

О ЗАКОННОСТИ

ОКИСЛЕНИЯ КЕТОНОВЪ.

О ЗАКОННОСТИ
ОКИСЛЕНИЯ КЕТОНОВЪ

И

О ПРИМЪНЕНИИ ЕЯ КЪ ОПРЕДЪЛЕНІЮ СТРОЕНІЯ

АЛКОГОЛЕЙ И КИСЛОТЪ,

А. Н. ПОПОВА.

РАЗСУЖДЕНІЕ НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА ХИМІИ.

ВАРШАВА.

Въ типографіи Александра Паевского,

Нецагая улица № 12.

—
1872.

547 (192)

547

193

Печатано по опредѣленію Совѣта Императорскаго
Варшавскаго Университета.

г. Варшава, 9 Ноября 1872 года.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

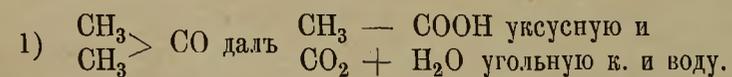
Въ статьѣ своей „объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ“ (Казань 1869 г.), основываясь на добытыхъ мною фактахъ, я пришелъ къ нѣкоторымъ выводамъ о правильности расщепленія этихъ соединеній, при окисленіи. Но съ тѣхъ поръ накопилось въ томъ же направленіи столько новыхъ фактовъ, частью добытыхъ мною, частью другими химиками, что въ настоящее время явилась уже возможность составить болѣе общее представленіе о ходѣ окисленія однокарбонильныхъ кетоновъ изъ класса жирныхъ и ароматическихъ соединеній.

Въ настоящей статьѣ я изложу сначала по возможности кратко результаты окисленія всѣхъ извѣстныхъ до сихъ поръ жирныхъ кетоновъ и классификацію ихъ, причемъ разсмотрю ходъ окисленія этихъ соединеній. Затѣмъ, описавъ распаденіе нѣкоторыхъ ароматическихъ кетоновъ, обобщу на сколько возможно эти реакціи и, наконецъ, въ заключеніе укажу на способъ опредѣленія строенія алкоголей и кислотъ, на основаніи найденной мною законности окисленія кетоновъ.

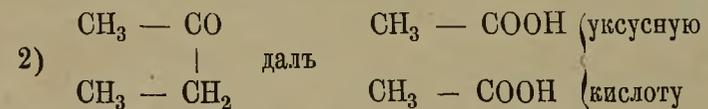
ГЛАВА I. ЖИРНЫЕ КЕТОНЫ.

§ 1. Перечень известных по настоящее время результатов окисления кетоновъ.

Простѣйшій представитель этого ряда соединений, диметилъ кетонъ, былъ предметомъ изслѣдованій нѣсколькихъ химиковъ. Реакціи окисленія его, сдѣланныя мимоходомъ, привели къ полученію уксусной и угольной (муравейной) кислотъ.

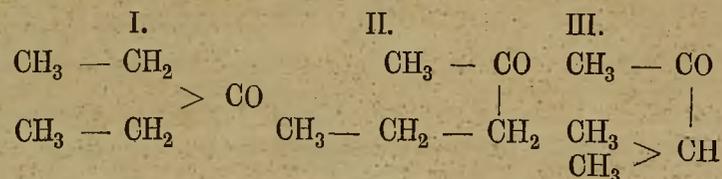


Слѣдующій членъ метил-этилъ кетонъ, — полученный мною двумя различными способами ¹⁾, въ одномъ случаѣ дѣйствиємъ хлористаго пропиона на цинк-метилъ, въ другомъ — дѣйствиємъ хлористаго ацетила на цинк-этилъ, — далъ при окисленіи двѣ частицы уксусной кислоты.

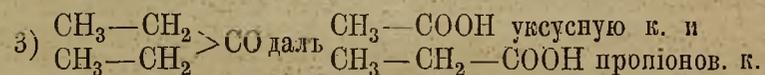


¹⁾ Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Стр. 8.

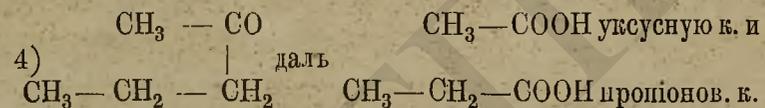
Не так давно Гримм ¹⁾ подтвердил эти результаты. Далѣ будутъ кетоны съ общей формулой C₅H₁₀O, которой отвѣчаютъ три изомера:



Первый, полученный мною при дѣйствиі хлористаго пропіона на цинк-этиль, при окисленіи, распался на уксусную и пропіоновую кислоты ²⁾. Эти же продукты найдены Венклинымъ ³⁾ при окисленіи дѣтиль кетона, полученнаго дѣйствиємъ натрій-этила на окись углерода.

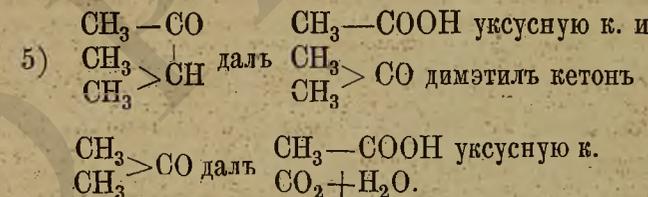


Хотя второй и третій кетоны не были прямо окислены, однако изъ полученныхъ Кольбе, Вюрцомъ и Шорлеммеромъ результатовъ окисленія соответствующихъ вторичныхъ алкоголей, можно вывести достаточно вѣрное заключеніе объ окисленіи этихъ кетоновъ. Въ самомъ дѣлѣ второй (II), происходя при окисленіи метил-пропил-карбинола, переходитъ при дальнѣйшемъ окисленіи въ уксусную и пропіоновую кислоты, какъ это видно изъ изслѣдованій Вюрца ⁴⁾ и Шорлеммера ⁵⁾.



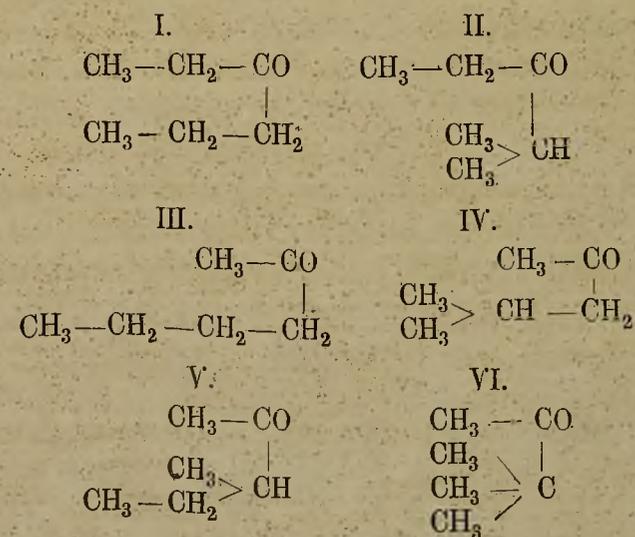
¹⁾ Ann. 157, 249.
²⁾ Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Стр. 13.
³⁾ Ann. 140, 211.
⁴⁾ Ibid. 148, 131.
⁵⁾ Ibid. 161, 263.

Третій (III), образуясь аналогичнымъ путемъ изъ метил-псевдопропил-карбинола, даетъ сначала уксусную кислоту и диметиль кетонъ, а этотъ послѣдній, при болѣе глубокомъ окисленіи, переходитъ въ соответствующіе продукты — уксусную и угольную кислоты. Такой ходъ окисленія очевиденъ изъ работъ Кольбе ¹⁾ и Вюрца ²⁾.



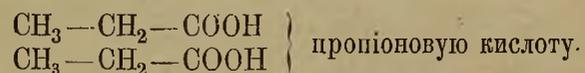
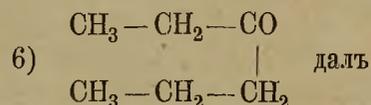
И такъ, изъ трѣхъ изомеровъ первые два дали одинаковые продукты окисленія.

Слѣдующій членъ будетъ имѣть составъ C₆ H₁₂ O. Для этой формулы по теоріи оказывается шесть изомеровъ.

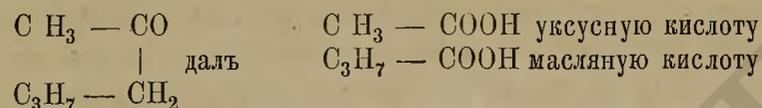


¹⁾ Ann. 132, 102.
²⁾ Ibid. 132, 132.

Первый изъ нихъ, полученный мною при реакціи хлористаго бутирила (изъ нормальной масляной кислоты) на цинк-этиль, далъ при окисленіи только пропионовую кислоту ¹⁾.



Всѣ прочіе изомеры пока еще не получены, за исключеніемъ III и IV и только III изомеръ окисленъ. Этотъ кетонъ происходитъ при окисленіи вторичнаго алкоголя, метил-бутил-карбинола, (Эрленмейеръ и Венклинъ) ²⁾ полученнаго изъ маннита, и въ свою очередь, окисляясь, даетъ уксусную и масляную кислоты.



Но масляныхъ кислотъ существуетъ двѣ: нормальная и изо; Эрленмейеръ и Венклинъ не изслѣдовали которая изъ этихъ двухъ кислотъ образуется при окисленіи кетона. — Въ пользу нормальной кислоты однакоже указываютъ слѣдующіе факты: Чапманъ и Торпе, ³⁾ получавъ изъ маннита гексилень C_6H_{12} подвергнули его окисленію и въ продуктахъ нашли угольную, уксусную и пропионовую кислоты. Последняя кислота произошла, по всей вѣроятности,

¹⁾ Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Стр. 16.

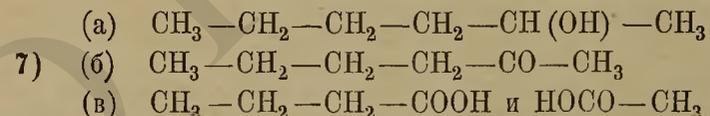
²⁾ Ann. 135, 129; Zeitsch. f. Ch. 1863, 564.

³⁾ Ibid. 142, 162.

изъ такого только гексилена, который заключаетъ нормальный пропиль, а именно:



Принявъ такое строеніе гексилена, легко уже объясняется и строеніе алкоголя (а), и происходящаго изъ него кетона (б) и продуктовъ его окисленія (в).



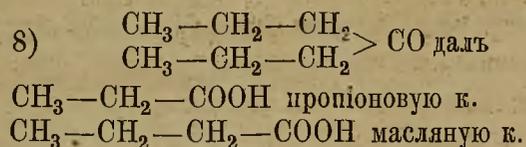
Еще большимъ доказательствомъ образованія нормальной масляной кислоты изъ этого кетона служатъ недавно опубликованныя изслѣдованія Шорлеммера ¹⁾ надъ гексаномъ, находящимся въ каменноугольномъ маслѣ. Шорлеммеръ рядомъ превращеній гексана получилъ вторичный алкоголь, тождественный съ полученнымъ изъ маннита. Реакція окисленія этого алкоголя привела къ образованію кетона $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, который затѣмъ далъ уксусную и нормальную масляную кислоты.

Затѣмъ, дальнѣйшіе члены этого ряда соединеній также мало изслѣдованы въ отношеніи реакцій окисленія. Такъ изъ числа многочисленныхъ (15) изомеровъ, съ общей формулой $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, до сихъ поръ окислены только два: дипропилъ кетонъ и метил-изоамилъ кетонъ.

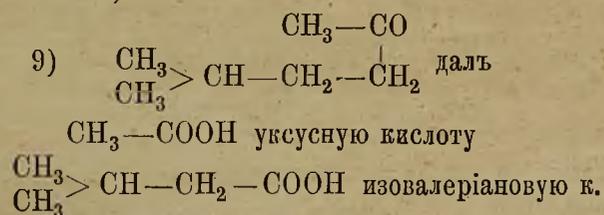
Первый, полученный сухой перегонкой известковой соли нормальной масляной кислоты, по наблюденіямъ Курца ²⁾, далъ пропионовую и масляную кислоты.

¹⁾ Ann. 161, 263.

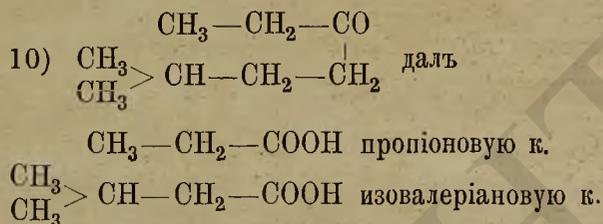
²⁾ Ibid. 161, 205.



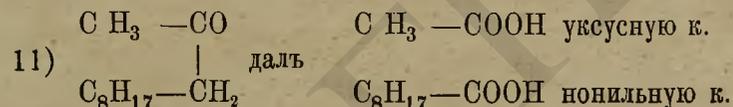
Второй, полученный мною (1) дѣйствиємъ хлористаго капроила на цинк-мѣтилъ и (2) хлористаго адетила на цинк-изоамилъ, при окисленіи, далъ уксусную и изовалеріановую кислоты ¹⁾.



Далѣ въ этомъ рядѣ соединеній извѣстны продукты окисленія этил-изоамилъ кетона, дающаго пропионовую и изовалеріановую кислоты. (Шорлеммеръ) ²⁾.



Наконецъ, изъ болѣе сложныхъ окисленъ мѣтил-нонилъ кетонъ, (Гизеке), ³⁾ дающій уксусную и нонильную (целаргоновую) кислоты.



¹⁾ Объ окисленіи кетоновъ одноатомныхъ. Стр. 19.

²⁾ Ann. 152, 152.

³⁾ Zeitsch. f. Ch. 1870, 428.

Этимъ перечнемъ исчерпываются по настоящее время всѣ экспериментальныя данныя по отношенію окисленія жирныхъ кетоновъ.

§ 2. Классификація однокарбонильныхъ кетоновъ и ходъ окисленія ихъ.

Чтобы перейти къ выводамъ на основаніи этихъ данныхъ, я считаю нужнымъ сначала классифицировать кетоны однокарбонильные, изъ класса жирныхъ веществъ, на опредѣленные группы и при этомъ главнымъ образомъ обращаю вниманіе на число водородныхъ паевъ, соединенныхъ съ углеродами, находящимися въ ближайшемъ сосѣдствѣ съ карбонилемъ кетона. Эти углеродные пай, связанные съ карбонилемъ, могутъ содержать три или два, или только одинъ водородный пай; наконецъ, они могутъ быть свободными отъ водорода. Поэтому мы будемъ имѣть, если обратимъ вниманіе на одну сторону кетона, слѣдующіе четыре существенно различные случая:

- 1) $\text{CH}_3-\text{CO}-$
- 2) $-\text{CH}_2-\text{CO}-$
- 3) $>\text{CH}-\text{CO}-$
- 4) $\geq\text{C}-\text{CO}-$

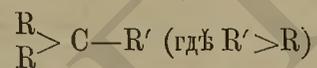
Первый и второй случаи содержатъ первичные алкогольные радикалы, третій—вторичный и четвертый—третичный радикаль. Въ симметрическихъ кетонахъ (1—1, 2—2, 3—3, 4—4) находятся два радикала одинаковой группировки; оба сосѣдніе съ карбонилемъ углеродные пай будутъ такимъ образомъ одинаково гидрогенизированы. Въ несимметрическихъ кетонахъ (1—2, 1—3, 1—4, 2—3, 2—4, 3—4) оба алкогольные ра-

дикала неодинаковой группировки и углеродные пая, связанные съ карбонилемъ, неодинаково гидрогенизированы. Здѣсь карбониль находится въ неодинаковыхъ условіяхъ сосѣдства. При симметрическихъ кетонахъ условія ближайшаго сосѣдства равны; но совершенное равенство сосѣдства, какъ-бы родъ равновѣсія, происходитъ только тогда, когда оба алкогольные радикала одинаковой величины и совершенно одинаковаго строенія.

Съ теоретической точки зрѣнія, какъ мнѣ кажется, имѣютъ значеніе слѣдующія положенія:

I. Карбониль и одинъ изъ сосѣднихъ съ нимъ углеродовъ подвергаются прежде всего окисленію и въ мѣстѣ связи ихъ происходитъ расщепленіе; при этомъ карбониль, связанный съ другимъ алкогольнымъ радикаломъ, образуетъ во всѣхъ случаяхъ жирную кислоту, будутъ-ли кетоны симметрическіе или несимметрическіе (схемы 1—11 въ § 1).

II. Если расщепленіе происходитъ между карбонилемъ и нормальнымъ радикаломъ, то изъ этого послѣдняго, вслѣдствіе окисленія, является нормальная кислота (схемы 2, 3, 4, 6, 7 и 8 въ § 1); если этотъ радикалъ CH_3 — то угольная (схема 1 въ § 1); при изорадикалѣ образуется изо кислота (схемы 9 и 10 въ § 1); вторичный радикалъ переходитъ сначала въ кетонъ, который потомъ дальше измѣняется (схема 5 въ § 1). Если, наконецъ, окисленію подвергнется третичный радикалъ,



то, принимая въ соображеніе законъ окисленія третичныхъ алкоголей (Бутлеровъ), легко предвидѣть, что R' дастъ кислоту, если онъ первичной группировки, или кетонъ,

если онъ вторичный, остальная же группа $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C}$ — перейдетъ также въ кетонъ $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{CO}$, или дастъ продукты его дальнѣйшаго окисленія.

III. Если два углеродные пая, находящіеся въ сосѣдствѣ съ карбонилемъ, неодинаково гидрогенизированы, какъ это бываетъ при кетонахъ, которые я назвалъ несимметрическими, то окисленію подвергаются одновременно карбониль и одинъ изъ наименѣе гидрогенизированныхъ сосѣднихъ съ нимъ углеродовъ; въ этомъ же мѣстѣ происходитъ и расщепленіе кетона (схемы 2, 4, 5, 7, 9 и 11 въ § 1).

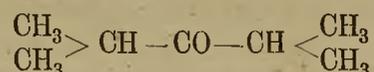
IV. Когда оба сосѣдніе съ карбонилемъ углеродные пая содержатъ одинаковое количество водорода, т. е. когда радикалы одинаковаго строенія (или мало отличаются другъ отъ друга въ этомъ послѣднемъ отношеніи), но при этомъ неодинаковой величины, то окисленію подвергается тотъ изъ сосѣднихъ съ карбонилемъ углеродъ, который принадлежитъ большому алкогольному радикалу. При этомъ карбониль остается всегда соединеннымъ съ меньшимъ алкогольнымъ радикаломъ (схемы 6 и 10 въ § 1).

V. Кетоны, содержащіе карбониль съ одинаковыми условіями ближайшаго сосѣдства и алкогольные радикалы одинаковой величины, но различнаго строенія, будутъ, какъ мнѣ кажется, распадаться въ мѣстѣ связи карбонила съ тѣмъ радикаломъ, котораго наименѣе гидрогенизированный углеродъ стоитъ ближе къ карбонилу.

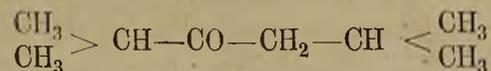
VI. Когда карбониль кетона находится въ совершенно одинаковыхъ условіяхъ сосѣдства, т. е. когда алкогольные радикалы во всѣхъ отношеніяхъ одинаковы, то расщепленіе такого кетона происходитъ такимъ образомъ, что

одинъ изъ радикаловъ окисляется самъ по себѣ, между тѣмъ какъ другой остается соединеннымъ съ карбонилемъ (схемы 1, 3 и 8 въ § 1).

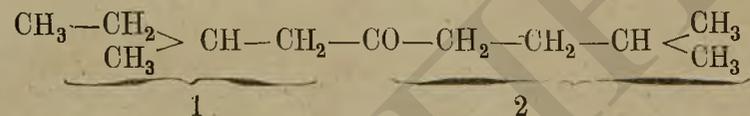
Легко увидать, что эти положенія обнимаютъ собою всѣ мыслимые случаи расщепленія кетонивъ и что большая часть ихъ вполне согласуется съ добытыми мною и другими химиками фактами. Конечно, въ одиночныхъ случаяхъ недостаетъ до сихъ поръ экспериментальнаго подтвержденія, какъ напр. для дивсевдопропилъ кетона,



при окисленіи котораго съ нѣкоторою вѣроятностію можно ожидать образованія изомасляной кислоты и диметилъ кетона или соответствующихъ ему продуктовъ расщепленія. При псевдопропил-изобутилъ кетонѣ:



ожидается расщепленіе на псевдопропило-уксусную (изовалериановую) кислоту и диметилъ кетонъ. Нѣкоторые случаи, обнимаемые V-мъ положеніемъ, кажутся еще болѣе сомнительными, какъ наприм. для кетона слѣдующаго строенія:



при окисленіи котораго предполагается отщепленіе перваго (1) обозначеннаго въ формулѣ радикала; второй (2) же радикалъ останется соединеннымъ съ карбонилемъ.

VII. Во всѣхъ случаяхъ окисленія кетонивъ является, кромѣ того, весьма существеннымъ сравнительная устойчивость однихъ радикаловъ передъ другими; такъ нормальные ра-

дикалы, при дѣйстви окисляющихъ веществъ, оказываются болѣе устойчивыми, чѣмъ изерадикалы; а эти послѣдніе устойчивѣе вторичныхъ; наконецъ, вторичные устойчивѣе третичныхъ. Менѣе устойчивые радикалы, при окисленіи кетона, всегда отщепляются отъ карбонила. Это подтверждается слѣдующими фактами: при окисленіи а) метил-изоамилъ кетона и б) этил-изоамилъ кетона отщепляется отъ карбонила изоамилъ, переходя въ изокислоту (схемы 9 и 10 въ § 1); в) метил-псевдопропилъ кетонъ содержится подобнымъ же образомъ: отъ карбонила отщепляется псевдопропилъ, образуя диметилъ кетонъ (схема 5 въ § 1).

Изъ этихъ трехъ примѣровъ случаи а) и в) объясняются также III-мъ положеніемъ, а случай б) входитъ въ IV-тое положеніе. Такимъ образомъ VII-е положеніе, указывающее на сравнительную устойчивость радикаловъ, является болѣе общимъ, чѣмъ только что упомянутыя. Въ главѣ объ ароматическихъ кетонахъ представится еще нѣсколько случаевъ подтверждающихъ общность этого положенія.

ГЛАВА II. АРОМАТИЧЕСКІЕ КЕТОНЫ.

§ 1. Мэтил-фениль кетонъ.

Мэтил-фениль кетонъ, получаемый обыкновенно сухой перегонкой смѣси солей уксусной и бензойной кислотъ, былъ приготовленъ мною синтетическимъ путемъ, чтобы имѣть большее ручательство въ чистотѣ препарата.

Дѣйствіе хлористаго бензоила на цинк-мэтилъ такъ энергично, что происходитъ взрывъ. При употребленіи цинк-мэтила въ эфирномъ растворѣ, реакція сопровождается все-таки значительнымъ выдѣленіемъ теплоты, заставляющей быстро испаряться эфиръ. Лучшіе результаты достигаются при разведеніи цинк-мэтила чистымъ бензоломъ. Послѣдній я предпочелъ всякимъ другимъ растворяющимъ средствамъ на томъ основаніи, чтобы избѣжать образованія уксусной кислоты на счетъ постороннихъ примѣсей при опытѣ окисленія кетона.

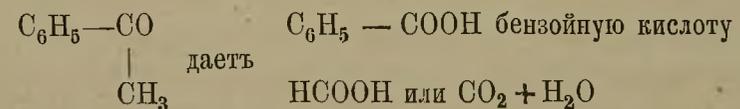
Мэтил-фениль кетонъ, отдѣленный отъ хлористаго цинка и свободнаго бензола, представляетъ собою безцвѣтную жидкость, нерастворимую въ водѣ и легче ея; онъ обладаетъ ароматическимъ запахомъ, напоминающимъ

бензойный эфиръ; кипитъ при 199° — 200° и не соединяется съ двусѣрнистокислымъ натріемъ.

Для окисленія взято 2 ч. кетона, 4 ч. двухромокислаго калия, $5\frac{1}{2}$ ч. сѣрной кислоты и 20 ч. воды. Смѣсь эта кипятилась въ продолженіи трехъ часовъ въ колбѣ, снабженной обратно поставленнымъ холодильникомъ. Реакція сопровождалась выдѣленіемъ угольной кислоты, которая, выходя изъ верхняго конца холодильника, поглощалась баритовой водой. Окисленіе не было полно: при отгонкѣ окисляющей смѣси первыя капли перегона содержали неизмѣненный кетонъ. Въ концѣ перегонки замѣчены были на внутренней трубкѣ холодильника кристаллы, оказавшіеся, при ближайшемъ изслѣдованіи, чистой бензойной кислотой; точка плавленія возгнаныхъ кристалловъ была найдена 122° . Кислый перегонъ былъ насыщенъ углекислымъ калціемъ и, по выпариваніи, далъ длинные игольчатые кристаллы известковой соли. 0,4012 гр. серебряной соли, приготовленной осажденіемъ раствора этихъ кристалловъ, оставили при прокаливаніи 0,1893 гр. серебра, что отвѣчаетъ $47,18\%$ Ag; для $C_7H_5AgO_2$ требуется $46,16\%$ Ag. Другихъ кислотъ ни въ перегонѣ, ни въ остаткѣ окисляющей смѣси не было найдено.

Продуктами окисленія мэтил-фениль кетона являются, слѣдовательно, бензойная и угольная кислоты; первая на счетъ фенила и карбонила кетона, вторая происходитъ, вѣроятно, вслѣдствіе дальнѣйшаго окисленія муравьиной кислоты, образовавшейся въ свою очередь на счетъ мэтила кетона.

Реакція окисленія поэтому можетъ быть выражена слѣдующей схемой:



§ 2. Этил-фениль кетонъ.

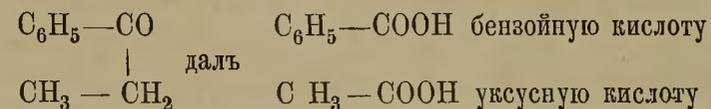
Кетонъ этотъ былъ полученъ при дѣйстви хлористаго бензоила на цинк-этиль, разбавленный бензоломъ.

Настоемый на хлористомъ кальціѣ онъ кипѣлъ при 208° — 212° , обладалъ ароматическимъ запахомъ, не растворялся въ водѣ и былъ легче ея; съ двуэфрноокислымъ натріемъ, подобно метил-фениль кетону, не давалъ кристаллическаго соединенія.

Для окисленія былъ взятъ продуктъ съ точкой кипѣнія 210° . Окисляющая смѣсь была приготовлена въ той же пропорціи, какъ и при вышеописанномъ опытѣ. Послѣ трехчасоваго кипяченія, при чемъ замѣчено было выдѣленіе угольной кислоты, окисляющая смѣсь была подвергнута перегонкѣ. Кислый перегонъ, заключавшій незначительное количество неизмѣннаго кетона, былъ насыщенъ углекислымъ баріемъ и сгущенный растворъ соли осажденъ въ два раза азотнокислымъ серебромъ: 1) 0,3329 гр. и 2) 0,3870 гр. серебряной соли оставили при прокаливаніи 1) 0,1729 гр. и 2) 0,2151 гр. серебра, что отвѣчаетъ 1) 51,93% и 2) 55,58%; между тѣмъ для $C_7H_5AgO_2$ требуется 47,16% Ag, а для $C_2H_3AgH_2$ —64,67% Ag. По всей вѣроятности полученные мною осадки состояли изъ смѣси, почти эквивалентной, бензойнаго и уксуснаго серебра. Присутствіе этихъ кислотъ еще яснѣе было обнаружено слѣдующимъ образомъ. По окисленіи небольшого количества кетона, перегонъ, полученный въ началѣ перегонки, былъ насыщенъ поташемъ и выпаренный досуха, по смѣшеніи съ мышьяковистой кислотой, далъ, при нагреваніи, характеристическій запахъ какодила. Перегонъ же, полученный на послѣднихъ порахъ перегонки,

былъ обработанъ эфиромъ; эфирный растворъ, отдѣленный отъ водной жидкости, былъ свободно выпаренъ и далъ игольчатые кристаллы, которыхъ точка плавленія найдена была равной $121^{\circ},5$. Кромѣ того, бензойная кислота была получена изъ остатка отъ перегонки. Этотъ остатокъ заключавшій хромовыя соединенія, былъ прокипяченъ съ углекислымъ натріемъ, профильтрованъ, затѣмъ фильтратъ осажденъ соляной кислотой. Бѣлый осадокъ бензойной кислоты былъ собранъ на фильтрѣ и, по высушиваніи, возгонялся между часовыми стеклами въ видѣ блестящихъ тонкихъ листочковъ. Точка плавленія полученной такимъ путемъ бензойной кислоты найдена $121^{\circ},5$.

Результаты эти показываютъ, что этил-фениль кетонъ распадается при окисленіи на бензойную и уксусную кислоты.



Этому кетону изомерны: 1) метил-бензиль кетонъ $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3$, полученный Радзишевскимъ ¹⁾ при сухой перегонкѣ солей фенилоуксусной и уксусной кислотъ, и 2) три (1—2, 1—3, 1—4) метил-толильных кетона $CH_3-C_6H_4-CO-CH_3$ пока еще неизвестныхъ. Объ окисленіи этихъ изомеровъ я буду говорить впослѣдствіи.

§ 3. Пропил-фениль кетонъ.

Для полученія этого кетона была взята смѣсь известковыхъ солей бензойной и масляной кислотъ. Послѣдняя

¹⁾ Ber. d. deutsch. ch. Ges. III. 198.

кислота, полученная брожением сахара, предварительно была очищена дробной перегонкой съ Линнемановским аппаратомъ и взята только та порція, которая кипѣла между $158^{\circ},5$ — 161° . Въ чистотѣ этой кислоты я убѣдился анализомъ серебрянной соли, приготовленной дробнымъ осаждениемъ изъ раствора известковой соли; при этомъ получалось количество серебра въ каждомъ осадкѣ, отвѣчающее содержанию серебра въ масляной соли. Смѣсь солей состоящая изъ 200 гр. $(C_3H_7COO)_2Ca$ и 166 гр. $(C_6H_5CO_2)_2Ca$ была сложена въ 10-ть небольшихъ ретортъ и затѣмъ подвергалась сухой перегонкѣ. Получено было 164 гр. сырого продукта, отдѣленнаго отъ воды настаиваніемъ на хлористомъ кальціѣ. При перегонкѣ съ термометромъ большая часть продукта кипѣла между 200° — 230° . При фракціонированіи отдѣлена была часть продукта съ точкой кипѣнія 218° — $221^{\circ},5$. Для анализа было взято 0,1635 гр. продукта, которые при сжиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода дали 0,4410 гр. угольной кислоты и 0,1207 гр. воды. Что въ процентахъ выразится такъ:

вычислено:	найдено:
C — 81,08	— 80,91.
H — 8,10	— 8,13.

Кетонъ этотъ по свойствамъ своимъ представляется въ видѣ безцвѣтной жидкости съ ароматическимъ запахомъ; со временемъ она принимаетъ слегка желтоватый оттѣнокъ; при продолжительномъ взбалтываніи и настаиваніи съ двухъѣрнестокистыми щелочами кетонъ этотъ не образуетъ двойнаго соединенія; удѣльный вѣсъ его 0,992 при 15° .

Для окисленія 5 гр. кетона было взято 30 гр. двухромоксилого калия, 10 гр. сѣрной кислоты и 100 гр. воды.

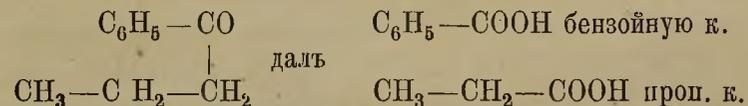
Послѣ пятичасоваго нагрѣванія, смѣсь была разбавлена 100 куб. с. воды и подвергнута перегонкѣ. Собранные сначала 63 к. с. (а) кислаго перегона, содержащаго небольшое количество неизмѣннаго кетона, были насыщены углекислымъ кальціемъ. Потомъ еще отдѣлено около 100 к. с. (б) перегона и также нейтрализованы. По прибавленіи къ смѣси 100 к. с. воды, былъ собранъ, при дальнѣйшей перегонкѣ, третій перегонъ (в) и обработанъ углекислымъ кальціемъ. Изъ остатка отъ перегонки, послѣ обработки углекислымъ натріемъ, потомъ соляной кислотой, выдѣлена была бѣлая творожистая масса, которая, послѣ высушиванія и возгона, оказалась по всѣмъ признакамъ бензойной кислотой; точка плавленія ея найдена $120^{\circ},5$. Точно также наибольшая часть известковой соли, полученной изъ третьяго перегона (в) состояла изъ бензойной кислоты; присутствіе жирной летучей кислоты въ этой порціи соли легко обнаружилось: во 1-хъ, по виду кристалловъ известковой соли; во 2-хъ, запахомъ напоминающимъ отчасти уксусную, отчасти пропионовую кислоты, когда соль была обработана соляной кислотой; наконецъ въ 3-хъ, по отдѣленіи свободной бензойной кислоты, къ фильтрату было прибавлено нѣсколько капель алкоголя и смѣсь при кипѣніи давала запахъ нѣсколько отличавшійся отъ уксуснаго эфира. Чтобы обнаружить натуру жирной летучей кислоты въ известковыхъ соляхъ перегонныхъ (а) и (б), я бралъ маточные растворы отъ закристаллизовавшихся частей солей для осажденія азотнокислымъ серебромъ и кристаллы отъ перегона (а). Полученные осадки, послѣ промыванія и высушиванія, дали при прокаливаніи слѣдующія числа:

- 1) 0,2288 гр. серебрянной соли отъ перегона(а) дали 0,1365 гр. металлическаго серебра.

- 2) 0,2102 гр. серебряной соли отъ перегона (б) дали
0,1253 гр. металлическаго серебра.
3) 0,1905 гр. сер. соли отъ кристалловъ перегона (а) дали
0,1121 гр. металлическаго серебра.

Или въ процентахъ:			Вычислено для
1	2	3	$C_3 H_5 Ag O_2$
Ag—59,65%	59,61%	58,84%	59 66%

Судя по этимъ анализамъ, слѣдуетъ заключить, что жирной кислотой является здѣсь пропионовая и, слѣдовательно, распадѣніе самого кетона идетъ аналогично другимъ членамъ этого рода, по такой схемѣ:



§ 4. Изобутил-фенилъ кетонъ.

Этотъ кетонъ былъ полученъ сухой перегонкой известковыхъ солей бензойной и валеріановой кислотъ. Последняя была приготовлена окисленіемъ чистаго амильнаго алкоголя броженія.

Употребленный для этого амильный алкоголь имѣлъ точку кипѣнія $130^{\circ}-131^{\circ},5$ и въ трубкѣ длиною въ 25 сантиметровъ показывалъ способность вращенія поляризованнаго луча $\alpha = -2^{\circ},4$. Приготовленная изъ него валеріановая кислота перегонялась большею частію между $174^{\circ}-176^{\circ}$ и показывала способность вращенія поляризованнаго луча $\alpha = +4^{\circ},4$, (въ трубкѣ длиною въ 25 сантиметровъ) Изъ этого видно, что опыты, о которыхъ я желаю сообщить здѣсь, были произведены съ валеріановой кислотой, состоявшей преимущественно изъ оптически недѣйствующей модификаціи.

Известковая соль валеріановой кислоты была тщательно смѣшана съ эквивалентнымъ количествомъ бензойной извести и смѣсь малыми порціями подвергнута сухой перегонкѣ. Полученный такимъ путемъ продуктъ былъ высушенъ хлористымъ кальціемъ и при перегонкѣ кипѣлъ отъ 88° до 330° , оставляя чернѣйшій смолистый остатокъ. При повторенныхъ дробныхъ перегонкахъ получено незначительное количество жидкости съ точкой кипѣнія $83^{\circ}-200^{\circ}$, а также отъ $240^{\circ}-315^{\circ}$. Эти порціи я оставилъ въ сторонѣ. При дальнѣйшей ректификаціи промежуточныхъ порцій большая часть перегонялась между $224^{\circ}-228^{\circ}$, и весьма мало отъ $228^{\circ}-233^{\circ}$. Повторяя еще разъ перегонку этихъ двухъ порцій, я получилъ продукты съ точками кипѣнія 1) $225^{\circ}-226^{\circ}$ и 2) $231^{\circ},5-232^{\circ}$. Сожиганіе ихъ съ окисью мѣди и кислородомъ дало слѣдующіе результаты:

- 1) 0,1663 гр. продукта съ т. к. $225^{\circ}-226^{\circ}$ дали 0,4978 гр. CO_2 и 0,1254 гр. H_2O .
- 2) 0,1635 гр. продукта съ т. к. $231^{\circ},5-232^{\circ}$ дали 0,5091 гр. CO_2 и 0,1173 гр. H_2O .

Что въ процентахъ составитъ:

Найдено:		Вычислено для	
1.	2.	$C_4H_9-CO-C_6H_5$	$C_6H_5-CO-C_6H_5$
C—81,64.	84,92.	81,48.	85,71.
H—8,37.	7,97.	8,64.	5,49.

Цыфры перваго анализа показываютъ, что жидкость съ точкой кипѣнія $225^{\circ}-226^{\circ}$ соотвѣтствуетъ искомому продукту; выше же кипящая порція ($231^{\circ},5-232^{\circ}$) болѣе богата углеродомъ и бѣднѣе водородомъ, что видно изъ 2-го анализа; она, очевидно, содержала дифенилъ кетонъ. Изъ наблюдений надъ точками кипѣнія простѣйшихъ кетонъ этого ряда оказывается, что

Мэтил-фениль кетонъ	кипитъ при	199°) разница
Этил-фениль кетонъ	„	210°	
Пропил-фениль кетонъ	„	221°	

Для норм. бутил-фениль кетона т. к. будетъ около 232°.

При радикалахъ удаляющихся отъ нормальной группировки точка кипѣнія лежитъ вообще ниже. Въ кетонахъ жирнаго ряда съ нормальными радикалами разница въ точкѣ кипѣнія для CH_2 равна почти 20°, а съ радикалами, удаляющимися отъ нормальныхъ, эта разница равна половинѣ (10°). Принимая точно также половину (5,5) разницы вычисленной для ароматическихъ кетонѳвъ, получимъ для изобутил-фениль кетона точку кипѣнія 226°,5, которая очень близко согласуется съ найденной для полученнаго мною кетона.

Этотъ кетонъ представляетъ собою желтоватаго цвѣта (вѣроятно отъ присутствія малаго количества пригорѣлыхъ веществъ) жидкость съ ароматическимъ запахомъ, напоминающимъ этил-фениль кетонъ, онъ не растворяется въ водѣ и при охлажденіи до 0° не затвердѣваетъ, а только сгущается въ видѣ густаго сиропа или глицерина. Удѣльный вѣсъ его при 17°,5 найденъ 0,993. При продолжительномъ взбалтываніи его съ двусѣрнистокислыми щелочами не получается кристаллическаго соединенія; съ сухимъ амміакомъ онъ даетъ массу мелкихъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ эфирѣ и нерастворимыхъ въ водѣ. Составъ этихъ кристалловъ я не изслѣдовалъ.

Съ окисленіемъ сдѣлалъ я два опыта: при 1-мъ было взято 5 гр. при 2-мъ 7 гр. кетона. Окисляющая смѣсь при этихъ опытахъ состояла изъ 30 гр. двухромовислаго калия, 20 гр. сѣрной кислоты и 100 гр. воды. Кетонъ приливался къ холодной смѣси, предварительно прокипяченной, и смѣсь подвергалась нагрѣванію до кипѣнія въ

колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Кипяченіе продолжалось нѣсколько часовъ. Въ обоихъ опытахъ, изъ верхняго конца холодильника, выдѣлялась угольная кислота. Окисленіе не доводилось до совершеннаго исчезновенія кетона. При отгонкѣ съ первыми каплями перегона переходило нѣсколько неизмѣннаго кетона.

1-ый опытъ окисленія. По достаточномъ окисленіи взятаго кетона, на поверхности охлажденной окисляющей смѣси появились блестящіе тонкіе кристаллы, которые, будучи отдѣлены фильтрованіемъ, оказались по изслѣдованіи бензойной кислотой. Профильтрованная смѣсь была подвергнута перегонкѣ съ помощію водянаго пара. Кислый перегонъ, по насыщеніи углекислой известію, былъ фракціонированно выкристаллизованъ. Натура кислотъ, происходящихъ при окисленіи кетона, была доказана слѣдующимъ путемъ.

Бензойная кислота, какъ я уже упомянулъ, была выдѣлена фильтрованіемъ охлажденной окисляющей смѣси. Собранные кристаллы были обработаны растворомъ углекислаго натрія для удаленія хромовыхъ соединеній. Полученный растворъ, послѣ фильтрованія, былъ осажденъ соляной кислотой. Выдѣленная бензойная кислота была высушена и затѣмъ возгнана; при чемъ получилась въ видѣ характеристическихъ тонкихъ ирризирующихъ листочковъ, имѣвшихъ точку плавленія 121°,5; по насыщеніи известковой водой и по достаточномъ сгущеніи раствора, получалась известковая соль въ видѣ длинныхъ игольчатыхъ кристалловъ. Кромѣ того, известковая соль бензойной кислоты была еще получена изъ кислаго перегона, который, по насыщеніи углекислой известію и по сгущеніи солянаго раствора, выдѣлил на первыхъ порахъ длинныя игольчатые кристаллы. Эти кристаллы были растворены въ водѣ, часть этого раствора при обработкѣ соляной кислотой

выдѣляла свободную бензойную кислоту, другая часть была осаждена азотнокислымъ серебромъ; 0,5323 гр. серебряной соли при прокаливании дали 0,2514 гр. серебра, что отвѣчаетъ 47, 22% Ag, для $C_7H_5 Ag O_2$ теорія требуетъ 47,16% Ag.

Маточный растворъ, слитый съ кристалловъ бензойной соли, при дальнѣйшей кристаллизаціи, далъ слѣдующія фракціи:

1-я фракція содержала большею частію бензойную соль; при обработкѣ концентрированного раствора соляной кислотой осаждалась свободная бензойная кислота и выдѣлялся запахъ похожій какъ-бы на уксусную и масляную кислоты.

2-я фракція содержала, повидимому, незначительное количество бензойной кислоты. При опредѣленіи кристаллизационной воды получены слѣдующіе результаты: 0,1220 гр. соли потеряли 0,0218 гр. воды или 17,84%; формула $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3HO$ требуетъ 16,07%, а $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ — 29,60% воды.

3-я фракція получилась въ видѣ тонкихъ прозрачныхъ кристалловъ, легко вывѣтривавшихся на воздухъ: 0,1634 гр. кристалловъ, наскоро прожатыхъ между пропускной бумагой, при нагреваніи до 100° потеряли 0,0388 гр. воды, что соотвѣтствуетъ 23,74% потери. Концентрированный растворъ этой соли, не мутился при нагреваніи. 0,0770 гр. серебряной соли, кристаллизовавшейся въ блестящихъ широкихъ листочкахъ и приготовленной изъ известковой, дали при прокаливании 0,0429 гр. Ag, что отвѣчаетъ 55,71%, между тѣмъ для $C_4H_7AgO_2$ требуется 55,38% Ag. Эти цифры указываютъ на присутствіе изомасляной соли.

4-я фракція дала весьма мало тонкихъ кристалловъ, которые, будучи взяты вмѣстѣ съ маточнымъ растворомъ, бы-

ли осаждены азотнокислымъ серебромъ въ два раза. Насыщенные растворы этихъ солей, по охлажденіи, выдѣляли матовые мелкіе кристаллы, соединенные въ пучки.

- 1) 0,2452 гр. сер. соли дали 0,1483 гр. Ag или 60,48%.
- 2) 0,2064 гр. — 0,1254 гр. Ag или 60,75%.

Числа эти удаляются отъ маслянокислаго серебра и не соотвѣтствуютъ уксуснокислому серебру, однако все-таки указываютъ, до извѣстной степени, на присутствіе послѣдняго.

2-й опытъ окисленія. Считаая вполне доказаннымъ образованіе бензойной кислоты результатами 1-го опыта окисленія, я не искалъ ея въ продуктахъ окисленія 2-го опыта. Для отдѣленія кислотъ изъ кислаго перегона, я воспользовался Либиховскимъ способомъ — дробнаго насыщенія. Каждый разъ жидкость, частію насыщенная известковой водой, подвергалась перегонкѣ почти до суха; насыщеніе и отгонка продолжались до тѣхъ поръ, пока перегонъ получился совершенно нейтральный.

На первыхъ порахъ получались фракціи съ содержаніемъ бензойнокислой извести, поэтому были оставлены въ сторонѣ. Полученныя вслѣдъ за тѣмъ фракціи, при обработкѣ соляной кислотой, выдѣляли весьма малое количество бензойной кислоты и издавали запахъ уксусной кислоты. Дальнѣйшія фракціи, въ которыхъ не обнаруживалась бензойная кислота при помощи соляной, были слѣдующія:

а) Кристаллическая форма соли походила на уксуснокислую известь; 0,2161 гр., приготовленной изъ нея серебряной соли, дали при нагреваніи 0,1091 гр. Ag, что отвѣчаетъ 50,40%.

б) Подобная же по формѣ соль, но только болѣе растворимая въ водѣ. 0,2245 гр. серебр. соли, полученной осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ, дали 0,1416 гр.

Ag, или 63,07%, что близко къ содержанию уксуснокислого серебра: 64,67% Ag.

е) Известковая соль, выпаренная до начала кристаллизации, застыла въ массу прозрачныхъ иголокъ; при медленномъ охлажденіи менѣе концентрированнаго раствора получались призматическія иголки, легко вывѣтривавшіяся на воздухъ. 0,1558 гр. серебр. соли, приготовленной осажденіемъ известковой соли, дали 0,0884 гр. Ag или 56,73%; для $C_4H_7AgO_2$ требуется 55,38% Ag.

д) Известковая соль получалась въ такой же формѣ, какъ и въ вышеупомянутомъ случаѣ (е). Серебряная соль кристаллизовалась изъ горячаго раствора въ тонкихъ широкихъ листочкахъ. 0,3134 гр. кристаллизованной серебряной соли дали, при сжиганіи съ окисью мѣди и кислородомъ, 0,2822 гр. CO_2 , 0,0931 гр. H_2O , и 0,1741 гр. Ag.

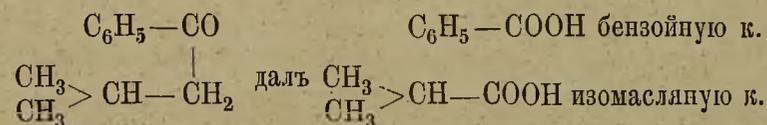
Что въ процентахъ составить:

Найдено:	Вычислено для $C_4H_7AgO_2$
C—24,55.	24,61.
H—3,29.	3,58.
Ag—55,55.	55,38.

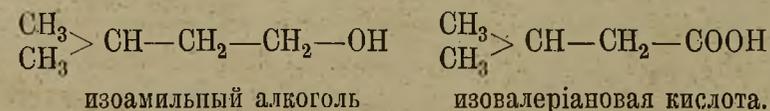
Считая содержаніе кристаллизационной воды весьма характеристическимъ для известковой соли изомасляной кислоты, я сдѣлалъ еще разъ это опредѣленіе. Такъ какъ въ моемъ распоряженіи находились еще неупотребленные серебряныя соли нѣкоторыхъ фракцій (1-го и 2-го опыта окисленія), приближавшіяся по формѣ къ изомасляному серебру, то, обработавъ ихъ соляной кислотой, я получилъ водный растворъ свободной изомасляной кислоты. При отгонкѣ собрана была только $\frac{1}{3}$ всей жидкости и насыщена углекислой известью. При медленномъ охлажденіи сгущеннаго раствора, известковая соль получалась въ тонкихъ

прозрачныхъ кристаллахъ, которые затѣмъ были прожаты въ пропускной бумагѣ и 0,4203 гр. потеряли, при высушиваніи до 100° , 0,1231 гр., что отвѣчаетъ $29,28^\circ$ потери, мѣжду тѣмъ какъ для $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ требуется $29,60\%$ воды. Концентрированный водный растворъ этой соли при нагреваніи не давалъ мути, что также характерично для известковой соли изомасляной кислоты. По осажденіи этого раствора азотнокислымъ серебромъ получено 0,3996 гр. серебр. соли, которые дали при прокалываніи 0,2214 гр. серебра, что въ процентахъ составитъ $55,40\%$ Ag; для $C_4H_7AgO_2$ теорія требуетъ $55,38\%$ Ag.

Эти результаты приводятъ къ слѣдующимъ заключеніямъ: 1) Образованіе бензойной кислоты доказываетъ, что исследованный кетонъ расщепляется въ мѣстѣ связи карбонила съ жирнымъ радикаломъ и что эта кислота происходитъ на счетъ фенила и карбонила кетона. 2) Изъ образованія же изомасляной кислоты необходимо слѣдуетъ, что данный кетонъ содержалъ въ себѣ въ видѣ жирнаго радикала изобутиль. Поэтому реакція выразится слѣдующей схемой:



Кромѣ того образованіе изомасляной кислоты показываетъ еще, что въ валеріановой кислотѣ и въ амильномъ алкогольѣ, служившихъ для полученія кетона, находился изобутиль; поэтому строеніе (недѣйствующихъ модификацій) алкоголя и кислоты слѣдуетъ выразить такими формулами:



Конечно, результатъ этотъ не особенно новый, такъ какъ прежніе опыты приводили къ тому же заключенію о строеніи амилнаго алкоголя броженія и происходящей изъ него кислоты. Такъ Эрленмейеръ ¹⁾ нашелъ, что валеріановая кислота, образуемая изъ ціанистаго изобутила, совершенно тождественна съ кислотой, происходящей окисленіемъ амилнаго алкоголя броженія. Франкляндъ и Дюппа ²⁾ нашли, что псевдопропило-уксусная кислота по всѣмъ своимъ свойствамъ, за исключеніемъ вращательной способности, одинакова съ кислотой изъ алкоголя броженія. Кромѣ того, въ пользу того же строенія указывали изслѣдованія Бутлерова ³⁾ надъ электролизомъ валеріановой кислоты, полученной изъ обыкновеннаго амилнаго алкоголя. Наконецъ, къ тому же заключенію приводили реакціи окисленія амилена и амиленгидрата (Вюрцъ), происходящихъ изъ амилнаго алкоголя.

Кромѣ бензойной и изомасляной кислоты, въ продуктахъ окисленія изобутил-фенилъ кетона образуется еще, повидимому, въ незначительномъ количествѣ уксусная кислота. Образовалась ли она вслѣдствіе дальнѣйшаго окисленія изомасляной кислоты, или изъ оптически дѣйствующей модификаціи валеріановой кислоты (и амилнаго алкоголя), или, наконецъ, вслѣдствіе постороннихъ примѣсей въ кетонѣ, присутствіе которыхъ находится въ зависимости, можетъ быть, отъ способа полученія кетона? Эти вопросы я оставляю въ сторонѣ до новыхъ изслѣдованій надъ кетона-

¹⁾ Zeitschr. f. Ch. 1867; Ann. Suppl. Bd. 5. 338. Новѣйшія изслѣдованія Эрленмейера (Ann. 160, 257) доказываютъ, что упомянутое выше строеніе принадлежитъ недѣйствующимъ модификаціямъ.

²⁾ Ann. 145, 78.

³⁾ Жур. Рус. Хим. Общ. II, 11.

ми, приготовленными при помощи чистыхъ синтетическихъ реакцій и съ модификаціями, обладающими наибольшимъ вращеніемъ, а также и съ недѣйствующими.

§ 5. Мэтил-бензилъ кетонъ.

Для полученія этого кетона и слѣдующаго, служила фенилоуксусная кислота, приготовленная синтетически изъ хлористаго бензила (т. к. 175 — 180°), который при помощи ціанистаго калия былъ превращенъ въ нитрилъ фенилоуксусной кислоты; затѣмъ нитрилъ (т. к. 225°—230°), въ свою очередь, былъ обработанъ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго калия или, что гораздо лучше, соляной кислотой средней крѣпости. Полученная такимъ путемъ фенилоуксусная кислота была очищена кристаллизацией изъ горячаго воднаго раствора. Для образованія мэтил-бензилъ кетона я предпочелъ синтетическую реакцію, а именно: дѣйствіе хлорангидрида фенилоуксусной кислоты на цинк-мэтилъ ¹⁾. Несмотря на многочисленные опыты съ PCl_5 , PCl_3 и свободной кислотой, мнѣ не удалось по настоящее время найти хорошаго выхода хлорангидрида; дѣйствуя же большимъ избыткомъ $POCl_3$ на натронную или известковую соль фенилоуксусной кислоты, получается

¹⁾ *Примѣчаніе.* Для приготовленія цинк-мэтила я воспользовался весьма удобнымъ способомъ, упрощеннымъ Марквартомъ и Конинкъ, которые публиковали его, насколько мнѣ извѣстно, только въ малораспространенномъ Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. 1869. Приготовленіе этого дорогаго и часто необходимаго препарата отлится отъ полученія цинк-этила только тѣмъ, что вмѣсто цинк-натрія слѣдуетъ употреблять твердую амальгаму натрія; реакція ведется во всемъ остальномъ совершенно одинаково какъ и съ цинк-этиломъ. При этомъ способѣ устраняется употребленіе дорогаго желѣзнаго дигестора.

несколько больше хлорангидрида, а именно, около 10%. Каждая перегонка этого продукта с целью удаления хлорокиси фосфора сопровождается большой потерей вследствие обугливания.

Реакция с хлорангидридом и цинк-метилом идет довольно энергично. Хлорангидрид приливался капля по капле в цинк-метил, заключавшемуся в большом баллоне, который был в сообщении с резервуаром наполненным угольной кислотой. Во избежание сильного разогривания, необходимо постоянно охлаждать баллон с реагирующими веществами. По прилитии всего количества хлорангидрида (2 частицы на 1 частицу цинк-метила), смесь была тотчас же мало по малу разложена водой и продукт был выделен соляной кислотой в виде масляобразного слоя над цинковым раствором. Отделенный от последнего и предварительно высушенный на поташе, он переходил без остатка при перегонке между 210°—217°; при взбалтывании с концентрированным раствором двухлористого натрия легко давал кристаллическое двойное соединение, чем и воспользовался я для лучшего очищения этого продукта. Кристаллы двойного соединения, сначала отпрессованные и высушенные под колоколом над серной кислотой, были разложены раствором соды; затем продукт выделен и настоен на сплавленном поташе. При перегонке очищенный продукт кипит между 214°—216°. Анализ части, перешедшей при 215°, указал на состав метил-бензил кетона.

0,2181 гр. вещества при сжигании с окисью меди и в струе кислорода дали 0,6427 гр. угольной кислоты и 0,1512 гр. воды.

Что в процентах составит:

	Теория:	Опыт:
C ₉ 108	80,59	80,37
H ₁₀ 10	7,47	7,70
O 16	11,94	—
134	100,00	

Свойства этого кетона вполне согласуются с указаниями Радзигшевского, ¹⁾ получившего его при сухой перегонке смеси солей уксусной и фенолуксусной кислот.

Для окисления с двуххромокислым калием (15 гр.) и серной кислотой (5 гр.) разведенной 50-ю граммами воды было употреблено 3 гр. кетона с т. к. 215°—216°. Реакция окисления шла весьма легко и сопровождалась значительным выделением угольной кислоты. После двухчасового нагревания, смесь была охлаждена и замеченные в ней мелкие кристаллы, похожие по виду на бензойную кислоту, были отделены фильтрованием. Кристаллы эти, получившиеся, после очищения и возгонки, в форме иризирующих листочков, плавившихся при 121°,5, принадлежали бензойной кислоте. Профильтрованная смесь была разведена 150 куб. сент. воды и подвергнута перегонке, при чем сначала перешедшие 50 куб. сент. (а) перегонки были отделены и насыщены углекислым кальцием. Вместо них в смесь добавлено 50 куб. сент. воды и затем при дальнейшей перегонке собраны перегонки также в 50 куб. сент. (б) и насыщены углекислым кальцием. Прибавив к смеси 100 куб. сент. воды, был собран третий перегон (в) и также нейтрализован, как первые два. Остаток от этих перегонки был обработан содой, раствор выпарен и осажден соляной кислотой; полученная

¹⁾ Ber. d. deutsch. Ch. Ges. III. 198.

при этомъ творожистая масса, послѣ высушиванія и возгонки, дала кристаллы бензойной кислоты, плавившіеся при 120°,5—122°. Эта же кислота оказалась въ значительномъ количествѣ при изслѣдованіи известковой соли перегона (в). Часть известковой соли этого перегона, по обработкѣ соляной кислотой, давала запахъ уксусной кислоты, а по прибавленіи алкоголя и при кипяченіи обнаружился запахъ свойственный уксусному эфиру. Отъ известковыхъ солей перегонныхъ (а) и (б), закристаллизовавшихся въ формѣ свойственной уксуснокислому кальцію, были взяты только маточные растворы для превращенія въ серебряныя соли. Полученные осадки этихъ послѣднихъ при прокаливаніи дали слѣдующіе результаты:

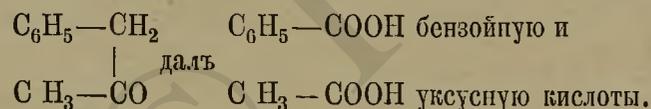
- 1) 0,2426 гр. серебряной соли отъ перегона (а) дали
0,1532 гр. металлическаго серебра.
- 2) 0,1802 гр. серебряной соли отъ перегона (б) дали
0,1120 гр. металлическаго серебра.

Въ процентахъ:

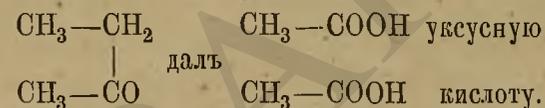
1.	2.	Теорія для C ₂ H ₃ AgO ₂ .
Ag=63,15%,	62,16%.	64,67%.

Хотя эти числа не согласуются вполне съ содержаніемъ уксуснокислаго серебра, вѣроятно, вслѣдствіе присутствія въ осадкахъ незначительнаго количества бензойнокислаго серебра, тѣмъ не менѣе эти анализы, какъ мнѣ кажется, достаточно указываютъ на содержаніе уксусной кислоты въ перегонахъ (а) и (б).

Довольствуясь этими результатами обслѣдованія продуктовъ окисленія этил-бензилъ кетона, я нахожу возможнымъ выразить распаденіе его слѣдующей схемой:



Что вполне аналогично съ распаденіемъ этил-этил кетона:



Вмѣстѣ съ тѣмъ этотъ фактъ подтверждаетъ одно изъ высказанныхъ мною прежде положеній (III) о преимущественномъ окисленіи наименѣе гидризованнаго углероднаго пая, находящагося въ ближайшемъ сосѣдствѣ съ карбонилемъ.

§ 6. Этил-бензилъ кетонъ.

Кетонъ этотъ былъ полученъ при дѣйствіи хлорапгидрида фенилоуксусной кислоты на цинк-этиль. Реакція въ этомъ случаѣ идетъ менѣе энергично и не требуетъ такого тщательнаго охлажденія смѣси, какъ при вышеупомянутомъ кетонѣ. Выдѣленіе продукта было произведено также какъ и въ предшествовавшемъ случаѣ. Послѣ высушиванія на сплавленномъ поташѣ и нѣсколькихъ перегонкахъ, большая часть переходила между 223°—226°. Анализъ продукта съ точкой кипѣнія 225° соответствовалъ составу этил-бензилъ кетона.

I) 0,1840 гр. вещества, по сожиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода, дали 0,5438 гр. угольной кислоты и 0,1324 гр. воды.

II). 0,2003 гр. вещества дали 0,5921 гр. угольной кислоты и 0,1444 гр. воды.

Или въ процентахъ:

	Теорія:		Опытъ:	
			I.	II.
C ₁₀	120	81,08	80,60	80,62
H ₁₂	12	8,10	7,99	8,00
O	16	10,82	—	—
	148	100.		

Обработывая этотъ кетонъ двусѣрнистокислыми щелочами, мнѣ не удалось получить двойнаго соединенія. Чистый кетонъ представляетъ собою приятно пахучую жидкость частью напоминающую низшій гомологъ, кипитъ безъ разложенія при 225°—226°, удѣльный вѣсъ его 0,998 при 17°,5.

Для окисленія было употреблено 5 гр. кетона. Продукты окисленія ¹⁾ были выдѣлены также, какъ и при метил-бензилъ кетонѣ. Полученные перегоны (а) и (б), каждый въ 50 куб. сент. были насыщены углекислостной солью. Бензойная кислота, выдѣленная изъ остатка окисляющей смѣси и изъ известковой соли послѣдняго перегона (в), оказалась съ точкой плавленія 121°,5—122°. Часть известковой соли этого перегона при обработкѣ соляной кислотой выдѣляла запахъ, напоминавшій пропионовую кислоту, а по прибавленіи алкоголя и при нагрѣваніи, обнаружился запахъ, отличавшійся отъ уксуснаго эфира. Известковые соли отъ перегонъ (а) и (б) частью кристаллизовались въ видѣ шелковистыхъ волоконъ, большая же часть соли оставалась въ видѣ маточнаго раствора; этотъ послѣдній отъ cadaго перегона былъ осажденъ азотнокислымъ серебромъ. Прокаливаніе осадковъ дало слѣдующіе результаты:

¹⁾ И въ этомъ случаѣ реакція окисленія идетъ съ весьма незначительнымъ выдѣленіемъ угольной кислоты.

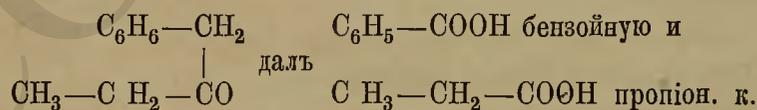
I). 0,2301 гр. серебряной соли отъ перегона (а) дали 0,1372 гр. металлическаго серебра.

II). 0,2105 гр. серебряной соли отъ перегона (б) дали 0,1255 гр. металлическаго серебра.

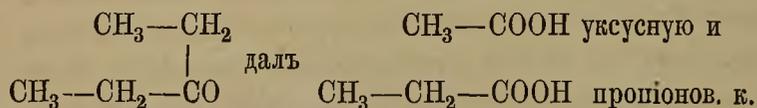
Что въ процентахъ даетъ:

I) 59,62% Ag и II) 59,61% Ag; теорія для C₃ H₅ Ag O₂ требуетъ 59,66%.

Судя по этимъ результатамъ, окисленіе этил-бензилъ кетона идетъ съ образованіемъ бензойной кислоты, на счетъ бензила C₆H₅—CH₂, и пропионовой—изъ CO—C₂H₅, что можетъ быть выражено слѣдующей схемой:



Въ кетонахъ жирнаго ряда мы имѣемъ подобный же случай распада:



Въ этил-бензилъ кетонѣ карбониль находится въ одинаковыхъ условіяхъ ближайшаго сосѣдства, но изъ двухъ группъ CH₂, связанныхъ съ карбонилемъ, окисляется только та, которая находится въ соединеніи съ бензольнымъ ядромъ. Такой ходъ реакціи указываетъ ясно на непрочность радикала бензила C₆H₅—CH₂ въ сравненіи съ этиломъ CH₃—CH₂.

§ 7. Дибензилъ кетонъ.

Для полученія этого кетона было взято 150 гр. известковой соли фенилоуксусной кислоты и подвергались сухой

перегонкѣ небольшими порціями. Сыраго продукта, отдѣленнаго отъ воды, получено 55 граммъ. Большая часть при перегонкѣ съ термометромъ переходила между 318—321°. Очищенный перегонкой продуктъ, вѣроятно, вслѣдствіе перегрѣванія не застывалъ сначала при охлажденіи даже до -5° ; между тѣмъ по наблюденіямъ Радзиевскаго ¹⁾ сырой продуктъ уже легко кристаллизуется. Обрабатывая часть продукта двуѣрнистокислотою щелочью, мнѣ удалось получить кристаллы, но они по изслѣдованіи оказались чистымъ кетономъ, а не двойнымъ соединеніемъ. Прибавка одного кристалла къ всему количеству полученнаго жидкаго продукта заставила тотчасъ-же закристаллизоваться всю массу. Послѣ этого легко уже было очистить продуктъ сначала повторенной кристаллизаціей изъ алко-гольного или эфирнаго растворовъ, потомъ полученные кристаллы были сплавлены и при медленномъ охлажденіи снова получились въ видѣ длинныхъ прозрачныхъ призмъ, расположенныхъ звѣздообразно. Въ чистотѣ продукта я убѣдился слѣдующимъ анализомъ.

1) 0,2150 гр., при сожиганіи съ окисью мѣди и въ струѣ кислорода, дали 0,6744 грам. угольной кислоты и 0,1363 гр. воды.

Или въ процентахъ:

Вычислено:	Найдено:
C—85,71.	85,53%.
H— 6,66.	7,02%.

Эти числа отвѣчаютъ формулѣ $C_{15}H_{14}O$.

Свойства его вполне согласуются съ указаніями Радзиевскаго. Точка плавленія кетона найдена мною при 300° ; онъ кипитъ при 320° — 321° .

¹⁾ Ber. d. deut. ch. Ges., III, 198.

Для окисленія 5 гр. было взято 15 гр. двуххромокислаго калия, 5 гр. сѣрной кислоты и 100 куб. сент. воды. Реакція окисленія была ведена при слабомъ нагрѣваніи въ баллонѣ, соединенномъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, верхній конецъ котораго сообщался съ шаровымъ аппаратомъ, наполненнымъ растворомъ хлористаго барія; угольная кислота выдѣлялась въ довольно значительномъ количествѣ, чего незамѣчалось въ другихъ случаяхъ окисленія кетоновъ. Когда окисляющая смѣсь приняла зеленое окрашиваніе, окисленіе было остановлено. Смѣсь издавала тогда запахъ бензойнаго альдегида; однакоже мнѣ не удалось выдѣлить его въ свободномъ видѣ. По охлажденіи баллона замѣчены были въ жидкости кристаллы, весьма похожіе на бензойную кислоту. По отдѣленіи этихъ послѣднихъ фильтрованіемъ, жидкость была разведена 100 куб. сент. воды и подвергалась перегонкѣ до полученія 150 куб. сент. перегона, который былъ нейтрализованъ известковой водой и выпаренъ до образованія кристалловъ.

Съ остаткомъ отъ перегонки было поступлено подобно тому, какъ это я дѣлалъ во всѣхъ описанныхъ прежде случаяхъ окисленія ароматическихъ кетоновъ.

Изслѣдуя кислоту, отдѣленную фильтрованіемъ окисляющей смѣси, а также полученную изъ известковой соли и изъ остатка отъ перегонки, я убѣдился по кристаллической формѣ свободной кислоты, по точкѣ плавленія ея (120° — $120^{\circ};5$) и по формѣ кристалловъ известковой соли, что это была кислота бензойная. Между тѣмъ, кромѣ бензойной, ожидалась еще и фенило-уксусная кислота, но всѣ попытки найти эту послѣднюю въ продуктахъ окисленія дибензиль кетона не увѣнчались успѣхомъ.

И такъ, при окисленіи дибензиль кетона образуются только бензойная и угольная кислоты. Значительное коли-

чество послѣдней происходитъ, вѣроятно, на счетъ дальнѣйшаго окисленія фенилоуксусной кислоты, которая не отличается постоянствомъ при дѣйствіи на нее окисляющихъ веществъ.

§ 8. Общія выводы о ходѣ окисленія ароматическихъ кетоновъ.

Закончивъ описаніе добытыхъ мною результатовъ окисленія ароматическихъ кетоновъ, я приступлю теперь къ классификаціи самихъ кетоновъ, подобно тому какъ это я сдѣлалъ уже въ отношеніи жирныхъ кетоновъ. Вслѣдъ за каждымъ разрядомъ кетоновъ я буду дѣлать общія выводы относительно окисленія ихъ.

Ароматическіе кетоны представляютъ собою несравненно большее разнообразіе, въ отношеніи связи карбонила съ радикалами, чѣмъ въ рядѣ жирныхъ кетоновъ. Это разнообразіе, несомнѣнно, должно обнаруживаться и въ продуктахъ окисленія самихъ кетоновъ.

I. Простѣйшіе ароматическіе кетоны содержатъ карбониль, связанный съ одной стороны съ какимъ нибудь жирнымъ радикаломъ R, а съ другой—съ фениломъ, C_6H_5 ; или же съ болѣе или менѣе замѣщеннымъ фениломъ. Общія формула для всего этого разряда будетъ



гдѣ n, выражаетъ число замѣщающихъ радикаловъ R' (жирныхъ или ароматическихъ) въ фенилѣ.

При окисленіи кетоновъ этого разряда, карбониль и одинъ изъ сосѣднихъ съ нимъ углеродовъ жирнаго радикала R, прежде всего подвергаются окисленію, и въ мѣстѣ связи ихъ слѣдуетъ всегда ожидать расщепленія; при этомъ жирный радикалъ R, смотря по строенію, будетъ переходить въ соотвѣтственные продукты окис-

ленія, согласно съ II-мъ положеніемъ для жирныхъ кетоновъ (глава I-ая § 2); карбониль же, связанный съ ароматическимъ радикаломъ, дастъ ароматическую кислоту, моно-, ди- или трикарбоновую, смотря по числу замѣщающихъ радикаловъ R' (изъ жирнаго ряда) въ фенилѣ. Такъ напр., полагая въ общей формулѣ (A) $n=0$ и вставивъ вмѣсто R радикалы съ болѣе или менѣе гидрогенизированными углеродами, получимъ всѣ возможные случаи простѣйшихъ ароматическихъ кетоновъ,

- 1) $C_6H_5 - CO - CH_3$
- 2) $C_6H_5 - CO - CH_2$
- 3) $C_6H_5 - CO - CH <$
- 4) $C_6H_5 - CO - CH \leq$

которые при окисленіи будутъ давать монокарбоновую (бензойную) кислоту на счетъ $C_6H_5 - CO$, а жирные радикалы, какъ уже сказано, будутъ окисляться сами по себѣ. Для 1-го и 2-го случаевъ уже имѣются экспериментальныя доказательства (глава II, §§ 1, 2, 3 и 4) и, мнѣ кажется, что для остальныхъ двухъ случаевъ нѣтъ основанія предполагать какое либо иное расщепленіе. Если же въ общей формулѣ (A) $n=1$ и притомъ R' будетъ ароматическій радикалъ, C_6H_5 , то и тогда слѣдуетъ ожидать совершенно одинаковаго расщепленія, только съ тою разницею, что вмѣсто бензойной кислоты получалась бы болѣе сложная монокарбоновая кислота $C_6H_5 - C_6H_4 - CO_2H$. Полагая же R' жирнымъ радикаломъ, напр. $CH_3 - CH_2 - CH_2$, получимъ сначала монокарбоновую кислоту (1—2, 1—3, 1—4), 1) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C_6H_4 - COOH$, которая, при

1) 1—2, 1—3, 1—4 обозначаетъ орто, мета и пара ряды.

болѣе глубокою окисленію, перейдетъ въ дикарбоновую кислоту $\text{HO—CO—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ (1—2, 1—3, 1—4) и вмѣстѣ съ ней будетъ, по всей вѣроятности, являться уксусная кислота на счетъ остатка $\text{CH}_3\text{—CH}_2$ отъ пропиловой группы. Ходъ окисленія по отношенію къ ароматической группѣ, связанной съ карбонилемъ, $n\text{R}'\text{—C}_6\text{H}_5\text{—}_n\text{—CO}$, нисколько не измѣнится, если съ другой стороны карбонила будутъ находиться разнообразныя радикалы R жирнаго ряда. И такъ, здѣсь отщепленіе жирнаго радикала R и частію R' зависитъ отъ меньшей устойчивости ихъ сравнительно съ ароматической группой.

II. Затѣмъ слѣдующій разрядъ кетоновъ, отличается отъ приведеннаго выше тѣмъ, что между карбонилемъ и ароматическимъ радикаломъ находится группа $m(\text{CH}_2)$ и они могутъ быть удобно выражены такою общою формулою:



Въ настоящее время извѣстны только два наиболѣе простыхъ кетова изъ этого разряда, и добытые мною результаты окисленія этихъ двухъ (глава II. § 5 и 6) далеко недостаточны, чтобы обобщить реакціи окисленія всего этого разряда. Пока можно только сказать, что въ простѣйшихъ случаяхъ расщепленіе происходитъ въ мѣстѣ связи карбонила съ ароматическимъ радикаломъ, а жирный радикалъ R, соединенный съ карбонилемъ, переходитъ въ жирную кислоту.

Хотя и возможно было бы представить въ видѣ общихъ формулъ еще нѣкоторые разряды кетоновъ, въ которыхъ жирный радикалъ былъ бы соединенъ непосредственно съ карбонилемъ связаннымъ съ другой стороны съ ароматическимъ, и которые кажутся возможными по теоріи; но такъ какъ по настоящее время не извѣстно еще ни одного пред-

ставителя изъ нихъ, то я считаю преждевременнымъ что либо говорить объ нихъ.

III. Кромѣ этихъ двухъ разрядовъ, встрѣчаются еще такія кетоны, въ которыхъ карбониль связанъ съ двумя ароматическими радикалами; ихъ можно подвести подъ слѣдующія общія формулы:

- 1) $n\text{R—C}_6\text{H}_5\text{—}_n\text{—CO—C}_6\text{H}_5\text{—}_n\text{—}n\text{R}$.
- 2) $n\text{R—C}_6\text{H}_5\text{—}_n\text{—}m(\text{CH}_2)\text{—CO—}m(\text{CH}_2)\text{—C}_6\text{H}_5\text{—}_n\text{—}n\text{R}$

Первые (1) изъ нихъ обладаютъ наибольшимъ постоянствомъ, противустоятъ дѣйствию окисляющихъ веществъ; непосредственно связанныя съ карбонилемъ группы отщепляются только при самомъ энергическомъ дѣйстви окисляющихъ веществъ; болѣе легкому окисленію подвергаются замѣщающіе радикалы фенила. Такъ напр. дифениль кетонъ (бензофенонъ)



несмотря на продолжительное дѣйстви концентрированнаго раствора хромовой кислоты, какъ мнѣ случалось наблюдать, остается неизмѣненнымъ. Но если въ одномъ изъ фениловъ находится замѣщающій жирный радикалъ, какъ напр.

- а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$ (Цинке) ¹⁾.
- б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ (Волкеръ) ²⁾.

то сначала этотъ послѣдній подвергается окисленію, переходя въ карбоновую группу COOH (въ случаѣ (а) карбоновая группа образуется на счетъ CH_3 , а въ случаѣ (б) на счетъ CH_2 , а сосѣдній съ ней CH_3 даетъ угольную кислоту;) и по томъ уже, при болѣе глубокою окисленію, происходитъ

¹⁾ Ann. 161. 113.

²⁾ Ber. d. deutsch. ch. Ges. V, 686.

расщепленіе въ мѣстѣ связи карбонила съ фениленомъ C_6H_5 .

Второй (2) общей формулѣ отвѣчаетъ простѣйшій дибензиль кетонъ.



Результаты окисленія его (§ 7, глава II) показываютъ, что карбониль повидимому отщепляется отъ обоихъ радикаловъ, переходя въ угольную кислоту; но я думаю, что образование этой послѣдней кислоты происходитъ во вторую фазу, вслѣдствіе окисленія образовавшейся на первыхъ порахъ фенилоуксусной кислоты. На счетъ легкой окисляемости фенилоуксусной кислоты указываютъ и наблюденія Меллера и Штреккера ¹⁾. Въ такомъ случаѣ, окисленіе этого кетона вполне аналогично съ распаденіемъ діэтилъ кетона.

§ 9. Способъ опредѣленія строенія алкоголей и кислотъ.

Правильность окисленія нѣкоторыхъ органическихъ соединений, — какъ напр. третичныхъ алкоголей, найденная Бутлеровымъ, ²⁾ или же ароматическихъ углеводовъ съ боковыми цѣпями, на что указываютъ изслѣдованія, сдѣланныя мною въ сообществѣ съ Цинке, ³⁾ — можетъ служить какъ способъ для опредѣленія строенія алкоголей и кислотъ. Не послѣднее мѣсто въ этомъ отношеніи должна занять и правильность окисленія кетоновъ.

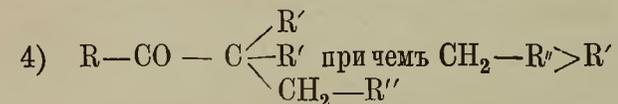
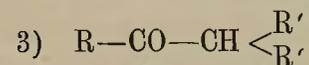
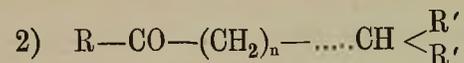
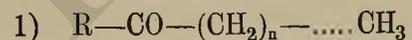
Извѣстно, что кетоны могутъ быть получены синтетическимъ путемъ: или сухой перегонкой солей соотвѣствующихъ

¹⁾ Ann. III, 68.

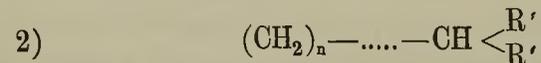
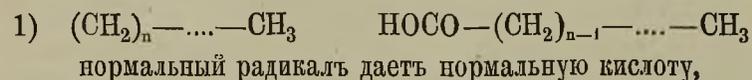
²⁾ Журн. Р. Х. О. III, 277.

³⁾ Ibid. IV, 218.

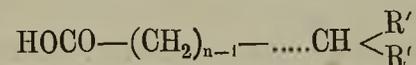
щихъ кислотъ или черезъ обработку хлорангидридовъ кислотъ цинковыми соединеніями алкогольныхъ радикаловъ. При этомъ взятая кислота отдаетъ требующійся для кетона карбониль. Если потомъ кетонъ будетъ подвергнутъ окисленію, то карбониль остается соединеннымъ съ однимъ радикаломъ кетона, а другой его радикаль, прежде бывшій въ кислотѣ, самъ по себѣ окисляется. Возьмемъ для примѣра слѣдующіе случаи кетоновъ,



Гдѣ R метиль или фениль или, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, этиль. При окисленіи такихъ кетоновъ во всѣхъ 4-хъ случаяхъ R всегда остается соединеннымъ съ карбониломъ; между тѣмъ какъ съ другой стороны

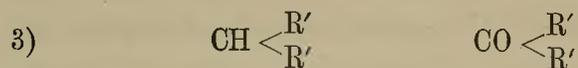


изорадикаль даетъ



изокислоту,

а при $n=1$ — вторичную кислоту $HO-CO-CH \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}$



вторичный радикаль даёт кетонъ,



третичный радикаль даёт кетонъ и кислоту.

Сопоставляя такое содержаніе кетоновъ при окисленіи съ синтетическимъ образованіемъ ихъ, оказывается, что сложная кислота, по превращеніи ея въ извѣстный кетонъ и по окисленіи этого послѣдняго, подвергается какъ бы большому или меньшему упрощенію.

1. При этихъ превращеніяхъ отъ *нормальной* кислоты $\text{CH}_3 - \dots - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}_2\text{H}$ отщепляется прежняя кислотная группа (CO_2H) и образуется новая на счетъ соѣдней углеводородной группы CH_2 ; такимъ образомъ въ результатѣ является всегда нормальная же кислота, слѣдующій низшій гомологъ. Такъ напр., нормальная масляная кислота $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$, по превращеніи въ этил-пропильный и фенил-пропильный кетоны, переходитъ, вслѣдствіе окисленія кетона, въ пропионовую кислоту $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$, ¹⁾ а эта послѣдняя, пройдя черезъ метил-этильный кетонъ, даётъ уксусную кислоту $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$. ²⁾

2. *Изокислоты* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \dots - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}_2\text{H}$ подобно нормальнымъ, точно также переходятъ въ сосѣдніе низшіе гомологи. Изокапроновая кислота, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}$

¹⁾ Глава I, стр. 6; глава II, стр. 17.

²⁾ Глава I, стр. 3.

$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ приготовленная синтетически изъ ціанистаго изоамила (броженія), по превращеніи въ метил-изоамильный кетонъ, переходитъ въ псевдопропиловую (изовалеріановую) кислоту $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ ¹⁾, а эта послѣдняя, пройдя черезъ фенил-изобутильный кетонъ, даётъ вторичную изомасляную кислоту $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$. ²⁾

3. Для *вторичныхъ* кислотъ $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$, не держащихъ группы CH_2 въ сосѣдствѣ съ карбоксилемъ HO_2C , слѣдуетъ ожидать перехода въ соотвѣтствующій кетонъ или въ дальнѣйшіе продукты его окисленія. Это положеніе, впрочемъ, не имѣетъ за собою прямого факта, однако оно подтверждается до извѣстной степени окисленіемъ свободной изомасляной кислоты, которая при опредѣленныхъ условіяхъ даётъ ацетонъ и продукты его окисленія ³⁾.

4. Наконецъ въ отношеніи *третичныхъ* кислотъ $\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ съ нѣкоторою вѣроятностію можно ожидать, основываясь на правилности окисленія третичныхъ алкогелей, найденной Бутлеровымъ, перехода въ кетонъ на счетъ $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C}$ и въ кислоту изъ R' (если $\text{R}' > \text{R}$) или опять въ кетонъ, если этотъ R' вторичный радикаль.

¹⁾ Глава I, стр. 8.

²⁾ Глава II, стр. 20.

³⁾ Журн. Русск. Хим. Общ. 1870 г. стр. 310.

Такимъ образомъ, отнимая постепенно отъ кислоты неизвѣстнаго строенія карбоксильную группу, можно придти наконецъ къ полученію изъ нея опредѣленныхъ продуктовъ и на основаніи ихъ судить о строеніи первоначально взятой кислоты. А такъ какъ кислоты могутъ быть получены изъ соответствующихъ алкогелей, то въ то же время являются данныя для объясненія строенія этихъ послѣднихъ, служащихъ для полученія кислотъ, употребленныхъ на превращеніе въ кетонъ.



ОГЛАВЛЕНІЕ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.	стр.
ГЛАВА I. Жирыя кетоны.	3
§ 1. Перечень извѣстныхъ по настоящее время результатовъ окисленія кетоновъ . . .	—
§ 2. Классификація однокарбонильныхъ кетоновъ и ходъ окисленія ихъ.	9
ГЛАВА II. Ароматическіе кетоны.	14
§ 1. Мѣтил-фениль кетонъ	—
§ 2. Этил-фениль кетонъ	16
§ 3. Пропил-фениль кетонъ.	17
§ 4. Изобутил-фениль кетонъ.	20
§ 5. Мѣтил-бензиль кетонъ.	29
§ 6. Этил-бензиль кетонъ	33
§ 7. Дибензиль кетонъ.	35
§ 8. Общіе выводы о ходѣ окисленія ароматическихъ кетоновъ.	38
§ 9. Способъ опредѣленія строенія алкогелей и кислотъ.	42

