

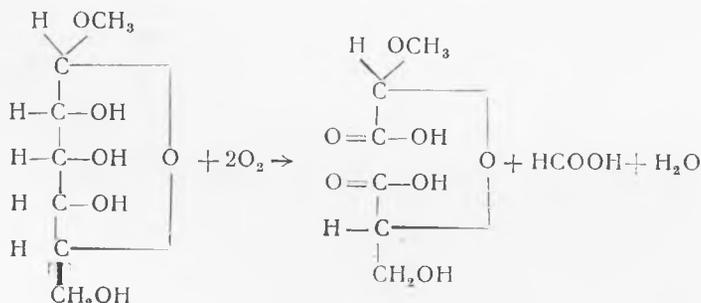
В. И. ИВАНОВ и К. М. СОКОВА

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ РАСПАД  $\alpha$ -ГЛИКОЛЕЙ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ АММИАЧНОГО РАСТВОРА ГИДРАТА ОКСИ СЕРЕБРА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 VII 1948)

Известно, что при действии аммиачного раствора азотнокислого серебра на альдегиды последние окисляются до карбоновых кислот<sup>(1)</sup>, причем  $Ag^+$  восстанавливается до металлического серебра. Также имеются указания, что эта реакция протекает более интенсивно при прибавлении едких щелочей<sup>(2)</sup>.

Наша работа<sup>(3)</sup> по изучению химических превращений глюкопиранозидов под влиянием кислорода воздуха в среде медноаммиачного раствора показала, что одним из направлений данной реакции является разрыв пиранового цикла с одновременным окислением углеродных атомов, содержащих вторичные гидроксильные группы, до карбоксильных групп:



В дальнейшем нами было установлено, что при изменении pH среды и аммиачный раствор гидрата окиси серебра действует на глюкопиранозиды аналогичным образом. При этом было высказано предположение, что аммиачный раствор гидрата окиси серебра действует подобным же образом не только на глюкопиранозиды, но также и на все соединения, содержащие гидроксильные группы в  $\alpha$ -положении друг к другу.

В настоящей статье мы сообщаем о результатах проведенной нами работы по окислению  $\alpha$ ,  $\beta$ -гликолей и многоатомных спиртов аммиачным раствором гидрата окиси серебра.

Для окисления нами были взяты: этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-бутиленгликоль, 2,3-бутиленгликоль, эритрит, маннит. Окисляющий реагент приготавливался следующим образом: рассчитанное на навеску исследуемого вещества количество  $Ag_2CO_3$  растворялось

в 20%  $\text{NH}_3$  и добавлялся насыщенный водный раствор  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  до полного осаждения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ . Выделившийся осадок  $\text{SrCO}_3$  отфильтровывался.

Полученный таким образом реактив смешивался с исследуемым веществом, смесь слегка подогревалась и оставлялась стоять в темном месте.

Все вышеупомянутые вещества, за исключением 1,3-бутиленгликоля, на следующий же день дали серебряное зеркало. Из 2,3-бутиленгликоля была получена с выходом  $\sim 60\%$  уксусная кислота с т. кип.  $117-118^\circ\text{C}$ , которая была идентифицирована получением ацетамида с т. пл.  $81-82^\circ$  и т. кип.  $222^\circ$  и уксусноэтилового эфира с т. кип.  $77^\circ$ .

Схема окисления:



Из 1,2-пропиленгликоля также была получена с выходом  $\sim 50\%$  уксусная кислота с т. кип.  $117-118^\circ$ , которая была идентифицирована тем же способом, как и в случае 2,3-бутиленгликоля.

Схема окисления:



На основании проведенной работы можно сделать вывод, что при действии аммиачного раствора гидрата окиси серебра на  $\alpha$ -гликоли и полиатомные спирты происходит окисление углеродных атомов, содержащих гидроксильные группы, до карбоксильных групп с одновременным разрывом углерод-углеродной связи.

В случае  $\beta$ -гликолей реакция отрицательна.

Поступило  
4 V 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Tollens, Ber., 14, 1950 (1881).    <sup>2</sup> В. Tollens, Ber., 15, 1635 (1882).  
<sup>3</sup> В. И. Иванов, ДАН. 42. № 4 (1944).