Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

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

О СТРОЕНИИ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Систематически исследуя условия образования, строение и свойства щелочноорганических соединений, особенно в их индивидуальном кристаллическом виде, мы обратили внимание на то, что при действии лития на бромбензол в эфирной среде выделяющееся соединение имеет более сложный характер, чем это отвечает формуле C_6H_5Li.

Вопрос этот имеет принципиальный интерес, во-первых, потому, что прямое действие металла на алкил- или арилгалогениды является одним из главнейших путей синтеза литийорганических соединений; во-вторых, потому, что он тесно соприкасается с вопросом о структуре комплексов по Гриньяру, исследование которых на протяжении нескольких десятилетий (1900—1930) показало, как известно, их значительную сложность.

Действительно, как мы впервые отметили ([1], [4]) и с разных сторон здесь экспериментально доказываем, строение литийорганических соединений, описываемых в настоящей статье, имеет несомненную аналогию с магнийорганическими комплексами, также включающими в свой состав алкил- или арилметалл, галоидные соли металла и эфир *.

Существование впервые описываемого нами в настоящей работе моноэфирата бромистого лития $LiBr \cdot (C_2H_5)_2O$ еще более углубляет отмеченную аналогию **.

Наконец, резкое противоречие наших данных с данными Б. М. Михайлова и Н. Г. Черновой ([2]) и невоспроизводимость их опытов получения моноэфирата фениллития из бромбензола и лития в среде эфира побудили нас с разных сторон подойти к получению комплекса.

Из приводимых ниже подробных экспериментальных данных и анализов следует, что при прямой реакции между бромбензолом (соответственно, *п*-бромтолуолом) и литием в среде эфира выделяющееся из раствора кристаллическое вещество имеет комплексное строение, отвечающее формуле (I) или (II):

$$2C_6H_5Li \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O, \qquad (I)$$

$$2n\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4Li \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O. \qquad (II)$$

По Михайлову и Черновой ([2]), опустивших при анализе около 20% бромистого лития, комплекс имеет состав:

$$C_6H_5Li \cdot (C_2H_5)_2O. \qquad (III)$$

Для более полного доказательства строения тройного комплекса нами было осуществлено его получение и иным, совершенно независимым путем,

* Естественно, структура органических соединений лития, как одновалентного металла, не может включать (без специальных оговорок) тип, аналогичный RMgX.

** Нами получен также и эфират иодистого лития.

а именно, при смешении кристаллического фениллития (соответственно, *п*-толиллития) с избытком бромистого лития (точнее, его моноэфирата) в эфирной среде. Выделенные при этом кристаллические соединения отвечали по анализу формулам (I) или (II).

Таким образом, получение по двум независимым путям приводит нас к комплексам одинакового состава.

Изолирование комплексов тройного состава, само собой разумеется, не исключает возможности выделения индивидуальных RLi, как это показано впервые Шленком [3] и развито нами на основе более совершенных методов [1], [4], [5], а также и эфиратов, давно описанных Гроссе [6].

Несомненно, состав выделяющихся комплексов зависит от растворимости, характера радикала, среды, температуры, природы галоида в литиевых слоях, от последующей обработки тем или иным растворителем и т. д.

Упомянутый выше моноэфират бромистого лития получен с 91% выходом в среде эфира по реакции: $CH_2Br-CH_2Br+2Li\rightarrow 2LiBr+CH_2=CH_2$. Он обладает хорошей растворимостью в эфире даже при —10° при обычных концентрациях. Этим объясняется отсутствие выпадения его в осадок при реакциях органических бромидов с литием в эфире.

Нам представляется, что в недавно появившейся работе А. Н. Несмеянова, А. Е. Борисова и Н. В. Новиковой [7] для объяснения этого факта нет необходимости прибегать к гипотетическому комплексу изопропениллития с бромистым литием*.

Экспериментальная часть

Все операции проводились в атмосфере сухого азота, в специальной аппаратуре [4, 8] и с тщательно высушенными реактивами.

Комплекс $2C_6H_5Li\cdot LiBr\cdot 2(C_2H_5)_2O$ из бромбензола и лития в эфирной среде.

А. Раствор фениллития получают, как обычно, из 31,4 г бромбензола (0,2 мол.) и 3,35 г лития (0,4 ат. + 20% избыток) в 120 мл эфира. После отстаивания в течение ночи в бюретке раствор был 1,137 *н* на фениллитий и 1,366 *н* на бромистый литий. От 50 мл такого прозрачного раствора отгоняют 15 мл эфира. При охлаждении льдом выпадают легкие прозрачные игольчатые кристаллы, заполняющие реакционный сосуд (на дне небольшой тяжелый осадок). При нагревании игольчатые кристаллы снова переходят в раствор, который оставляют стоять в течение 10—15 мин. Далее сливают прозрачный раствор в другой сосуд и снова охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре, сушат в слабом токе азота (до тех пор, пока осадок не перестанет прилипать к стенкам и не начнет легко пересыпаться). Взятые в ампулы навески для анализа высыпают в 10—15 мл сухого бензола, осторожно разлагают спиртом, затем водой. Анализ см. табл. 1, А.

Б. При проведении реакции в условиях, указанных Б. М. Михайловым и Н. Г. Черновой [2], для получения «моноэфирата фениллития» (1,3 г лития, 15 г бромбензола и 30 мл эфира) после охлаждения до комнатной температуры и стояния в течение ночи получен темный раствор со значительным мелким тяжелым беловатым осадком, пронизанным крупными прозрачными кристаллами. При нагревании всей массы до кипения эфира в раствор переходят только эти последние; сливаем

* Указание в этой же работе [7] на то, что при реакции бромистого *н*-бутила с литием в эфире бромистый литий выделяется в виде осадка, видимо, основано на недоразумении. Опыт показывает, что в обычных условиях практически весь бромистый литий находится в растворе.

раствор с тяжелого осадка и охлаждаем раствор льдом. Анализ выделенных и высушенных, как описано выше, кристаллов дан в табл. 1, Б.

Таким образом, и в этих условиях (бо́льших концентраций) выделены кристаллы тройного комплекса того же состава, что и в опыте А (а не моноэфирата $C_6H_5Li \cdot (C_2H_5)_2O$!).

Таблица 1

	Навеска	0,1 *н* H_2SO_4, мл	0,1 *н* $AgNO_3$, мл	C_6H_5Li или *п*-$CH_3C_6H_4Li$ %	LiBr, %	Эфир (по разности) %	Приведенные доли моля
А	0,2219	11,12	5,28	42,06	20,67	37,27	2 0,95 2,01
	0,2338	11,71	5,47	42,04	19,86	38,10	2 0,91 2,05
Б	0,2127	10,33	4,91	40,77	20,05	39,18	2 0,94 2,17
	0,2293	11,20	5,32	41,00	20,15	38,85	2 0,95 2,14
В	0,4112	19,90	9,72	40,62	20,52	38,86	2 0,97 2,16
	0,4848	23,30	11,63	40,34	20,83	38,83	2 0,99 2,18
Г	0,2142	10,01	4,83	46,20	19,58	34,22	2 0,96 1,96
	0,1871	8,70	4,25	45,57	19,73	34,70	2 0,97 2,01
Д	0,3036	14,30	7,30	46,16	20,88	33,96	2 1,02 1,95
	0,2904	13,63	6,90	45,99	20,64	33,37	2 1,01 1,91

Анализ побочного тяжелого осадка показал, что он состоит из бромистого лития, смоченного концентрированным раствором фениллития с примесью мелкораздробленного металлического лития.

Комплекс $2C_6H_5Li \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ из кристаллического фениллития и эфирного раствора бромистого лития. Кристаллический фениллитий получен из 350 мл 0,815 *н* бензольного раствора этиллития (0,28 мол.) и 43,9 г (0,28 мол.) бромбензола при комнатной температуре в течение ночи с количественным выходом. Осадок фениллития (24,79 г; 0,28 мол.), содержащий примесь (3—5%) бромистого лития, что, как нами в свое время указывалось, бывает при получении его обменной реакцией из бромбензола, отфильтрован, промыт изопентеном, просушен в токе азота и растворен в 25 мл эфира (небольшое разогревание). Сюда прибавляем 125 мл 1,65 *н* эфирного раствора бромистого лития (см. ниже) (17,9 г LiBr; 0,2 мол.). Раствор отфильтрован через сухой складчатый бумажный фильтр от небольшой мути (4). От прозрачного раствора отгоняем эфир до объема 100 мл. По охлаждении льдом тотчас же выпадают прекрасно оформленные крупные прозрачные иглы, постепенно заполняющие весь объем раствора. Отфильтровываем на стеклянном фильтре, отжимаем, просушиваем 45 мин. в слабом токе азота. Сухие, рассыпающиеся кристаллы (5,2 г) подвергнуты анализу (табл. 1, В). Так как в этой реакции LiBr был взят в заведомом избытке, то фильтрат обогащен им (соотношение C_6H_5Li и LiBr в фильтрате равно примерно 2 : 3).

Комплекс 2*п*-$CH_3C_6H_4Li \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ из *п*-бромтолуола и лития в эфирной среде. Раствор *п*-толиллития из 34 г (0,2 мол.) *п*-бромтолуола, 3,35 г лития (0,4 ат. + 20 избыток) в 120 мл эфира, после отстаивания был 1,302 *н* на *п*-толиллитий и 1,368 *н* на бромистый литий. От 50 мл прозрачного раствора отгоняется 15 мл эфира, остаток охлаждается до — 20°. При потирании палочкой немедленно выпадает густой осадок мелких прозрачных игольчатых кристаллов. Они отфильтровываются и высушиваются так, как это описано в случае фенильного производного (анализ см. табл. 1, Г).

Комплекс 2*п*-$CH_3C_6H_4Li \cdot LiBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ из кристаллического *п*-толиллития и эфирного раствора бромистого лития. Кристаллический *п*-толиллитий получен из 100 мл 1,41 *н* бензольного раствора этиллития (0,14 мол.) и 23,9 г (0,14 мол.) *п*-бромтолуола при

стоянии в течение ночи. Выпавший осадок отфильтрован, промыт 2 раза изопентеном, высушен в токе азота (вес 10,2 г; примесь бромистого лития 15%). Растворяем его в 70 мл 1,65 *н* эфирного раствора бромистого лития (0,11 мол.). Растворение идет быстро, с разогреванием до кипения эфира (нерастворим лишь небольшой, тяжелый, белый осадок). Отгоняем эфир до объема 30 мл, даем отстояться, сливаем совершенно прозрачный раствор с тяжелого осадка (LiBr) и охлаждаем до —35°. Вся масса закристаллизовывается. Отсасываем, сушим 25—30 мин. в токе азота (анализ ст. табл. 1, Д).

Моноэфират бромистого лития, $LiBr \cdot (C_2H_5)_2O$. К 7 г (1,0 ат) мелконарезанного лития в 350 мл эфира при энергичном механическом перемешивании по каплям прибавляется в течение 3 час. 74,8 г (0,4 мол.) 1,2-дибромэтана в 200 мл эфира. Затем нагревают реакционную смесь при умеренном кипении и при перемешивании еще 1 час (водяная баня). Конец реакции определяют по прекращению выделения этилена. Фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат (1,65 *н* на LiBr) совершенно бесцветен и прозрачен. Выход бромистого лития в эфирном растворе 91%. Отгоняем в токе азота примерно половину эфира, прозрачный раствор сливаем с небольшого плотного осадка и охлаждаем до —70°. Выпавшие кристаллы моноэфирата бромистого лития (56 г) отсасываем и сушим в токе азота 30—35 мин.

	Найдено %:	Br	49,52; 49,80
$LiBr \cdot O(C_2H_5)_2$.	Вычислено %:	Br	49,69

По анализу на 1 моль бромистого лития приходится 1,01—1,08 моля эфира.

Моноэфират бромистого лития легко растворим в эфире; насыщенный раствор при комнатной температуре 1,8—1,9 *н*. При дальнейшем высушивании моноэфирата бромистого лития при нагревании примерно до 50—60° можно удалить эфир и выделить чистый бромистый литий в виде белоснежного матового, тяжелого порошка.

	Найдено %:	Br	91,40; 91,81
LiBr.	Вычислено %:	Br	92,05

Интересно отметить, что последний в различных опытах в разной мере, но все же довольно плохо переходит обратно в эфирный раствор.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
21 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН, **77**, 621 (1951). [2] Б. М. Михайлов, Н. Г. Чернова, ДАН, **78**, 489 (1951). [3] W. Schlenk, J. Holtz, Ber., **50**, 262 (1917). [4] Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 126 (1953). [5] Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1953). [6] A. Grosse, Ber., **59**, 2652 (1926). [7] А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, ДАН, **96**, 289 (1954). [8] Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ЖОХ, **13**, 392 (1953).