

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. Джанполадян

Молекулярные соединения хлористого магния с
аллиловым, бензиловым, фенил этиловым
и фурфуроловым спиртами

Задачей исследования было получение молекулярных соединений $MgCl_2$ со спиртами непредельными, ароматическими и гетероциклическими. Для этого были взяты спирты: аллиловый, фенил этиловый и фурфуроловый.

Молекулярные соединения со спиртами этих групп, за исключением непредельных спиртов, не известны. Ормонт [1] получил с $MgCl_2$ и аллиловым спиртом соединение, где число молекул аллилового спирта координированных с Mg равно двум, трем, четырем и пяти. Пфейффером [2] получено молекулярное соединение $MgCl_2$ с двумя молекулами линалоола.

Экспериментальная часть

Кристаллоалкоголят хлористого магния с аллиловым спиртом. Хлористый магний образует непрочное молекулярное соединение с аллиловым спиртом. Для получения соединения 5,6 г хлористого магния было растворено в 30 г аллилового спирта. Реакция протекала бурно с выделением тепла. После нагревания в течение 1 часа при 100° горячий раствор был отфильтрован. Фильтрат в приемнике быстро закристаллизовался. Полученное соединение было вновь перекристаллизовано из аллилового спирта. Соединение представляло собой мелкие пластинчатые кристаллы, не действующие на поляризованный свет. Кристаллы очень гигроскопичны. При хранении вещество не выветривалось.

Анализ соединения на Cl отвечает следующей формуле:

$MgCl_2 \cdot 6CH_2=CHCH_2OH$ 0,2245 г вещ.: 9,8 мл 0,1 н $AgNO_3$
0,090 г вещ.: 3,98 мл 0,1 н $AgNO_3$.

Найдено %: Cl 15,80; 16,00.

$MgCl_2 \cdot 6C_3H_6O$. Вычислено %: Cl 15,99.

Температура плавления $62-64^\circ$; d_4^{20} — 1,110. Молекулярный объем: найдено 99,73, вычислено 448,39. Сжатие на одну молекулу 8,11. Коэффициент сжатия 0,1194. Теплота образования 28,67 ккал.

Таким образом, кроме описанных ранее соединений, $MgCl_2$ образует кристаллалкоголят с шестью молекулами аллилового спирта.

Для определения влияния двойной связи на комплексообразование, полученное соединение можно сопоставить с аналогичным кристаллалкоголятом пропилового спирта— $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$ [3], который очень неустойчив, быстро выделяет спирт, образуя $MgCl_2 \cdot 5C_3H_7OH$ и $MgCl_2 \cdot 2C_3H_7OH$. Теплота образования $MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$ равна 16,89 ккал, а $MgCl_2 \cdot 6C_3H_5OH$ —28,67 ккал. Очевидно, влияние двойной связи сказывается на прочность молекулярного соединения и энергии комплексообразования.

Кристаллалкоголят хлористого магния с бензиловым спиртом. Из ароматических спиртов получены молекулярные соединения с бензиловым и фенил этиловым спиртами.

1,32 г хлористого магния нагревался с 20 г бензинового спирта. После фильтрации к реакционной смеси приливали 50 мл четыреххлористого углерода. Выделившиеся в течение трех дней игольчатые прозрачные кристаллы промывались четыреххлористым углеродом, затем петролейным эфиром, ставились в эксикатор для сушки.

По анализу состав полученного продукта отвечает $MgCl_2 \cdot 6C_6H_5CH_2OH$.

0,2495 г вещ.: 6,7 мл 0,1 н $AgNO_3$,

0,1467 г вещ.: 4,0 мл 0,1 н $AgNO_3$,

0,5643 г вещ.: 0,0855 г $Mg_2P_2O_7$,

0,5640 г вещ.: 0,1833 г $Mg_2P_2O_7$.

Найдено %: Cl 9,92; 9,66; Mg 3,31; 3,42.

$MgCl_2 \cdot 6C_6H_5O$. Вычислено %: Cl 9,56; Mg 3,27.

Температура плавления 122—126; d_4^{20} 1,2346. Молекулярный объем: найдено 602,32; вычислено 661,45. Сжатие на одну молекулу 11,52. Коэффициент сжатия 0,1110. Теплота образования 34,11 ккал.

Полученный кристаллалкоголят после хранения в эксикаторе над хлористым кальцием в течение 3-х месяцев имел состав: $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2OH$.

0,5740 г вещ.: 21,00 мл 0,1 н $AgNO_3$,

0,4362 г вещ.: 16,17 мл 0,1 н $AgNO_3$,

0,5336 г вещ.: 0,1173 г $Mg_2P_2O_7$,

0,5740 г вещ.: 0,1252 г $Mg_2P_2O_7$.

Найдено %: Cl 12,97; 13,18; Mg 1,80; 4,76.

$MgCl_2 \cdot 4C_7H_5O$. Вычислено %: Mg 4,61; Cl 13,44.

Кристаллы растворенные в бензиловом спирте и вновь выкристаллизованные, снова образовали $MgCl_2 \cdot 6C_6H_5CH_2OH$. При хранении две молекулы спирта выветрились и получилось соединение: $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2OH$.

Таким образом, можно считать доказанным образование двух молекулярных соединений хлористого магния с бензиловым спиртом: $MgCl_2 \cdot 6C_6H_5CH_2OH$ и $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2OH$.

Кристаллалкоголят хлористого магния с фенил этиловым спиртом. Безводный свежеперегнанный фенил этиловый спирт нагревался с 1,5 г хлористого магния. К профильтрованному раствору приливалось 50 мл петролейного эфира. Через 24 часа образовались гигроскопические непрочные удлиненные игольчатые кристаллы, которые имели следующий состав: $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

0,1698 г вещ.: 4,84 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,2980 г вещ.: 8,08 мл 0,1 н AgNO_3 .

Найдено %: Cl 10,11; 9,61.

$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Вычислено %: Cl 10,05; Т. пл. 107—109°.

Второй опыт был проделан с 30 г фенил этилового спирта, слегка увлажненного несколькими каплями воды. В фенил этиловом спирте при нагревании растворилось 4,3 г хлористого магния. После фильтрации от нерастворенного остатка к реакционной смеси было прибавлено 100 мл петролейного эфира и смесь нагревалась 1,5 часа при 100—110°. При охлаждении выпала кристаллическая порошкообразная масса, которая соответствовала формуле:

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вещество стойкое, негигроскопическое. Водой разлагалось довольно медленно.

0,2141 г вещ.: 6,68 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,2216 г вещ.: 7,00 мл 0,1 н AgNO_3 ,

0,5828 г вещ.: 0,0813 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

0,3966 г вещ.: 0,6820 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,

0,1317 г вещ.: 0,2965 г CO_2 0,0900 г H_2O ,

0,1263 г вещ.: 0,2823 г CO_2 0,0837 г H_2O .

Найдено %: Mg 3,81; 3,76; Cl 11,06; 11,20; C 61,40; 60,95; H 7,61; 7,41.

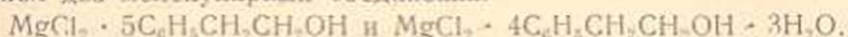
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: Mg 3,81; Cl 11,12; C 61,18; H 7,27. Т. пл. 103—105°, d_4^{20} 1,1826. Молекулярный объем: найдено 539,14; вычислено 557,27, коэффициент сжатия 0,0222. Теплота образования 35,52 ккал.

Полученный результат показывает, что фенил этиловый спирт образует молекулярное соединение, в состав которого входят 3 молекулы воды.

Строение полученного соединения можно представить следующим образом: $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Следовательно, фенил этиловый спирт образует с хлористым магнием два молекулярных соединения:



Кристаллалкоголят хлористого магния с фурфуроловым спиртом. Фурфуроловый спирт перед опытом был перегнан под вакуумом. К 20 г спирта было прибавлено 2,1 г MgCl_2 , смесь нагревалась под вакуумом 10 мм при 80° .

По мере растворения хлористого магния температура кипения жидкости повышалась, достигнув в конце реакции 108° .

После полного растворения хлористого магния реакционная смесь фильтровалась. К фильтрату было прибавлено 30 мл четыреххлористого углерода. Выпал кристаллический осадок. Кристаллы гигроскопичны, на свету желтеют, водой разлагаются. Полученный продукт промывался четыреххлористым углеродом и петролейным эфиром. По анализу вещество соответствовало $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OH}$.

0,1131 г вещ.: 4,65 мл 0,1 н AgNO_3 ,
 0,1054 г вещ.: 4,37 мл 0,1 н AgNO_3 ,
 0,3948 г вещ.: 0,931 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 0,4215 г вещ.: 0,0940 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$,
 0,1217 г вещ.: 0,2178 г CO_2 0,0569 г H_2O ,
 0,1178 г вещ.: 0,2149 г CO_2 0,0525 г H_2O .

Найдено %: Mg 4,87; 5,15; Cl 14,58; 14,52; C 48,83; 49,07; H 5,23; 5,03.

$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$. Вычислено %: Mg 4,98; Cl 14,551; C 49,23; H 4,96.

Температура плавления $103-104^\circ$; d_4^{20} 1,2680. Молекулярный объем: найдено 396,82, вычислено 433,25. Сжатие на 1 мол. 9,11; коэффициент сжатия 0,1230. Теплота образования 29,57 ккал.

Реакцию получения кристаллалкоголята можно вести и при атмосферном давлении, но в присутствии большого количества четыреххлористого углерода. Без этого растворителя кристаллы не выделяются, а реакционная смесь быстро темнеет. Результат описанного опыта показывает, что фурфуроловый спирт образует молекулярное соединение $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OH}$, где число молекул алкоголя равно четырем.

Очевидно с Mg координируется кислород спиртовой группы, а гетероциклический кислород в комплексообразовании не участвует.

Выводы

1. Хлористый магний образует молекулярные соединения со спиртами непредельными, ароматическими и гетероциклическими.
2. Аллиловый спирт образует с хлористым магнием молекулярное соединение состава $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$.

3. Бензиловый спирт выделяет с хлористым магнием два соединения: $MgCl_2 \cdot 6C_6H_5CH_2OH$ и $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2OH$.

4. Фенил этиловый спирт безводный выделяет с хлористым магнием молекулярное соединение с пятью молекулами спирта $MgCl_2 \cdot 5C_6H_5CH_2CH_2OH$.

При увлажнении спирта образуется прочное негигроскопическое соединение $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2CH_2OH \cdot 3H_2O$.

5. Фурфуриловый спирт с хлористым магнием выделяет соединение, в состав которого входят 4 молекулы спирта $MgCl_2 \cdot 4C_4H_3OCH_2OH$; с Mg координируется кислород спиртовой группы.

Московская сельскохозяйственная
академия им. К. А. Тимирязева

Поступило 3 III 1952

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ormont B. Acta Physicochimica V, 93 (1936).
2. Pfeiffer P. Organische Molekülverbindungen, 148 (1927).
3. Джанполадян Л. М. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. V, № 5, 1952.

1. Մ. Զանգիադյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԴԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱԼԼԻԼ,
ԲԵՆԶԻԼ, ՖԵՆԻԼ ԷԹԻԼ ԵՎ ՖՈՒՐՖՈՒՐԻԼ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ալլիլ սպիրտը մագնեզիում քլորիդի հետ ապրիս է $MgCl_2 \cdot 6C_3H_5OH$: Այդ միացությունը անկայուն է, հեշտությամբ անջատում է սպիրտ և առաջացնում $MgCl_2 \cdot 5C_3H_5OH$: Էքսիկատորում երկար ժամանակ պահելիս սպիրտի ղղալի մասը հեռանում է և զոյանում է ալիլի կայուն միացություն 2 մոլեկուլ սպիրտով՝ $MgCl_2 \cdot 2C_3H_5OH$:

Միացության առաջացման ջերմությունը $MgCl_2 \cdot 6C_3H_5OH$ -ի համար հալմամբ է 28,67 կկալ, իսկ պրոպիլ սպիրտի և $MgCl_2$ -ի մոլեկուլար միացության համար ($MgCl_2 \cdot 6C_3H_7OH$)՝ 16,89 կկալ: Այսպիսով, կրկնակի կապի առկայությունը ազդում է կոմպլեքսառաջացման էներգիայի վրա:

Բենզիլ սպիրտը մագնեզիում քլորիդի հետ ապրիս է $MgCl_2 \cdot 6C_6H_5CH_2OH$: Այս միացությունը անկայուն է, կորցնում է սպիրտը և առաջացնում կայուն $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2OH$:

Ֆենիլ էթիլ սպիրտի հետ ստացված են $MgCl_2 \cdot 5C_6H_5CH_2CH_2OH$ -ի հիդրոկոպիլի բյուրեղներ: Երբ ռեակցիան ասարվում է ջրով խոնավացրած ֆենիլ էթիլ սպիրտի հետ, պետքով էթերի միջավայրում զոյանում է $MgCl_2 \cdot 4C_6H_5CH_2CH_2OH \cdot 3H_2O$:

Այսպիսով, ստացվում է մոլեկուլար միացություն, որտեղ մազնեղիում քլորիդի հետ կոորդինացված է 4 մոլեկուլ ֆենիլ էթիլ սպիրտ և 3 մոլեկուլ ջուր:

Ֆուրֆուրիլ սպիրտը մազնեղիում քլորիդի հետ տեորաքլորածխածնի միջավայրում տալիս է մի միացություն, որտեղ մազնեղիում քլորիդի մեկ մոլեկուլի հետ կոորդինացված է 4 մոլեկուլ սպիրտ՝ $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OH}$:

Այստեղ, հալանական է, կոորդինացվում է միայն սպիրտային խմբի թթվածինը. Հետերոցիկլիկ թթվածինը կամպլեքսառաջացմանը չի մասնակցում: