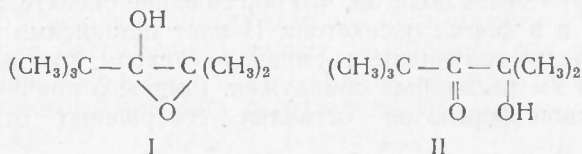


М. И. БАТУЕВ и Л. И. АНЦУС

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОКСОКТЕНОЛА А. М. БУТЛЕРОВА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 22 VI 1954)

А. М. Бутлеров в 1879—1882 гг. из продуктов окисления диизобутилена перманганатом калия выделил и исследовал соединение состава $C_8H_{16}O_2$, названное им оксоктенолом ((¹), стр. 405 и 368). А. М. Бутлеров не дал окончательной формулы этого соединения. Он высказал предположение, что оксоктенол представляет собой или спиртоокись с формулой строения I или оксикетон с формулой строения II:



Имевшиеся у А. М. Бутлерова химические данные были противоречивы ((¹), стр. 409). А. М. Бутлеров подчеркивал, что «данных для предпочтения той или другой из этих двух формул оксоктенола пока не имеется» ((¹), стр. 410). Несомненно установленным для А. М. Бутлерова было лишь то, что «оксоктенол является третичноспиртовым веществом» ((¹), стр. 410).

После А. М. Бутлерова проблема строения оксоктенола была предметом весьма многочисленных исследований. Следует при этом отметить две крайние точки зрения.

Первая точка зрения была высказана еще в 80-х годах XIX в. В. Мейером и Э. Негели (², ³): не получив оксима в реакции оксоктенола с гидроксиламином, они категорически утверждали, что «оксоктенол не содержит никакой карбонильной группы и таким образом из двух возможных, по А. М. Бутлерову, формул должна быть признана правильной первая» — спиртоокисная ((³), стр. 1623).

Вторая, противоположная, точка зрения была недавно высказана Т. И. Темниковой и М. П. Тихомоловой (⁴). Они утверждают: «На основе проведенного нами спектроскопического исследования можно считать установленным, что оксоктенол является кетоспиртом. Следовательно, верной оказывается вторая из предложенных А. М. Бутлеровым формул» — оксикетонная.

Эти две крайние точки зрения нельзя считать, вопреки мнению их авторов, доказанными хотя бы уже по одному тому, что обе они основываются на существенно ограниченном материале: первая — на отрицательном результате лишь одной реакции, вторая — на существенно неполных данных о спектрах комбинационного рассеяния света, именно, авторами было найдено для молекулы оксоктенола, состоящей из 26 атомов, всего лишь 10 частот, причем в пределах спектра только от 360 до 1689 см^{-1} ; ими совсем не была исследована область спектра, характерная

для гидроксильной группы, что является, как увидим, весьма существенным упущением при решении проблемы химического строения оксоктенола.

Но более того, обе концепции находятся в явном противоречии с накопленным после А. М. Бутлерова химическим экспериментальным материалом, на основе которого была сформулирована третья точка зрения на строение оксоктенола (Н. А. Прилежаев и Е. Е. Вагнер, А. Е. Фаворский с учениками и мн. др.), в настоящее время как будто бы общепринятая: оксоктенол существует в двух изомерных формах — спиртоокисной I и оксикетонной II; спиртоокисная форма особенно устойчива⁽⁵⁻⁷⁾.

В обосновании этой третьей точки зрения большую роль сыграли работы Е. Е. Вагнера и Н. А. Прилежаева^(6, 7). Осуществляя реакции на карбонильную группу (с гидроксиламином, гидратом гидразина, семикарбазидом, *n*-бромфенилгидразином, фенилгидразином), Н. А. Прилежаев ее не обнаружил, чем подтверждалась первая спиртоокисная формула. Однако, с другой стороны, в продуктах восстановления оксоктенола ему удалось обнаружить и оксикетонную форму оксоктенола получением соответствующего семикарбазона. Считая спиртоокисную форму оксоктенола более устойчивой, Н. А. Прилежаев не рассматривал образование оксикетонной его формы как изомеризацию спиртоокиси под влиянием соответствующего агента. Следуя правилу Е. Е. Вагнера об окислении углеводов, Н. А. Прилежаев полагал, что образование оксоктенола и в форме спиртоокиси I, и в форме оксикетона II идет независимо через соответствующее окисление получившегося вначале гликоля, который в продуктах восстановления им также был обнаружен. Вопрос о причинах устойчивости спиртоокисной формы он оставлял совершенно открытым⁽⁷⁾, стр. 881).

А. Е. Фаворский с учениками исследовали проблему строения оксоктенола в связи с более общим вопросом изомеризации α -спиртоокисей в α -оксикетоны. Для него химически несомненным было существование оксоктенола в более устойчивой спиртоокисной форме I, из которой он в довольно жестких условиях (длительное нагревание под давлением в присутствии серной кислоты) изомеризуется в оксикетонную форму, химически обнаруживаемую (получением соответствующего семикарбазона и др.⁽⁵⁾). А. М. Халецким, по его мнению, эти представления были подтверждены и на примере синтезированного им оксоненола⁽⁵⁾.

Л. И. Анцус и А. Д. Петровым⁽⁸⁾ при окислении нониленовых фракций полимеров пропилена были выделены оксоненолы также, казалось, в спиртоокисной и оксикетонной формах.

Уже приведенных данных достаточно, чтобы показать еще существующую неясность в вопросе о химическом строении оксоктенола. Ввиду этого нами было предпринято оптическое его исследование. Был изучен спектр комбинационного рассеяния света оксоктенола в жидкой фазе (расплаве), снятый на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой. Оксоктенол был синтезирован по А. М. Бутлерову и имел соответствующие константы. Спектр оксоктенола приведен ниже, его фотография — на рис. 1 (на вклейке к стр. 242).

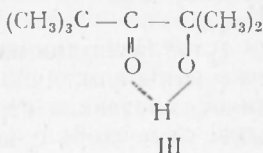
$\Delta\nu$ см⁻¹: 283(4*), 313(5*), 361(3), 400(3ш), 441(1), 536(3), 573(2), 648(10), 707(0), 810(3ш), 849(10), 936(9), 968(3), 997(0), 1029(2), 1063(1), 1123(3), 1160(3), 1201(5), 1226(4), 1264(4), 1307(0), 1447(10), 1464(10), 1692(6), 2628(0), 2655(0), 2714(2ш), 2806(0), 2911(8*), 2933(10*), 2975(10*), 3006(4*), 3522(3, уширенная линия). (Примечание: ш — широкая линия; * — на фоне).

Как было показано одним из нас на примере гваякола и *o*-хлорфенола⁽⁹⁾, гидроксильная группа, включенная во внутримолекулярную водородную связь, по своей оптической характеристике в жидкой фазе вещества резко отличается от гидроксильной группы, включенной в меж-

молекулярную водородную связь. Спектр жидкого оксоктенола характеризуется ярким проявлением особенностей гидроксила, включенного именно во внутримолекулярную водородную связь: 1) он представляет собой узкую резко очерченную полосу (уширенную линию), как у гваякола, *o*-хлорфенола, а не широко размытую полосу, наблюдаемую в случае межмолекулярной водородной связи в жидкой фазе вещества (⁹, ¹⁰); 2) смещение этой полосы в сторону низких частот* того же порядка, что и у гваякола и *o*-хлорфенола — на несколько десятков обратных сантиметров (70—90 см⁻¹), а не на сотни обратных сантиметров, как это имеет место в случае межмолекулярной водородной связи (⁹, ¹⁰); 3) частота гидроксила жидкого оксоктенола (3522 см⁻¹) практически одинакова с частотой гидроксила гваякола (3535 см⁻¹) и *o*-хлорфенола (3535 см⁻¹), у которых гидроксил через водородную связь включен также в пятичленное внутримолекулярное кольцо (⁹). На рис. 2 приведены спектры гидроксильной группы веществ с внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью.

Вместе с тем в спектре оксоктенола имеется интенсивная частота 1692 см⁻¹, которая однозначно свидетельствует о наличии у этой молекулы карбонильной группы. Сравнительно с частотой карбонильной группы кетонов (у которых она всегда выше 1700 см⁻¹) частота карбонила у оксоктенола несколько снижена, что в свою очередь указывает на включение его в водородную связь (¹²).

Сопоставляя приведенные данные о спектрах гидроксильной и карбонильной групп, приходим к заключению о непременном наличии в молекуле оксоктенола пятичленного кольца, замкнутого при посредстве внутримолекулярной водородной связи, которое и характеризует истинную формулу химического строения оксоктенола III:



Найденная нами истинная формула химического строения оксоктенола III объясняет химические особенности его поведения.

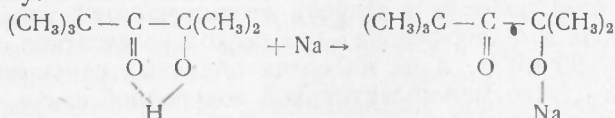
Действительно, свойства оксоктенола, проявляющиеся в крайней химической инертности карбонильной группы (которые и заставили принять якобы устойчивую спиртоокисную форму оксоктенола I), объясняются прочной связанностью карбонильной группы в его пятичленном кольце, установленном нашим исследованием. Никакой апелляции к спиртоокисной формуле строения для объяснения этих свойств не требуется, спиртоокисная формула I оксоктенола не существует, первая концепция естественно отпадает.

Но не существует и формула II оксоктенола со «свободной» карбонильной группой, что бесспорно доказано со времени А. М. Бутлерова химически (отсутствием в обычных условиях реакций на карбонильную группу) и результатами нашего оптического исследования; карбонильная группа оксоктенола не «свободна», она достаточно прочно связана водородной связью в пятичленном кольце. Вторая концепция, просто игнорирующая инертность карбонильной группы оксоктенола и никак ее не объясняющая, естественно также отпадает.

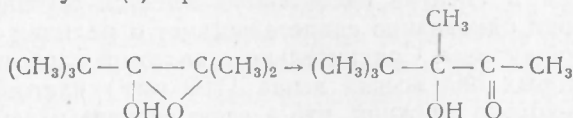
В условиях, обеспечивающих разрыв водородной связи пятичленного кольца оксоктенола (повышение температуры; кислая или щелочная среда; воздействие соединениями, содержащими атомы кислорода, азота, способными в этих измененных условиях сильно ослабить или разорвать

* Частота не включенной в водородную связь гидроксильной группы изолированной молекулы третичных спиртов (каковым является и оксоктенол) составляет примерно 3615 см⁻¹ (¹¹); у жидкого оксоктенола она равна 3522 см⁻¹, т. е. смещена на ~90 см⁻¹; для *o*-хлорфенола и гваякола это смещение равно ~70 см⁻¹ (⁹).

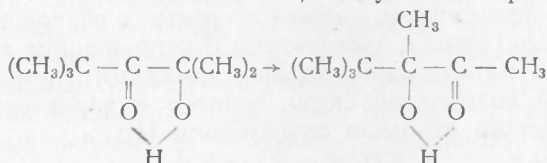
водородную связь кольца, и т. п.), карбонильная группа оказывается реакционноспособной. Именно в этом смысл эксперимента А. М. Бутлерова, который не позволил ему отрицать вторую формулу оксоктенола (⁽¹⁾, стр. 409): нагревая оксоктенол с металлическим Na, он разрывал кольцо, получал алкоголяты Na и вместе с тем обнаруживал реакцию на карбонильную группу:



Из сказанного очевидна несостоятельность и третьей концепции. Ни о какой изомеризации спиртоокисной формы оксоктенола в оксикетонную (⁽⁵⁾) * или о независимом их образовании из гликоля (⁽⁷⁾) говорить не приходится, так как этих форм нет, есть только одна III форма оксоктенола. Наблюдаемая изомеризация оксоктенола с изменением углеродного скелета молекулы (⁽⁵⁾) протекает не по схеме



а, в соответствии с изложенным выше, следующим образом:



Ясно, что оксоктенол представляет один из примеров α -кетоспиртов, характеризующихся тем же самым пятичленным кольцом и теми же свойствами. В зависимости от состава и строения радикалов R_1 и R_2 в $R_1-\text{C}-\text{C}-\text{C}-R_2$, с переходом от α - к β -, γ -кетоспиртам, а тем более



к кетоспиртам с более удаленными друг от друга карбонильной и гидроксильной группами (где уже внутримолекулярная связь может переходить в межмолекулярную) реакционная способность карбонильной группы меняется.

Настоящее исследование показывает, что при обсуждении проблемы химического строения того или иного соединения нельзя игнорировать водородную связь (особенно внутримолекулярную), если она имеет место.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Бутлеров, Соч., 1, Изд. АН СССР, 1953. ² V. Meyer, Ber., 16, 167 (1883). ³ V. Meyer, E. Nägeli, Ber., 16, 1622 (1883). ⁴ Т. И. Темникова, М. П. Тихомолова, ДАН, 79, 613 (1951). ⁵ А. Е. Фаворский, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1940, стр. 275; ЖРФХО, отд. I, 44, 1339 (1912); А. М. Халецкий, ЖОХ, 8, 164 (1934). ⁶ Н. А. Прилежаев, Е. Е. Вагнер, ЖФХО, 35, 553 (1903). ⁷ Н. А. Прилежаев, ЖФХО, 36, 872 (1904). ⁸ Л. И. Анцус, А. Д. Петров, ДАН, 70, 425 (1950). ⁹ М. И. Батуев, ДАН, 28, 423 (1940); 40, 315 (1943); 47, 100 (1945); 52, 405 (1946); ЖФХ, 14, 1064 (1940). ¹⁰ М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 402 (1950); ДАН, 52, 405 (1946). ¹¹ М. И. Батуев, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 448 (1951). ¹² М. И. Батуев, ДАН, 53, 511 (1946); Изв. АН СССР, сер. физ., 11, 336 (1947).

* Подчеркнем, что в данном случае речь идет именно об изомеризации оксиспиртовой группы в кетоспиртовую, а не о той или иной изомеризации вообще углеродного скелета молекулы.