

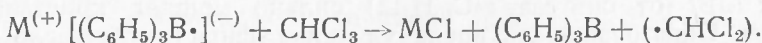
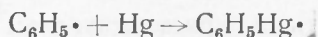
Г. А. РАЗУВАЕВ и Т. Г. БРИЛКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСОВ $M[BR_4]$

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 V 1953)

В нашем первом сообщении ⁽¹⁾ мы описали исследование свободно-радикальных реакций соединений типа $M^{(+)}[B(C_6H_5)_4]$. Подобные соединения, диссоциирующие в полярных растворителях на ионы, способны в соответствующих условиях реагировать с образованием свободных радикалов. Для доказательства образования последних нами использовался метод фиксации радикалов на ртуть.

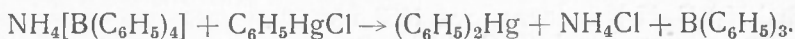
Было установлено, что комплексы $Li[B(C_6H_5)_4]$, $K[B(C_6H_5)_4]$ и $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ при длительном встряхивании их с металлической ртутью в среде хлороформа разлагаются с образованием фенильного радикала, взаимодействующего с ртутью, и второго сложного радикала с одиначным электроном у бора. В продуктах реакции показано присутствие дифенилртути, $LiCl$, KCl или NH_4Cl и $B(C_6H_5)_3$.



В случае использования аммониевого комплекса, кроме $(C_6H_5)_2Hg$, $(C_6H_5)_3B$ и NH_4Cl , найдены были бензол и аммиакат трифенилбора, $NH_3\cdot B(C_6H_5)_3$. Образование последних обусловлено внутримолекулярным распадом комплекса, идущим также и в отсутствие ртути.

В реакции с металлической ртутью для NH_4 -комплекса, следовательно, параллельно идут две реакции: 1) разложение комплекса на свободные радикалы и 2) внутримолекулярный распад на бензол и $NH_3\cdot B(C_6H_5)_3$.

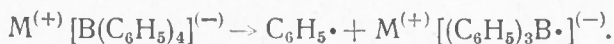
В сообщении ⁽¹⁾ было высказано предположение о возможности образования в реакциях комплексов с ртутью хлористой фенилртути и последующем ее переходе в дифенилртуть. Вероятность образования C_6H_5HgCl вполне возможна. Так, при взаимодействии $NH_4[B(C_6H_5)_4]$ с C_6H_5HgCl последняя почти количественно переходит в симметричное производное:



В дальнейших наших исследованиях реакций комплексов с ртутью в среде хлороформа это предположение подтвердилось экспериментально. При взаимодействии кристаллического Li -комплекса состава

$\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 2\text{LiBr}$ с металлической ртутью в хлороформе была в продуктах реакции выделена и идентифицирована хлористая фенилртуть.

Таким образом, исследование взаимодействия комплексных соединений типа $\text{M}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ с ртутью показало, что данные соединения, построенные по обратнo-ониевому типу, способны реагировать с выделением свободного радикала из элементарорганического аниона по схеме:

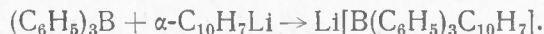


Интересно было бы проследить такое течение реакции для комплексов, у которых в анионе бор был бы связан с различными радикалами. Соединения такого типа, т. е. $\text{M}[\text{BR}_3\text{R}']$, известны. Так, были получены без выделения в индивидуальном виде комплексы $\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5]$ (2), $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OCH}_3]$ (3) и $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_9]$ (4). Выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы:

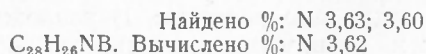


Мы поставили себе целью просинтезировать комплексы с Ag-радикалами, образующими легко выделяемые известные ртутьорганические соединения. Нами получены комплексы, содержащие в анионе, кроме фенильных радикалов, нефтильные и толильные радикалы, а именно: $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ и $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}_6\text{H}_5]$ (а также их K- и NH_4 -производные; водные растворы полученных нами Li-комплексов с несимметричным анионом, оказывается, количественно выделяют нерастворимые в воде осадки с K-, NH_4 -, но не Na-солями). $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$ и $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$ получались осаждением их из водных растворов $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$, синтезируемого по аналогичной методике, предложенной для $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (3).

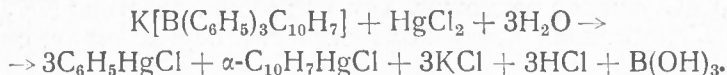
К эфирному раствору трифенилбора прибавлялось эквивалентное количество эфирного раствора α -нафтиллития, полученного из α - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ и Li (6)



Li-комплекс выделить в кристаллическом виде нам не удалось, так как LiBr (от синтеза $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Li}$) сильно мешает кристаллизации продукта. Образовавшееся после удаления эфира густое масло использовалось для получения легко выделяемых аммониевых и калиевых производных. Для этого масло растворялось в воде и в водном фильтрате добавлением растворов NH_4Cl или KCl , осаждались белые осадки соответствующих комплексов. Образование последних подтверждалось их анализами, для $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$ определением содержания азота:



для $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$ определением количества выделившейся HCl при реакции его с сулемой. Методика предложена (3) для определения C_6H_5 -радикалов в комплексе $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

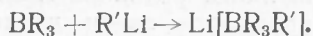


$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}_{10}\text{H}_7]$. Выделилось HCl 98,49%.

Как при получении $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, так и в синтезах Li-комплексов с несимметричным анионом выделению соединений в кристаллическом виде мешает LiBr, получающийся при реакции галоидариллов с металлическим литием. Так как растворимость Li-комплексов в хлороформе

значительно больше, чем для К- или NH₄-производных, желательнее было бы в реакции с металлической ртутью иметь именно литиевые комплексы. Для этого мы пошли по пути использования в синтезах комплексов литийорганических соединений, свободных от LiBr. Разработанная Т. В. Талалаевой и К. А. Кочешковым (?) методика получения литийорганических соединений в кристаллическом виде, позволила нам применить в синтезах Li[B(C₆H₅)₃C₆H₄CH₃] и Li[B(C₁₀H₇)₃C₆H₅] растворы *n*-CH₃C₆H₄Li и C₆H₅Li, не содержащие бромистого лития.

Получение комплексов проводилось по реакции



Необходимые для синтеза (C₆H₅)₃B и (C₁₀H₇)₃B готовились известным способом (8). Перед употреблением (C₆H₅)₃B перегонялся в вакууме и перекристаллизовывался из эфира; (C₁₀H₇)₃B, выделенный после его синтеза в твердом виде, промывался несколько раз абсолютным эфиром ((C₁₀H₇)₃B сравнительно плохо растворим в эфире).

При синтезах комплексов к эфирному раствору рассчитанного количества В-производного медленно вводился эфирно-бензольный раствор литийорганического соединения до эквивалентной точки (определяется качественной реакцией с кетоном Михлера).

При введении AgLi наблюдается небольшое вскипание эфира и разогревание реакционной массы. После 2-часового стояния, в случае Li[B(C₁₀H₇)₃C₆H₅] через несколько минут, на дне реакционного сосуда образуется белый мелкокристаллический осадок комплекса. Количество осадка увеличивается после отгонки эфира и части бензола (синтез и удаление растворителя проводятся в атмосфере азота). Образовавшийся осадок комплекса отфильтровывается в закрытой воронке и сушится в вакуум-эксикаторе (3—4 часа при 5 мм).

Полученные таким образом комплексы Li[B(C₆H₅)₃C₆H₄CH₃] и Li[B(C₁₀H₇)₃C₆H₅] представляют собой белые игольчатые кристаллы, после высушивания в вакууме легко рассыпающиеся в порошок. Хорошо растворимы в воде, слабее в хлороформе и нерастворимы в бензоле и циклогексане. По своим свойствам и растворимости очень похожи на Li[B(C₆H₅)₄].

Анализ полученных комплексов проводился аналогично вышеописанному для комплекса с анионом [B(C₆H₅)₃C₁₀H₇]. Выделялись NH₄-производные и определялось процентное содержание азота

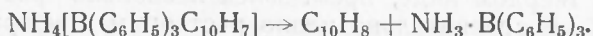
Найдено %: N 4,08; 4,10
C₂₅H₂₆NB. Вычислено %: N 4,00

Найдено %: N 2,79; 2,90
C₃₆H₃₀NB. Вычислено %: N 2,88

С комплексами M[B(C₆H₅)₃C₁₀H₇], M[B(C₆H₅)₃C₆H₄CH₃] и M[B(C₁₀H₇)₃C₆H₅] проводились реакции их взаимодействия с ртутью, для NH₄ производных также их термическое разложение. Методика проведения реакций и ход анализа полученных продуктов аналогичны описанным в первом сообщении (4). Результаты проведенных реакций NH₄[B(C₆H₅)₃C₁₀H₇] и K[B(C₆H₅)₃C₁₀H₇] показали, что комплексы реагируют с металлической ртутью в хлороформе с выделением из аниона свободного радикала, взаимодействующего с металлом, как это имело место в случае Li[B(C₆H₅)₄]. Присутствие в продуктах реакции α-динфтилртути указывает на отрыв нафтильного радикала, фенольные же радикалы удерживаются бором. Отсутствие фенольных производных ртути говорит о преимущественном отрыве нафтильных радикалов от бора.

В реакции Li[B(C₆H₅)₃C₆H₄CH₃] с ртутью шло образование дитолилртути, (C₆H₅)₃B и LiCl, также с преимущественным отрывом толил-

радикала. В ряду комплексов $M[B(C_6H_5)_3C_6H_5]$, $M[B(C_6H_5)_3C_{10}H_7]$ и $M[B(C_6H_5)_3C_6H_4CH_3]$ наблюдается определенная общность — образование симметричного $(C_6H_5)_3B$ и отрыв четвертого радикала, фиксируемого ртутью. Для того чтобы показать, является ли образование симметричного борорганического соединения существенным в реакции рассматриваемых комплексов, мы и провели синтез $Li[B(C_{10}H_7)_3C_6H_5]$ и его реакцию с ртутью в тех же условиях. Оказалось, что в данном случае идет отрыв не фенильного, а нафтильного радикала, на что указывает найденная в продуктах реакции α -динафтилртуть. Следовательно, отрыв того или иного радикала от аниона комплекса зависит, главным образом, от прочности связи данного радикала с бором. Порядок отрыва радикалов от исследуемых комплексов в реакции с ртутью соответствует порядку термического разложения аммониевых производных. В случае $NH_4[B(C_6H_5)_3C_{10}H_7]$ шел внутримолекулярный распад на нафталин и $NH_3 \cdot B(C_6H_5)_3$:



Для $NH_4[B(C_6H_5)_3C_6H_4CH_3]$ отмечено образование толуола и $NH_3 \cdot B(C_6H_5)_3$. В случае же $NH_4[B(C_{10}H_7)_3C_6H_5]$ выделялся нафталин и количество его соответствовало отрыву двух нафтильных радикалов. Бензол в продуктах реакции не обнаружен. Образование 2 мол. нафталина при распаде 1 моля комплекса, очевидно, обусловлено распадом образовавшегося нестойкого $NH_3 \cdot B(C_{10}H_7)_2C_6H_5$, который из продуктов реакции выделен не был.

Преимущество отрыва $C_{10}H_7$ - и $C_6H_4CH_3$ -радикалов перед C_6H_5 в исследуемых реакциях совпадает с расположением этих радикалов по «электроотрицательности» в ряду Караша, установленном для ионных реакций, а также с рядом Разуваева и Котон⁽⁹⁾, полученном для радикальных реакций.

Совпадение порядка отрыва радикалов в реакциях комплексов с ртутью и при термическом разложении еще не говорит об идентичности хода реакции, но образование ртутьорганических соединений в первом случае подтверждает свободно-радикальное течение реакций комплексов типа $M[BR_3R']$ в определенных условиях.

Механизм термического распада данных соединений требует более детального изучения.

Горьковский государственный
университет

Поступило
29 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН, **85**, 815 (1952). ² H. G. Schlegel, N. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3429 (1940). ³ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff, Lieb. Ann., **563**, 110 (1949). ⁴ G. Wittig, A. Rückert, *ibid.*, **566**, 101 (1950). ⁵ G. Wittig, P. Raff, *ibid.*, **573**, 195 (1951). ⁶ К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, в. 1, изд. АН СССР, М., 1949. ⁷ Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **77**, 621 (1951). ⁸ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, в. 3, изд. АН СССР, М., 1945. ⁹ А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Уч. зап. Моск. гос. ун-та, **3**, 283 (1936).