

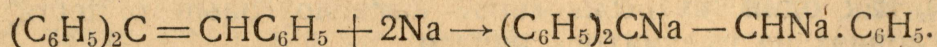


1948г

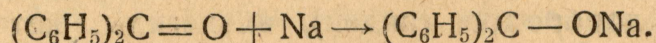
В. В. ТРОНОВ и Л. П. КУЛЕВ.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЕ РЕАКЦИИ С НАТРИЕМ.

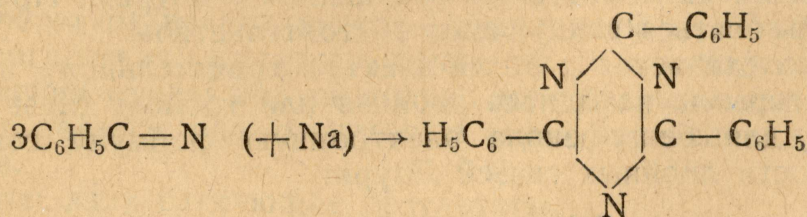
В органической химии известен ряд случаев присоединения металлов, особенно натрия, к непредельным органическим соединениям. Некоторые непредельные углеводороды прямо присоединяют натрий к двойной связи<sup>1)</sup>, напр.,



Действие металлов на двойную связь углерода с кислородом, напр. в кетонах, часто ведет к образованию пинаконов, а иногда при этом получают металлкетилы с трехвалентным углеродом:



Наконец, целый ряд соединений высокой степени непредельности, не присоединяя металла явно, подвергаются под его влиянием полимеризации. Так, нитрилы с натрием превращаются в циклические тримеры:



На заводах синтетического каучука натрий употребляется в качестве катализатора, очень хорошо уплотняющего бутадиен:

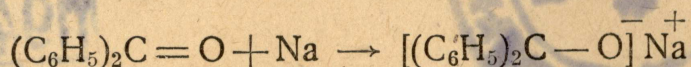


Надо думать, что и в этих случаях происходит присоединение металла, хотя и временное, или к непредельной связи (а при дивиниле к сопряженной системе) в целом или, по крайней мере, к одному из атомов, между которыми находится двойная или тройная связь.

При всех таких процессах возможен переход металла в ион,

<sup>1)</sup> Ziegler, Lieb. Ann. 473, 40. 1929.

т. е. отдача его электрона молекуле другого реагирующего компонента:



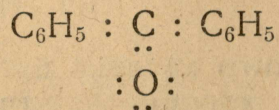
Возможно, следовательно, возникновение электродвижущей силы, всегда сопровождающее переход электронов.

Поэтому мы, занимаясь определением активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием, т. е., изучая реакции замещения водорода натрием, решили попробовать применить этот метод и к реакции присоединения натрия. Сделав несколько опытов с веществами, которые могли бы присоединять этот металл<sup>1)</sup>, мы убедились, что, действительно, здесь наблюдается некоторая электродвижущая сила. Напр., нитробензол дал около 1 mv. С непредельным углеводородом инденом, которым может и замещать натрием один из своих водородов и легко полимеризуется (представляя в этом отношении особенный интерес, как один из резиногенов каменноугольного дегтя), в наших условиях не получилось ничего.

Так как с некоторыми веществами все-таки наблюдался благоприятный результат, то в настоящей работе мы перебрали большой ряд соединений, имеющих двойные связи между С и С, С и О, N и О или тройную связь CN. Были взяты представители непредельных углеводородов (инден), альдегиды, кетоны, сложные эфиры, нитрилы, нитросоединения, гетероциклические амины типа пиридина. При многих соединениях было заметно появление электродвижущей силы, но по большей части очень небольшой.

Чтобы сделать метод более пригодным для определения степени ненасыщенности непредельных соединений, мы стали искать способов усиления их активности по отношению к натрию. При этом решили воспользоваться следующим обстоятельством.

Металл присоединяется к более электроотрицательному из атомов, между которыми находится двойная или тройная связь. Если принять, напр., для бензофенона электронную формулу согласно теории полярности двойных связей Лоури:



то положительное ядро натрия должно стать к одной из свободных пар электронов кислорода. Электрон металла при этом или прямо переходит в другую часть молекулы, или (как должно быть в нашем приборе) уходит во внешнюю цепь, давая ток. Если предварительно каким-нибудь образом нейтрализовать избыточный положительный заряд карбонильного углерода, то это действие должно передаваться кислороду и свободные электронные пары последнего должны стать более активными. Следовательно, тогда положитель-

<sup>1)</sup> Б. В. Т. и Л. П. К. „Определение активности водорода по ЭДС реакции с натрием“. Ж. О. Х., т. IV, вып. 2 (1934).

ное ядро натрия будет притягиваться с большей силой, а его электрон легче будет угоняться наружу.

Нейтрализацию углеродного положительного заряда и, следовательно, активацию кислорода по отношению к металлу, можно осуществить, напр., путем комплексного присоединения какого-нибудь отрицательного иона. В качестве такового мы выбрали ион иода, так как он особенно способен к комплексообразованию (напр., дает комплексный ион  $I_3^-$ ) и иодистые соли довольно хорошо растворяются в некоторых органических растворителях. Был взят NaI, который оказался заметно растворимым во многих спиртах, кетонах, аминах, нитросоединениях и т. д. Растворы возможно было даже разбавлять бензолом, как мы делали и в прежних работах, чтобы реакция шла не так бурно и чтобы сравнивать различные вещества при эквимолекулярных концентрациях.

Для сравнения испытания были проведены также с уже изученными раньше спиртами и кислотами. Эти вещества реагируют с натрием иначе, но иодистый натрий, конечно, и здесь мог оказывать влияние на активность. Кислоты же могли реагировать еще своей карбонильной группой, т. е. аналогично кетонам.

Условия опытов были в общем аналогичны тому, как делалось в предыдущих работах. Испытуемое соединение, одно или после растворения в нем NaI, разбавлялось бензолом до 6 куб. см. Концентрацию приходилось менять в виду очень большой разницы в активности между некоторыми соединениями, но в таких случаях ставились опыты при обеих концентрациях с каким-нибудь веществом средней активности. Концентрация NaI также менялась. Как правило, при одном и том же неопределенном соединении определения делались с разными количествами иодистого натрия.

Температура начала опытов—обыкновенная ( $16^\circ$ — $20^\circ$ ). Большого саморазогревания жидкости почти не наблюдалось. При каждом определении отмечалась не только максимальная электродвижущая сила, но делался ряд отсчетов и через определенные промежутки времени.

Опыты дали следующие результаты.

#### Неопределенные углеводороды

Формула	Концентр. в-ва (до 6 сс бензолом)	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максимума	Опыты с NaI (навеска в гр)	Максим. ЭДС в милливольтах	Время достижения максим.	Примечание
$  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C}_6\text{H}_4 \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}_2  \end{array}  $	3 сс.	0	—	0.01	0	—	Второе определение вследствие слабой растворимости NaI производилось после 18 час. стояния.
"	6 сс.	0	—	0.01	0.25	9 м.	

Формула	Концент. в-ва до 6 сс. бен- золом	Мак- сим. ЭДС в тп	Время дости- жения макси- мума	Опы- ты с NaI (наве- ска в гр.)	Мак- сим. ЭДС в тп	Время дости- жения макси- мума	Примечание
<b>АЛЬДЕГИДЫ</b>							
$\text{CH}_3\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	3 сс.	30	—	0.01	800	—	При раство- рении NaI в альдегидах наблюдалось выделение иода. Вторые опы- ты (концентр 1,1 и 2 сс.) ставились в эквимолеку- лярных со- отношениях (1/50 м.) Наб- людалось значительное увеличение ЭДС при прибавлении NaI к
.	<u>1.1 сс.</u> <sup>1)</sup>	0.4	38 м.	0.01	1.5	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	3 сс.	2.3	6 м.	0.01	480	—	
.	<u>2 сс.</u>	0.45	1/2 м.	0.01	50	1/2 м.	
.	1.3 сс.	0.1	—	0.01	35	—	Наблюдалось значительное увеличение ЭДС при прибавлении NaI к
							$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$
<b>КЕТОНЫ</b>							
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3 сс.	45	—	0.005	425	—	Разогрева- ние наблю- далось толь- ко для пер- вых двух кетонов.
"	3 сс.	—	—	0.01	600	—	
$\text{CH}_3\text{COCH}_2$	3 сс.	—	—	0.025	650	—	
"	2.91	30	—	0.01	390	—	
"	2.4	8.2	1/2 м.	0.01	190	—	
"	1.5	0.7	1 м.	0.01	1.3	—	
$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	<u>3</u>	15.8	1/2 м.	0.01	290	—	
"	2.9	14.4	1/2 м.	0.01	225	—	
"	2.2	9.4	—	0.01	95	—	
"	1.8	0.7	2 м.	0.01	45	—	
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	3 сс.	2.8	2 1/2 м.	0.01	300	—	
"	1.8	0.3	1 м.	0.01	25	—	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	3 сс.	3.4	1/2 м.	0.01	25	1/2 м.	
"	<u>2.1</u>	0.85	1 м.	0.01	5.9	—	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$	3 сс.	0.35	1 1/2 м.	0.01	9.5	—	
Циклогексанон	<u>3</u>	2.7	—	0.01	600	—	
"	2.1	0.7	3 м.	0.01	310	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	<u>3.0</u>	2.2	12 м.	0.01	65	1/2 м.	
"	2.6	1.3	20 м.	0.01	55	—	
"	1.9	0.4	18 м.	0.01	4.8	1/2 м.	

1) Для сравнения также ставились опыты в одинаковых концентрациях, отмеченных в соответствующей графе черточкой (1/50 м). В остальных таблицах эти концентрации также подчеркнуты.

Формула	Концентр. в-ва (до- 6 сс. бен- золом)	Мак- сим. ЭДС в тв	Время дости- жения макси- мума	Опы- ты с NaI (наве- ска в гр.)	Мак- сим. ЭДС в тв	Время дости- жения макси- мума	Примечание
$C_6 H_5 COC_2 H_5$	3.0	1.1	—	0.01	90	—	
"	2.6	0.6	—	0.01	50	—	
$C_6 H_5 COC_6 H_5$	3.64	0.1	1 м.	0.01	25	—	
$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	3.0	5.6	1 1/2 м.	0.005	460	—	
"	2.8	5.2	1/2 м.	0.01	695	—	
"	2.3	2.9	1/2 м.	0.01	490	—	
"	1.6	0.6	2 м.	0.01	110	—	

Резко выделяются в этом ряду по величине ЭДС в опытах с NaI окись мезитила и циклогексанон, испытанные в одинаковых концентрациях с другими кетонами.

#### СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И КЕТОЭФИРЫ.

$CH_3 COOCH_3$	3 сс.	0.35	—	0.01	1.9	—	
$C_2 H_5 COOCH_2 OCOC_2 H_5$	3	0.1	—	0.01	2.3	—	
$C_6 H_5 COOC_2 H_5$	3	0.1	1/2 м.	0.01	0.7	—	
$CH_3 OCOOCH_3$	3	0	—	0.01	0.1	—	
$CH_3 COCH_2 COOC_2 H_5$	3	25	2 1/2 м.	0.01	350	—	
"	2.5 сс.	5.7	2 1/2 м.	0.01	175	—	
"	1.4	2.5	1 1/2 м.	0.01	30	—	
$CH_3 COCH(CH_3)COOC_2 H_5$	3	6.2	1/2 м.	0.01	70	—	
"	2.8	4.2	1/2 м.	0.01	45	—	
"	2.2	3.25	—	0.01	30	—	
"	1.6	0.2	1/2 м.	0.01	0.85	—	

Для простых эфиров, напр., анизола, констатировано лишь небольшое увеличение ЭДС:

$C_6 H_5 OCH_3$	3 сс.	0.2	1/2 м.	0.01	1.4	1/2 м.	
-----------------	-------	-----	--------	------	-----	--------	--

Никакого изменения в величине ЭДС в присутствии NaI не дали нитраты ( $CH_3 ONO_2$  и  $C_2 H_5 ONO_2$ —в одинаковых концентрациях):

$CH_3 ONO_2$	6 сс.	0.05	—	0.01	0.05	—	
$C_2 H_5 ONO_2$	3 сс.	0.7	—	0.01	1.2	—	
"	1.6	0.05	—	0.01	0.2	—	
"	6 сс.	0.05	—	0.01	0.05	—	
$C_5 H_{11} ONO_2$	3 сс.	0.25	—	0.01	0.35	—	

И заметно большую—нитриты:

$C_5 H_{11} ONO$	3 сс.	0.3	—	0.01	3.5	8 м.	
"	2.2	0.05	—	0.01	1.35	22 м.	

Формула	Концент. в-ва до 6 сс. бен- золом	Мак- сим. ЭДС в mV	Время дости- жения макси- мума	Опы- ты с NaI (наве- ска в гр)	Мак- сим. ЭДС в mV	Время дости- жения макси- мума	Примечание
А М И Н Ы							
$C_5 H_5 N$	3 сс.	0.9	—	0.01	85	—	
	2 сс.	0.2	—	0.01	20	—	
$C_6 H_4 \begin{cases} CH=CH \\   \\ N=CH \end{cases}$	3 сс.	0.4	—	0.01	35	—	
"	2.1	0	—	0.01	3.4	—	
$\alpha-C_5 H_4 NCH_3$	3	0.3	—	0.01	40	—	
$\alpha-C_5 H_4 NCH_3$	2.1	0.05	—	0.01	40	—	
$\beta-C_5 H_4 NCH_3$	3	0.3	—	0.01	40	—	
"	2.1	0.05	—	0.01	40	—	
$\begin{matrix} CH=CH \\   \\ CH=CH \end{matrix} \begin{matrix} \\ \\ NH \end{matrix}$	3 сс.	0.25	—	0.01	0.45	—	
"	2	0.05	—	0.01	0.05	—	

Значительно менее активными оказались нитросоединения:

$CH_3 NO_2$	1.1 сс.	0.1	—	0.01	0.1	—	
$C_6 H_5 NO_2$	3 сс.	0.3	—	0.01	1.8	—	
"	2	0.05	1/2 м.	0.01	0.5	—	

Наоборот, нитрилы, особенно ацетонитрил, дали большую ЭДС<sup>1)</sup>. При этом резкая разница в величине ЭДС наблюдалась у  $C_6 H_5 CN$ , хотя растворимость NaI в последнем меньше, чем в  $CH_3 CN$ .

$CH_3 CN$	3 сс.	500	—	0.01	650	—	
"	1	55	—	0.01	60	—	
$C_6 H_5 CN$	3	3.4	—	0.01	180	—	
"	2	1.1	—	0.01	75	—	
"	1.6	0.7	—	0.01	35	—	
$C_6 H_5 COCN$	—	12.3	—	0.01	60	—	

#### С П И Р Т Ы

$CH_3 CH_2 CH_2 OH$	3 сс.	200	—	0.01	290	—	
"	3 сс.	—	—	0.05	480	—	
"	3 сс.	—	—	0.05	650	—	
"	2.1	7.8	—	0.01	50	—	
"	1.5	0.35	—	0.01	2.0	—	
$CH_3 CHONCH_3$	3	40	—	0.01	150	—	
"	2.5	2.5	—	0.01	40	—	
"	1.9	0.3	—	0.01	3.5	—	
$nC_4 H_9 OH$	3	30	—	0.01	50	—	
"	2.6	4.9	—	0.01	30	—	
"	1.8	1.0	—	0.01	1.2	—	

<sup>1)</sup> Что наблюдалось нами и ранее (см, Ж. О. Х. IV. вып. 2 (1934).

Формула	Концент. в-ва до 6 сс. бен-золом		Мак-сим. ЭДС в тв	Время достижения максимума	Опы-ты с NaI (наве-ска в гр.)	Мак-сим. ЭДС д тв		Примечание
	3 сс.	2.1				0.3	0.05	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$	3 сс.	2.1	0	—	0.01	0.3	—	
"	1.9	—	0	—	0.01	0.05	—	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	3	—	310	—	0.01	400	—	
"	2.3	—	85	—	0.01	100	—	
"	1.4	—	1.3	—	0.01	1.7	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	3 сс.	—	0.7	1 м.	0.01	7.3	—	
"	2.1	—	0.15	—	0.01	1.6	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	3	—	0.6	1 м.	0.01	2.4	—	
"	2.6	—	0.2	1/2 м.	0.01	1.7	—	
"	2.1	—	0.15	1/2 м.	0.01	0.4	—	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{CHOH}$	3 сс.	—	0.1	—	0.01	0.1	—	

Таким образом, спирты, наиболее активные при взаимодействии с одним натрием, дали меньшее повышение ЭДС в присутствии иодистого натрия.

То же самое наблюдалось и для большинства карбоновых кислот:

$\text{CH}_3\text{COOH}$	3 сс.	3.2	30 м.	0.01	6.6	50 м.
"	2.3	0.2	35 м.	0.01	0.25	50 м.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	3 сс.	4.5	15 м.	0.01	45	2 1/2 м.
"	2.1	0.95	2 м.	0.01	2.3	2 м.
$i\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	3	0.1	1/2 м.	0.01	0.2	1 м.
"	2.2	0.1	10 м.	0.01	0.15	12 м.

### ВЫВОДЫ.

В следующей таблице приведены максимальные значения электродвижущей силы реакции с натрием без прибавления NaI и с NaI. Цифры последнего столбца показывают, во сколько раз возрастает ЭДС от прибавления иодистого натрия.

Формула	Максим. ЭДС в тв			Формула	Максим. ЭДС в тв		
	Без NaI	С NaI			Без NaI	С NaI	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0.35	2.0	5.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	0.2	1.7	8.5
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0.3	3.5	11.6	$\text{CH}_3\text{CHO}$	0.4	1.5	3.75
$n\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1.0	1.2	1.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	0.45	50	111
$t\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0	0.05	—	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0.7	40	57.1
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	1.3	1.7	1.2	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	0.7	45	64.2
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0.1	0.1	1	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	0.3	25	83.3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	0.15	1.6	10.6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	0.85	5.9	7

Формула	Максим. ЭДС в mv			Формула	Максим. ЭДС в mv		
	Без NaI	С NaI			Без NaI	С NaI	
$C_3H_7COOC_2H_5$ . . . . .	0.35	9.5	27	$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$	42	45	10.1
$C_6H_{10}O$ (циклогексанон)	0.7	310	443	$CH_3CN$ . . . . .	55	60	1.1
$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$ . . . . .	2.9	490	168.9	$C_6H_5CN$ . . . . .	0.7	35	50
$CH_3COOC_6H_5$ . . . . .	1.3	55	42.4	$C_6H_5COCN$ . . . . .	12.5	60	4.8
$C_2H_5COOC_6H_5$ . . . . .	0.6	50	83.0	$C_6H_5NO_2$ . . . . .	0.05	0.5	10
$C_6H_5COOC_6H_5$ . . . . .	0.1	25	250	$CH_3NO_2$ . . . . .	0.1	0.1	1
$CH_3COOH$ . . . . .	0.2	0.25	1.25	$C_5H_5N$ . . . . .	0.2	20	100
$CH_3CH_2COOH$ . . . . .	0.95	2.3	2.4	$C_6H_5$ $\begin{matrix} \diagup CH=CH \\   \\ N=CH \end{matrix}$	0.4	35	87.5
$iC_4H_9COOH$ . . . . .	0.1	0.15	1.5	$\alpha-C_5H_4NCH_3$ . . . . .	0.3	40	133
$C_6H_5OCH_3$ . . . . .	0.2	1.4	7	$\beta-C_5H_4NCH_3$ . . . . .	0.3	40	133
$CO(OCH_3)_2$ . . . . .	0	0.1	?	$CH=CH$ $\begin{matrix}   \\ NH \end{matrix}$	0.25	0.45	1.8
$CH_3ONO_2$ . . . . .	0.05	0.05	1	$CH=CH$ $\begin{matrix} \diagup CH \\   \\ CH_2 \end{matrix}$	0	0.25	?
$C_2H_5ONO_2$ . . . . .	0.25	0.25	1				
$C_5H_{11}ONO_2$ . . . . .	0.25	0.35	1.4				
$iC_5H_{11}ONO$ . . . . .	0.05	1.35	27				
$CH_3OCOCH_3$ . . . . .	0.35	1.9	5.4				
$CH_2(COOC_2H_5)_2$ . . . . .	0.1	2.3	23				
$C_6H_5COOC_2H_5$ . . . . .	0.1	0.7	7				
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$ . . . . .	5.7	175	21.1				

Примечание. Указанные в таблице вещества не всегда могут быть сравнимы между собой по абсолютной активности, т. к. опыты ставились в различных концентрациях (см. предыдущие таблицы).

Из чисел этой таблицы и из других полученных нами данных можно сделать следующие выводы:

1. Почти все взятые нами непредельные соединения (кроме индена, у которого активность в этих условиях, очевидно, слишком мала) дают при соприкосновении с натрием заметную электродвижущую силу, хотя у соединений, не имеющих подвижного водорода, эта электродвижущая сила обычно мала.

2. В присутствии иодистого натрия электродвижущая сила непредельных соединений, не имеющих возможности переходить в энольную (или аналогичную ей) форму, возрастает иногда во много раз, иногда остается почти неизменной. К первой группе относятся кетоны (бензофенон), нитрилы (бензонитрил), гетероциклы группы пиридина; ко второй: некоторые сложные эфиры (напр., нитраты); промежуточное положение занимают нитробензол и изоамил-нитрит. Интересно довольно малое повышение ЭДС у бензойноэтилового эфира, что указывает на меньшую активность эфирного карбонила сравнительно с кетонным. То же было констатировано раньше при изучении тройных комплексов иодистого натрия с непредельными соединениями и полинитросоединениями бензольного ряда<sup>1)</sup>. Малое

<sup>1)</sup> Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульц и Е. А. Зонова. „Комплексы ароматических полинитросоединений с непредельными соединениями и некоторыми солями“. Ж. Р. Х. О., 59, 333—345 (1927).

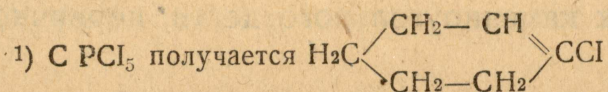


повышение ЭДС дал также  $C_6H_5COCN$ , но у него трудно заранее указать распределение электронов; при обычно написанной по теории Лоури формуле, два электроположительных углерода должны стоять рядом, а это может повести к какому-нибудь перераспределению электронов.

3. У соединений с гидроксильной группой ЭДС при прибавлении  $NaI$  иногда почти не меняется (кислоты и некоторые спирты, как аллиловый и циклогексанол), иногда возрастает заметно, но меньше, чем, напр., у неспособных к энолизации кетонов. Здесь, вероятно, тоже образуются комплексы с  $NaI$ , но, как надо думать по изложенным выше соображениям, тенденция к комплексообразованию при отсутствии двойной или тройной связи значительно уменьшена; у кислот же двойная связь, очевидно, мало активна. Влияние углеродной двойной связи в молекуле спирта мало сказывается. Никакого повышения активности не дал пиррол.

4. Соединения с группами  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $NO_2$  и с водородными атомами при соседнем с непредельной группой звене, могут реагировать или в карбонильной, нитрильной и т. д. форме, или в форме с водородом при кислороде или азоте. У таких соединений мы находим иногда очень большое повышение ЭДС (циклогексанон, окись мезитила), иногда почти или вовсе никакого (ацетонитрил, нитрометан, уксусный альдегид). Это может обуславливаться и различием в степени энолизации соединений и различной активностью возможных для них таутомерных форм. Можно думать, например, что у циклогексанона, где энолизация (как видно по некоторым его реакциям<sup>1)</sup> довольно велика, карбонильная группа отличается очень большой активностью<sup>2)</sup>, так что ее влияние перевешивает. В молекуле окиси мезитила активность карбонила может повышаться углеродной двойной связью, а возможно, что здесь прямо принимает участие в реакции сопряженная система связей.

Очень велика разница во влиянии  $NaI$  между уксусным и бензойным альдегидами.  $CH_3CHO$  может переходить в две формы с гидроксилем:  $CH_2=CHOH$  и  $CH_3-C-OH$  (двухвалентный  $C$ ). У  $C_6H_5CHO$  первый переход исключен, второго, повидимому, почти нет, что можно думать хотя бы по отсутствию паральдегидной полимеризации.  $CH_3NO_2$  вел себя в наших опытах не как нитросоединение, а как кислота, т. е. в форме  $CH_2=N \begin{matrix} O \\ \diagup \\ OH \end{matrix}$ . Это вполне подтвердилось специально поставленными опытами со смесью его с нитробензолом. Получалось такое же повышение ЭДС, какое дают в этих условиях карбоновые кислоты<sup>1)</sup>.



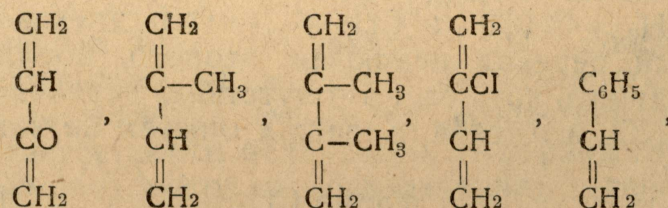
<sup>2)</sup> Это подтверждается рядом работ П. И. Петренко-Критченко.

<sup>1)</sup> Б. В. Тронови Л. П. Кулев. „Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях“. Известия СХТИ (1934 г.).

CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> в с. с.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> в с. с.	% соот- ношение	Максим. ЭДС в mv	Время достиже- ния мак- симума	Примечание
1.32	2.8	50:50	6.6	—	Смеси разбавлялись до 6 сс. бензолом.
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> в сс 1.32	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N в сс. 2.0 сс.	50:50	16.0	1/2	Во всех опытах испыты- вались одинаковые эквимо- лек. концентр., т. е. 1/40 м.
"	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	—	4.0	—	
"	3.5 сс.	—	—	—	

Результаты нашей работы ясно показывают, что активность некоторых непредельных групп, особенно C=O, C≡N, C=N (в гетероциклах) по отношению к натрию в высокой степени возрастает при прибавлении NaI. Этим соединения, содержащие данные группы, резко отличаются от веществ с активным водородом. Обнаружено также, что активность, напр., самого карбонила весьма сильно зависит от его положения в молекуле. Группа CO особенно активна именно в кетонах и альдегидах, но не в сложных эфирах и кислотах. Также группа NO<sub>2</sub> в нитросоединениях ведет себя совсем иначе, чем в эфирах азотной кислоты.

Все это позволяет рассчитывать, что предлагаемый метод—определение электродвижущей силы реакции с натрием вообще и в частности при прибавлении NaI и, может быть, каких-нибудь других примесей—может найти применение для распознавания различных непредельных групп в органических веществах и даже для определения их положения в молекуле. Особенно интересно провести испытания с легко полимеризующимися углеводородами и галоидопроизводными, как бутадиев, изопрен, диметилбутадиев, хлоропрен, стирол:



которые служат промежуточными продуктами при синтезе каучука и приготовления пластмасс.

Возможно также (при соответствующим образом разработанной методике) применение данного способа для определения смолообразующих веществ (кумарон, инден, тот же бутадиев, циклопентадиен) во фракциях каменноугольного дегтя, первичной смолы, крекинг-бензинов.

B. W. Tronow und L. P. Kulew.

## Bestimmung der Aktivität der ungesättigten organischen Verbindungen nach der elektromotorischen Kraft der Reaktion mit Natrium.

Die von uns schon früher angewandte Bestimmungsmethode der chemischen Aktivität nach der elektromotorischen Kraft der Reaktion mit Natrium erwies sich als brauchbare auch für diejenigen Verbindungen, welche doppelte oder dreifache Bindung haben. Bisweilen vereinigen diese Verbindungen (z. B. aromatische Ketone, einige Kohlenwasserstoffe) das Metall, und manchmal werden sie unter seiner Einwirkung polymerisiert (wie Nitrile oder Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe). Beide Reaktionen haben das Entstehen der elektromotorischen Kraft zur Folge, das an sich selbst ganz gering ist, aber beim Zusatz noch einiger Beimischungen (besonders von Natriumjodid) bedeutend aufwächst.

Die in die Form mit beweglichen Wasserstoff nicht übergehende Ketone, Nitrile und ebenfalls die Verbindungen der Pyridingruppen erhöhen bei der Anwesenheit NaJ die elektromotorische Kraft der Reaktion mit Natrium von 50—250 mal. Nitroverbindungen und Ester der Carbonsäuren nehmen dazwischenliegende Lage. Auf die Säuren und Alkohole hat NaJ vergleichsweise unbedeutenden Einfluss. Enolisierende Verbindungen verhalten sich verschieden.

Es wird hiermit die Elektronenerklärung der beobachteten Erscheinungen gegeben.

