

Т. В. ТАЛАЛАЕВА и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО,  
ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ**

Литийорганические соединения в их растворах и инертных растворителях находят, как известно, применение в органических синтезах. Область же изолированных из растворов кристаллических литийорганических соединений являлась до сего времени крайне мало разработанной. Бедность примерами ( $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Li}$ ), отсутствие четких прописей и анализов, а также указаний на выхода объясняются весьма несовершенными методами получения такого рода кристаллических соединений.

Так, получение даже наиболее изученного кристаллического этиллития основывается на применении лития в реакции с высокотоксичной диэтилртутью, а при выделении фениллития в обменной реакции между дифенилртутью и этиллитием побочным продуктом является та же диэтилртуть<sup>(1)</sup>.

Между тем, разработка методов получения кристаллических литийорганических соединений, свободных от присутствия растворителя, галоидных солей лития, галоидных алкилов и т. п., имеет большое значение для изучения их свойств и строения. Мы поставили своей целью разработку новых методов получения изолированных литийорганических соединений различных классов, используя: 1) прямой синтез из галоидных алкилов и лития, 2) обменную реакцию алифатических соединений с ароматическими соединениями различных элементов и 3) реакцию Шорыгина (металлирование).

Нами разработана методика, позволяющая проводить в атмосфере чистого инертного газа все необходимые операции — перемешивание, фильтрование, перегонку, сушку, распределение по ампулам, анализ и т. д. без применения запаянных сосудов, в приборах на шлифах.

Получение кристаллических литийорганических соединений прямым действием галоидных алкилов на литий целесообразно применять в тех случаях, когда образующееся литийорганическое соединение растворимо в средах, в которых нерастворим галоидный литий, являющийся неизбежным спутником как этой реакции, так и обменной реакции литийалкилов с галоидными арилами.

В качестве среды для получения кристаллического этиллития мы впервые применили пентен, в котором реакция идет значительно быстрее, чем в пентане.

Реакция между бромистым этилом и литием идет с выделением тепла. Бромистый литий оседает в виде тяжелого осадка серо-фиолетового цвета. Для растворения этиллития добавляют бензол, отгоняют пентен (т. кип. 27—36°) и часть бензола. Бензольный раствор отделяют

от избытка лития и от бромистого лития. Из бензольного раствора после его концентрации до малого объема добавлением пентана и охлаждением выделяют кристаллический этиллитий. Его промывают пентаном, сушат и распределяют по ампулам. Этиллитий получается в виде белоснежного мелкокристаллического осадка, моментально воспламеняющегося при доступе воздуха с красной вспышкой, т. пл. 95° (2) (найденно %: Li 18,94, 19,00; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li вычислено %: Li 19,33), после одной перекристаллизации из *n*-гексана 19,10, 19,16% Li. Выход кристаллического этиллития 35%. Выход этиллития в бензольном растворе 65%.

Этиллитий является единственным алифатическим соединением, которое возможно перекристаллизовать и тем самым получить в совершенно чистом виде; он обладает достаточной растворимостью во всех инертных растворителях — все это делает его незаменимым исходным веществом для широкого круга обменных реакций, описанных ниже.

Интересно отметить, что выделение кристаллического фениллития из эфирных растворов после реакции бромбензола с литием существенно затруднено из-за образования тройных комплексов с участием бромистого лития и эфира. Эти комплексы, несколько изменяющиеся по составу в зависимости от последующей экстракции их бензолом или пентаном, содержат вышеуказанные компоненты в кратных количественных соотношениях. Тройные комплексы могут быть воспроизведены при смешении чистых растворов бромистого лития в эфире и кристаллического фениллития.

Второй новый метод получения литийорганических соединений мы обосновали на обменной реакции, охватывающей, согласно уравнению



широкий круг элементов периодической системы Менделеева (Mg, Zn, Hg, Al, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, J, Br) (3).

Как уже отмечалось выше, соединения только одного элемента, а именно ртути, применялись для получения кристаллических литийорганических соединений. О применении соединений Sb, Bi, Br, J, Pb, Sn излагается в настоящей статье. Нет сомнения, что и соединения других, перечисленных выше элементов могут быть использованы с этой целью.

Мало склонны к подобного рода обменов соединения N, O, S, F, Cl, P, As. Однако в двух последних случаях и здесь эта реакция, вероятно, возможна при наличии подходящего радикала и энергичного отщепляющего агента.

Как известно, наиболее активным в реакции обмена, если судить по реакции с тетрафенилсвинцом, является этиллитий (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Li > *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Li > *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li > CH<sub>3</sub>Li > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C ≡ CLi) (4), который удобно дозировать, располагая кристаллическим этиллитием. Впрочем, мы работали и с бензольными растворами *n*-бутиллития.

Нами исследованы гладко идущие обменные реакции литийалкилов с ароматическими соединениями сурьмы, висмута, брома и иода. Свинцовоорганические соединения менее пригодны из-за образования токсичных алкильных соединений свинца; с органическими соединениями олова реакция идет слишком медленно.

В области обменных реакций с галоидными арилами необходимо помнить о побочной реакции типа Вюрца, являющейся возможным источником галоидных солей лития, которые по растворимости в инертных растворителях близко стоят к фениллитию и могут загрязнять его. Средой чаще всего являлся бензол, свободный от тиофена.

Наиболее удобным оказалось применение для этой цели ароматических соединений сурьмы. Выхода ариллития, в зависимости от характера ароматического радикала, достигают 50—98%:



Навеску кристаллического этиллития растворяют в бензоле и к ней прибавляют рассчитанное по уравнению количество ароматического соединения сурьмы в виде бензольного раствора. Реакцию ведут при комнатной температуре или при небольшом нагревании. Выделившееся кристаллическое ароматическое литиевое соединение отфильтровывают, промывают пентаном, сушат при 30—40° в токе азота, запаивают в ампулы и анализируют.

Так, получены: фениллитий с выходом 50% (найдено %: Li 8,09, 8,28;  $C_6H_5Li$  вычислено %: Li 8,27), *n*-толиллитий 82% (найдено %: Li 6,89, 7,08;  $C_7H_7Li$  вычислено %: Li 7,08), *o*-толиллитий 62% (найдено %: Li 6,94, 6,87), *m*-толиллитий 48% (найдено %: Li 6,94, 6,82), *n*-хлорфениллитий 46% (найдено %: Li 5,64, 5,82;  $ClC_6H_4Li$  вычислено %: Li 5,86), *n*-бромфениллитий 98% (найдено %: Li 4,15, 4,16;  $BrC_6H_4Li$  вычислено %: Li 4,28),  $\alpha$ -нафтиллитий 56% (найдено %: Li 5,10, 5,21;  $C_{10}H_7Li$  вычислено %: Li 5,18). Все полученные соединения дают обычные качественные реакции. Ароматические соединения лития яркокрасно хранятся запаянными в ампулы под азотом. На воздухе они разлагаются с различной скоростью. Фениллитий, *o*-толиллитий и *n*-бромфениллитий на воздухе тлеют, дымят, дают отдельные желтоватые вспышки. С водой они реагируют с желтой вспышкой и обугливанием.

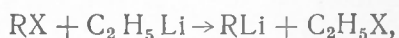
Особо следует отметить получение по нашему методу кристаллического бензиллития (лимонно-желтый), так как до сего времени в литературе не было известно удовлетворительных методов его получения даже в растворах. Реакция этиллития с дибензилртутью не нашла применения из-за трудности получения чистой дибензилртути и побочного образования при обменной реакции диэтилртути (1).

Исходя из трибензилсурьмы, кристаллический бензиллитий получают высокой степени чистоты с выходом 56% (найдено %: Li 7,22, 7,28;  $C_7H_7Li$  вычислено %: Li 7,08). Он очень чувствителен к нагреванию; при хранении через 1—2 суток темнеет и осмоляется.

Кристаллический фениллитий при реакции в эфирном растворе с четырехбромистым оловом и с бензофеноном дает тетрафенилолово (80%) и трифенилкарбинол (70%). Отмечаем, что литийорганические соединения реагируют с серой, образуя меркаптиды.

При действии этиллития на три-*n*-толилвисмут, в тех же условиях, как и в случае применения соединений сурьмы, получен кристаллический *n*-толиллитий с выходом 66%. Реакция идет значительно медленнее.

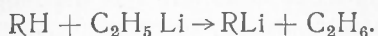
По обменной реакции этиллития с галоидными ароматическими соединениями, гладко идущей без нагревания,



получена серия кристаллических ароматических соединений лития: из бромбензола фениллитий с выходом 78% (найдено %: Li 6,94, 7,03), из иодбензола 52,1% (найдено %: Li 7,95, 8,01), *n*-толиллитий из *n*-бромтолуола 66,0% (найдено %: Li 6,31, 6,32), *o*-толиллитий из *o*-иодтолуола 53,6% (найдено %: Li 7,37, 7,12), *m*-толиллитий из *m*-иодтолуола 30% (найдено %: Li 6,73, 6,68), *n*-бромфениллитий из *n*-дибромбензола 76,1% (найдено %: Li 4,65, 4,91), *n*-хлорфениллитий из *n*-хлорбромбензола 88,8% (найдено %: Li 5,64, 5,62), *n*-бифениллитий из *n*-бромбифенила 44,4% (найдено %: Li 3,98, 3,92;  $C_{12}H_9Li$  вычислено %: Li 4,33). Пониженное содержание лития в двух случаях вызвано примесью  $LiBr$ .

Наличие кристаллического этиллития и ряда ароматических соединений лития позволило нам значительно расширить область применения металлизации (1). Последнее, проводимое в среде чистого бензола, было успешно применено для получения жирноароматических, арома-

тических и гетероциклических соединений лития (например дилитий-тиофена) в индивидуальном состоянии



Нами получены с количественным выходом кристаллические: 9-флуорениллитий и фенилацетиленид лития (найдено %:Li 3,88, 3,82;  $C_{11}H_7Li$  вычислено %:Li 4,03; найдено %:Li 6,40, 6,40;  $C_8H_5Li$  вычислено %:Li 6,43). Литиевое соединение диэтилового эфира резорцина вследствие хорошей растворимости в бензоле не выделено, доказано карбонизацией.

Нами найдена неизвестная до сего времени реакция полиметаллирования в ряду литийорганических соединений, позволяющая, например, ввести в молекулу толуола 2, 4 или 5 атомов лития. Бензиллитий при действии на него равномолекулярного количества этиллития при 70—75° с количественным выходом образует дилитиевое соединение толуола — кристаллическое вещество оранжевого цвета, моментально воспламеняющееся на воздухе (найдено %:Li 13,46, 13,64;  $C_7H_6Li_2$  вычислено %:Li 13,36). При нагревании толуола с этиллитием при 90—100° образуются (с выходом 70—75%) кристаллические темнокрасные тетра- и пенталитиевые соединения толуола (найдено %:Li 23,99, 24,0;  $C_7H_4Li_4$  вычислено %:Li 23,99; найдено %:Li 29,93, 29,74;  $C_7H_4Li_5$  вычислено %:Li 30,57).

При действии этиллития в бензольном растворе на дифенилметан выделено темнокрасное соединение тетралитий дифенилметана (найдено %:Li 14,85, 14,29;  $C_{13}H_8Li_4$  вычислено %:Li 14,45).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
28 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, в. 1, изд. АН СССР, 1949; Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, там же, в. 3, 1945.  
<sup>2</sup> К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, там же. <sup>3</sup> К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, там же; К. А. Кочешков, там же, в. 5, 1947; К. А. Кочешков и А. П. Сколдинов, там же, в. 8. <sup>4</sup> К. А. Кочешков, там же.