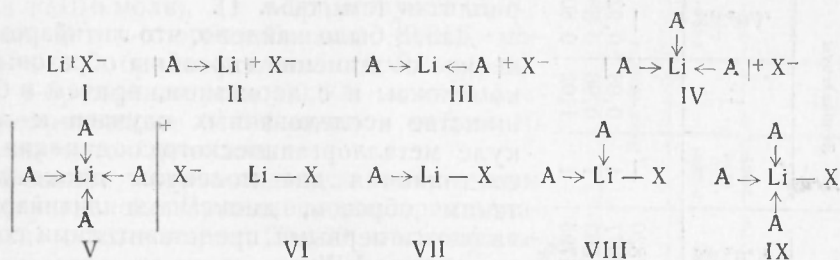


Б. М. МИХАЙЛОВ и Н. Г. ЧЕРНОВА

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ В РЯДУ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 8 IV 1952)

Для органических соединений лития, обладающего координационным числом 4, теоретически возможны следующие 9 типов соединений:



A = эфир, диоксан, амин; X = углеводородный радикал.

К соединениям типа I с электровалентной связью между органическим радикалом и щелочным металлом относят вещества, обладающие окраской и электропроводностью. В качестве типичных представителей этого рода соединений рассматриваются обычно щелочноорганические соединения триарилметиллов. На основании наших данных вытекает, и по мере накопления опытного материала это становится все более и более очевидным, что как таковые соединения типа  $\text{Li}^+\text{X}^-$  не существуют. Электровалентная связь имеется только в комплексных соединениях лития той или иной степени координационной насыщенности. Из 4 возможных типов комплексных соединений лития с гетерополярной связью известны 2.

Ионные соединения типа II представлены эфиратами дилитиевого соединения тетрафенилэтилена<sup>(1)</sup> и эфирным и триэтиламинным комплексами дилитиевого соединения трифенилэтилена<sup>(2)</sup>; к координационно ненасыщенным ионным соединениям III относится диэфират трифенилметиллития и диэфират дилитиевого соединения антрацена<sup>(2)</sup>. Соединения типа IV и V неизвестны.

К соединениям типа VI относили многочисленные литийорганические соединения, получаемые обычно в эфирных растворах. Нами, однако, показано, что литийорганические соединения типа VI существуют только в неполярных растворителях, в эфирных же растворах они находятся в виде комплексных соединений, содержащих одну молекулу эфира (тип VII)<sup>(3)</sup>. Более сложные эфирные соединения (VIII и IX) до сих пор не были обнаружены.

Таблица 1

Соединение	Комплекс в г			Эквиваленты			Найдено %			Вычислено %			Вычислено без амина		
	ком-плекс	веще-ство	Li	$N(C_2H_5)_3$	веще-ство	Li	$N(C_2H_5)_3$	веще-ство	Li	$N(C_2H_5)_3$	веще-ство	Li	$N(C_2H_5)_3$	веще-ство	Li
$C_6H_5 \cdot Li \cdot N(C_2H_5)_3$	1,6478	—	0,0661	0,7820	—	—	—	—	4,01	47,45	44,62	3,75	54,63	91,74	8,26
$\alpha-C_{10}H_7 \cdot Li \cdot N(C_2H_5)_3$	2,6104	1,3719	0,0733	0,9977	1	0,98	0,92	52,55	2,81	38,22	54,04	2,95	43,01	94,82	5,18
9-фенантрил-Li · $N(C_2H_5)_3$	0,6388	0,3705	0,0140	0,1863	1	0,96	0,88	58,00	2,49	29,16	62,11	2,43	35,46	96,24	3,76
9-антрил-Li · $N(C_2H_5)_3$	0,5964	0,3948	0,0158	0,1795	1	1,02	0,80	66,20	2,65	30,10	62,11	2,43	35,46	96,24	3,76

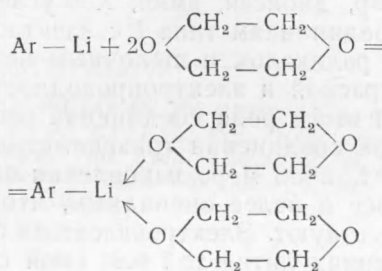
Образование соединений типа VIII и IX можно было ожидать от соединений с большей координирующей способностью, чем у диэтилового эфира, таких, как амины, диоксан или диметилловый эфир этиленгликоля.

Опыт показал, что литийароматические соединения ряда бензола, нафталина, антрацена и фенантрена образуют с третичными аминами (триэтиламино) такие же комплексные соединения, как с диэтиловым эфиром, т. е. соединения типа VII. Эти вещества получают при действии амина на индивидуальные литийарилы, изолируемые в твердом виде при смешении бензольных растворов *n*-бутиллития и бромзамещенных ароматических углеводов:



Таким путем получены аминаты фениллития,  $\alpha$ -нафтиллития, 9-антрил и 9-фенантриллития (см. табл. 1).

Далее было найдено, что литийароматические соединения способны образовывать комплексы и с диоксаном, причем в большинстве исследованных случаев к молекуле металлорганического соединения присоединяются две молекулы диоксана и, таким образом, диоксанаты литийариллов являются первыми представителями соединений типа VIII:



Комплексные соединения с двумя молекулами диоксана образуют фенил-, *n*-толил-, *n*-хлорфенил,  $\alpha$ -нафтил- и 9-антриллитий; одну молекулу диоксана присоединяет 9-фенантриллитий (см. табл. 2).

Из группы неионных комплексных соединений лития остаются неполученными, так же как и в группе ионных комплексов, координационно насыщенные соединения (тип IX).

Принадлежность комплексных соединений лития к группе ионных или неионных определяется природой радикала. В соединениях с радикалами арилалкильного типа,

в которых в силу сопряжения ослаблена связь между атомом углерода и металла, наблюдается тенденция к образованию ионных комплексов. В соединениях с арильными радикалами, дающими более прочную связь с металлами, напротив, наблюдается склонность к образованию комплексных соединений с ковалентной связью между металлом и углеродом.

### Экспериментальная часть

Все операции с металлоорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

**Диоксановые комплексы.** Для получения диоксановых комплексов литий-ариллов в двурогую ампулу, содержащую бензольный 2*N* раствор *n*-бутиллития (3), медленно прибавлялся диоксановый раствор равномолекулярного количества соответствующего арилбромида. В реакцию бралась, соответственно, 2,5 г бромбензола (0,016 моля), 3 г *n*-бромтолуола (0,017 моля), 3 г *n*-хлорбромбензола (0,015 моля), 4 г  $\alpha$ -бромнафталина (0,019 моля), 2 г 9-бромфенантрена (0,008 моля), 1 г 9-бромантрацена (0,004 моля) и от 5 до 10 эквивалентов диоксана.

Реакции сопровождались энергичным разогреванием. Выделившиеся кристаллические осадки через 20—30 мин. отфильтровывались на специальной воронке (3) под давлением азота, промывались бензолом и освобождались от растворителя эвакуированием воронки до 3 мм рт. ст. при 18—20°, на что требовалось 15—60 мин.

Анализ комплексов производился ранее описанным методом (3).

Ввиду значительной летучести бензола, хлорбензола и толуола в соответствующих комплексных соединениях возможно было только определение металла.

**Аминные комплексы.** К бензольному раствору 2*N* раствора *n*-бутиллития прибавлялось равномолекулярное количество арилбромида. Получающиеся при этом литиевые соединения отфильтровывались на специальной воронке, освобождались от растворителя длительным эвакуированием и затем при нагревании обрабатывались в ампуле 3—7 эквивалентами триэтиламина.

Смесь 1,7 г фениллития и 8 мл триэтиламина нагревалась на водяной бане, фильтровалась и фильтрат упаривался в вакууме до постоянного веса. Кристаллический остаток амината фениллития подвергался анализу.

Таблица 2

Соединение	Комплекс в г			Эквиваленты			Найдено %			Вычислено %			Вычислено без диоксана	
	ком-плекс	веще-ство	Li	диок-сан	веще-ство	Li	диок-сан	веще-ство	Li	диок-сан	веще-ство	Li	веще-ство	Li
$C_6H_5 \cdot Li \cdot 2C_4H_8O_2$	1,0130	—	0,0266	—	—	—	—	2,62	2,66	67,71	94,74	8,26	94,74	8,26
$n-C_7H_7 \cdot C_6H_5 \cdot Li \cdot 2C_4H_8O_2$	1,3996	—	0,0364	—	—	—	—	2,60	2,53	64,24	92,92	7,08	92,92	7,08
$n-C_6H_4 \cdot Li \cdot 2C_4H_8O_2$	1,7998	—	0,0409	—	—	—	—	2,27	2,36	59,79	94,14	5,86	94,14	5,86
$\alpha-C_{10}H_7 \cdot Li \cdot 2C_4H_8O_2$	1,2176	0,4618	0,0292	0,7266	1	4,45	2,27	37,93	2,40	59,67	40,98	5,18	94,82	5,18
9-фенантрил-Li · C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,7095	0,4431	0,0171	0,2493	1	0,96	1,11	62,45	2,41	35,14	65,09	3,76	96,24	3,76
9-антрил-Li · 2C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,6907	0,3548	0,0138	0,3221	1	0,99	1,82	50,48	1,95	47,57	49,18	1,93	96,24	3,76

При действии 8 мл триэтиламина на 2,76 г  $\alpha$ -нафтиллития получался раствор, выделяющий при охлаждении до  $-12^\circ$  крупные кристаллы, которые, однако, не изолировались из-за их хорошей растворимости при комнатной температуре.

Для анализа амината раствор упаривался в вакууме до постоянного веса.

1,02 г 9-фенантриллития растворялись при нагревании до  $80^\circ$  в 5 мл триэтиламина. Выпавшие при охлаждении до  $+8^\circ$  крупные желтые кристаллы отфильтровывались и сушились.

Аминат плавился в запаянном капилляре при  $82-96^\circ$  с последующим разложением выше  $125^\circ$ . Аминат 9-антриллития получался аналогично из 1 г вещества.

Триэтиламин определялся в аминных комплексах в виде его солянокислой соли. После разложения комплекса эфирный раствор экстрагировался 10% соляной кислотой; амин, содержащийся в водном слое, отгонялся в склянку Ивицкого с 10% соляной кислотой. Солянокислые растворы упаривались досуха на водяной бане. Остаток представлял собой соль амина.

Институт нормальной и патологической  
морфологии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
3 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, 70, 237 (1950). <sup>2</sup> Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, 74, 939 (1950). <sup>3</sup> Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН, 78, 489 (1951).