

УДК 54(091):547.51

**ХИМИК МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИВАН ФЕДОРОВИЧ
ГУТТ (1879–1933). ЧАСТЬ II. НАУЧНЫЕ РАБОТЫ 1901–1912 ГГ.
(К 130-летию со дня рождения и 75-летию со дня кончины)**

М.В. Кирюхин, Е.Р. Вахитова, О.Н. Зефирова

(кафедра физической химии, кафедра органической химии;
e-mail: olgaz@org.chem.msu.ru)

В обзоре проведен анализ работ химика Ивана Федоровича Гутта, выполненных в Московском университете под руководством Н.Д. Зелинского. Впервые приведены сведения о неопубликованных работах И.Ф. Гутта.

Ключевые слова: история химии, Московский университет, школа Н.Д. Зелинского, магнийорганический синтез, алициклические соединения

Обстоятельное изучение некоторых фактов биографии и выпускных работ Ивана Федоровича Гутта – представителя школы академика Н.Д. Зелинского – было проведено нами в работе [1]. В продолжение исследования научно-практической деятельности И.Ф. Гутта в период его пребывания в Московском университете вплоть до 1912 г. нами были собраны и проанализированы работы Ивана Федоровича, выполненные в лаборатории органической и аналитической химии как совместно с Н. Д. Зелинским, так и самостоятельно. Проведенный анализ показывает, что научные работы И.Ф. Гутта относились преимущественно к синтезу производных алициклических соединений с помощью магнийорганических реагентов для последующего получения нафтеновых углеводородов. К тому времени, как Иван Федорович занялся научными исследованиями, в лаборатории органической и аналитической химии Московского университета уже велись активные работы по отысканию способов синтеза нафтенов, входящих в состав кавказской нефти [2]. В конце 1890-х гг. для получения соответствующих алициклических соединений Н.Д. Зелинский применял цинкорганические соединения [3]. Однако опубликованные в 1900 г. результаты исследований французского химика В. Гриньяра, разработавшего универсальный метод синтеза органических веществ с помощью магнийорганических соединений [4], вызвали

интерес Н.Д. Зелинского к этим новым реагентам. Указанное направление и рачал разрабатывать Иван Федорович, будучи еще студентом физико-математического факультета университета. Впервые фамилия Гутта стала упоминаться в научных периодических изданиях в 1901 г. В основном это были протоколы заседаний Русского физико-химического общества (РФХО), публиковавшиеся в ЖРФХО, а также статьи в немецком журнале «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft» («Berichte»).

Так, в 1901 г. появились три публикации, в которых Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт приводили данные по изучению действия различных магнийорганических реагентов на 3-метилциклопентан-1-он и 3-метилциклогексан-1-он. В одной из этих публикаций [5] они сообщили о получении 1,3-диметилциклопентан-1-ола и 1-этил-3-метилциклопентан-1-ола по схеме 1. В этой же работе Зелинский и Гутт провели дегидратацию полученного диметильного производного (схема 2).

Синтезированному непредельному углеводороду авторы приписали именно такое строение на основании исследования продуктов окисления его перманганатом и дихроматом калия, а также взаимодействия этого углеводорода с бромом [5]. Материал этой заметки полностью дублируется статьей в «Berichte», вышедшей с авторством только Н.Д. Зелинского, хотя и содержащей указание о сотрудничестве его с

Схема 1

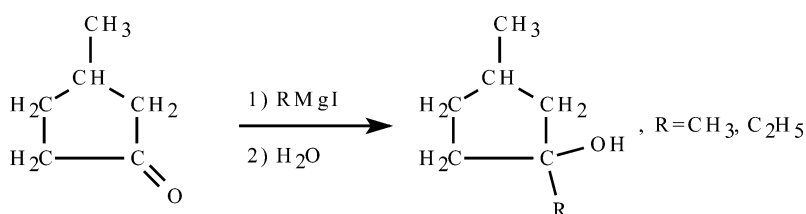
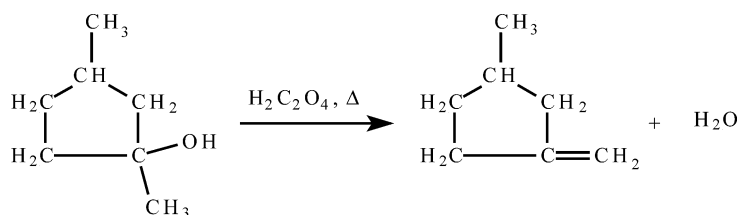


Схема 2



И.Ф. Гуттом [6]. В еще одном сообщении 1901 г. по поводу синтеза эфиров циклических оксикислот с помощью реактивов Гриньяра [7] Зелинский и Гутт, обращаясь к реакции Реформатского [8], привели данные по замене цинка магнием в экспериментах с участием 3-метилциклогексан-1-она. При этом Зелинскому и Гутту удалось получить соответствующие спирты **1** и **2** (схема 3) с очень хорошими выходами, а также выделить и охарактеризовать промежуточные магниесодержащие производные **3** и **4** (схема 4).

В следующем году Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт продолжили свои исследования, касающиеся конденсации циклических кетонов с α -галогензамещенными эфирами. 7 февраля 1902 г. на заседании отделения химии РФХО ученые представили очередной доклад по данной тематике [9], сообщив о возможности значительного повышения выходов описанных в предыдущей работе продуктов конденсации за счет замены бромэфиров иодэфирами. Помимо вышеупомянутых продуктов Зелинский и Гутт с весьма удовлетворительным выходом получили продукт конденсации 3-метилциклогексан-1-она с α -бромизомаляльным эфиром (соединение **5**), чего не смог осуществить Бра-

ун, используя в своем синтезе цинк [10]. Реакции с бромуксусным эфиром в присутствии магния был подвергнут и суберон (циклогептанон), также давший продукт конденсации **6** с хорошим выходом (схема 5). Полученные спирты авторы дегидратировали (с помощью щавелевой кислоты), обратив внимание на то, что в некоторых случаях может дополнительно протекать гидролиз сложноэфирной группы с последующим декарбоксилированием. Из двух возможных продуктов дегидратации соединения **5** авторы указали в статье только соединение **7** (не приводя доказательств его строения) [9]. Интересно, что в результате проведенных нами поисков рукописных материалов в музее-квартире академика Н.Д. Зелинского была обнаружена записная книжка с надписью «И. Гутт, 1901–1903», в которой имеются данные элементного анализа для соединения **8**, являющегося изомером соединения **7** (схема 6) [11].

Результаты работ по замене цинка магнием при конденсации циклических кетонов с α -галогензамещенными эфирами суммированы в совместной публикации Н.Д. Зелинского и И.Ф. Гутта в «Berichte», где, кроме описания ранее выполненных ими опытов, авторы при-

Схема 3

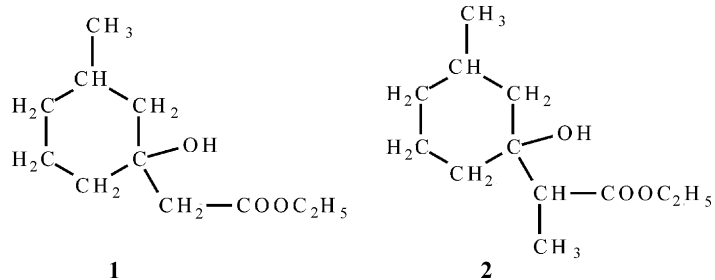
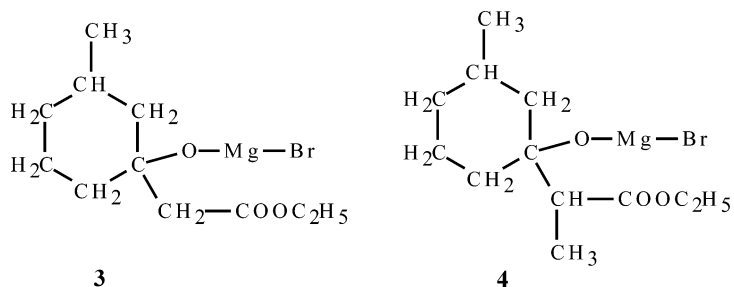
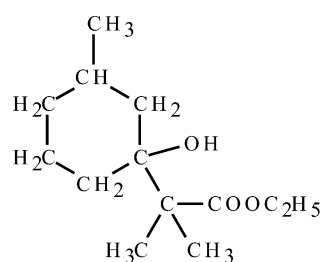
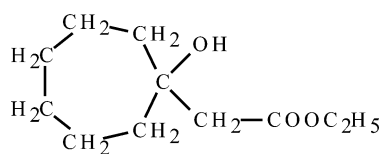


Схема 4



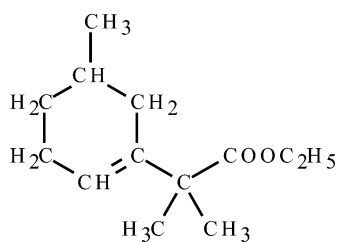


5

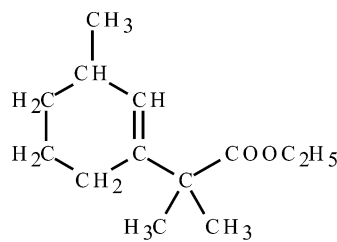


6

Схема 5



7



8

Схема 6

вели некоторые физико-химические характеристики полученных ими спиртов и углеводородов [12].

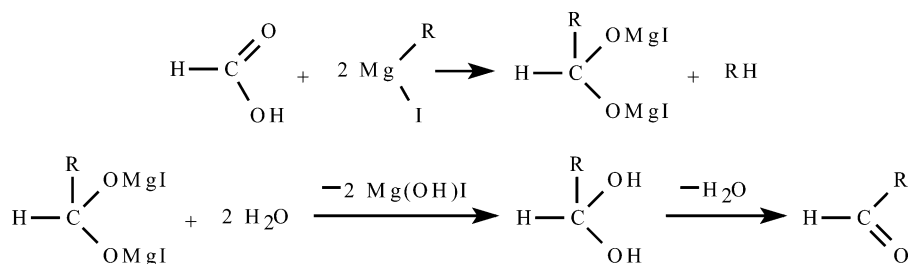
В рамках общего направления исследования синтетических возможностей реакции Гриньяра Иван Федорович принял участие также в экспериментах Н.Д. Зелинского по отысканию способов получения карбонильных соединений из магнийорганических производных. Так, 5 февраля 1904 г. на очередном заседании химического отделения РФХО Николаем Дмитриевичем были представлены результаты работы, в которой он предложил получать альдегиды действием двукратного (по числу молей) избытка магнийорганических реагентов на муравьиную кислоту по схеме 7 [13]. Выразив свою благодарность И. Ф. Гутту за помощь в проведении данной работы, Н. Д. Зелинский сообщил, что разработанная методика оказалась намного проще, чем варианты, предложенные другими авторами, а на проведение реакции затрачивается «не более получаса времени». Более того, указанную реакцию Зелинский рекомендовал в качестве наглядного

лекционного опыта «перехода от галоидозамещенного углеводорода к альдегиду» [13].

Еще одна совместная с Гуттом работа по получению альдегидов из реактивов Гриньяра была представлена профессором Зелинским уже на следующем заседании химиков РФХО, которое состоялось 4 марта 1904 г. В этом исследовании, имеющем исключительно историко-научный интерес магнийорганические соединения подвергались воздействию $Ni(CO)_4$ как носителя «активированной» формы оксида углерода, который, «внедряясь» по связи $RMg-X$, после соответствующей обработки должен был формировать альдегид $R-CHO$. Результаты экспериментальной работы показали, однако, что продукты реакции представляют собой смеси альдегидов и кетонов, т.е. препаративного значения реакция не имеет [14].

В 1906 г. появилась целая серия совместных публикаций Н.Д. Зелинского и И.Ф. Гутта, объединенных тематикой взаимного отношения метиленициклогексана и

Схема 7



изомерных метилциклогексенов. Так, в протоколе заседания отделения химии РФХО от 2 марта 1906 г. значится сообщение [15], в котором авторы поставили вопрос об установлении строения метилциклогексенов общей формулы C_7H_{12} , исследованных ранее разными учеными, в частности (помимо самого Зелинского) Валлахом, Марковниковым и Сабатье, а также о синтезе всех теоретически возможных метилциклогексенов способами, исключающими возможность их изомеризации. По результатам предварительных экспериментов Зелинскому и Гутту путем дегидратации 1-метилциклогексан-1-ола с помощью щавелевой кислоты удалось получить в индивидуальном виде и охарактеризовать 1-метилциклогекс-1-ен (т. кип. $110,5-111^\circ C$; d_4^{20} 0,8099), строение которого авторы определили на основании изучения продуктов его окисления [15].

В продолжение этой работы Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт на заседании химического отделения РФХО 7 сентября 1906 г. привели результаты своих дальнейших исследований по изомеризации в ряду соединений C_7H_{12} [16]. Пытаясь найти способы получения метилциклогексана, авторы сначала изучили термическое разложение циклогексилуксусной кислоты, получив при этом 1-метилциклогекс-1-ен (при нагревании до $300^\circ C$; идентичен ранее синтезированному препарату: т. кип. $110^\circ C$), а также углеводород с т. кип. $106-107^\circ C$, которому они приписали строение метилциклогексана (образуется при медленном и слабом нагревании) [16]. Затем для получения метилциклогексана Зелинский и Гутт изучили действие щелочи на 1-иод-1-метилциклогексан, выделив углеводород с т. кип. $102,8-103^\circ C$, которому приписали структуру бицикло[4.1.0]гептана **9** (норкарана) [16].

В результате специально предпринятых нами поисков ссылок на статьи Зелинского и Гутта в работах других авторов нам удалось обнаружить работу А.Е. Фаворского и И.И. Боргмана [17], в которой они указали на ошибочность выводов Зелинского и Гутта в вышеуказанном исследовании. Авторы [17], проведя аналогичные исследования, пришли к заключению, что Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт неверно приняли за норкаран настоящий метилциклогексан, а тот углеводород, который они посчитали метилциклогексаном, на самом деле есть образующаяся под действием еще не разложившейся кислоты равновесная смесь изомеров – метилциклогексана и 1-метилциклогекс-1-ена (схема 9).

Анализ независимых (и более поздних) литературных данных показывает, что в действительности рассмотренные углеводороды имеют следующие значе-

ния температуры кипения: **9** – $116,5^\circ C$ [18]; **10** – $101,9^\circ C$ [19]; **11** – $111-112^\circ C$ [20]. Эти данные свидетельствуют о том, что выводы Фаворского и Боргмана оказались справедливыми.

В 1907 г. в «Berichte» была опубликована работа [21], в которой Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт, исходя из результатов своих попыток получить циклобутан – родоначальник малоизученного на тот момент ряда четырехчленных алициклов, затронули актуальную в теоретико-химическом отношении проблему строения циклобутена, образование которого немецкие ученые Вильштеттер и Брюс якобы наблюдали в процессе своего синтеза циклобутана [22]. В работе Зелинского и Гутта была реализована многостадийная схема получения циклобутиламина, из которого затем планировали синтезировать циклобутан (схема 10).

При попытке превратить полученный циклобутиламин в циклобутанол (с целью последующего получения циклобутилхлорида и восстановления его до циклобутана) авторы столкнулись с тем, что при обработке амина подкисленным нитритом натрия произошла частичная изомеризация циклобутанола в циклопропилкарбинол, которую они связали с промежуточным образованием бициклобутана. Предложенное Н.Д. Зелинским и И.Ф. Гуттом объяснение представляется разумным, поскольку в настоящее время известны случаи протекания сходных процессов с участием бициклобутана (например [23]). Вместе с тем очевидно, что в данном случае Н.Д. Зелинский и И.Ф. Гутт имели дело с перегруппировкой Демьянова.

Параллельно с этой работой в 1907 г. И.Ф. Гутт опубликовал в журнале «Berichte» результаты самостоятельных исследований в статье под названием «К вопросу о гексагидроароматических аминах» [24]. Не-

Схема 8

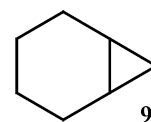
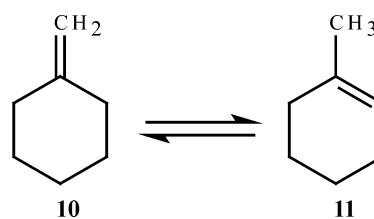
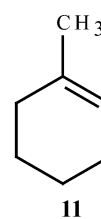


Схема 9

**10**т. кип. $\sim 103^\circ C$ **11**т. кип. $110^\circ C$

смотря на то что Иван Федорович отозвался о ней как о «небольшой синтетической работе», в действительности эта работа была очень обширна и сложна. В рамках данного исследования И. Ф. Гутт получил пять изомерных аминотетрагидроциклогексанов (схема 11), скомбинировав методы В. Гриньяра и Э. Джеффриса (схема 12). Все изомерные амины были тщательно охарактеризованы и предложены в качестве стандартов, дающих возможность установить положение различных функциональных групп в замещенных метилциклогексанах, выделенных из кавказской нефти [24].

Последняя из работ И. Ф. Гутта (вновь в соавторстве с Н. Д. Зелинским), относящаяся к московскому периоду его научной деятельности, датируется 1908 г. и называется «О продуктах аномального разложения гексагидробензойной кислоты» [25]. В данной статье авторами впервые был установлен тот факт, что бариевые соли некоторых нафтеновых (гексагидроароматических) кислот при сухой перегонке с метилатом натрия по методу Мэя дают смесь непредельных углеводородов – ди- и тетрагидроароматических производных, в отличие от аналогичных солей алифати-

ческих кислот, из которых при тех же условиях образуются алканы.

Следует подчеркнуть, что эта работа уже не имела отношения к методу Гриньяра, но по-прежнему принадлежала к области исследований кавказской нефти, активно проводившихся в лаборатории Н. Д. Зелинского. Данная работа характеризует своеобразный переходный этап в научной деятельности И. Ф. Гутта – перенос его интересов из сферы расширения возможностей использования магнийорганических соединений для синтеза органических веществ в область изучения нафтеновых кислот, исследование которых он продолжил, покинув Московский университет в 1912 г. и переехав в Баку.

В заключение отметим, что в найденных нами литературных и архивных материалах имеются также прямые и косвенные указания на существование неопубликованных совместных работ И. Ф. Гутта и Н. Д. Зелинского, в рамках которых изучалось «применение реакции Фриделя–Крафтса к полиметиленам» [26]. Это примечание в автобиографии И. Ф. Гутта подтверждается воспоминаниями другого ученика Н. -

Схема 10

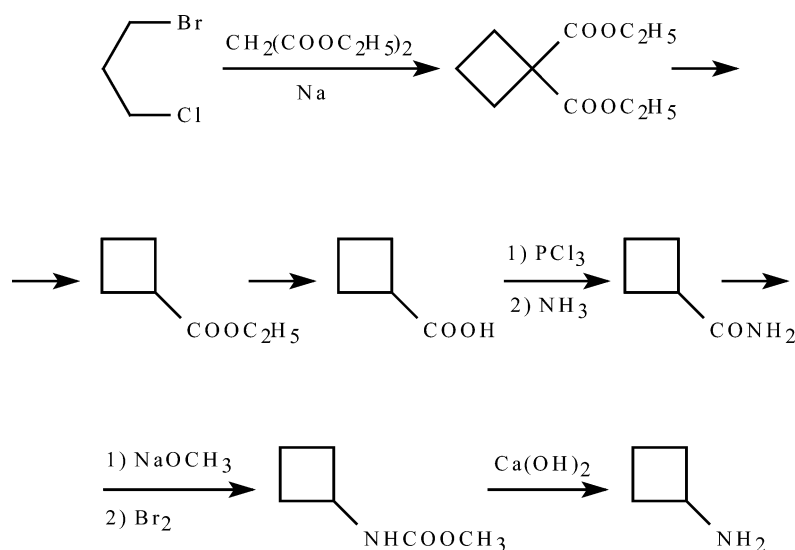


Схема 11

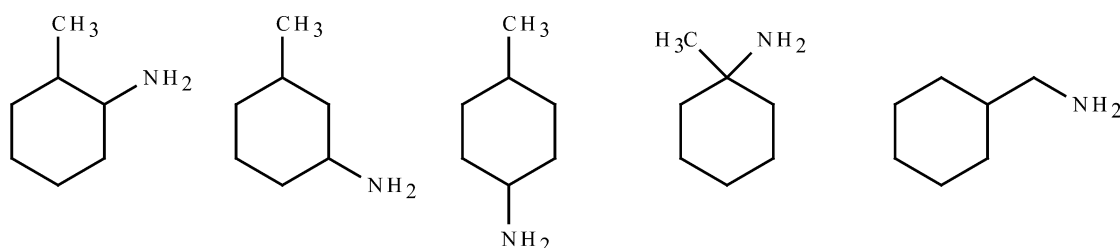
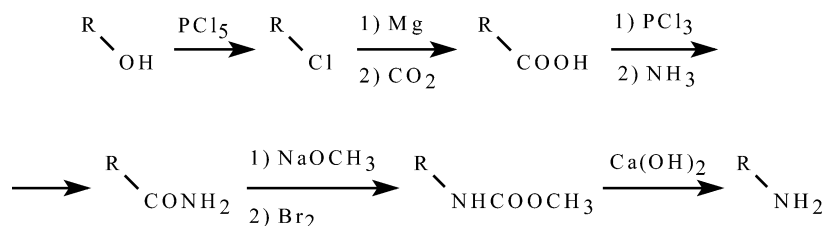


Схема 12



Д. Зелинского – Г. Л. Стадникова, упомянувшего о том, что Иван Федорович проводил прямое ацелирование циклогептана ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 [27]. В настоящее время нами проводятся работы по поиску соответствующих рукописей И.Ф. Гутта.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность Андрею Николаевичу Зелинскому и Сергею Владимировичу Топоркову за предоставление ряда документов и материалов из музея-квартиры академика Н.Д. Зелинского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Зефирова О. Н., Кирюхин М. В., Лубнина И. Е., Лунин В. В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **51**. С. 139.
2. Наметкин С. С. // Нефт. и сланц. хоз-во. 1924. С. 95.
3. Зелинский Н.Д. / Собрание трудов. Т. 1–4. М., 1954.
4. Grignard V. // Compt. Rend. 1900. **130**. P. 1322.
5. Зелинский Н. Д., Гутт И. Ф. // ЖРФХО. 1901. **33**. С. 729.
6. Zelinsky N. // Berichte. 1901. **34**. S. 3950.
7. Зелинский Н. Д., Гутт И. Ф. // ЖРФХО. 1901. **33**. С. 730.
8. Реформатский С. Н. // ЖРФХО. 1887. **19**. С. 298.
9. Зелинский Н. Д., Гутт И. Ф. // ЖРФХО. 1902. **34**. С. 105.
10. Braun J. // Lieb. Ann. Chem. 1901. **314**. S. 168.
11. Архив музея-квартиры академика Н.Д. Зелинского.
12. Zelinsky N., Gutt J. // Berichte. 1902. **35**. S. 2140.
13. Зелинский Н. Д. // ЖРФХО. 1904. **36**. С. 194.
14. Зелинский Н. Д. // ЖРФХО. 1904. **36**. С. 339.
15. Зелинский Н. Д., Гутт И. Ф. // ЖРФХО. 1906. **38**. С. 476.
16. Зелинский Н. Д., Гутт И. Ф. // ЖРФХО. 1906. **38**. С. 1062.
17. Фаворский А. Е. / Сборник избранных трудов. Л., 1934.
18. Simmons H. E., Smith R. D. // J. Am. Chem. Soc. 1959. **81**. P. 4256.
19. Goering H., Abell P., Aycock B. F. // J. Am. Chem. Soc. 1952. **74**. P. 3588.
20. Wallach O. // Lieb. Ann. Chem. 1908. **359**. S. 298.
21. Zelinsky N., Gutt J. // Berichte. 1907. **40**. S. 4744.
22. Willstatter R., Bruce J. // Berichte. 1907. **40**. S. 3979.
23. Wiberg K. B., Lampman G. M., Ciula R. P., Connor D. S., Schertler P., Lavanish J. // Tetrahedron. 1965. **21**. P. 2749.
24. Gutt J. // Ber. 1907. **40**. S. 2061.
25. Zelinsky N., Gutt J. // Berichte. 1908. **40**. S. 2074.
26. Архив Азербайджанского института нефти и химии им. М. А. Азизбекова. Ф. 32. оп. 12. д. 44.
27. Стадников Г. Л. // Соц. реконструкция и наука. 1934. С. 71.

Поступила 09.12.2009

IVAN FEDOROVICH GUTT (1879–1933), A CHEMIST AT MOSCOW UNIVERSITY. PART II. RESEARCH PAPERS OF 1901–1912.

M.V. Kiryukhin, Ye.R. Vakhitova, O.N. Zefirova

(Division of Physical Chemistry, Division of Organic Chemistry)

An analysis of the chemical research conducted by Ivan Fedorovich Gutt at Moscow University under the supervision of N.D. Zelinsky is presented in the review. Data on I.F. Gutt's unpublished papers are reported.

Key words: history of chemistry, Moscow University, N.D. Zelinski scientific school, magnesium organic synthesis, alicyclic compounds.

Сведения об авторах: Кирюхин Михаил Владимирович – аспирант кафедры органической химии химического факультета МГУ (kiryukhin-mv@mail.ru); Вахитова Евгения Римовна – студентка химического факультета МГУ (vaeruy@rambler.ru); Зефирова Ольга Николаевна – доцент кафедры органической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (olgaz@org.chem.msu.ru).