

Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ЛИТИЙАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ЭФИРАТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 III 1951)

Изучение окрашенных и проводящих электрический ток органических соединений щелочных металлов привело нас к открытию комплексной природы этого типа веществ (¹). Было найдено, что натриевые и литиевые соединения триарилметилов, фенилированных этиленовых углеводов, дигидропроизводных конденсированных многоядерных углеводов и азометинов представляют собой комплексные соединения, в построении которых принимает участие эфир или третичный амин.

Полученные данные, по-новому освещающие проблему строения указанных типов щелочно-органических соединений, побудили нас предпринять исследование литийорганических соединений ароматических углеводов в отношении их способности к комплексообразованию.

Соединения этого обширного класса, получаемые, как правило, в эфирной среде и только как исключение — в неполярных растворителях, обычно не выделялись в индивидуальном виде и не анализировались. Анализировался только фениллитий, полученный Шленком (²) действием этиллития (или лития) на дифенилртуть в бензольной среде, содержание лития в котором оказалось равным 8,51%, т. е. соответствовало составу C_6H_5Li . Другие же литийорганические ароматические соединения, получаемые как в бензольном, так и в эфирном растворах, не подвергались анализу. Их было принято считать, независимо от природы применяемого при их получении растворителя, за соединения, отвечающие формуле $ArLi$, где Ar — ароматический радикал.

Наше исследование показало, что в действительности литийароматические соединения в обычных условиях их получения, т. е. при применении в качестве растворителя эфира, существуют в виде комплексных соединений с эфиром, выделяемых с легкостью из растворов в кристаллическом виде. Литийорганические же соединения как таковые могут быть получены при применении в качестве среды бензола или путем отщепления эфира от их эфиратов.

Объектами исследования нам служили фенил-, α -нафтил-, 9-фенантрил- и 9-антриллитий. Указанные литийарилы получались действием n -бутиллития на арилбромиды в бензольном растворе. Они представляют собой бесцветные мелкокристаллические вещества. Состав их, приводимый в табл. 1, соответствует формуле $ArLi$. Эти соединения при нагревании под азотом в запаянном капилляре ведут себя примерно одинаково. Приблизительно при 140—150° начинается незначительное разложение вещества без плавления, при 230—240° наступает интенсивное разложение, сопровождающееся почернением вещества и частичным

плавлением; во всех случаях, кроме фениллития, в этом температурном интервале в верхней части капилляров наблюдается конденсация бесцветных веществ.

Таблица 1

Ариллитий	Вес в г			Найдено %		Вычислено %	
	ариллитий	арил	литий	арил	литий	арил	литий
Фениллитий . . .	0,7404	—	0,0589	—	7,95	91,74	8,26
α -нафтиллитий . .	1,3828	1,2452	0,0667	90,05	4,82	94,82	5,18
9-фенантриллитий	1,3332	1,2353	0,0553	92,66	4,00	96,24	3,76
9-антриллитий . .	1,7670	1,6467	0,0592	93,19	3,35	96,24	3,76

Литийорганические соединения в эфирной среде получались обычными путями. Фениллитий готовился действием лития на бромбензол. Из профильтрованного эфирного раствора при стоянии выделяется вещество в виде крупных бесцветных призм, содержащих только 4,56% лития. Это содержание лития соответствует моноэфирату фениллития (см. табл. 2). Остальные три объекта были получены действием *n*-бутиллития на соответствующие арилбромиды. Анализом металла и углеводородной части в них было установлено содержание также одной молекулы эфира на молекулу щелочноорганического соединения (см. табл. 2). Эфират α -нафтиллития представляет собой бесцветные иглы, эфират 9-фенантриллития — бесцветные призмы, эфират 9-антриллития — светложелтые мелкие кристаллы.

Исследованные эфиры устойчивы при комнатной температуре и атмосферном давлении. В вакууме же (при 3 мм рт. ст.) эфират фениллития теряет за 3 мин. около 0,5% содержащегося в нем эфира; эфиры 9-фенантрил- и 9-антриллития не распадаются в этих условиях. Эфират α -нафтиллития значительно менее устойчив — он отщепляет весь эфир (32,35%) в вакууме при комнатной температуре за 2 часа. Полное отщепление эфира от эфиратов остальных литийариллов происходит при нагревании их в вакууме при 80—100° в течение 2 час. Так, эфират 9-фенантриллития в этих условиях потерял в весе 24,3% (при теоретическом содержании эфира в 28,70%).

По отношению к высокой температуре эфиры ведут себя в заплавленных капиллярах различно. Эфират фениллития частично плавится около 100° и затем полностью расплавляется с разложением при температуре около 150°; эфират α -нафтиллития при 80° начинает плавиться, затем постепенно чернеет и расплавляется с разложением около 240°. Эфиры 9-фенантриллития и 9-антриллития около 200° начинают чернеть, затем в интервале 220—230° превращаются частично в черную жидкость, окружающую черную твердую массу.

Поскольку эфирные растворы эфиратов литийароматических соединений не обладают, согласно литературным данным, электропроводностью, то им следует придать строение комплексов — неэлектролитов (I), в которых атом лития ковалентно связан с ароматическим радикалом и координационно — с молекулой диэтилового эфира:



Экспериментальная часть

Все манипуляции с литийорганическими соединениями проводились под азотом, освобожденным от следов кислорода с помощью трифенилметилнатрия или фенилбифенилкетоннатрия. Реакционными сосудами

служили двурогие ампулы.

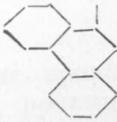
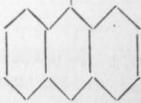
Получение литийариллов. Смесь 6,2 г мелко нарезанного лития, 35 г *n*-бутилхлорида и 125 мл бензола (без тиофена) встряхивалась в ампуле с бусами в течение 5 час. при комнатной температуре. Раствор отфильтровывался от хлористого лития и избытка лития и титровался. Выход *n*-бутиллития составлял около 70% теоретического (сравнить с методикой Колемана и др. (3)).

К бензольному раствору *n*-бутиллития (0,017 моля) прибавлялся арилбромид (0,014 моля), растворенный в 3—10 мл бензола. 9-фениллитий и 9-антримиллитий тотчас начинают выпадать из раствора, а фениллитий и α -нафтмиллитий — после 2—3-минутного подогревания реакционной смеси на водяной бане. Через 30 мин. выделившиеся литийарилы (около 60% теории) отфильтровывались и анализировались. Из фильтратов при стоянии до следующего дня выделялось еще значительное количество вещества, в общей сложности до 88—99% теории.

Получение эфиратов литийариллов. Эфират фениллития получался из 1,3 г лития, 15 г бромбензола и 30 мл эфира.

Остальные эфираты получались прибавлением эфирных растворов арилбромидов (0,013—0,029 моля) к

Таблица 2

Соединение	Состав комплекса в г				Эквиваленты			Найдено %			Вычислено %		
	комплекс	арил	литий	эфир	арил	литий	эфир	арил	литий	эфир	арил	литий	эфир
$C_6H_5 - Li \leftarrow O(C_2H_5)_2$	0,5750	—	0,0262	—	—	—	—	—	4,56	—	48,75	4,39	46,86
 $Li \leftarrow O(C_2H_5)_2$	2,8014	1,7492	0,0872	0,9650	1	0,91	0,95	62,44	3,11	34,45	61,07	3,33	35,60
 $Li \leftarrow O(C_2H_5)_2$	2,3025	1,5954	0,0639	0,6432	1	1,02	0,96	69,29	2,77	27,94	68,61	2,69	28,70
 $Li \leftarrow O(C_2H_5)_2$	1,6838	1,2101	0,0362	0,4375	1	0,76	0,86	71,87	2,15	25,98	68,61	2,69	28,70

эфирному раствору *n*-бутиллития (0,013—0,029 моля), приготовленному обычным путем (4). Реакция сопровождается сильным разогреванием, и потому требуется наружное охлаждение. Через 10—20 мин. выделившиеся эфиры (33—79% теории) отфильтровывались и анализировались.

Изолирование литийароматических соединений и их эфиров проводилось с помощью специальной воронки со стеклянным фильтром № 2, снабженной серией насадок на шлифах (см. рис. 1). Насадка *F* присоединяется к шлифу *C* и нижним своим концом соединяется с помощью каучуковой трубки с двурогой ампулой, служащей приемником фильтрата. В верхний шлиф *B* воронки вставляется насадка *D*, соединенная с масляным насосом, дающим разрежение 3 мм рт. ст. Система дважды эвакуируется и наполняется азотом через отводную трубку *A*, снабженную стеклянным краном. Затем воронка соединяется через насадку *D* с реакционной ампулой и металлоорганическое соединение переносится на фильтр, причем ток азота подается через отводную трубку реакционной ампулы. По окончании фильтрования осадок промывается бензолом или эфиром, насадка *F* и приемник отъединяются и нижний

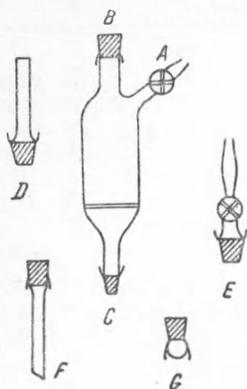


Рис. 1

конец воронки закрывается колпачком *G*, а вместо насадки *D* вставляется насадка *E*. Последняя соединяется с вакуум-насосом и воронка при открытом кране насадки *E* эвакуируется. Взвешивание эвакуированной воронки производилось через каждые 3 или 10 мин., в зависимости от характера вещества. В случае эфиров удаление растворителя достигалось в 10—20 мин.; для удаления бензола требовалось 1—1½ часа. Операция прекращалась при достижении постоянного веса или постоянной убыли в весе комплекса.

Освобожденное от растворителя вещество покрывалось затем на воронке слоем эфира и разлагалось эфирным раствором метанола. Далее колпачек *G* снимался и нижний конец воронки соединялся с насадкой *F*, присоединенной на пробке к приемнику. Эфирно-метанольный раствор продавливался в приемник, воронка промывалась эфиром и водой, эфирный слой экстрагировался водой и растворитель полностью отгонялся. Остаток представлял собою ароматический углеводород. В водной вытяжке титрованием определялось содержание металла.

Разность между весом комплекса и суммой весов ароматического радикала (полученного в виде соответствующего углеводорода) и лития составляла вес комплексно связанного эфира.

Институт нормальной и патологической морфологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
20 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, **70**, 237 (1950); **74**, 939 (1950).
² W. Schlenk и J. Holtz, Ber., **50**, 262 (1917). ³ G. Coleman, J. Hermandson and H. Johnson, Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 1896 (1937). ⁴ К. А. Кочешков и Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, 1949, стр. 25.