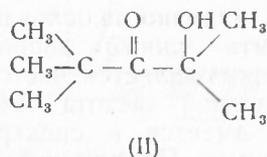
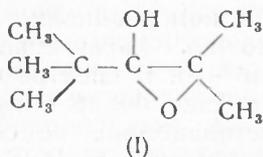


Т. И. ТЕМНИКОВА и М. П. ТИХОМОЛОВА

О СТРОЕНИИ ОКСОКТЕНОЛА БУТЛЕРОВА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 V 1951)

При окислении диизобутилена перманганатом калия А. М. Бутлеров выделил соединение состава $C_8H_{16}O_2$ (1). Им было установлено по скорости этерификации, что соединение имеет третично-спиртовую группу, характер второго кислородного атома выяснен не был. А. М. Бутлеров назвал полученное соединение оксоктенолом и предложил для него две равновероятные формулы: α -спиртоокиси (I) и α -кетоспирта (II)



На основании отрицательной реакции с гидроксиламином Мейер и Негели (2) сделали выбор в пользу первой формулы, которая и была введена во все издания справочника Бейльштейна как единственно возможная формула строения оксоктенола. Впоследствии Е. Е. Вагнер и Н. А. Прилежаев (3,4) попытались выяснить строение оксоктенола. Ими был осуществлен ряд интересных превращений этого соединения, однако к однозначному выводу о его строении они не пришли. При действии металлического натрия на спиртовый раствор оксоктенола ими был получен и выделен в виде семикарбазона (т. пл. $185,5^\circ - 186,5^\circ$) кетоспирт, изомерный оксоктенолу. На основании этого наблюдения Н. А. Прилежаев (4) высказываясь в пользу спиртоокисного строения (I) для оксоктенола, а полученному кетоспирту приписал формулу (II). В 1928 г. А. Е. Фаворским и А. И. Умноной была осуществлена изомеризация оксоктенола в кислой среде и метил-трет-бутил-ацетилкарбинол; семикарбазон этого кетоспирта плавился при 190° (5). Весьма вероятно, что такая же изомеризация имела место при нагревании оксоктенола с металлическим натрием у Н. А. Прилежаева, и, следовательно, аргумент, заставивший Прилежаева склониться в пользу спиртоокисной структуры оксоктенола, оказывается неубедительным.

На основании рассмотрения литературных данных нами было сделано заключение, что строение оксоктенола не может быть доказано химическим путем. Между тем, решение этого вопроса имеет большое теоретическое значение, так как оксоктенол является, по существу единственным соединением, для которого принимают строение окиси с гидроксильной группой при трехчленном окисном цикле.

В данной работе мы провели исследование строения оксоктенола спектроскопическими методами. Оксоктенол, полученный по методу А. Е. Фаворского и Г. Бриллиант⁽⁶⁾, тщательно очищался путем возгонки в вакууме и имел вид блестящих длинных бесцветных игл с т. пл. 49,5—50°.

Нами были сняты спектры комбинационного рассеяния света пентаметилацетона в обычных условиях и оксоктенола в расплаве.

Пентаметилацетон снят при экспозиции 6 час., щель 0,07 мм. Получены следующие частоты в см⁻¹ (интенсивности оценены визуально и относительные величины их приведены в скобках): 281 (5); 328 (1); 363 (1); 401 (1); 482 (3); 523 (1); 578 (8); 708 (10); 817 (5); 877 (9); 935 (5); 961 (0); 1091 (4); 1091 (4); 1203 (3); 1256 (3); 1306 (1); 1346 (1); 1393 (1); 1439—1471 (10); 1704 (5).

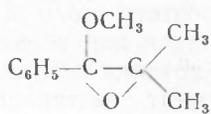
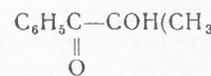
Оксоктенол был снят при экспозиции 3,5 часа, щель 0,07 мм. Получены следующие частоты в см⁻¹: 360 (1); 398 (1); 644 (10); 844 (8); 936 (8); 963 (8); 1911—1220 (1); 1249 (1); 1442—1462 (8); 1689 (2).

Как видно, оба спектра близки между собой. Оба соединения имеют частоты, характерные для карбонильной группы: 1704 см⁻¹ в спектре пентаметилацетона и 1689 см⁻¹ в спектре оксоктенола. Таким образом, на основании спектра комбинационного рассеяния света доказано, что оксоктенол имеет формулу (II) и представляет собой диметил-триметилацетил-карбинол.

Так как обе формулы, предложенные для оксоктенола А. М. Бутилеровым, могли являться двумя десмотропными формами при наличии таутомерии (I) \rightleftharpoons (II), представлялось интересным установить присутствие в растворе или в расплаве спиртоокисной формы (I) наряду с кетоформой (II). Однако на основании спектра комбинационного рассеяния света решить данный вопрос невозможно. Характерной частотой окисного цикла является частота 1265 см⁻¹ (7). В спектре оксоктенола имеется близкая частота 1249 см⁻¹; но еще более близкая частота 1256 см⁻¹ имеется в спектре пентаметилацетона, не содержащего окисного цикла. Принимая во внимание указание Б. И. Степанова⁽⁸⁾, эти частоты скорее следует отнести к колебаниям сложного разветвления на конце углеводородной цепи [СН₃)₃С —].

Для подтверждения вывода о строении оксоктенола, сделанного нами на основании рассмотрения спектра комбинационного рассеяния света, нами сняты спектры поглощения в ультрафиолете оксоктенола и ряда соединений, содержащих карбонильную группу (см. табл. 1).

Таблица 1
Максимумы поглощения в ультрафиолете

№ пп.	Соединение	λ в мμ	№ пп.	Соединение	λ в мμ
1	(СН ₃) ₂ СН—СО—СН(СН ₃) ₂	294	5		—
2	(СН ₃) ₂ СН—СО—СОН(СН ₃) ₂	295			
3	(СН ₃) ₃ С—СО—СН(СН ₃) ₂	289			
4	Оксоктенол	295			
			6		287

Примечание. Спектры сняты на спектрографе СП-22 методом кюветы переменной толщины, точность определения 1 мμ. Растворитель — абсолютный эфир, концентрация примерно 10%.

Спектр поглощения оксоктенола в ультрафиолете характеризуется наличием максимума при $\lambda = 295$ мк.

Из табл. 1 видно, что введение OH-группы в α -положение к карбонильной группе сдвигает максимум в сторону более длинных волн (табл. 2, №№ 1 и 2). Также bathochrome смещение максимума поглощения наблюдается у оксоктенола по сравнению с пентаметилацетоном (табл. 1, №№ 3 и 4). Ввиду того что в литературе нет данных о характере поглощений в ультрафиолете соединениями, содержащими

группировку $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, нами снят спектр поглощения метиллактолида диметилбензоилкарбинола (табл. 1, № 5) и отвечающего ему кетоспирта — диметилбензоилкарбинола (табл. 1, № 6)*. Метиллактолид не поглощает света в области $\lambda = 285\text{--}300$ мк; поглощение происходит в области более коротких волн. На основании сказанного следует, что группировка $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ не поглощает света в области, где

наблюдается поглощение карбонильной группы. Кроме того, нами сняты на спектрофотометре СФ-II кривые поглощения в ультрафиолете пентаметилацетона и оксоктенола. Обе кривые (см. рис. 1) аналогичны друг другу по характеру поглощения, но максимум оксоктенола ($\lambda = 295$ мк) смещен в сторону более длинных волн по сравнению с максимумом пентаметилацетона ($\lambda = 289$ мк).

Таким образом, на основе проведенного нами спектроскопического исследования можно считать установленным, что оксоктенол является кетоспиртом. Следовательно, верной оказывается вторая из предложенных А. М. Бутлеровым формул.

Что касается вопроса о существовании у оксоктенола в расплаве или в растворе кольчато-цепной таутомерии ($I \rightleftharpoons II$), то он не может быть разрешен на основании спектроскопического исследования. С целью выяснения этого вопроса нами произведен расчет энергий образования обеих форм (I и II) с использованием значений энергий связей, рассчитанных Я. К. Сыркиным⁽⁹⁾. Для энергии образования трехчленного окисного цикла в литературе не имеется данных. Мы рассчитали энергию образования этой группировки на основании теплот сгорания окиси этилена (312,5 ккал/моль⁽¹⁰⁾) и окиси пропилена (467,4 ккал/моль⁽¹¹⁾) и получили следующие значения: 184,6 и 186,2 ккал, соответственно. При дальнейших расчетах нами принято для энергии образования окисного цикла $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \diagdown \end{array}$ значение 185 ккал. Энергии образования, рассчитанные по обычной схеме⁽⁹⁾, оказались равными: для кетоспиртовой формы (II) 2063,8 ккал/моль, для спиртоокисной формы (I) 2030,0 ккал/моль**.

Большая энергия образования кетоспиртовой формы (II), чем спиртоокисной (I), обуславливает сдвиг равновесия в таутомерной системе ($I \rightleftharpoons II$) нацело вправо — в сторону соединения, содержащего кетогруппу. Подобное явление наблюдается в системе кетон \rightleftharpoons энол, где

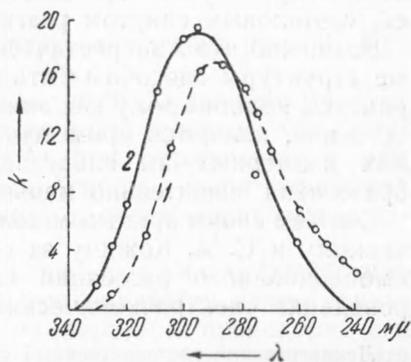


Рис. 1. Кривые поглощения в ультрафиолете пентаметилацетона (1) и оксоктенола (2). Растворитель — этиловый спирт, $C = 4,5 \cdot 10^{-2}$

* Оба последних препарата любезно предоставлены нам Т. И. Темниковой и Н. О. Алмаши.

** В данном расчете не учтены небольшие отклонения в энергии образования молекул (I) и (II), вызываемые взаимным влиянием атомов.

равновесие, при отсутствии добавочных структурных стабилизирующих факторов, практически нацело сдвинуто в сторону кетонной формы. Необходимо отметить, что в случае системы кетон—энол разность энергий образования двух форм равна 17,2 ккал/моль, т. е. почти в два раза меньше, чем в случае системы α -кетоспирт— α -спиртоокись, где эта разность достигает 33,8 ккал.

На основании настоящего исследования можно сделать вывод о невозможности самостоятельного существования соединений, содержащих гидроксильную группу при трехчленном окисном цикле.

Это заключение подтверждается установленным в работе Т. И. Темниковой и Е. Н. Кропачевой фактом большой неустойчивости соединения, имеющего метоксигруппу при трехчленном окисном цикле (¹²). Изученный в цитируемой работе метиллактолид метилбензоилкарбинола

$\left(\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{OCH}_3}{\text{C}} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array} \right)$ чрезвычайно легко полимеризуется при стоя-

нии в чистом виде, переходит в димер под влиянием кислых агентов, легко гидролизуется при действии водных растворов кислот и щелочей, с этиловым спиртом реагирует со вскипанием.

Возможно, что в энергетически возбужденном состоянии спиртоокисные структуры способны быть промежуточными формами химического процесса, подобно тому как виниловые спирты, неустойчивые в обычном состоянии, являются промежуточными формами при некоторых реакциях изомерных им альдегидов и кетонов. Однако вероятность их образования значительно меньше, чем виниловых спиртов.

Считаем своим приятным долгом высказать благодарность Г. В. Пигулевскому и С. А. Кожину за советы и указания при съемке спектров комбинационного рассеяния света и С. Н. Андрееву за советы при проведении спектроскопических исследований в ультрафиолете.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
21 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, ЖРХО, 14, 199 (1882). ² V. Meyer u. E. Nägeli, Ber., 16, 1923 (1883). ³ Н. А. Прилежаев и Е. Е. Вагнер, ЖРХО, 35, 533, (1903). ⁴ Н. А. Прилежаев, ЖРХО, 36, 872 (1904). ⁵ А. Е. Фаворский и А. И. Умнова, ЖРФО, 60, 394 (1928). ⁶ А. Е. Фаворский и Г. Бриллиант, ЖРХО, 44, 1339 (1918). ⁷ J. H. Hibben, The Raman Effect and its Chemical Application, N. Y., 1939, 154. ⁸ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебание молекул, 2, 1949, стр. 383. ⁹ Я. К. Сыркин, ЖФХ, 18, в. 5—6, 347 (1943). ¹⁰ П. В. Зимаков, Окись этилена, 1946, стр. 21. ¹¹ П. Зубов и В. Свентославский, Bull. Soc. Chim., [4], 37, 274 (1925). ¹² Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, ЖОХ, 19, 1917 (1949); 21, 183 (1951).