

121,624<sup>a</sup>.

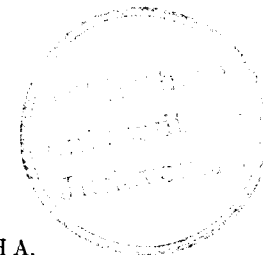
Объ  
ОТНОШЕНІИ ХЛОРИСТАГО АЦЕТИЛА И  
ХЛОРИСТАГО БЕНЗОИЛА КЪ СТИРОЛУ  
ВЪ ПРИСУТСТВІИ ХЛОРИСТАГО ЦИНКА.

—  
ДИССЕРТАЦІЯ  
НА СТЕПЕНЬ  
МАГИСТРА ФАРМАЦІИ  
ИСЕРА ТАГЕРА.

—  
ОППОНЕНТЫ:  
Доц. Маг. Н. Кромеръ. — Проф. С. Васильевъ. — Проф. И. Кондаковъ.



ЮРЬЕВЪ.  
ТИПОГРАФІЯ К. МАТИСЕНА.  
1896.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 19 апрѣля 1896 г.

№ 473.

Декань: А. Игнатовскій.

Матери

и

памяти отца.

D 133 866

Заканчивая свою работу при здѣшнемъ университетѣ, считаю своимъ долгомъ выразить глубокую благодарность моимъ бывшимъ учителямъ-профессорамъ этого университета, которымъ я обязанъ своей научной подготовкой.

Особую благодарность выражаю многоуважаемому профессору И. Л. Кондакову за любезно представленную мнѣ тему и за указанія во время работы.

---

Какъ извѣстно для синтезирования кетоновъ какъ жирныхъ, такъ и ароматическихъ, существуетъ нѣсколько реакцій. Изъ нихъ особаго нашего вниманія заслуживаютъ двѣ, благодаря во первыхъ ихъ новизнѣ и во вторыхъ легкости, съ которой онѣ протекаютъ. Это — реакціи Фриделя и Крафтса для ароматическихъ кетоновъ и профессора И. Кондакова для жирныхъ. Первая совершается подъ вліяніемъ галоидныхъ солей алюминія а вторая — подъ вліяніемъ хлористаго цинка. Случайно полученныя<sup>1)</sup> соединенія хлористаго цинка съ этиленными углеводородами навели автора на мысль о возможности синтезовъ подъ вліяніемъ хлористаго цинка аналогично синтезамъ Фриделя и Крафтса подъ вліяніемъ хлористаго алюминія. И дѣйствительно, рядъ опытовъ, произведенныхъ авторомъ, доказалъ основательность этой мысли. Подъ вліяніемъ хлористаго цинка былъ имъ синтезированъ рядъ сложныхъ эфировъ, кетоновъ и  $\beta$ -хлор-кетоновъ. Особенно пригоднымъ оказался хлористый цинкъ для синтезовъ кетоновъ изъ этиленныхъ углеводородовъ съ хлорангидами кислотъ. Это дока-

---

1) Протоколы О-ва Естествоиспытателей при Имп. Варшавскомъ унив. 1891 г., 18 Мая и Журн. Русск. Хим. О-ва. Т. 24, стр. 309.

зываетъ 1) рядъ опытовъ синтезирования кетоновъ изъ хлористаго ацетила съ триметилэтиленомъ, изобутиленомъ, симметричнымъ метилэтиленомъ и пропиленомъ 2).

Въ виду такого отношенія хлористаго ацетила къ этиленнымъ углеводородамъ подъ вліяніемъ хлористаго цинка, интересно было выяснитъ отношеніе этого вещества къ замѣщеннымъ ароматическими радикалами этиленнымъ углеводородамъ, а затѣмъ и отношеніе хлорангидрида бензойной кислоты т. е. представителя ароматическихъ хлорангидридовъ къ тѣмъ-же этиленнымъ углеводородамъ. Такой углеводородъ представляетъ собою стироль или фенилэтиленъ,  $C_6H_5-C_2H_3$ .

Изъ хода реакціи выяснилось, что хлористый ацетилъ (а также и хлористый бензоилъ) реагируетъ въ присутствіи хлористаго цинка съ фенилозамѣщеннымъ этиленомъ точно также, какъ и съ незамѣщеннымъ, хотя тутъ и наблюдаются нѣкоторыя незначительныя отклоненія. Но раньше, чѣмъ я приступлю къ изложенію хода реакціи и къ описанію продуктовъ ихъ, я хочу дать нѣкоторыя краткія историческія свѣдѣнія о стиролѣ и его производныхъ.

Мало веществъ, которыя получались бы такимъ разнообразными способами, какъ стироль. Интересно то, что въ разное время, разными химиками

1) И. Кондаковъ. О синтезахъ подъ вліяніемъ хлористаго цинка въ ряду жирныхъ соединеній. Варшава 1894 г.

2) Синтезы подъ вліяніемъ хлористаго цинка являются фактомъ настолько интереснымъ, что Рихтеръ въ своемъ

при различныхъ условіяхъ получали одно и то же вещество, которому давали названія соотвѣтственно исходному матеріалу. Стироль называли то цинамолемъ, то цинаменомъ, то цинамомиломъ, то — драциломъ. Не мало потребовалось труда и времени пока выяснилось, что всѣ эти различныя реакціи для полученія вышесказанныхъ веществъ есть ничто иное, какъ различные способы полученія одного и того-же вещества — стирола. Надъ этимъ работали Gerhard и Kahaur<sup>1)</sup>, Bluth и Hoffmann<sup>2)</sup>, Knorr<sup>3)</sup>, Hempel<sup>4)</sup>, Scharling<sup>5)</sup>, Howard<sup>6)</sup>, Erlemeyer<sup>7)</sup>, Berthelot<sup>8)</sup>, Engler и Leist<sup>9)</sup>, Want-Hoff<sup>10)</sup> и мн. др. Исходнымъ матеріаломъ для полученія стирола служилъ сначала главнымъ образомъ жидкій стораксъ, а затѣмъ, когда въ послѣднемъ была найдена коричная кислота, стироль стали получать изъ ея производныхъ. Помимо этого есть нѣсколько случаевъ полученія стирола при обработкѣ различныхъ смолъ, какъ напр. Sanguis draconis и др.

Учебникъ Органич. химіи, изд. 1894 г., стр. 87 отзывается о нихъ какъ о достойныхъ вниманія. V. Richter's Organische Chemie. Neu bearb. v. Dr. Anschütz.

1) Journal für pract. Chemie 23, 321.

2) Lieb. Annalen für Chemie u. Pharm. 53, 292.

3) Journ. f. pr. Ch. 37, 281 и Compt. rend. 21, 1376.

4) Ibid.

5) Ann. f. Ch. u. Ph. 97, 185.

6) Jahresber. f. Chemie 1860, 303.

7) Ann. f. Ch. u. Ph. 135, 122.

8) Ibid. 141, 181, 337; 142, 256 и Suppl. 5, 368; Compt. rend.

63, 515, 518, 788, 834 и тамъ-же 65, 465.

9) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 6, 255.

10) Ibid. 9, 1369.

Въ литературѣ стироль впервые встрѣчается въ работѣ Eduard'a Simon'a<sup>1)</sup> какъ продуктъ перегонки жидкаго стиракса. Но еще задолго до Simon'a Vuillon Lagrange<sup>2)</sup> занимался изслѣдованіемъ продуктовъ, содержащихся въ жидкомъ стираксѣ, которое не дало ему никакихъ положительныхъ результатовъ, за исключеніемъ того, что въ продуктахъ перегонки имъ было найдено вещество, принятое имъ за бензойную кислоту. Результатомъ ближайшаго изслѣдованія жидкаго стиракса было кристаллическое тѣло, найденное Wopastre'омъ<sup>3)</sup> въ продуктахъ извлеченія спиртомъ жидкаго стиракса. Полное и вмѣстѣ съ тѣмъ всестороннее изслѣдованіе всѣхъ продуктовъ перегонки стиракса далъ E. Simon<sup>4)</sup>. Перегоняя съ водою жидкій стираксъ одинъ или съ углекисломъ калиемъ, онъ получилъ въ приемникѣ легкоподвижную, безцвѣтную жидкость, плававшую надъ водою. Она растворялась въ спиртѣ и эфирѣ и при стояніи въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ превратилась въ каучукообразную массу, нерастворимую въ вышеназванныхъ растворителяхъ.

Элементарный составъ этого вещества, опредѣленный Hengui Plisson'омъ слѣдующій: С—89,25% Н—10,24% и О—0,029%. Это вещество онъ называлъ Stygoloxyd'омъ въ отличіе отъ вещества, полученнаго имъ при перегонкѣ жидкаго стиракса

1) Jeger's Annalen f. Chem. u. Pharm. 31, 265.

2) Ann. de Chemie et de Phys. I ser. XXVI.

3) Jour. de Phar. et de Ch. XIII, p. 149 (1827).

4) Jeger. Ann. 31, 265.

на хлорцинковой банѣ и названнаго имъ Stygol'омъ, элементарный составъ котораго: С—92,46% и Н—7,54% и принятый имъ за изомеръ бензола. Тотъ-же авторъ, перегоняя коричную кислоту съ ѣдкой известью, получилъ вещество „похожее по составу на бензолъ“, которое онъ назвалъ cinamolin'омъ. Это вещество, оказывается, идентично съ веществомъ, полученнымъ Gerhard'омъ и Cahoung'омъ<sup>1)</sup> при перегонкѣ 1 части коричной кислоты съ 4 частями барита и названнымъ ими cinamen'омъ — состава: С—92,35%; Н—7,70%. Молекулярный вѣсъ этого вещества, найденный посредствомъ опредѣленія плотности пара соотвѣтствуетъ С<sub>16</sub>Н<sub>16</sub>. По этому онъ относитъ его къ углеводородамъ, въ которыхъ отношеніе углерода къ водороду равно 1:1. Эта идентичность стирола съ цинаменомъ отрицается Bluth'омъ и Hoffmann'омъ<sup>2)</sup> на томъ основаніи, что цинамень при нагрѣваніи не образуетъ метастирола. Работа Bluth'a и Hoffmann'a весьма интересна для насъ, какъ первая въ хронологическомъ порядкѣ тщательная работа надъ стироломъ. Мы съ ней познакомимся ближе, когда будемъ говорить о свойствахъ стирола.

Въ 1845 г.<sup>3)</sup> появился рефератъ работы Glenard'a и Boudault'a о продуктахъ перегонки драконовой крови (Sanguis draconis). При этой перегонкѣ они кромѣ воды, ацетона и бензойной кис-

1) Ann. f. Ch. u. Ph. 38, 96.

2) Ibidem 53, 289.

3) Jour. de Phar. et de Phys. 3 Ser., VI, 250.

лоты получили вещество, которое оказалось состоящим из двух тѣлъ, названнымъ ими: одно — *Dracyl*, а другое *Drasonyl*. При перегонкѣ надъ ѣдкимъ натромъ *Dracyl* перегоняется, а *Drasonyl* остается въ ретортѣ въ видѣ стекловодной массы. Этому драконилу они на основаніи анализа его нитропроизводнаго приписываютъ формулу  $C_{14}H_7$ . По мнѣнію *Bluth*'а и *Hoffmann*'а этотъ дракониль ничто иное, какъ метастироль, образующійся при перегонкѣ драконовой крови при высокой температурѣ, такъ какъ она очевидно содержитъ стироль. По этому поводу *Miller*<sup>1)</sup>, работавшій надъ химическими соединеніями, находящимися въ жидкомъ стираксѣ, замѣчаетъ, что стироль очевидно находится во многихъ смолахъ и бальзамахъ, близкихъ къ стираксу и обращаетъ вниманіе на фактъ нахождения *Schering*'омъ<sup>2)</sup> цимола въ продуктахъ перегонки перуанскаго бальзама.

Спустя годъ послѣ появленія работы *Bluth*'а и *Hoffman*'а и *Glenardt*'а и *Bouldault*'а *Hempel*<sup>3)</sup> получилъ значительное количество стирола при перегонкѣ мѣдной соли коричной кислоты. Этой работой было закончено пятнадцатилѣтіе со дня появленія стирола на страницахъ химіи. Немного было сдѣлано въ эти 15 лѣтъ для выясненія физическаго и химическаго характера стирола. Его формула остается также невыясненной вслѣдствіе того, что отношеніе его къ другимъ аналогичнымъ

1) *Ann. f. Ch. u. Ph.* 174, 100.

2) *Ibidem* 98, 176.

3) *Ibidem* 59, 316.

тѣламъ совершенно темно. Одни приписываютъ ему формулу  $C_{16}H_8$ , другіе  $C_{16}H_{16}$  и т. д. Лишь двадцать лѣтъ спустя (въ 1865 г.) послѣ появленія работы *Hempel*'я *Emil Erlmeyer*<sup>1)</sup> нагревая коричную кислоту съ бромистымъ водородомъ въ запаянныхъ трубкахъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ получилъ вещество, которое съ бромомъ дало кристаллическій продуктъ состава  $C_{16}H_{16}Br_2$ . Онъ принялъ этотъ продуктъ за бромуръ дистирола и на этомъ основаніи формулу дистирола онъ устанавливаетъ какъ  $C_{16}H_{16}$ . Образование этого вещества онъ объясняетъ разложеніемъ коричной кислоты на стироль и  $CO_2$ .

Еще *Bluth* и *Hoffmann* высказали предположеніе, что стироль есть аналогъ углеводорода, который получается (какъ бензолъ изъ бензойной кислоты) выдѣленіемъ угольной кислоты изъ коричной кислоты. Полученіе коричной кислоты изъ жидкаго стиракса<sup>2)</sup> подтверждаетъ предположеніе, что образование стирола при перегонкѣ жидкаго стиракса совершается вслѣдствіе разложенія коричной кислоты, находящейся въ немъ. На этомъ и основано полу-

1) *Ann. d. Ch. u. Phar.* 135, 122.

2) См. слѣд. работы: а) *E. Knorr*, *Jour. f. pr. Ch.* 37, 181; *Jahresb. f. Ch.* 1849, 451.

б) *Stenhouse*, *Ann. f. Ch. u. Ph.* 55, 1.

в) *Hempel*, *ibid.*

г) *Göfsmann*, *Ann. f. Ch. u. Ph.* 99, 376.

д) *Belstein und Kuhlberg*, *ibid.* 163, 123.

е) *Rudnew*, *ibid.* 173, 10.

чение стирола при разложеніи какъ самой коричной кислоты такъ и ея солей. Этотъ способъ получения стирола нѣсколько разъ, какъ мы уже видѣли, варьировался многими химиками, такъ какъ онъ гораздо удобнѣе способа получения изъ стиракса. Послѣдній способъ тѣмъ особенно неудобенъ, что во первыхъ приходится манипулировать большими количествами и во вторыхъ выходы незначительны и зависятъ отъ многихъ побочныхъ обстоятельствъ, которыя не всегда легко устранимы. Simon, напр., получалъ изъ 20 фунтовъ стиракса отъ 2 до 11 лотовъ. Bluth и Hoffmann были нѣсколько счастливѣе: они получили изъ 41 фунта жидкаго стиракса около 12 унцій. Но и выходы, полученные при перегонкѣ коричной кислоты и ея производныхъ, хотя и болѣе богаты, однако далеки отъ эквивалентныхъ. Болѣе удовлетворительные выходы получаются по способу Fittig'a и Bidder'a <sup>1)</sup>. Послѣдніе получили стироль разложеніемъ бром- и іод-гидрокоричной кислотъ углекислымъ натромъ. Галоидныя эти соединенія они получали по способу Glaser'a <sup>2)</sup>. Для этого они поступали слѣдующимъ образомъ. Предварительно тщательно высушенное галоидное производное гидрокоричной кислоты они обливали десятернымъ количествомъ воды и затѣмъ добавляли углекислаго натра немного больше эквивалентныхъ количествъ. При этомъ вся кислота растворялось и въ то-же время жидкость станови-

1) Ann. f. Ch. u. Ph. 195, 136.

2) Ibid. 147, 96.

лась молочно-мутной, а черезъ нѣкоторое время на поверхность всплывалъ легко подвижный стироль. 10,5 іодгидрокоричной кислоты дало 3,6 стирола. Еще лучшіе выходы получали они внесеніемъ кислоты въ горячій растворъ избытка углекислаго натра. Именно, изъ 4,5 кислоты они получили 1,6 стирола. При этой операціи, какъ видно изъ ихъ работы, получаютъ еще незначительныя количества (изъ 5,5 кислоты 0,2) фениль-молочной кислоты, которую они по выпариваніи нейтрализованнаго соляной кислотой воднаго остатка реакции, выбалтывали эфиромъ. Остатокъ неореагировавшей коричной кислоты выдѣлялся по нейтрализаціи воднаго остатка соляной кислотой. Что касается самой іодгидрокоричной кислоты, то они ее получали по способу Glaser'a обливаніемъ коричной кислоты дымящейся іодисто- или бромистоводородной кислотой и оставляли на 2—3 дня при обыкновенной температурѣ. При этомъ выяснилось, что іодистоводородное производное даетъ лучшіе выходы, чѣмъ бромистоводородное производное, такъ какъ при полученіи стирола изъ послѣдней образуются весьма значительныя количества фениль-молочной кислоты.

Обозрѣвая всѣ существовавшіе до Fittig'a и Bidder'a способы получения стирола, мы неминуемо должны придти къ заключенію, что всѣ они уступаютъ послѣднему, и вотъ почему. Какъ мы видѣли, при полученіи стирола изъ жидкаго стиракса, хотя и получаютъ иногда хорошіе выходы, но они зависятъ, какъ это ясно изъ работъ Simon'a, отъ свѣжести стиракса и его происхожденія. Кромѣ

того приходится манипулировать громадными количествами, что представляет большія неудобства. Стироль, полученный изъ стиракса всегда содержитъ постороннія примѣси, удалить которыя можно только многократными перегонками, при которыхъ не обходится безъ потерь, иногда довольно значительныхъ.

Что касается полученія стирола изъ солей коричной кислоты при перегонкѣ ихъ, а также при перегонкѣ самой коричной кислоты съ ѣдкой известью или съ баритомъ<sup>1)</sup>, то хотя они и болѣе удобны, чѣмъ получение изъ жидкаго стиракса, но они имѣютъ то неудобство, что свойства продуктовъ сихъ реакцій еще совершенно невыяснены. Какъ элементарный составъ, такъ и многія химическія и физическія свойства этихъ стироловъ не совпадаютъ на столько, что еще и понынѣ невыяснена ихъ идентичность. Хотя и нельзя сомнѣваться, что всѣ эти продукты ничто иное, какъ стироль, однако никогда нельзя упустить изъ виду, что не совершенное согласіе свойствъ стирола разныхъ приготовленій иногда можетъ замѣтно повліять на ходъ работы со стироломъ, хотя-бы на неувѣренность экспериментатора въ точности результатовъ, полученныхъ при манипулированіи стироломъ извѣстнаго приготовления. Способъ полученія Fittig'a и Bidder'a тѣмъ и удобенъ, что при полученіи имъ стирола не требуется большого количества матеріала, что реакція пробѣгаетъ гладко, при обыкновенной

1) См. стр. 11.

температурѣ и кончается обыкновенно въ 2—3 дня. Последнее обстоятельство особенно важно въ виду рѣзко выраженной способности стирола переходить въ метастиролю при сохраненіи даже въ запаянныхъ трубкахъ. Постоянная точка кипѣнія (144°) его указываетъ на отсутствіе въ немъ какихъ бы то ни было примѣсей. Но и стироль, полученный этимъ способомъ, обладаетъ большимъ недостаткомъ, это — особенно рѣзко, гораздо рѣзче, чѣмъ у стирола другихъ приготовленій — выраженная склонность переходить въ метастиролю. Эта полимеризація стирола происходитъ при сохраненіи его въ запаянныхъ трубкахъ даже въ теченіе 3—4 недѣль. Къ слову сказать, Fittig и Bidder не сочли нужнымъ упомянуть объ этомъ обстоятельствѣ.

Переходя къ изложенію свойствъ стирола, приходится сказать, что, къ сожалѣнію, еще до сихъ поръ не выяснено окончательно: въ самомъ ли дѣлѣ стироль различныхъ приготовленій обладаетъ различными свойствами, или фактъ несовпаденія различныхъ свойствъ стирола отдѣльныхъ химиковъ слѣдуетъ отнести къ винѣ самихъ химиковъ т. е. къ неточности изслѣдованій. Начиная съ точки кипѣнія и кончая элементарнымъ составомъ, дифференція чиселъ всегда довольно значительная. Такъ, стироль, полученный Simon'омъ<sup>1)</sup> кипитъ при 140°, полученный Bluth'омъ и Hofmann'омъ<sup>2)</sup> — при 145,75°, а полученный Fittig'омъ и Bid-

1) Ann. f. Ch. u. Ph. 31, 265.

2) Ibid. 53, 289.

deg'омъ <sup>1)</sup> — при 144°. Относительно элементарнаго состава, какъ мы увидимъ ниже, разница въ числахъ еще ббльшая.

Стироль представляетъ собою легкоподвижную, прекрасно иризирующую жидкость съ пріятнымъ запахомъ. Онъ смѣшивается со спиртомъ, эфиромъ, древеснымъ уксусомъ, ацетономъ, сѣро-углеродомъ, жирными и эфирными маслами. Растительныя красящія вещества на него не реагируютъ. Онъ растворяетъ сѣру при погрѣваніи и выдѣляетъ ее при остываніи въ большихъ призмахъ. Фосфоръ изъ него также хорошо кристаллизуется, Удѣльный вѣсъ его 0,924; коэффициентъ преломленія красныхъ лучей — 1,532. Онъ летучъ при всѣхъ температурахъ. При долгомъ стояніи даже въ запаянныхъ трубкахъ переходитъ въ метастиролю — каучукообразную массу, но при — 20° не измѣняется. Berthelot <sup>2)</sup>, изслѣдовавшій оптическія свойства стироловъ различныхъ приготовленій, нашель, что стиролю, полученный изъ стиракса, оптически дѣятеленъ, а полученный изъ коричной кислоты, оптически недѣятеленъ. Онъ также нашель, что количества тепла, выдѣляемая при смѣшеніи стирола съ сѣрной кислотой неодинаково у стирола, полученнаго изъ стиракса и коричной кислоты: они относятся какъ 3 къ 4 (больше у стирола, получен-

<sup>1)</sup> Ann. f. Bh. u. Ph. 195, 141.

<sup>2)</sup> a) Ibid. 141, 377.

b) Compt. rend. LXIII, 518.

c) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 349, 359.

наго изъ стиракса. По мнѣнію van't-Hoffa <sup>1)</sup> оптическая дѣятельность стираксъ-стирола принадлежитъ не ему, а сопровождающему его веществу, которое онъ называетъ стирокамфеномъ (состава: С — 81,2%; Н — 6,76%). Вещество это, согласно изслѣдованію Miller'a <sup>2)</sup>, аналогично продукту разложенія, находящагося въ стираксѣ сложнаго фениль-пропилъ-коричнаго эфира. Этимъ Miller объясняетъ присутствіе стирокамфена въ стиролѣ, полученномъ изъ жидкаго стиракса. Особенно интересны для опредѣленія идентичности стироловъ различныхъ приготовленій результаты изслѣдованія, произведеннаго по порученію Бутлерова Кракау'омъ <sup>3)</sup>. Онъ нашель, что оптическія свойства стирола различныхъ приготовленій, различны (— 6,8°; — 5,6°; — 3,8°; — 0,6°). Удѣльныя вѣса тоже сильно разнятся другъ отъ друга (при 0°: 0,911; 0,912; 0,911; 0,915; 0,925). Что касается точки кипѣнія, то стиролю, полученный Fittig'омъ кипитъ при 144—145, а полученный Кракау'омъ при 144—154. При долгомъ стояніи оптическая дѣятельность стирола не измѣняется, удѣльный-же вѣсъ значительно повышается (вслѣдствіе образованія метастирола). Интересенъ тотъ фактъ, что перегонка особенно вліяетъ на оптическую дѣятельность стирола. Послѣ перегонки стирола съ вращеніемъ въ — 5,6°, послѣднее значительно измѣнилось, а именно до + 7,2°, удѣльный же вѣсъ

<sup>1)</sup> Ber. d. Deut. Chem. Ges. 9, V, 1339.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 188, 343.

<sup>3)</sup> Ber. d. Deut. Chem. Ges. 11, 1259.

измѣнился съ 0,911 до 0,907. Этотъ послѣдній фактъ подтверждаетъ мнѣніе van't-Hoff'a, что оптическая дѣятельность стирола зависитъ отъ постороннихъ примѣсей.

Что касается формулы стирола, то, какъ мы видѣли, долгое время ему приписывали ихъ нѣсколько. Даже элементарный составъ его долго небылъ въ точности извѣстенъ.

По Henry и Plisson'у въ немъ C—89,25 0/0;  
H—10,24 0/0; O—0,029 0/0

„ Simon'у C—92,46 0/0; H—7,54 0/0

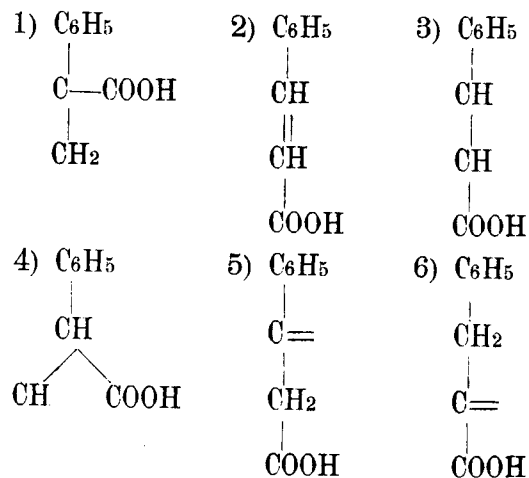
„ Gerhard'у и Kahaur'у C—92,35 0/0; H—7,70 0/0

„ Marchand'у C—92,37 0/0; H—7,92 0/0.

На основаніи этихъ данныхъ ему приписывали формулы: то  $C_{16}H_{16}$ , то  $C_{16}H_8$ , то  $C_8H_8$ . Выяснить эту формулу на основаніи плотности пара оказалось весьма затруднительнымъ. Только тщательное изслѣдованіе продуктовъ присоединенія и замѣщенія этого вещества и обобщенія способовъ полученія его дали возможность установить его формулу. Честь установленія эмпирической и конституціонной формулы стирола принадлежитъ Erlenmeyer'у<sup>1)</sup>. Онъ понимаетъ образованіе стирола изъ коричной кислоты замѣщеніемъ въ послѣдней карбоксила водородомъ (такъ какъ при этомъ выдѣляется угольный ангидридъ) аналогично образованію бензола изъ бензойной кислоты. Оставалось только выяснить формулу

1) Ann. d. Ch. Ph. 137, 350.

самой коричной кислоты. Harniz-Hagnowsky<sup>1)</sup> принимаетъ коричную кислоту за бензойную, въ которой одинъ водородъ замѣщенъ винильной группой  $C_2H_3$ . На основаніи образованія бензойной и уксовой кислотъ при обработкѣ коричной кислоты расплавленнымъ ѣдкимъ калиемъ (Реакція Chiozz'a<sup>2)</sup>), а также на основаніи образованія бензойнаго альдегида при окисленіи ея Erlenmeyer пришелъ къ заключенію, что изъ шести возможныхъ для коричной кислоты формулъ:

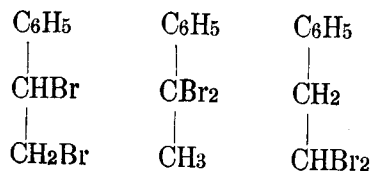


формула  $C_6H_5-CH=CH-COOH$  единственная правильная. А такъ какъ отщепленіемъ угольнаго ангидрида отъ нея получается стироль, то формула его должна быть  $C_6H_5-CH=CH_2$  или  $C_6H_5-C_2H_3$ . Что касается до принадлежности стирола къ непредѣльнымъ соединеніямъ, то и этотъ вопросъ былъ

1) Ann. d. Ch. u. Ph. CXI, 194.

2) Ann. de Ch. et de Phys. (3) XXXIX, 439.

также рѣшенъ Erlenmeyer'омъ присоединеніемъ двухъ атомовъ брома. Оставалось только рѣшить какова формула продукта присоединенія брома къ стиролу. Ихъ возможно три:



Schramm<sup>1)</sup> приходитъ къ заключенію, что формула  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr---CH}_2\text{Br}$  будетъ самая вѣрная на основаніи того, что метастироль, полученной при обработкѣ этилбензола 2 молекулами брома даетъ при нагрѣваніи съ водою въ запаянной трубкѣ до  $190^\circ$  бромистый водородъ и монобромстироль. Въ этомъ его мнѣніи подкрѣпляетъ его то, что Radziszewsky<sup>1)</sup> въ своемъ изслѣдованіи продуктовъ дѣйствія брома на ароматическіе углеводороды съ нѣсколькими боковыми цѣпями доказалъ, что сначала замѣщается водородъ группы ближайшей къ ядру, а затѣмъ сосѣдней съ нею.

Заканчивая краткое изложеніе литературы о стиролѣ, къ слову сказать, весьма обширной, я хочу констатировать фактъ довольно странный, а именно тотъ, что ни стироль, ни многочисленныя его производныя<sup>2)</sup> ни продукты замѣщенія до сихъ поръ не

1) Ann. d. ch. Ph. 218, 387.

2) Ber. der deut. chem. Ges. 6, 492; ibid. 7, 140; ibid. 9, 260.

3) Изъ соединеній стирола могу указать на: Styrolnatriumdisulfid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH(SO}_3\text{Na)CH}_3$  Miller, Ann. 189, 340) Styrolchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHCl---CH}_2\text{Cl}$  и Dichlorstyrodichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5$

ѣютъ никого фармацевтическаго примѣненія, въ то время, какъ сырые продукты, содержащіе его въ довольно значительныхъ количествахъ, каковы стираксъ, драконова кровь, перуанскій бальзамъ и т. п. имѣютъ въ фармаціи весьма важное значеніе, даже какъ specifici, напр. стираксъ и перуанскій бальзамъ противъ наказенныхъ болѣзней.

—  $\text{Cl}_2\text{CHCl}$  (Bluth u. Hofmann, Ann. 53, 309). Chlorstyrol,  $\omega$ .  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCl}$  (ibid) *wa.* Dichlorstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CCl=CHCl}$  (Dyckenhoff, Ber. d. d. ch. G. 10, 533). Styrolbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr---CH}_2\text{Br}$  (Bluth u. Hofmann, Ann. 53, 306). Bromstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHBr}$  (Glaser, Ann. 154, 168). Dibromstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$  (Kennicut u. Polmer, American. chemical journal Ann. 5, 385). Styrolnitrit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$  (Tonnie, B. 13, 1849. Новѣйшая работа E. Sommera (Ber. 1896 г. № 3, 356) Nitrostyrol  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_3$  (Einhorn, B. 16, 2213) Styrolhemylnitroaethylen  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{CH=CH}(\text{NO}_2)$  (Priess Ann. 225, 347) Chlornitroso-Styrol  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{CH---CHCl}$  (ibid.). Phenylbromnitroaethylen,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CBr---CH}(\text{NO}_2)$  (ibid.).

Въ началѣ этой работы я сказалъ, что задача моя состояла въ томъ, чтобы выяснитъ отношеніе хлористаго ацетила къ замѣщенному ароматическимъ радикаломъ этилену подѣ вліяніемъ хлористаго цинка. То, что при этомъ должно происходить уплотненіе этихъ названныхъ веществъ съ образованіемъ кетоновъ можно было ожидать на основаніи нѣкоторыхъ данныхъ. Во первыхъ: на основаніи того, что, какъ выяснилось изъ работъ проф. И. Кондакова, уплотненія такого рода происходятъ съ углеводородами этиленнаго ряда и вторыхъ вслѣдствіе выясненной наклонности стирола уплотняться подѣ вліяніемъ различныхъ возбуждителей съ углеводородами и продуктами ихъ замѣщенія. Эти свойства стирола особенно тщательно изслѣдованы Крамер'омъ, Spilker'омъ и Р. Eberhardt'омъ<sup>1)</sup>, а также Кoenigs'омъ и Carl'омъ<sup>2)</sup>. Работа эта простая на первый взглядъ оказалось на дѣлѣ крайне сложной и трудной, такъ какъ матеріалъ, съ которымъ мнѣ пришлось имѣть дѣло такъ нѣженъ и капризенъ, что всякое незначительное вліяніе со стороны дѣлало его совершенно негоднымъ для дальнѣйшей работы и его приходилось бросать. Не мало хлопотъ стоило приготовленіе стирола. Вслѣдствіе того, что, какъ я уже не разъ отмѣчалъ здѣсь, онъ имѣетъ неудобное для экспериментатора

свойство переходить въ метастиролъ, его приходилось готовить небольшими порціями.

Началъ я съ приготовленія стирола. Изъ многочисленныхъ способовъ его добыванія, описанныхъ здѣсь, самымъ удобнымъ казался мнѣ способъ Fittig'a и Bidder'a. Я остановился на немъ потому, что стиролъ, полученный вышеуказанными химиками болѣе точно изслѣдованъ, чѣмъ стиролъ другихъ приготовленій, а также и потому, что приготовленіе его по этому способу продолжается всего нѣсколько дней.

Для приготовленія стирола по этому способу я обливалъ въ широкогорлой стеклянной банкѣ съ хорошо притертой пробкой обыкновенно 100 граммовъ сухой кристаллической коричной кислоты 200 граммовъ іодистоводородной кислоты, насыщенной при  $t^0$  ниже нуля. Самое іодистоводородную кислоту я готовилъ по способу Лотара Мейера, приливая по каплямъ черезъ воронку, вставленную въ тубулусъ косо поставленной реторты смѣсь изъ 5 частей краснаго фосфора съ 10 частями воды къ смѣси 100 частей іода съ 10 частями воды и промывая образовавшуюся кислоту въ тонкомъ слоѣ воды въ  $\frac{1}{2}$  см. Спустя 3 дня послѣ обливанія коричной кислоты іодистымъ водородомъ первая обыкновенно теряла свою прежнюю кристаллическую форму и на днѣ банки оказывалась густая безформенная масса желтоватаго цвѣта. Этимъ и обозначается конецъ реакціи образованія іодгидрокориной кислоты. Полученная кислота отсасывалась насосомъ, промывалась небольшимъ количествомъ воды и высушивалась прожиманіемъ межъ фильтровочной бумагой. Она представляетъ собою весьма мелкіе кристаллы желтоватаго цвѣта съ сильнымъ запахомъ стирола. Для полученія изъ нея стирола я помѣщалъ ее въ объемистую колбу, обливалъ десятернымъ количест-

1) Ber. d. deut. ch. G. 23, 3269; XV, 317; 23, 3169; 24, 179

2) Ibid. 24, 3891.

вомъ воды и затѣмъ добавлялъ сухой соды, внося ее платиновой ложечкой небольшими порціями, до явно щелочной реакціи, которую я контролировалъ красной лакмусовой бумагой. При этомъ іодгидрокоричная кислота постепенно растворялась и по достижении вполне щелочной реакціи растворялась вся. Одновременно съ постепеннымъ раствореніемъ кислоты жидкость становилась молочно бѣлой, скорѣе сывоточнаго цвѣта, а нѣкоторое время спустя на поверхность ея выдѣлялся прозрачный слой стирола. Для отдѣленія его я каждый разъ отгонялъ его съ водяными парами, чего Fittig и Bidder не дѣлали, вслѣдствіе чего у нихъ вѣроятно терялись значительныя количества стирола. Отгонкой стирола съ водной жидкости я не только избѣгалъ потерь уже образовавшагося стирола, но и достигалъ болѣе полного разложенія іодгидрокоричной кислоты. Сами авторы этого способа полученія стирола утверждаютъ, что лучшіе выходы стирола получаются при внесеніи іодгидрокоричной кислоты въ растворъ соды при кипяченіи, однако они при полученіи стирола рѣдко употребляютъ высокую температуру. Правда, для лучшаго выдѣленія стирола на поверхность воднаго слоя они нагревали колбу, въ которой производилось разложеніе съ обратными холодильникомъ. Этотъ способъ выдѣленія стирола не только не удобенъ, но и крайне непрактиченъ, такъ какъ стироль при этомъ весь уходилъ. Этимъ-то и можно объяснить тотъ фактъ, что при этомъ способѣ они никогда не получали стирола; но вмѣсто того, чтобы вывести весьма простое заключеніе, что стироль уходитъ, они въ этомъ фактѣ видятъ подтвержденіе своего мнѣнія, что іодгидрокоричная кислота вся входитъ въ реакцію уже на холоду. Отдѣленіе я совершалъ посредствомъ пипетки, конецъ которой вытянуть въ узенькую трубочку. Для обезвоживанія

я оставлялъ стироль надъ хлористымъ кальціемъ. Обезвоживаніе посредствомъ перегонки надъ металлическимъ натромъ неудобно вслѣдствіе того, что при этомъ образуется довольно значительное количество метастирола. Обезвоженный стироль представляетъ собою совершенно безцвѣтную, легко подвижную жидкость съ прекрасной иризаціей и съ постоянной точкой кипѣнія въ  $144^{\circ}$ . Для окончательной очистки я его нѣсколько разъ перегонялъ до употребленія; при этомъ каждый разъ въ колбѣ оставались хотя незначительныя, но всетаки имѣющія значенія количества метастирола. Это было тѣмъ болѣе неприятно, что случавшіеся во время перегонки толчки давали поводъ предполагать различныя примѣси, вслѣдствіе чего приходилось перегонять нѣсколько разъ и при томъ съ неминуемой потерей стирола, уходившаго на образованіе метастирола. Какъ впоследствии выяснилось, эти толчки обуславливались образованіемъ метастирола. Такъ что метастироль обуславливалъ толчки, толчки дѣлали необходимыми перегоны, при которыхъ образовывался метастироль, обуславливавшій толчки. Изъ этого заколдованнаго круга меня вывела мысль совершать эти перегонки въ разрѣженномъ пространствѣ. Тутъ перегонки идутъ гладко, безъ толчковъ и что самое важное безъ образованія метастирола. При давленіи въ 20 мм. весь стироль переходитъ при температурѣ въ  $46-47^{\circ}$ , а при давленіи въ 9 мм. при  $29,5^{\circ}$ .

Здѣсь я хочу отмѣтить весьма интересное явленіе, мною замѣченное. При стояніи въ запаянной трубкѣ въ теченіе 6 недѣль стироль превратился въ сиропообразную массу, которая закипѣла при давленіи въ 85 мм. и  $t^{\circ}$  въ  $60^{\circ}$ , а перегоняться начала при давленіи въ 63 мм. и  $t^{\circ}$  въ  $65^{\circ}$ . Къ концу перегонки въ колбѣ осталась стекловидная прозрач-

ная масса. Остовленный на ночь перегонъ вновь загустѣлъ на завтра. При перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ часть перешла при  $144^{\circ}$ ; вдругъ  $t^{\circ}$  стала быстро подниматься, перегонка прекратилась и жидкость пожелтѣла. Перегоняющаяся часть вещества была вновь перегнана въ разрѣженномъ пространствѣ. При давленіи въ 60 мм. и температурѣ  $180^{\circ}$  стала перегоняться желтая жидкость со слабымъ запахомъ стирола, при  $195^{\circ}$  перегонка прекратилась. Въ колбѣ оказалась темнубурая масса съ сильнымъ запахомъ сирени и перуанскаго бальзама. Подвергая жидкость, перешедшую при  $180-195^{\circ}$  вновь перегонкѣ я замѣтилъ, что при  $144^{\circ}$  перешло нѣсколько капель, очевидно, стирола и въ колбѣ осталась такая же, какъ при первомъ перегонкѣ желтобурая полужидкая масса съ тѣмъ же запахомъ сирени и перуанскаго бальзама. Я очень сожалѣю, что время не позволило мнѣ ближе познакомиться съ этимъ явленіемъ.

Такимъ образомъ послѣ долгихъ хлопотъ мнѣ удалось выработать методъ полученія совершенно чистаго стирола. Съ хлористымъ ацетиломъ было меньше заботъ. Получивъ отъ Кальбаума свободный отъ фосфора хлористый ацетиль, я передъ употребленіемъ многократно фракціонировалъ его съ охлажденнымъ дефлегматоромъ, пока не получилъ чистую фракцію съ точкой кипѣнія  $49-50^{\circ}$ , которую во все время работы сохранялъ при подходящихъ условіяхъ, т. е. при полномъ отсутствіи влаги и свѣта. Только послѣ пригосвѣленія абсолютно чистыхъ матеріаловъ можно было съ увѣренностью приступить къ работѣ. При этомъ, конечно, нужно было озаботиться о чистотѣ вообще всѣхъ веществъ, съ которыми мнѣ приходилось имѣть дѣло. Всѣ растворители, какъ то: хлороформъ, алкоголь, обыкновенный и петролевый эфиры и уксусный эфиръ,

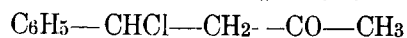
лигроинъ и проч., полученные также отъ Кальбаума, до употребленія обезвоживались, очищались и перегонялись по нѣсколько разъ. Что же касается коричной кислотой, то я употреблялъ только синтетическую отъ Кальбаума.

Одно изъ большихъ неудобствъ, которое мнѣ пришлось испытать во время работы, это то, что приходилось часто готовить, то стироль, то продуктъ его реакціи съ хлористымъ ацетиломъ. Первый приходилось часто готовить по причинамъ уже неоднократно излагавшимся здѣсь, а второй потому, что онъ получается въ жидкомъ состояніи, такъ что для большей увѣренности въ постоянствѣ его состава мнѣ приходилось каждый разъ готовить новыя порціи.

Сама реакція съ хлористымъ ацетиломъ, стироломъ и хлористымъ цинкомъ совершается слѣдующимъ образомъ. Въ тщательно высушенную колбу подходящей емкости вливается пятерное противъ взятаго стирола количество легкокипящаго петролеваго эфира, затѣмъ стироль и  $1\frac{1}{2}$  молекулы хлористаго ацетила. (Петролевый эфиръ берется, во избѣжаніе повышенія во время реакціи температуры, могущей неприятно повліять на ходъ реакціи.) Затѣмъ въ колбу вносятъ платиновой ложечкой нѣсколько граммовъ (на 10 граммовъ стирола грамма 3—4) порошка хлористаго цинка. Смѣсь оставляется со слабо заткнутой пробкой при частомъ помѣшиваніи на 12—24 часа. Въ теченіе этого времени реакція кончается почти всегда. Конецъ реакціи можно узнать по желтому или буро-желтому цвѣту всего содержимаго колбы и по тому, что при этомъ хлористый цинкъ всегда прилипаетъ ко дну колбы въ видѣ черныхъ или чернубурыхъ кусковъ. Сохра-

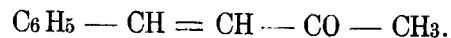


только выяснитъ отношеніе этихъ кетонѣвъ къ обычнымъ для этого ряда соединеній реакціямъ, а также строеніе ихъ и положеніе хлора въ предѣльномъ кетонѣ. Рѣшеніе этихъ вопросовъ оказалось тѣмъ болѣе труднымъ, что отдѣлить оба кетона другъ отъ друга растворителями, кристаллизацией или перегонкой нѣтъ никакой возможности. Только въ отдѣленіяхъ продуктовъ реакцій этихъ веществъ я былъ болѣе счастливъ, хотя полного отдѣленія достигнуть удавались рѣдко и то послѣ долгаго и кропотливаго труда. Но постепенно выяснялись и характеръ, и свойства и строеніе этихъ веществъ. На основаніи добытыхъ мною результатовъ я прихожу къ заключенію, что продукты, полученные мною при этой реакціи представляютъ собою кетоны и именно одинъ предѣльный, содержащій хлоръ въ положеніи  $\beta$ , какъ это доказываетъ образованіе пирозолина изъ его гидразона, а второй непредѣльный. Первый будетъ имѣть формулу



и является такимъ образомъ аналогомъ  $\beta$  хлоркетона, полученнаго Claisen 'омъ и Claparède 'омъ<sup>1)</sup> уплотненіемъ ацетофенона съ бензойнымъ альдегидомъ посредствомъ газообразной хлористоводородной кислоты и, названнаго ими  $\beta$  хлор- $\omega$ -бензалцетофенономъ формулы  $C_6H_5-CHCl-CH_2-CO-C_6H_5$ . Полученный мною хлоркетонъ можно назвать  $\beta$  хлор-бензал-ацетономъ.

Что касается непредѣльнаго кетона, то его формула должна быть слѣдующая:



Кетонъ съ такимъ же точно строеніемъ получили вышеназванные химики нагрѣваніемъ въ запаянной

1) Ber. der deut. chem. Ges. 14, 345.

трубокъ молекулярныхъ количествъ ацетона, бензойнаго альдегида и уксуснаго ангидрида. Они назвали его монобензилиденацетономъ ( $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$ ) или коричнеокислымъ метикетономъ. Это вещество ими небыло изслѣдовано. Такой же точно кетонъ получили Engler и Leist<sup>1)</sup> перегонкой смѣси молекулярныхъ количествъ кальціевыхъ солей коричной и уксусной кислотъ. Они дали ему названіе ацетонамонъ. Онъ имѣетъ желтоватой цвѣтъ и пріятной запахъ. Эти три полученные разными путями кетона очевидно вполне идентичины.

Вслѣдствіе того, что въ моемъ распоряженіи бывали лишь незначительныя количества, мнѣ съ непредѣльнымъ кетономъ приходилось заниматься меньше, чѣмъ съ предѣльнымъ. Кромѣ того, тому же препятствовалъ тотъ фактъ, что онъ самъ какъ и его производныя суть жидкія вещества и ихъ крайне трудно отдѣлить отъ продуктовъ реакцій съ предѣльнымъ кетономъ, съ которыми они получаютъ одновременно.

Только продукты разложенія его, а также продукты присоединенія къ нему брома я имѣлъ возможность ближе изслѣдовать и на основаніи этихъ изслѣдованій установить формулу этого кетона.

Для выясненія конституціонной формулы и характера полученныхъ мною веществъ я старался получить какъ можно болѣе охарактеризованныхъ производныхъ или продуктовъ разложенія. Но къ сожалѣнію, не всегда удавалось болѣе подробно изслѣдовать тотъ или другой продуктъ по причинамъ уже неоднократно упомянутымъ здѣсь.

1) Ber. d. deut. chem. Ges. 6, 254.

Какъ я уже сказалъ, при предварительныхъ реакціяхъ оказалось, что часть полученнаго мною вещества присоединяетъ бромъ и даетъ съ нимъ кристаллическое соединеніе. На первой взглядъ эта реакція казалась весьма пригодной для отдѣленія непредѣльнаго кетона отъ предѣльнаго, но на дѣлѣ это оказалось невозможнымъ, такъ какъ и бромистое соединеніе непредѣльнаго кетона и самъ предѣльный кетонъ растворяются одинаково хорошо во всѣхъ обыкновенныхъ растворителяхъ; простымъ-же отжиманіемъ отдѣлить оба вещества другъ отъ друга также не удалось окончательно. Отжатое межъ фильтровочной бумагой бромистое соединеніе даже послѣ многократныхъ перекристаллизацій осталось окрашенной въ несвойственный ей желтый цвѣтъ; оно очевидно загрязнено примѣсью предѣльнаго кетона. Для устранения этой причины казалось вѣрнымъ отнять хлористый водородъ отъ предѣльнаго кетона и превратить его такимъ образомъ въ непредѣльный. Для этой цѣли я смѣшала 15,0 моего первоначальнаго вещества съ пятернымъ приблизительно количествомъ крѣпкаго (1:2) раствора ѣдкаго калия, согласно методу Казанцева. Смѣсь была оставлена на двое сутокъ при частомъ взбалтываніи. Съ веществомъ не произошло при этомъ сколько нибудь видомаго измѣненія: консистенція осталась также и цвѣтъ остался неизмѣненнымъ, лишь запахъ сталъ значительно сильнѣе. По истеченіи двухъ сутокъ вещество было отдѣлено отъ ѣдкаго калия, надъ которымъ оно стояло въ видѣ тяжелаго густаго слоя и нѣсколько разъ промыто водою. При этой реакціи не произошло полного отщепленія хлористаго водорода, такъ какъ вещество осталось, содержащимъ хлоръ. Къ полученному такимъ образомъ непредѣльному кетону присоединить бромъ въ отвѣшенномъ количествѣ было неудобно, такъ какъ въ немъ

находился и предѣльный кетонъ, который обусловливалъ-бы меньшій привѣсъ вещества и стало быть и меньшее при вычисленіи процентное содержаніе брома. По этому я присоединилъ къ нему бромъ въ произвольномъ количествѣ до тѣхъ поръ, пока онъ больше не обезцвѣчивался. Присоединеніе брома производилось въ хлороформномъ хорошо охлажденномъ растворѣ. Бромъ былъ предварительно очищенъ водою и крѣпкой сѣрной кислотою. Когда реакція присоединенія брома была окончена, вещество было нѣсколько разъ промыто водою и затѣмъ оставлена въ кристаллизаціонной чашечкѣ. Спустя нѣсколько часовъ, выкристаллизовались желтоватая кристаллическія иглочки, которыя послѣ отжиманія и многократной перекристаллизаціи представляютъ собою безцвѣтныя иглочки, сложенные иногда кучками съ точкой плавленія 113—114°С. Определеніе въ нихъ брома, сдѣланнаго по способу Каріуса (нагрѣваніемъ въ запаянныхъ трубкахъ съ азотной кислотою и азотнокислымъ серебромъ въ масляной банѣ при 200° въ теченіе 6 часовъ) дало слѣдующіе результаты.

1) Взято вещества 0,1994; получено бромистаго серебра 0,232; найдено Br въ % — 49,15.

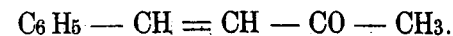
2) Взято вещества 0,2605; получено AgBr 0,2991; найдено Br въ % — 48,86.

Вычислено для  $C_{10}H_{10}Br_2O$  — 50,51 %.

Такимъ образомъ этотъ продуктъ есть дибромистое производное непредѣльнаго кетона. Его формула на основаніе изслѣдованія Radziszewsky'аго<sup>1)</sup> должна быть:



если формула непредѣльнаго кетона

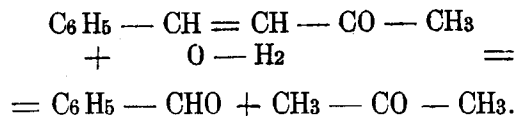


1) См. выше стр. 27.

Этотъ продуктъ будетъ такимъ образомъ дибром-монобензилденацетономъ.

Къ характернымъ свойствамъ этого непредѣльнаго кетона принадлежитъ его склонность разщепляться на ацетонъ и бензойный альдегидъ. Это было мною замѣчено при работѣ съ его гидразономъ, какъ это болѣе подробно изложу ниже. Для достиженія этого разложенія я нагрѣвала 2 грамма первоначальнаго вещества послѣ обработки его ѣдкимъ калиемъ со 100 граммами 5% сѣрной кислоты въ теченіе 3-хъ часовъ съ обратнымъ холодильникомъ. При этомъ разложилась лишь часть кетона, другая же часть осталась не разложеной. По окончаніи нагрѣванія, жидкость была подвергнута перегонкѣ съ цѣлью отдѣленія бензойнаго альдегида и ацетона, которые были открыты въ перегонѣ.

Это разщепленіе, очевидно, обусловливается простымъ присоединеніемъ элементовъ воды.



Что же касается другихъ свойствъ непредѣльнаго кетона, то они будутъ описаны ниже попутно при описаніи реакцій съ предѣльнымъ кетономъ.

Предѣльный, содержащій хлоръ кетонъ ( $\beta$  хлоръ-бензиль-кетонъ) даетъ вполне характерныя кристаллическія соединенія съ фенилгидразиномъ и съ гидроксиломиномъ. Полученные продукты реакцій съ вышеназванными реактивами было до производства анализа ихъ многократно перекристаллизованы (собственно оксимъ) пока постоянная послѣ нѣсколькихъ перекристаллизацій точка плавленія не указы-

вала на отсутствіе какихъ-бы то ни было примѣсей. Только послѣ этого они были подвергаемы соответствующимъ анализамъ. Послѣднія я обыкновенно продѣлывалъ не менѣе, чѣмъ 2 раза.

### Реакція съ фенилгидразиномъ.

Для полученія гидразиновъ моихъ кетоновъ я смѣшивалъ въ колбѣ кетонъ, предварительно очищенный, съ двумя или приблизительно молекулами безцвѣтнаго фенилгидразина. Проведеніе этой реакціи въ присутствіи 50% уксусной кислоты не удобно по многимъ причинамъ, о которыхъ рѣчь впереди. Смѣсь обыкновенно закристаллизовывалась спустя 3—4 часа, но не вся. Каждый разъ оставалось небольшое количество жидкаго вещества краснобураго цвѣта съ запахомъ фенилгидразина. Полученные кристаллы вмѣстѣ съ жидкимъ веществомъ выбрасывались на фильтръ съ платиновымъ конусомъ, тщательнo отсасывались, а затѣмъ просушивались прожиманіемъ межъ фильтровочной бумагой. Получаются мелкіе желтоватые кристаллы безъ запаха. Работая съ этимъ веществомъ, приходилось быть крайне осторожнымъ. Оно настолько деликатно и такъ способно къ разложенію, что при стояннн на воздухѣ въ теченіе 1—2 часовъ уже они портились безвозвратно. Ничтожное количество кислоты, воды, иногда слишкомъ высокая температура лабораторіи разрушаетъ это вещество, лишь только оно образовалось. Вслѣдствіе этихъ причинъ, перекристаллизаціи оказались невозможными. Лишь только по стѣнкамъ кристаллизаціонной чашки образовывались эти характерныя желтоватыя звѣздочки, они черезъ часъ уже превращались въ смолистую массу, приводившая въ отчаяніе экспериментатора. Поэтому всѣ эксперименты производились

съ возможной быстротой, и для каждого опыта готовились особыя порціи въ количествѣ, нужномъ для даннаго опыта. Этими губительными свойствами разлагаться обладаетъ особенно гидразинъ, который готовится въ присутствіи 50 % уксусной кислоты. Эта послѣдняя реакція проводилась слѣдующимъ образомъ. Въ колбочку, достаточной емкости, наливалось отъ 5 до 10 граммовъ кетона въ уксуснокисломъ растворѣ и добавлялось эквивалентное количество фенилгидразина. Температура при этомъ поднималась на столько, что приходилось охлаждать колбу. При этомъ содержимое колбы густѣла, запахъ пропалъ и вся масса приобрѣтала канаречно-желтый цвѣтъ. Черезъ 24 часа масса промывалась со слабой уксусной кислотой, затѣмъ растворялось въ эфирѣ, изъ котораго выкристаллизовывался гидразонъ въ видѣ мелкихъ, желтыхъ кристалликовъ. Обыкновенно ихъ выкристаллизовывалось небольшое количество; большая же часть оставалась въ видѣ желто-краснаго густаго сиропа. Уже спустя  $\frac{1}{2}$  часа послѣ образования кристалловъ можно было замѣтить какъ они начинаютъ разлагаться. Это разложеніе продолжалось и въ эксикаторѣ. Оно сопровождалось обыкновенно расплываніемъ вещества, и одновременно съ этимъ развивался запахъ бензойнаго альдегида. Выкристаллизовывать что нибудь изъ вещества уже начавшаго разлагаться никоимъ образомъ не удавалось. Всегда по улетучиваніи растворителя оставалась эта желто-бурая полужидкая масса со смѣшаннымъ запахомъ фенилгидразина и еще какого то неприятнаго запаха. Желая удалить фенилгидразинъ, я взбалтывалъ это вещество съ уксусной кислотой; фенилгидразинъ этимъ бывалъ удаленъ, а вещество всетаки не кристаллизовалось. Замѣна уксусной кислоты 10 % соляной кислотой для выбал-

тыванія фенилгидразина привела меня къ неожиданному результату. Взбалтываніемъ этого вещества съ 10 % соляной кислотой фенилгидразинъ былъ удаленъ въ видѣ хлористоводородной соли. Маслянистая жидкость была выболтана петролевымъ эфиромъ, профильтрована и оставлена кристаллизоваться. Черезъ 24 часа петролевыи эфиръ улетучился, а вмѣстѣ съ нимъ и все вещество, лишь тяжелыя капли фенилгидразина на стѣнкахъ чашки, да запахъ бензойнаго альдегида напоминали объ исчезнувшемъ веществѣ.

Вслѣдствіе этихъ неприятныхъ свойствъ этого соединенія я былъ вынужденъ употреблять его для анализа только хорошенько прозрачнымъ и просушеннымъ на фарфоровой пластинкѣ. Изъ результатовъ анализа, а также изъ того факта, что точка плавленія до перекристаллизаціи и послѣ однократной кристаллизаціи одна и та же  $145-146^{\circ}\text{C}$  я заключаю, что этими двумя вышеизложенными способами достигается очистка отъ жидкихъ продуктовъ.

Тотъ фактъ, что это вещество содержитъ хлоръ говоритъ за то, что кристаллическая форма продукта реакціи первоначальнаго моего вещества съ фенилгидразономъ принадлежитъ гидразону предѣльнаго кетона.

Количественное опредѣленіе хлора и азота подтверждаютъ это.

#### Анализы.

##### Опредѣленія хлора.

- 1) Взято вещества 0,1345; Ag Cl—0,0675; Cl<sub>2</sub>—12,41 %.
- 2) Взято вещества 0,1505; Ag Cl—0,076; Cl<sub>2</sub> 12,62 %.

Вычислено для C<sub>16</sub> H<sub>17</sub> N<sub>2</sub> Cl — 13,18 %.

## Определение азота.

1) Взято вещества 0,1002; полученный объем азота = 11 cc.;  $t^0$  измерения  $20^0\text{C}$ ; атмосфер. давление 750 mm.; округ. водян. пара 17,39 mm.

$$\frac{11 (750 - 17,39)}{760 (1 + 0,00367 \times 20)} \times 0,0012562 = 0,0111$$

= азота 11,06 %.

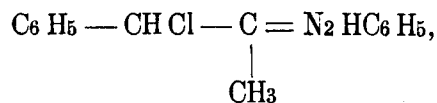
2) Взято вещества 0,1014; получ. объем  $\text{N}_2$ —10,5 cc;  $t^0$  измѣр. 20,5; атмосфер. давление 750 mm.; округ. водян. пара 17,93 mm.

$$\frac{10,5 (750 - 17,93)}{760 (1 + 0,00367 \times 20,5)} \times 0,0012562 = 0,0116$$

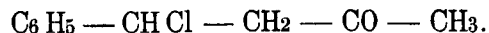
= азота 11,43 %.

Вычислено для  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl} = 11,81\%$ .

Такимъ образомъ кристаллическій продуктъ полученный при дѣйстви фенилгидразина на мой котонъ есть предѣльный гидразонъ. Его формула будетъ поэтому:



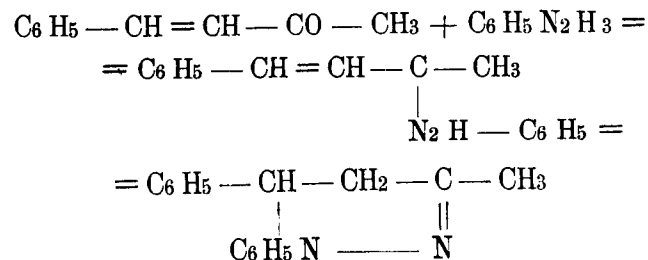
если предѣльный хлорокетонъ имѣетъ строение



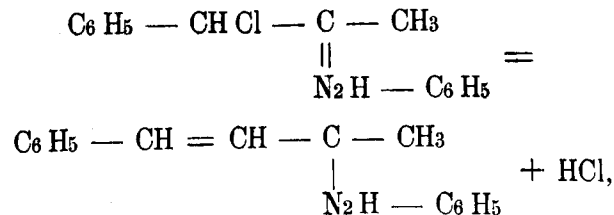
То, что хлоръ въ этихъ соединеніяхъ находится въ положеніи  $\beta$  я заключаю на основаніи слѣдующихъ соображеній. Какъ и жидкіе продукты реакціи съ фенилгидразиномъ, такъ и кристаллическое соединеніе послѣ разложенія даютъ всѣ реакціи, характеризующія соединенія съ пиразолиновой группировкой. Такъ съ азотистокаліевою солью и каплей сѣрной кислоты въ спиртовомъ растворѣ

вещество окрашивается въ красивый малиновый цвѣтъ, съ хлорнымъ желѣзомъ — въ кровавокрасный, съ азотной кислотой даетъ весьма интенсивное краснофіолетовое, а съ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и двухромовокаліевою солью — фіолетовое окрашиваніе.

А такъ какъ только  $\beta$  хлорокетоны при перегруппировкѣ даютъ пиразолины, то констатированіе пиразолина въ продуктахъ разложенія предѣльнаго гидразона съ несомнѣнностью доказываетъ, что хлоръ въ немъ находится въ положеніи  $\beta$ . Но какъ уже было сказано, пиразолиныя реакціи даетъ и жидкій продуктъ обработки кетона съ фенилгидразиномъ, слѣдовательно можно заключить, что непрѣдный кетонъ соединяясь съ фенилгидразиномъ, перегруппировывается въ моментъ реакціи въ пиразолинъ.



Такимъ образомъ этотъ продуктъ можетъ быть названъ дифенил-метил-пиразолинъ. Что же касается до гидразона предѣльнаго кетона, при разложеніи котораго также образуется пиразолинъ, то это разложеніе очевидно совершается по слѣдующей схемѣ:





температура измѣренія 18° С.; атмосферн. давление 755 мм.; упругость водянаго пара 15,35 мм.

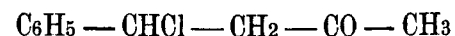
$$\frac{6,5 (755 - 15,35)}{760(1 + 0,00367.18)} \cdot 0,0012562 = 0,0074 = N_2 - 7,12\%$$

Вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NOCl — 7,07%

Что касается жидкихъ порцій реакціи кетона съ гидросиламиномъ, то они были собраны вмѣстѣ, къ нимъ было присоединено то, что осталось по отгонкѣ эфира, которымъ выбалтывалась бумага, служившая для отжиманія кристалловъ. Все это было оставлено въ эксикаторѣ съ разрѣженнымъ пространствомъ. Спустя два мѣсяца эта масса частью закристаллизовалась красивыми мелкими звѣздочками. Кристаллы эти были вынуты, прожаты межъ фильтровочной бумагой, но перекристаллизовать ихъ не удалось. Растворенные вновь въ смѣси спирта съ эфиромъ они, по улетучиваніи растворителя, вновь превратились въ желтую маслянистую массу. Лишь спустя нѣсколько мѣсяцевъ, въ теченіе которыхъ это вещество стояло въ эксикаторѣ, разрѣжаемомъ по мѣрѣ надобности вещество это вновь закристаллизовалось и опять таки не все. Между прочимъ, это вещество съ теченіемъ времени уменьшалось; оно, очевидно, немного летуче въ разрѣженномъ пространствѣ. Въ виду того, что кристаллы эти содержатъ хлоръ и плавятся приблизительно при той же температурѣ, что и кристаллы первой порціи, то можно заключить, что они ничто иное какъ оксимъ предѣльнаго кетона. Несогласіе точекъ плавленія 98—105° зависитъ исключительно отъ нечистоты препарата. Онъ кристаллизуется съ такимъ трудомъ благодаря тому, что удерживается жидкими продуктами реакціи.

Относительно самого этого жидкаго вещества

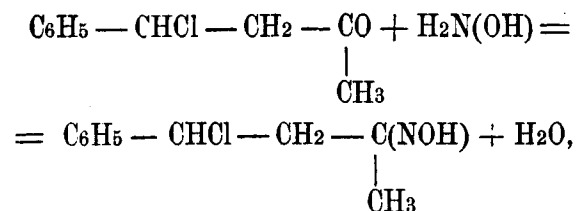
могу сказать лишь то, что оно содержитъ азотъ и съ бромомъ въ хлороформенномъ растворѣ даетъ кристаллическое соединеніе. Невозможность получить это вещество свободнымъ отъ предѣльнаго оксима дѣлало неудобнымъ дальнѣйшія изслѣдованія его. Но на основаніи вышеназванныхъ качественныхъ реакцій я полагаю, что не можетъ быть сомнѣнія въ томъ, что оно есть ничто иное какъ оксимъ непредѣльнаго кетона. Если строеніе полученнаго мною предѣльнаго хлоркетона



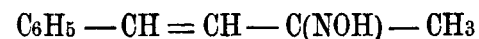
то строеніе его оксима будетъ



согласно уравненію:



а оксимъ непредѣльнаго кетона будетъ:



на основаніи тѣхъ-же соображеній.

### Реакція съ роданистымъ калиемъ.

Какъ уже выше было высказано, характеръ, полученнаго мною β хлоркетона аналогиченъ кетону β — хлорбензалацетону Claisen'a и Claparède'a. Эта близость строенія обоихъ кетоновъ еще болѣе выяснена работой Н. Rupe и F. Schneider'a<sup>1)</sup> и

1) Ber. d. deut. Chem. Ges. 1895, VII, 957.

Anschtz'a и Monfort'a<sup>1)</sup>). Въ виду этого было интересно выяснитъ какво будетъ отношеніе моего кетона, содержащаго метильную группу на мѣстѣ фенильной вышеназваннаго кетона, къ роданистому калию, съ которымъ послѣдній даетъ новое соединеніе, содержащее группу родана на мѣстѣ хлора. Съ этой цѣлью 4,0 кетона было растворено въ 120,0 абсолютнаго спирта; къ этому раствору добавлено 2,1 роданистаго калия. Смѣсь нагрѣвалась на водяной банѣ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ. При этомъ образовался обильный осадокъ, оказавшійся хлористымъ калиемъ, отъ котораго горячая жидкость была отфильтрована. По отгонкѣ большей части спирта до остатка граммовъ въ 15—20 жидкость была вылита безъ фильтрованія въ кристаллизационную чашку. Какъ только температура жидкости начала понижаться сейчасъ же началась кристаллизація и совершенно оригинальнымъ образомъ. Явленіе, наблюдаемое при этомъ на столько интересно, что я нахожу нелишнимъ описать его здѣсь. Какъ только температура начинаетъ понижаться на поверхность ея всплываютъ одна за другой безцвѣтныя крупинки, которыя начинаютъ быстро двигаться по поверхности жидкости въ разныя направленія. Одновременно съ этимъ, вѣроятно, вслѣдствіе этого спокойная до сихъ поръ жидкость приходитъ въ волненіе, по поверхности ея начинается какое то движеніе, которое особенно словно вокругъ этихъ крупинокъ. Крупинки-же во время своего движенія по поверхности растутъ, увеличиваясь по всѣмъ направленіямъ и превращаются сначала въ иголки, которыя движутся острымъ концомъ впередъ. Это движеніе происходитъ то ломанной линіей, то прямой, а иные иголки дви-

1) Ann. f. Chemie u. Pharm. 234, 1,

жутся параллельно краямъ чашки. Особенно замѣчательнъ здѣсь тотъ фактъ, что кристаллы эти растутъ на глазахъ, пока, не принявъ свою обыкновенную величину — отъ  $\frac{1}{3}$  до  $\frac{1}{2}$  см., — опускаются на дно чашки, уступая свое мѣсто другимъ крупинкамъ, которые продѣлываютъ то-же самое. Интересно то, что эти кристаллы растутъ только на счетъ вещества жидкости, а не вслѣдствіе соединенія нѣсколькихъ иголочекъ въ пластинку. Я слѣдилъ за этимъ и замѣтилъ, что во время своего движенія каждая крупинка, иголочка и пластинка движутся своей дорогой, не мѣшая своимъ подругамъ дѣлать то-же самое, и каждая растетъ и увеличивается самостоятельно. Однако, большія пластинки все таки оказываютъ нѣкоторое притяженіе на меньшія. Вокругъ каждой большой пластинки находится нѣсколько пластинокъ меньшихъ, которыя тутъ-же растутъ, и часто бываютъ увлечены на дно паденіемъ большихъ пластинокъ.

Это движеніе въ жидкости во время кристаллизаціи извѣстно кристаллографамъ. Оно впервые было замѣчено Lavallem<sup>1)</sup> въ 1853 году и затѣмъ оно было изслѣдовано другими кристаллографами. Онъ объясняетъ это явленіе тѣмъ, что съ образованіемъ кристалла вокругъ послѣдняго уменьшается концентрація раствора, которая восполняется посредствомъ диффузіи, стремящейся уравнять концентрацію раствора. Frankenheim<sup>2)</sup> подтверждаетъ это объясненіе. Движеніе въ жидкости, описанное вышеназванными кристаллографами происходитъ, если опустить кристаллъ въ концентрированный растворъ какой нибудь соли, и происходитъ снизу вверхъ, по объясненію Frankenheim'a

1) O. Lehmann. Molekularphysik, ст. 318, т. I.

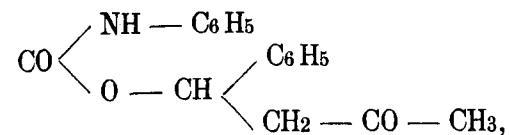
2) Ibid.

вслѣдствіе того, что частицы жидкости, изъ которой выдѣлилось вещество удѣльно легче прочей жидкости. Явленіе, замѣченное мною однако не совсѣмъ аналогично явленію, описанному выше. Движеніе въ моей жидкости, во первыхъ, совершается не вертикально, не сверху въ низъ, а горизонтально, значитъ здѣсь удѣльный вѣсъ ни при чемъ. Кромѣ того это движеніе начинается при опусканіи кристалла въ жидкость, а въ моей жидкости кристаллизация, а вмѣстѣ съ нею и движеніе начинается безо всякаго внѣшняго толчка. Что касается быстраго и послѣдовательнаго роста кристалловъ на глазахъ у наблюдателя, то, я, къ сожалѣнію, объ этомъ ничего не нашель.

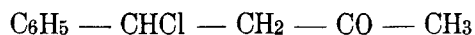
Получающіеся при этомъ кристаллы, промытые на фильтрѣ петролевымъ эфиромъ представляютъ собою легкія красивые иголки. Анализы качественный и количественный этого вещества показали, что они есть ничто иное, какъ родонистый калий. Онъ выдѣляется въ количествѣ приблизительно половинномъ противъ взятаго. Теперь спрашивается, что при этой реакціи дѣлается съ кетономъ? То что онъ не остается безъ измѣненія, явствуетъ изъ того, что выдѣляется довольно значительное количество хлористаго калия (изъ 4-хъ граммовъ кетона и 2,1 роданистаго калия выдѣляется около грамма хлористаго калия) и что слитая съ кристалловъ жидкость пріобрѣтаетъ отвратительный рѣзущій запахъ и цвѣтъ несвойственный первоначальному веществу. Тутъ очевидно происходить какія-то глубокія измѣненія вещества съ образованіемъ новыхъ веществъ, мною пока неизслѣдованныхъ. Пока я изъ даннаго опыта могу вывести лишь то заключеніе, что метильная и фенильная группы относятся къ сосѣдству роданистой группы не одинаково, что  $\beta$  хлоркетонъ съ метиль-

ной или ацетильной группой не образуетъ роданистаго соединенія въ противоположность  $\beta$  хлоркетону съ бензоильной группой.

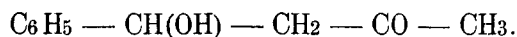
Для полной характеристики моего предѣльнаго  $\beta$  хлоркетона мнѣ остается указать на еще одно его производное, именно спирто-кетонъ, полученный мною при замѣщеніи хлора въ кетонѣ гидроксидомъ. Это замѣщеніе достигается обработкой хлоркетона влажной окисью серебра. Для этого въ колбу достаточной емкости помѣщается свѣжеприготовленная влажная окись серебра, туда-же вливается хлоркетонъ и оставляется на недѣлю или дней 10 при частомъ взбалтываніи. При этомъ содержимое колбы пріобрѣтаетъ сильный и пріятный запахъ сирени. Образовавшееся вещество отгоняется съ водяными парами. Изъ полученнаго перегона посредствомъ поташа выдѣляется новое соединеніе въ видѣ легкаго маслянистаго слоя, который отдѣляется отъ раствора поташа раздѣлительной воронкой. Полученное новое соединеніе представляетъ собою безцвѣтное масло, не содержащее хлора, съ пріятнымъ запахомъ сирени. Для опредѣленія характера этого соединенія къ нему былъ добавленъ карбониль въ молекулярномъ количествѣ; при этомъ все вещество почти моментально закристаллизовалось. Послѣ промыванія этого кристаллическаго вещества бензоломъ оно было нѣсколько разъ перекристаллизовано изъ смѣси спирта съ эфиромъ, изъ которой оно затѣмъ выдѣлилось прекрасными безцвѣтными мелкими иголочками, при  $210^{\circ}$  которыя возгоняются. Формула этого уретана очевидно будетъ:



такъ какъ спирто-кетонъ этотъ, образовавшійся изъ хлорокетона



замѣщеніемъ хлора гидроксиломъ, имѣеть формулу:



Когда эта работа уже была окончена, появилась работа С. Haggies'a и G. Eschenbach'a „о возстановленіи непредѣльныхъ кетоновъ“<sup>1)</sup>. Работа эта имѣеть цѣлью выяснитъ: распространяется ли мнѣніе, высказанное Haggies'омъ и Busse'омъ<sup>2)</sup>, (что привозстановленіи метиль-и-пропилкумаркетонновъ кетонная группа не затрагивается вовсе, а только уничтожается двойная связь) и на другіе непредѣльные кетоны. Объектомъ для своихъ экспериментовъ они выбрали Бензилиденацетонъ, полученный Engler'омъ и Leist'омъ<sup>3)</sup>. На основаніи своихъ изслѣдованій они приходятъ къ заключенію что продуктами возстановленія является не спиртъ, какъ это утверждаютъ Engler и Leist, а какіе-то уплотненные продукты, одинъ изъ которыхъ представляетъ собою дикетонъ.

Въ виду того, что одинъ изъ моихъ кетоновъ и есть Бензилиденацетонъ, то мнѣ и показалось интереснымъ повторить опытъ этихъ авторовъ. Для этого 10,0 моего первоначального вещества были растворены въ 30,0 спирта. Къ полученному раствору мало по малу былъ при охлажденіи добавляемъ кусочками металлическій натрій. Послѣ этого спиртъ былъ отогнанъ, остатокъ разбавленъ водою и выболтанъ эфиромъ. По отгонкѣ эфира получилось

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Nr. 3, p. 380.

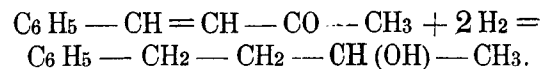
2) Ibid 28, 501.

3) Ibid. 6, 254.

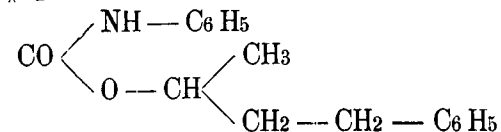
желтое маслянистое вещество, которое при стояніи въ теченіе недѣли съ кислой сѣрнистокислой щелочью никакого соединенія не дало. По истеченіе недѣли вещество было промыто содой и водою и просушено надъ сплавленнымъ сѣрнокислымъ натромъ. Вещество это присоединяетъ бромъ въ охлажденномъ петролево-эфирномъ растворѣ; при этомъ выдѣляется часть вещества въ видѣ смолянистаго осадка. Получающіяся при этомъ вещества не кристаллизуются. Съ карбонилемъ оно образуетъ кристаллическое соединеніе, которое не плавится, но улетучивается при 237° С. Перекристаллизованный изъ смѣси эфира со спиртомъ этотъ уретанъ представляетъ собою безцвѣтныя иглочки. Изъ того факта, что полученные продукты возстановленія не даютъ съ кислой сѣрнисто-кислой щелочью кристаллическаго соединенія, которо ехарактеризовало-бы ихъ какъ кетоновъ, а также и изъ того, что образование уретана характеризуетъ ихъ какъ спирты, — на основаніи этихъ двухъ фактовъ можно заключить, что при возстановленіи моего кетона, между прочимъ, получается и спиртъ, котораго цитированные выше авторы не обнаружили.

Далѣе изъ этихъ же фактовъ видно, что при возстановленіи не только уничтожается двойная связь, непредѣльнаго кетона, но кетонная группа переходитъ въ спиртовую.

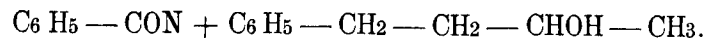
Возстановленіе это вѣроятно идетъ такъ:



Отсюда формула уретана этого спирта должна быть



согласно слѣдующимъ теоретическимъ соображеніямъ:



За недостаткомъ матеріала мнѣ, къ сожалѣнію, пришлось ограничиться только изложенными результатами. Я говорю „къ сожалѣнію“ потому, что выясненіе продуктовъ возстановленія мнѣ кажется настолько интереснымъ, что оно могло бы стать предметомъ спеціальнаго изслѣдованія.

### Отношеніе хлористаго бензоила къ стиrolу въ присутствіи хлористаго цинка.

Уже въ началѣ этой работы при описаніи полученныхъ мною кетонѳвъ, я указалъ на аналогію строенія моего  $\beta$  хлорокетона съ  $\beta$  хлорбензолацетиѳенонамъ, полученнымъ Claisen'омъ и Claparède'омъ. Последній, какъ мы видѣли, отличается отъ перваго только содержаніемъ бензоильной группы на мѣстѣ ацетильной перваго соединенія. Эта аналогія строеній обоихъ веществъ дало поводъ предположить, что и въ полученіи ихъ должна существовать та-же аналогія, т. е. что это соединеніе должно получиться, если на мѣстѣ хлористаго ацетила дѣйствовать на стиrolъ въ присутствіи хлористаго цинка хлористымъ бензоиломъ. Если бы эта реакція удалась, то этимъ было бы достигнуто полное торжество новыхъ синтезовъ хлорокетонѳвъ изъ непредѣльныхъ углеводородѳвъ и хлорангидридовъ кислотъ въ присутствіи хлористаго цинка.

Для проведенія этой реакціи я взялъ стиrolъ, приготовленный, какъ выше было сказано, и хлористый ацетиль фабрики Кальбаума. Оба вещества были до реакціи перегнаны. 10 граммовъ стиrolа было смѣшано въ петролево-эфирномъ растворѣ съ немногимъ больше эквивалентнаго количества хлористаго бензоила. Къ смѣси добавлено немного

хлористаго цинка, и все оставлено на сутки при обыкновенной  $t^0$ . По истеченіи этого времени петролевый эфиръ слегка окрасился въ желтоватый цвѣтъ, а хлористый цинкъ имѣлъ тотже видъ, какъ и при реакціи съ хлористымъ ацетиломъ. Когда реакція предполагалась оконченной, содержимое колбы было вылито въ большое количество воды и прополоскана нѣсколько разъ петролевымъ эфиромъ, который при этомъ желтѣлъ, растворяя въ себѣ продуктъ реакціи, приставшій къ стѣнкамъ колбы и къ хлористому цинку. Многократными промываніями водою и слабымъ растворомъ ѣдкаго натрія удаляется нереагировавшій хлористый бензоилъ. По отгонкѣ съ продукта реакціи петролеваго эфира остается сиропообразная желтоватая масса съ приятнымъ запахомъ. Слѣды петролеваго эфира и сиропа изгоняются въ разрѣженномъ пространствѣ при давленіи въ 10 mm. и  $t^0$  въ  $60^0$ . Послѣ этого консистенція становится болѣе густой. Чтобы вызвать кристаллизацію этого вещества, оно было оставлено въ охладительной смѣси на 4 часа. Масса при этомъ не закристаллизовалась, а лишь болѣе загустѣла. Оставленная на ночь при обыкновенной температурѣ въ ней на завтра появилось нѣсколько кристаллическихъ метелокъ, а спустя 6 часовъ все вещество приняло медообразный видъ вслѣдствіе того, что въ одной незакристаллизовавшейся части было взвѣшено большое количество кристалловъ. На этомъ кристаллизація и остановилась. Количество не увеличивалось и послѣ стоянія въ разрѣженномъ пространствѣ въ теченіе двухъ сутокъ. Для отдѣленія кристаллическаго вещества отъ жидкаго вся масса была вылита на фарфоровую пластинку и оставлена на ночь. При этомъ весь жидкій продуктъ впитался въ пластинку, а кристаллическій остался на пластинкѣ въ видѣ блестящей пер-

ламутровой пленки. Еще легче и полнѣе отдѣлить кристаллическое вещество отъ некристаллическаго можно посредствомъ петролеваго эфира, растворяющій жидкій продуктъ и совершенно не растворяющій твердое вещество. Это очень странно, такъ какъ оба эти вещества вѣдь получаются въ растворѣ петролеваго эфира. Послѣ перекристаллизаціи изъ горячаго спирта получается перламутровая масса, состоящая изъ весьма тонкихъ и узкихъ табличекъ<sup>1)</sup>. Точка плавленія этого вещества, опредѣленная при медленномъ нагрѣваніи  $108-109^0$  С. Въ моментъ плавленія, также какъ это наблюдали Claisen и Claparède выдѣляются пузырьки соляной кислоты, что узнается приложеніемъ лакмусовой бумажки къ открытому концу трубочки съ плавляющимся веществомъ. По остываніи расплавленнаго вещества, представляющаго послѣ выдѣленія соляной кислоты непредѣльный кетонъ, послѣдній вновь твердѣетъ, а затѣмъ плавится при  $55-56^0$  С. Сравнивая точки плавленія полученнаго мною вещества съ точками плавленія вещества, полученнаго Claisen'омъ и Claparède'омъ я прихожу къ заключенію, что не только не можетъ быть сомнѣнія на счетъ идентичности обоихъ кетоновъ, но, что постоянство этихъ точекъ плавленія ( $108-109$  и  $55-56$  у меня;  $110-112$  и  $55-58$  у Claisen'a и Claparède'a) прямо указываетъ на болѣшую чистоту моего препарата.

Опредѣленіе хлора:

Найдено — 14,10 %

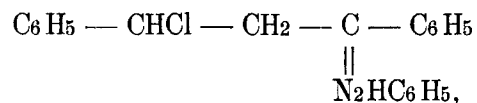
Вычислено для  $C_{15}H_{13}OCl$  — 14,69 %

Еще больше убѣждаетъ меня въ идентичности полученнаго мною и Claisen'омъ кетоновъ фактъ пре-

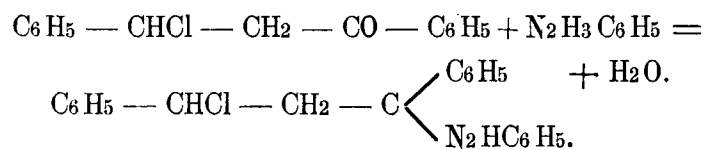
1)



ляетъ собою трифенилпиразолинъ, чѣмъ между прочимъ доказывается его строение какъ  $\beta$  хлорокетона; гидразонъ-же второго очевидно будетъ имѣть такое строение :



согласно слѣдующему уравненію :



Такъ какъ первый кетонъ съ фенилгидразиномъ даетъ продуктъ, показывающій всѣ пиразолиныя реакціи, а продуктъ реакціи втораго пиразолиновыхъ реакцій не даетъ, то очевидно, что первый и будетъ имѣть показанное выше *sin* строение, а второй — *anti*.

Если здѣсь еще разъ вкратцѣ изложить полученные мною результаты, то я долженъ буду сказать слѣдующее :

При дѣйствіи хлористаго ацетила на стироль въ присутствіи хлористаго цинка происходитъ уплотненіе этихъ двухъ веществъ, при чемъ продуктами этого уплотненія являются два кетона: одинъ предѣльный  $\beta$  хлорбензилацетонъ, другой непредѣльной монобензилиденацетонъ. Оба они образуютъ гидразоны и оксимы. Гидразонъ предѣльнаго кетона кристаллическъ, но крайне непостояненъ и очень легко разлагается на вещества, дающія пиразолиныя реакціи, а подъ вліяніемъ соляной кислоты — распадается на ацетонъ, бензойный альдегидъ

и фенилгидразинъ. Второй кетонъ съ фенилгидразиномъ образуетъ гидразонъ, который очевидно въ моментъ реакціи перегруппировывается въ пиразолинъ. Первый кетонъ съ гидросиламиномъ даетъ кристаллическій оксимъ, а второй жидкій, который присоединяетъ бромъ и даетъ съ нимъ, какъ и самъ непредѣльный кетонъ кристаллическое соединеніе. Далѣе, одинъ изъ продуктовъ возстановленія непредѣльнаго кетона есть спиртъ, дающій съ карбонилемъ кристаллическое соединеніе. При обработкѣ смѣси полученныхъ мною кетоновъ влажной окисью серебра получается кетон-спиртъ, также дающій съ карбонилемъ кристаллическое соединеніе.

Что касается реакціи между стироломъ, хлористымъ бензоиломъ и хлористымъ цинкомъ, то надо сказать, что въ общихъ чертахъ она пробогаетъ аналогично первой, хотя и есть между этими обѣими реакціями нѣкоторая существенная разница. На первомъ планѣ здѣсь стоитъ тотъ фактъ, что одинъ изъ получающихся продуктовъ твердое кристаллическое тѣло, а другой — жидкое. Кромѣ того разница между обѣими реакціями еще выражается въ томъ, что въ послѣднемъ случаѣ получаютъ два предѣльныхъ хлорокетона, въ то время какъ въ первомъ случаѣ одинъ изъ полученныхъ кетоновъ принадлежитъ къ непредѣльнымъ. Кристаллическое тѣло, полученное изъ хлористаго бензоила и стирила есть тотже самый кетонъ, который полученъ другимъ путемъ Claisen'омъ. Въ этомъ меня убѣждаютъ и химическія и физическія его свойства. Жидкое тѣло, какъ это можно судить по полученному гидразону, содержащему хлоръ, представляетъ собою ничто иное какъ стереоизомеръ перваго.

На основаніи всего вышензложеннаго можно утверждать, что синтезъ кетоновъ изъ замѣщенныхъ ароматическими радикалами этиленныхъ углеводо-

родовъ съ хлорангидридами кислотъ подѣ вліяніемъ хлористаго цинка является неоспоримымъ фактомъ и для меня не представляется никакого сомнѣнія, что дальнѣйшее развитіе этихъ синтезовъ дастъ вѣроятно не мало интересныхъ для теоретической и фармацевтической химіи веществъ.

## Theses.

1. Въ то время какъ подѣ вліяніемъ хлористаго алюминія совершаются синтезы только въ ряду ароматическихъ соединеній, подѣ вліяніемъ хлористаго цинка совершаются синтезы и въ ароматическомъ, и въ жирномъ, и въ жирно-ароматическомъ.
2. Съ замѣщенными ароматическими радикалами углеводородами этиленнаго ряда подѣ вліяніемъ хлористаго цинка возможны такіе-же синтезы какъ и съ незамѣщенными.
3. Избѣжать образованія метастирола при перегонкѣ стирола можно только, совершая эти перегонки въ разбѣженномъ пространствѣ.
4. Покуда данныя микрохимическаго анализа не будутъ сведены въ стройную систему, значеніе ихъ въ судебно-химической практикѣ останется очень ограниченнымъ.
5. Не одно только расширеніе университетскаго курса можетъ поднять духовный цензъ фармацевтовъ, а сокращеніе числа рабочихъ часовъ и улучшеніе условий жизни въ аптекѣ.
6. Ограниченіе пріема аптекарскихъ учениковъ-евреевъ въ аптеки 5 % дало возможность развиваться унижающему фармацію и фармацевтовъ институту „практикантовъ“.