

Доклады Академии Наук СССР

1937. Том XIV, № 8

ХИМИЯ

Академик А. Е. ФАВОРСКИЙ и М. Д. БОНЬ

К ВОПРОСУ О СПОСОБАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА C_nH_{2n-2}

До настоящего времени органическая химия не располагает удобным методом, позволяющим характеризовать класс замещенных ацетиленов и класс алленовых углеводородов в отдельности.

Предложено несколько способов, но все они имеют тот или иной недостаток.

а) Реакция присоединения хлорноватистой кислоты может служить основанием для характеристики замещенных ацетиленов, но при алленовых углеводородах эта реакция трудно выполнима и ведет к образованию веществ, индивидуализировать которые не легко.

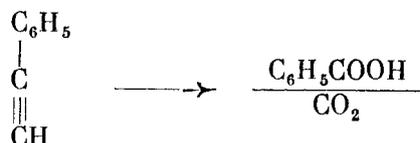
б) Другая реакция, служащая для характеристики названных углеводородов,—действие галоидоводородных кислот. Но из имеющихся работ по этому вопросу нельзя вывести какого-нибудь определенного заключения относительно строения названных углеводородов.

Для доказательства строения непредельных соединений вообще наиболее часто пользуются методами окисления и озонирования. Окисление соединений, содержащих тройную связь, обоими методами достаточно изучено. Нами было предпринято исследование действия 1% водного раствора перманганата и озона на алленовые углеводороды. Сравнение обоих методов при том и другом классе дает возможность сделать ряд выводов о способах определения строения углеводородов ряда C_nH_{2n-2} .

1. Окисление ацетиленовых углеводородов перманганатом

Вопрос об окислении ацетиленовых углеводородов 1% водным раствором перманганата намечался к изучению еще Е. Е. Вагнером, который дал вероятную схему окисления ацетиленовых углеводородов. Вагнер высказал предположение, что «углеводороды класса ацетилена и аллена присоединяют вероятно по два водных остатка и по частице воды (или по четыре водных остатка?) и дают гидраты, переходящие затем в ангидриды»⁽¹⁾. Вопрос, поставленный Е. Е. Вагнером, мало подвинулся вперед. Из более поздних работ можно указать на иссле-

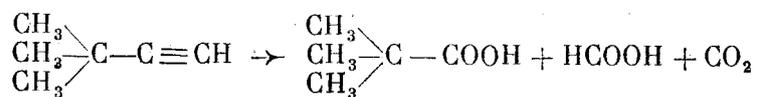
дования Г. Башнери⁽²⁾ над окислением ацетилен, которые ничего нового не прибавили. И наконец в последнее время напечатана работа В. Н. Крестинского и М. К. Кельбовской об окислении ацетиленовых углеводородов перманганатом⁽³⁾. На основании этих исследований ацетилен окисляется в муравьиную кислоту и следы щавелевой. Фенилацетилен окисляется в угольную и бензойную кислоты:



Метилэтилацетилен—в кислоты: уксусную и пропионовую:



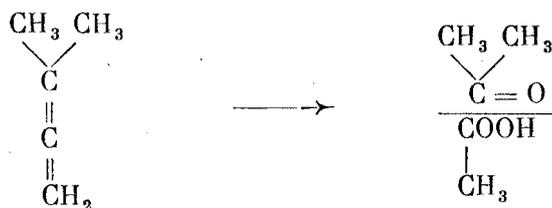
Третичнобутилацетилен—в кислоты: триметилуксусную, муравьиную и угольную:



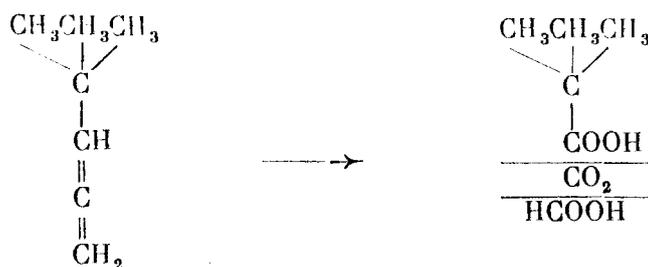
В виду того что указанным авторам не удалось обнаружить ни в одном случае нейтральных продуктов, не представляется возможным установить, действительно ли окисление ацетиленовых углеводородов идет по схеме олефинов через непредельные гликоли с последующей гидратацией, как полагал Вагнер, или каким-нибудь другим путем, но на основе указанных работ установлен факт расщепления ацетиленовых углеводородов по месту тройной связи непосредственно до кислот.

III. Окисление алленовых углеводородов

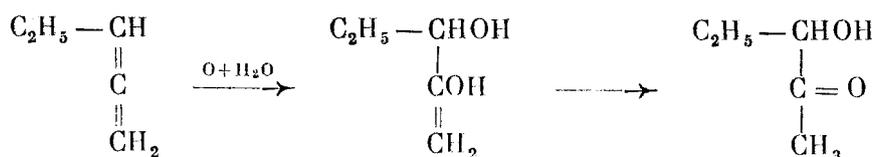
Вопрос об окислении алленовых углеводородов был совершенно не исследован. До наших опытов были проведены следующие работы: в 1887 г. А. Альбицкий⁽⁴⁾ окислял несимметричный диметилаллен 10% раствором хромовой смеси. В результате окисления он получил ацетон и уксусную кислоту:



В 1920 г. О. Алексеева⁽⁵⁾ окисляла третичнобутилаллен 3% раствором перманганата и получила кислоты: муравьиную, триметилуксусную и угольную по уравнению:

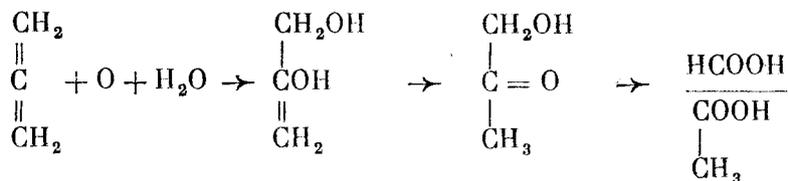


В 1932 г. Bouis (6), присоединяя гидроксилы к этилену 10% водным раствором хлората серебра, получил продукты присоединения двух гидроксильных по уравнению:

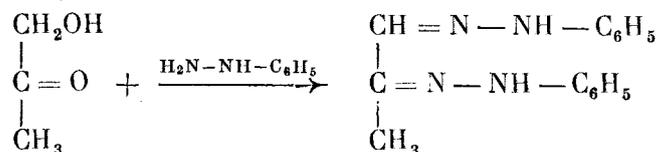


Вот все, что было сделано в этой области до наших опытов.

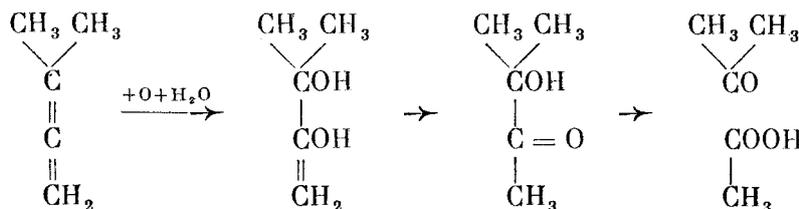
Нами исследовано действие 1% водного раствора перманганата на аллен, несимметричный диметилаллен, триметилаллен. В результате окисления аллена 1% водным раствором перманганата выделены кислоты: уксусная и муравьиная:



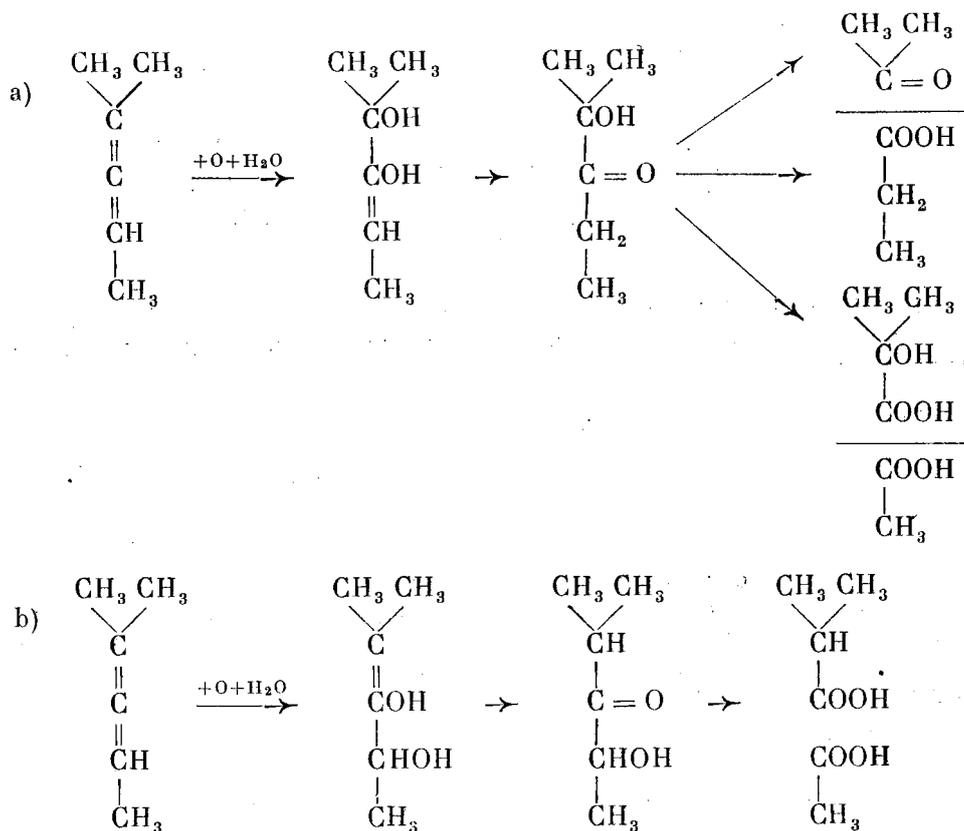
Окисление аллена марганцевоокислым магнием дало возможность изолировать нейтральный продукт — ацетол — в виде его озаона (темп. пл. 154°):



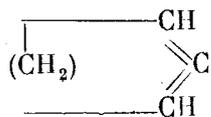
При окислении несимметричного диметилаллена получены уксусная кислота и ацетон:



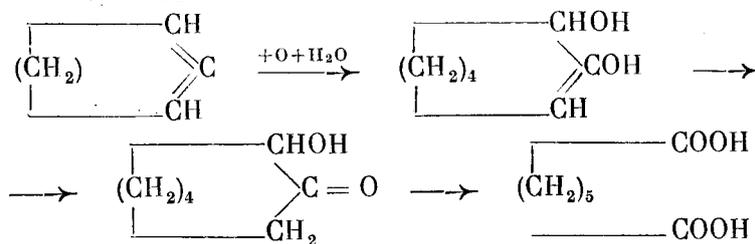
Триметилаллен при окислении дал ацетон, уксусную, пропионовую, изомаасляную и оксиизомаасляную кислоты:



При окислении углеводорода состава C_7H_{10} и строения



1% водным раствором перманганата Н. А. Домнин (?) получил пимелиновую кислоту по уравнению:

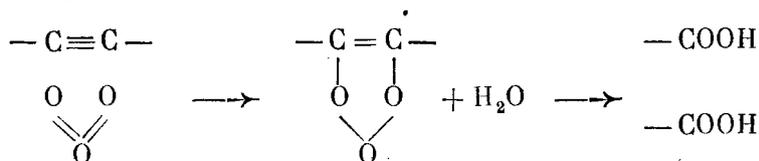


В результате указанных опытов можно считать установленным, что
 1) алленовые углеводороды при окислении 1% водным раствором перманганата присоединяют два водных остатка и дают неопределенные гликоли с гидроксильной группой у двойной связи, которые существовать не могут и сейчас же изомеризуются в соответствующие кетоспирты, полученные кетоспирты окисляются дальше до кислот;

2) окисление алленовых углеводородов 1% водным раствором перманганата не может служить методом для доказательства строения этих соединений, так как по продуктам реакции нельзя установить, имеем ли мы дело с алленовым углеводородом или с замещенным ацетиленом.

Озонирование как метод доказательства строения двузамещенных ацетиленов и алленовых углеводородов

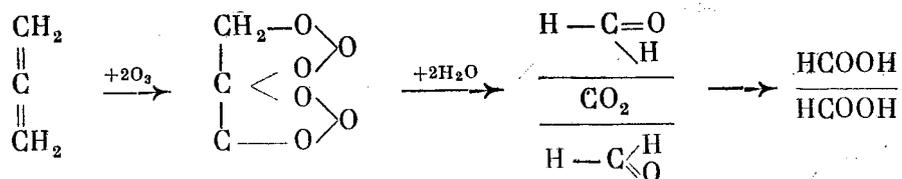
Ацетиленовые соединения, как показал Гарриес⁽⁸⁾, легко присоединить только по одной частице озона на тройную связь. Образование озонидов и разложение их водой происходит по схеме:



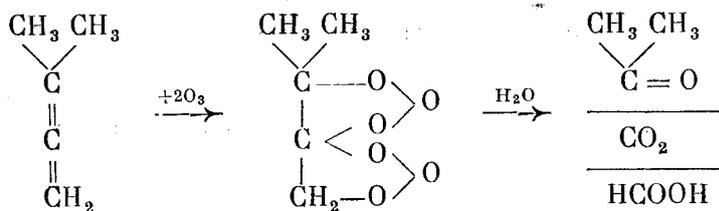
т. е. при разложении водой озонидов, полученных из соединений, содержащих тройную связь, возникают исключительно кислоты, и разрыв молекулы происходит по месту тройной связи, а это обстоятельство может служить методом для доказательства строения ацетиленовых углеводородов.

Действие озона на алленовые углеводороды

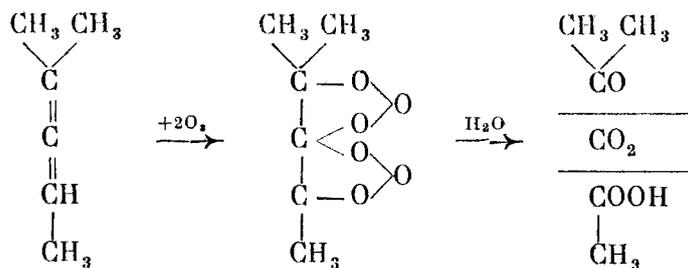
Что касается действия озона на алленовые углеводороды, то этот вопрос совершенно не освещен в литературе. Нами исследовано действие озона на¹ аллен, диметилаллен и триметилаллен. В результате действия озона на аллен получены формальдегид, угольная и муравьиная кислоты:



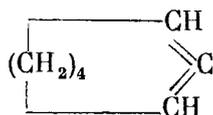
Несимметричный диметилаллен при действии озона дает ацетон, угольную и муравьиную кислоты:



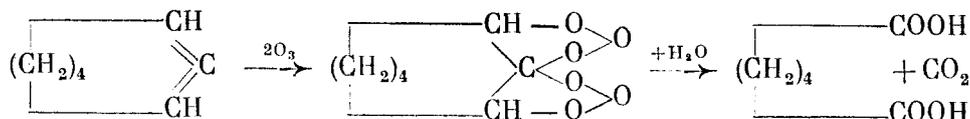
Триметилаллен при действии озона дает ацетон, угольную и уксусную кислоты:



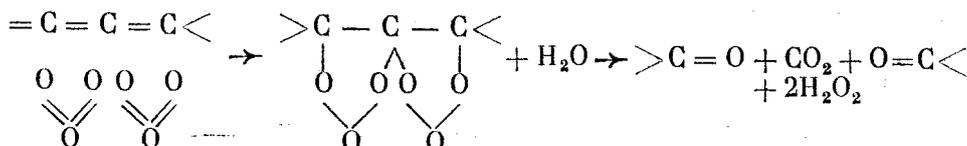
Наконец Н. А. Домнин при действии озона на углеводород состава C_7H_{10} и строения



получил адипиновую кислоту:



В результате указанных опытов можно сделать заключение, что алленовые углеводороды при озонировании присоединяют по две частицы озона на каждую двойную связь. Возникающие диозониды при разложении водой разлагаются по месту присоединения озона, т. е. по местам двойных связей, по продуктам распада озонидов можно судить о строении взятого углеводорода. Схематически процесс образования диозонидов алленовых углеводородов и разложение их водой можно изобразить уравнениями:



Лаборатория органической химии.
Химический институт.
Ленинградский государственный
университет.

Поступило
31. I. 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Е. Вагнер, К реакции окисления непредельных углеродистых соединений, Диссертация, Варшава (1888). ² Башиери, R. A. L. (5), **9**, 1, 391; **31**, 41, 464; C. II, 528 (1900). ³ Ber., **68**, 512. ⁴ ЖРХО, **19**, 365 (1887). ⁵ ЖРХО, **50**, 567 (1920). ⁶ Bull. soc. chim., **51**, 1177 (1932). ⁷ Н. А. Домнин, К вопросу о возможности существования тройной связи в семичленном цикле, Диссертация (1934). ⁸ Ber., **40**, 4908 (1907).