплоты их образования выражаются следующими эффектами (например для борнеола):



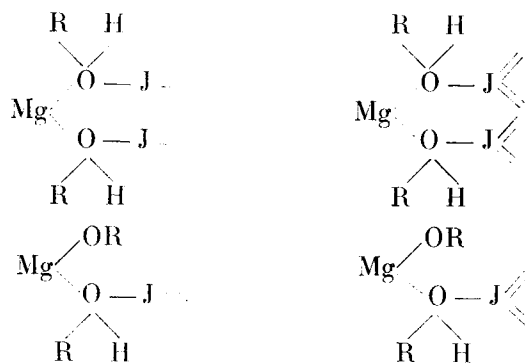
Комплексы ROMgJ только с одной молекулой гидроксильных соединений получаются у О-крезола, у трибромфенола:



Наконец, некоторые из гидроксильных соединений совсем не дают комплексов с ROMgJ; таковы например третичные ароматические спирты с тремя ароматическими радикалами, как тип (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C · OH.

Для комплексов MgJ<sub>2</sub> с четырьмя и шестью молекулами спиртов и комплексов ROMgJ с двумя и тремя молекулами спиртов мною пред-

ложены формулы с переходом пода в трех- и пятиатомное состояние, как в подозо- и подосоединениях:



Полная аналогия как эфирных, так и алкогольных комплексов у  $\text{RMgJ}$  и  $\text{ROMgJ}$  с подобными же комплексами у  $\text{MgJ}_2$  доказывает, по нашему мнению, что формула (A) для магний-органических соединений, с расположением эфирной молекулы между Mg и J вернее, чем формула (B).

Поступило  
31 XII. 1936.