

Серія магистерскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ
въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ
1900—1901 учебномъ году.

615.2

№ 5.

15.0
5

МАТЕРІАЛЫ
КЪ ИЗУЧЕНІЮ ОКСИКЕТОНОВЪ АРОМАТИЧЕСКАГО РЯДА,
ХЛОРИРОВАННЫХЪ ВЪ БОКОВОЙ ЦѢПИ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Г. БРУНСЬ.

Изъ химическаго отдѣла Императорскаго Института Экспери-
ментальной медицины.

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи, были про-
фессоры: А. П. Діанинъ, С. А. Пржибытекъ, приватъ-доцентъ
Н. В. Соколовъ (заслуж. профессор).

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Штаба Отдѣльн. Корп. Жанд. Пантелеймоновская, 9.
1901.

Магистерскую диссертацию провизора Г. Брунса под заглавием «Материалы къ изученію оксикетонѣвъ ароматическаго ряда, хлорированныхъ въ боковой цѣпи», печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ диссертации (125 экземпляровъ диссертации и 300 отдѣльныхъ оттисковъ краткаго резюме (выводовъ)—въ Конференцію и 375 экземпляровъ—въ академическую бібліотеку). С.-Петербургъ. Марта 17-го дня 1901 года.

Ученый Секретарь, Ординарный Профессоръ А. Діанинъ.

Материалы къ изученію оксикетонѣвъ ароматическаго ряда, хлорированныхъ въ боковой цѣпи.

ВВЕДЕНІЕ.

Еще въ 1881 г. Ненцкій и Зиберъ *) нашли, что резорцинъ при нагреваніи до 150° въ присутствіи хлористаго цинка реагируетъ съ уксусной кислотой причѣмъ образуется новое кристаллическое вещество. Это вещество при ближайшемъ изслѣдованіи оказалось оксикетонѣмъ и было названо авторами резацетофенѣномъ. Продолжая работу **), Ненцкій и его сотрудники (Зиберъ, Schmid, Rasinsky и Держговскій) получили рядъ другихъ оксикетонѣвъ; такъ изъ гидрохинона—хинацетофенѣнѣ, изъ пирокатехина—ацетопирокатехинѣ, изъ ордина—оркацетофенѣнѣ и изъ пирогаллола—галлацетофенѣнѣ.

Кромѣ вышепоименованныхъ, соответственные оксикетоны были получены Ненцкимъ и его сотрудниками также съ пропіоновой и масляной кислотами. Съ муравьиной же кислотой кетонѣвъ вовсе не образуется: реакція идетъ дальше, такъ какъ муравьиная кислота реагируетъ, какъ оксиальдегидъ. При этомъ изъ одной частицы муравьиной кислоты и трехъ частицъ фенола,

*) J. pr. Ch. 23, 147.

**) J. pr. Ch. 23, 537, 546; 25. 278.

съ выдѣленіемъ двухъ частицъ воды, получается рядъ лейкауриновъ ***). При дальнѣйшемъ окисленіи съ выдѣленіемъ еще одной частицы воды образуются аурины. Такимъ образомъ Ненцкій и Schmid получили ауринъ, резауринъ, орцинауринъ и крезолауринъ.

Затѣмъ Ненцкій нашель, что оксикетоны при дальнѣйшемъ, болѣе сильномъ нагрѣваніи, уплотняются съ выдѣленіемъ воды и даютъ красящія вещества ¹⁾).

При дѣйствии же ароматическихъ оксикислотъ на фенолы образуются ксантоны и флавоны ²⁾).

Надъ дѣйствиемъ двухатомныхъ кислотъ на фенолы, именно на резорцинъ, и альдегидовъ на фенолы, уже раньше производились изслѣдованія. Таковы во-первыхъ, работы Bayer'a ³⁾ затѣмъ Claus'a и Andrae ⁴⁾ о продуктахъ конденсаціи шавелевой кислоты и резорцина; немного позднѣе появилась работа Gukkasiantz'a ⁵⁾ съ тѣми же соединеніями. Buchardat и Girard ⁶⁾ описали въ патентѣ дѣйствіе двухатомныхъ кислотъ на фенолы и дифенолы. Malin ⁷⁾ дѣйствовалъ янтарной кислотой на резорцинъ, но ближе это соединеніе было изслѣдовано впервые Ненцкимъ и Зиберъ.

При всѣхъ этихъ опытахъ до сихъ поръ примѣнялось для уплотненія или нагрѣванія или конц. сѣрная кислота, или хлорное олово и хлористый цинкъ; послѣ открытія Friedel'я и Crafts'a употреблялся и хло-

***) J. pr. Ch. 23, 547; 25, 273.

¹⁾ Nencki J. pr. Ch. 23, 539; Rasinsky, J. pr. Ch. 26, 53.

²⁾ Kostanetzki, B. V. 1891, S. 1894 и 3980. B. V. 1898. S. 696.

³⁾ B. V. 1872, 25, 286 и folg.

⁴⁾ B. V. 1877, S. 1305.

⁵⁾ B. V. 1878. S. 1184.

⁶⁾ Lieb. Ann. 1877, S. 1234.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 79.

ристый алюминій, при чемъ оказывается, что далеко не всѣ фенолы даютъ оксикетоны.

Поэтому Ненцкій началъ искать другое уплотняющее вещество, и примѣнилъ въ качествѣ такого хлорокись фосфора. При изслѣдованіи продуктовъ ¹⁾), полученныхъ при помощи хлорокиси фосфора оказалось, что болѣею частью образуются сложные эиры и только при продолжительномъ нагрѣваніи кетоны, а черезъ дальнѣйшее уплотненіе красящія вещества.

При этихъ-то опытахъ Ненцкій и получилъ столь важные и распространенные въ медицинѣ эиры салициловой кислоты «Салола».

По Perkin'у ²⁾ оксикетоны получаютъ также при перегонкѣ феноловъ съ соотвѣтственными хлорангидридами кислотъ; онъ получилъ пропіофенонъ и бутирофенонъ, рядомъ съ соотвѣтственными эирами.

Въ 1897 г. Ненцкій и Штеберъ ³⁾ получили рядъ оксикетоновъ дѣйствиемъ хлорангидридовъ кислотъ на фенолы въ присутствіи сублимированнаго хлорнаго желѣза.

Кромѣ монокетонъ Ненцкимъ ⁴⁾ и его сотрудниками, Sterieux и Vogelsanger'омъ, были получены позднѣе и дикетоны. Таковы соотвѣтственные дикетоны изъ резацетофенона, галлацетофенона и галлобензофенона.

Вышеупомянутые авторы получали дикетоны только въ томъ случаѣ, если дѣйствовали на монооксикетоны хлористымъ цинкомъ въ присутствіи хлорокиси фосфора. Если же дѣйствовать ими на фенолы, то реакція идетъ

¹⁾ Nencki, J. pr. Ch. 25, 282. Rasinsky ebenda 26, 62.

²⁾ J. chem. Soc. 1891, 1, 546.

³⁾ Mag. Diss. 1897, Stoeber.

⁴⁾ ж. р. ф. х. об. 1894, 114.

дальше и получаютъ карбоновыя кислоты соответственныхъ феноловъ, безъ образованія дикетоновъ.

При попыткахъ ¹⁾ ацетилировать оксикетоны, полное ацетилированіе происходитъ только при галлобензофенонѣ; при кетонахъ же, содержащихъ ацетильную группу въ ядрѣ, никогда не ацетируются всѣ гидроксильныя группы.

Значеніе, которое имѣютъ оксикетоны, какъ въ теоретическомъ, такъ и въ медицинскомъ отношеніяхъ, побудило проф. Ненцкаго произвести дальнѣйшіе опыты и изучить, какъ будутъ относиться къ феноламъ другія кислоты, именно галоидозамѣщенные кислоты жирнаго ряда.

Въ то время какъ при примѣненіи различныхъ уплотняющихъ веществъ, какъ-то хлористаго алюминія, хлорнаго желѣза, хлорокиси фосфора, хлористаго цинка или конц. сѣрной кислоты, фенолы легко соединяются съ обыкновенными жирными кислотами и даютъ очень хорошій процентъ теоретическаго выхода, при галоидозамѣщенныхъ жирныхъ кислотъ они относятся не всегда такъ.

Уже при первыхъ своихъ опытахъ съ чистымъ феноломъ и монохлоруксусной кислотой въ присутствіи хлористаго цинка или хлорокиси фосфора, Ненцкій ²⁾ не получилъ кетона но лишь сложный эфиръ. Когда же онъ взялъ вмѣсто фенола пирогаллоль, то въ присутствіи хлорокиси фосфора какъ съ монохлоруксусной, такъ и съ монобромуксусной кислотами получились желаемые кетоны. Что это дѣйствительно были искомыя

¹⁾ ж. р. ф. х. об. 1894, 118.

²⁾ ж. р. ф. х. об. 1894, стр. 120.

кетоны, доказывается полученнымъ имъ фенолгидразономъ галлохлорацетофенона.

По предложенію проф. Ненцкаго эту работу продолжалъ Дзержговскій ¹⁾, который, работая съ различными фенолами и галоидозамѣщенными кислотами, получилъ нѣсколько новыхъ кетоновъ, именно изъ пирокатехина былъ полученъ хлорацетопирокатехинъ, затѣмъ бромацетопирокатехинъ, α -хлорпропиопирокатехинъ, бромпропиопирокатехинъ и бромбутиропирокатехинъ.

Съ прочими фенолами кетоновъ не образовывалось, а частью получались сложные эфиръ, частью красящія смолистыя вещества, или же фенолы почти не вступали въ реакцію.

Изъ всѣхъ опытовъ вытекаетъ, что изъ феноловъ образуютъ съ галоидозамѣщенными жирныхъ кислотъ хлороксикетоны только пирогаллоль и пирокатехинъ, т. е. фенолы, имѣющіе гидроксиль въ орто-положеніи.

Далѣе Дзержговскій ²⁾ предпринялъ рядъ опытовъ относительно реакціи хлорацетопирокатехина и хлорацетопирогаллола съ первичными, вторичными и третичными аминами. Смотря по составу и основности взятыхъ аминовъ, онъ получалъ или соли, или амины.

При опытахъ Принца ³⁾ надъ дѣйствіемъ гидразина на монохлоркетонъ, получилась въ одномъ случаѣ (у пирокатехина) соль гидразина, въ другомъ (у пирогаллола) амміачная соль, вслѣдствіе расщепленія гидразина.

Поэтому было интересно изслѣдовать, какъ будутъ относиться фенолы къ дву—resp. трехъ—галоидозамѣ-

¹⁾ ж. р. ф. х. об. 1894, стр. 254.

²⁾ ж. р. ф. х. об. 1894, стр. 274.

³⁾ Mag. Dissert. 1900.

ценнымъ жирныхъ кислотъ. По предложенію проф. Ненцкаго я предпринялъ эти опыты взявъ дихлоруксусную и трихлоруксусную кислоты.

Что касается трихлоруксусной кислоты, то съ ней я не получилъ никакихъ положительныхъ результатовъ: при нагрѣваніи кислота расщепляется на CO_2 и хлороформъ и поэтому не вступаетъ въ реакцію.

При работѣ съ дихлоруксусной кислотой и фенолами, я получилъ оксикетоны только съ пирокатехиномъ и пирагаллоломъ; съ остальными фенолами или получаютъ смолистыя красящія вещества, или они не вступаютъ въ реакцію. Отношеніе феноловъ къ дихлоруксусной кислотѣ совершенно то же, какъ и къ монохлоруксусной.

Какъ уплотняющее вещество, я примѣнялъ хлористый цинкъ и хлорокись фосфора. При монохлоруксусной кислотѣ хлорокись фосфора, какъ вещество отнимающее воду, приводитъ къ положительнымъ результатамъ при обоихъ фенолахъ, тогда какъ при дихлоруксусной кислотѣ я получилъ кетоны только съ пирагаллоломъ. Для пирокатехина хлорокись фосфора оказалась слаба; при многократныхъ попыткахъ я получалъ обратно неизмѣненный пирокатехинъ. Когда же мною вмѣсто хлорокиси фосфора былъ взятъ хлористый цинкъ, я получилъ желаемые кетоны для обоихъ феноловъ.

Вообще изъ моихъ опытовъ вытекаетъ, что фенолы гораздо труднѣе вступаютъ въ реакцію съ дихлоруксусной, чѣмъ съ монохлоруксусной кислотой. Въ то время какъ при полученіи монохлоркетонивъ выходъ доходитъ до 80% теоретическаго количества, при дихлоркетонахъ я получалъ весьма плохіе выходы. Такъ

для пирагаллола, при различныхъ измѣненіяхъ опытовъ, самый высокій выходъ дошелъ до 25%, а для пирокатехина даже только до 12% теоретическаго количества.

Какъ указываетъ на то Ненцкій при полученіи монохлоркетонивъ, такъ и здѣсь должно избѣгать слишкомъ продолжительнаго и сильнаго нагрѣванія; температура не должна подниматься выше 150° , въ противномъ случаѣ большая часть осмолится. Полезно, кромѣ того, работать съ небольшими порціями, напр., съ 10,0—15,0 даннаго фенола.

И здѣсь лучшимъ отношеніемъ, при которомъ получаютъ большіе выходы, является 1 часть фенола, $1\frac{1}{2}$ части дихлоруксусной кислоты и $1\frac{1}{2}$ части хлористаго цинка.

Какъ уже D-g. Von ¹⁾ нашелъ по отношенію къ оксикетонамъ, что тѣ изъ нихъ, которые имѣютъ кромѣ хромофорной группы еще два гидроксильна въ орто-положеніи, окрашиваютъ протравленную хлопчатую бумагу согласно теоріи Костанецкаго, такъ и полученные мною дихлоркетоны аналогично съ монохлоркетонами окрашиваютъ протравленную хлопчатую бумагу, хотя слабѣе, чѣмъ обыкновенные оксикетоны и монохлоркетоны.

¹⁾ В. В. 1890, Ref. 43 и 188.

Экспериментальная часть.

Дихлорацетопирокатехинъ.

Для получения дихлоркетона бралось 10,0 пирокатехина, 15,0 дихлоруксусной кислоты и 15,0 хлористаго цинка. Смѣсь нагрѣвалась въ сухой колбѣ на сѣткѣ. При этомъ жидкость принимаетъ розовое окрашивание, которое по мѣрѣ возвышенія температуры становится все темнѣе; и жидкость постепенно густѣетъ. Около 145° начинается реакція; смѣсь нагрѣвается далѣе до тѣхъ поръ, пока не прекратится совершенно выдѣленіе газа и не перестанетъ выдѣляться соляная кислота. При этомъ надо слѣдить, чтобы температура не поднималась быстро, а также не поднималась и выше 150°. Постоянное взбалтываніе жидкости ускоряетъ образованіе кетона и повышаетъ его выходъ. Здѣсь какъ и при монохлоркетонахъ, долгое нагрѣваніе не примѣнимо, такъ какъ въ этомъ случаѣ образуются смолистыя вещества и выходъ уменьшается.

Къ теплой еще и густой, какъ сиропъ, жидкости я приливалъ воды и извлекалъ ее при температурѣ около 50° бензоломъ. Изъ полученной такимъ путемъ бензольной вытяжки большая часть бензола отгонялась. Послѣ самопроизвольнаго испаренія остальной части бензола оставалась сиропообразная жидкость, изъ которой даже при сгущеніи не выдѣлялось кристалловъ. Чтобы получить соединеніе въ кристаллическомъ видѣ можно или

снова извлечь бензоломъ, разбавивъ жидкость водою, или же дистиллировать ее съ водяными парами, при этомъ жидкость освобождается отъ противодействующей кристаллизаціи, дихлоруксусной кислоты, вслѣдствіе улетучиванія ея съ водяными парами. Оставшаяся жидкость сгущается и изъ нея мало-по-малу выдѣляются кристаллы. Перекристаллизованные изъ бензола и высушенные надъ сѣрной кислотой, эти кристаллы дали при анализѣ слѣдующія числа:

1) 0,1920 вещества, сожженные съ хромовокислымъ свинцомъ, дали 0,3082 CO₂ и 0,0524 H₂O

C=43,77% H=3,03%

2) 0,1676 вещества дали 0,2687 CO₂ и 0,0446 H₂O

C=43,72% H=2,95%

3) 0,2789 вещества дали 0,3623 AgCl=32,13% Cl

Вычислено для C₈H₆Cl₂O₃

Найдено:

C = 43,43%

C = 43,77% 43,72%

H = 2,71%

H = 2,03% 3,95%

Cl = 32,12%

Cl = 32,13.

Дихлорацетопирокатехинъ, какъ я назвалъ это соединеніе на изложенныхъ ниже основаніяхъ, кристаллизуется въ призматическихъ листочкахъ и плавится при 112°. Кетонъ обладаетъ кислотными свойствами и окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Онъ растворяется легко въ водѣ, алкогольѣ и эфирѣ, труднѣе въ бензолѣ. Щелочами соединеніе быстро разлагается, окрашиваясь въ бурый цвѣтъ; аміакъ тотчасъ же окрашиваетъ водный растворъ въ кофейно-бурый цвѣтъ.

Что полученный мною продуктъ, дѣйствительно, искомый кетонъ, явствуетъ уже, какъ это указано въ

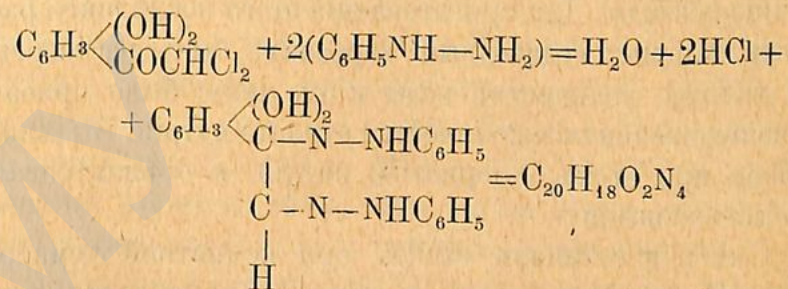
введеніи, изъ его красящей способности по отношенію къ протравленной хлопчатой бумагѣ. При желѣзной протравѣ бумага окрашивается въ сѣро-зеленый, — сѣрый цвѣта, при глиноземной, — въ свѣтло-желтый, при хромовой, въ темный зелено-желтый. Водный растворъ отъ прибавленія хлорнаго желѣза окрашивается въ зеленый цвѣтъ, который переходитъ въ вишнево-красный отъ прибавленія соды, что тоже служитъ доказательствомъ, что ацетиль связанъ съ бензольнымъ ядромъ. Непосредственное доказательство этому даютъ изслѣдованія гг. Tiemann'a и Neutzel'я *).

Фенилгидразонъ Дихлорацето-пирокатехина.

Дальнѣйшимъ доказательствомъ кетонной природы этого соединенія служитъ отношеніе его къ фенилгидразину. Чтобы получить фенилгидразонъ, я растворилъ кетонъ въ водѣ и къ раствору прилилъ около 4-хъ кратное эквивалентное количество фенилгидразина въ уксусно-кисломъ растворѣ. Послѣ кипяченія смѣси, продолжающагося около ¼ часа, уже изъ горячаго раствора выпала часть этого соединенія, другая же большая часть выдѣлилась при медленномъ охлажденіи въ видѣ шелковистыхъ, блестящихъ, желтыхъ, игольчатыхъ кристалловъ. Необходимо кипятить смѣсь болѣе продолжительное время, такъ какъ въ противномъ случаѣ при охлажденіи получится, содержащая хлоръ клейкая масса, которую нельзя очистить. Отфильтрованные кристаллы лучше всего перекристаллизовать изъ 50% ме-

*) В. В. 1891. 2863.

тиловаго алкоголя. Элементарный анализъ кристалловъ, высушенныхъ in Vacuo надъ сѣрной кислотой, показалъ, что и здѣсь, какъ при монохлорокетонахъ въ молекулу кетона вступаютъ двѣ частицы фенилгидразина съ выдѣленіемъ одной частицы H_2O и двухъ частицъ HCl , по равенству:



1) 0,1235 вещества дали 0,3150 CO_2 и 0,0617 H_2O
 $= C = 69,55\% \quad H = 5,54.$

2) 0,2156 вещества дали 30,2 куб. см. азота при Т. 18,9 и В. 761,5 = 16,20% N.

Вычислено для $C_{20}H_{18}O_2N_4$

C = 69,36%

H = 5,20%

N = 16,18%

Найдено:

C = 69,55%

H = 5,54%

N = 16,20%.

Фенилгидразонъ кристаллизуется изъ 50% метиловаго алкоголя въ желтыхъ иглахъ и плавится при 153°. Онъ легко растворимъ въ метиловомъ и этиловомъ спиртахъ и эфирѣ. Соединеніе это не очень стойко; на свѣту оно мало-по-малу разлагается, принимая зеленый цвѣтъ.

Такъ какъ Семикарбазидъ и фенилгидразинъ одинаково дѣйствуютъ на кетоны, то я и попробовалъ получить:

Семикарбазонъ.

Для получения семикарбазона дихлорацетопирокатехина, я растворилъ кетонъ въ небольшомъ количествѣ алкоголя и прибавилъ къ нему спиртовой растворъ семикарбазида. Для приготовления этого послѣдняго раствора, хлористоводородный карбазидъ былъ растворенъ въ маломъ количествѣ воды и къ нему было прибавлено эквивалентное количество этилата натрія. Выдѣлившійся при этомъ хлористый натрій я отфильтровалъ послѣ охлажденія.

Смѣсь я оставилъ стоять при комнатной температурѣ. Послѣ 24-хъ часового стоянія, свѣтложелтая жидкость потемнѣла, и черезъ три дня мало-по-малу стали выдѣляться изъ нея кристаллы. Жидкость простояла еще нѣсколько дней (въ общемъ 8 дней), затѣмъ я профильтровалъ ее, отжалъ кристаллы между пропускной бумагой и высушилъ ихъ надъ сѣрной кислотой. При анализѣ этого вещества были получены мною слѣдующія числа:

I. 0,2059 вещества дали 0,2744 CO_2 и 0,0805 H_2O
 $= \text{C} = 36,34\% \text{ H} = 4,34\%$

II. 0,2084 вещества дали 50,6 куб. см. азота при
 $\text{T.} = 16,3^\circ, \text{B.} 741,5 = 27,65\% \text{ N}$

III. 0,2000 вещества дали 46 куб. см. азота при
 $\text{T.} = 12,0^\circ, \text{B.} 759,4 = 27,63\% \text{ N}$

Полученныя цифры приблизительно соотвѣтствуютъ формулѣ $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_4 \text{N}_6 \text{HCl}$, тѣмъ болѣе, что вещество содержитъ хлоръ. Оно плавится при $215-217^\circ$.

Вычислено для $\text{C}_{10} \text{H}_{12} \text{O}_4 \text{N}_6 \text{HCl}$

$\text{C} = 37,91\%$
 $\text{H} = 4,11\%$
 $\text{N} = 26,58\%$

Найдено:

$\text{C} = 36,34\%$
 $\text{H} = 4,34\%$
 $\text{N} = 27,65\% \text{ и}$
 $27,63\%$

Такъ какъ при анализѣ количество углерода относительно было меньше, а азота больше, я попробовалъ очистить вещество, содержащее по моему мнѣнію не вступившій въ реакцію семикарбазидъ. Мнѣ удалось его перекристаллизовать, растворивъ въ большомъ количествѣ горячей воды, изъ которой при охлажденіи мало-по-малу выдѣлились призматическіе листочки.

Полученные кристаллы больше не содержали хлора. Высушенные надъ сѣрной кислотой они были проанализированы и дали слѣдующія числа:

I. 0,1676 вещества дали 0,2490 CO_2 и 0,0711 H_2O
 $= \text{C} = 40,51\% \text{ H} = 4,71\%$

II. 0,1274 вещества дали 31 куб. см. азота при
 $\text{T.} 14, 8^\circ \text{ B.} 750,9 = 28,30\% \text{ N}$

Эти числа совпадаютъ съ формулой:



для нея вычислено

$\text{C} = 40,26\%$
 $\text{H} = 4,69\%$
 $\text{N} = 28,18\%$

Найдено:

$\text{C} = 40,54\%$
 $\text{H} = 4,71\%$
 $\text{N} = 28,30\%$

Вещество плавится съ разложеніемъ при 233° .

Теперь является вопросъ, не есть-ли полученное мною, хлоръ содержащее вещество, соляно-кислая соль, или же содержаніе хлора зависитъ отъ неполнаго за-

мѣщенія его въ кетонной молекулѣ. Если вѣрно первое, т. е. если это соляно-кислая соль, то можно думать, что при кипяченіи съ водой соль разлагается, съ присоединеніемъ кристаллизаціонной воды, если второе, то хлоръ замѣщается гидроксильной группой.

Для рѣшенія этого вопроса я высушилъ часть вещества въ сушильномъ шкафу при 110° до постояннаго вѣса.

Оказалось, что кристаллы при сушеніи потеряли одну молекулу воды, и элементарный анализъ высушенныхъ въ шкафу при 110° кристалловъ далъ слѣдующія числа:

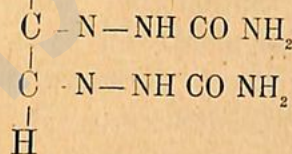
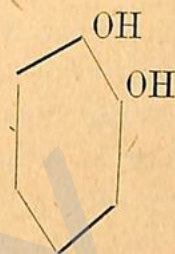
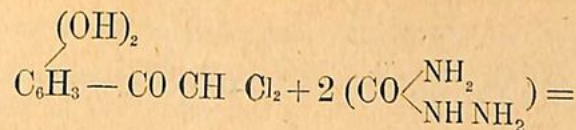
I. 0,1165 вещества дали 0,1842 CO₂ и 0,0482 H₂O
= C = 43,11% H = 4,59%

II. 0,1128 вещества дали 29,0 куб. см. азота при
T. 15,0° и B. 757,5 = 30,10% N.

| | |
|---|------------|
| Вычислено для C ₁₀ H ₁₂ O ₄ N ₆ | Найдено: |
| C = 42,85% | C = 43,11% |
| H = 4,28% | H = 4,59% |
| N = 30,00% | N = 30,10% |

Изъ этого ясно видно, что молекула воды была связана какъ кристаллизаціонная вода.

Семикарбазидъ дѣйствуетъ на дихлорацетопирокатехинъ такимъ же образомъ, какъ и фенилгидразинъ, выдѣляя при реакціи двѣ частицы HCl и одну частицу H₂O и составъ этого соединенія таковъ.



Семикарбазонъ дихлорацетопирокатехина болѣе стойкое, по отношенію къ щелочамъ, соединеніе, чѣмъ фенилгидразонъ этого кетона и самъ хлороксикетонъ. Какъ видно изъ способа полученія, хлористоводородная соль семикарбазона непрочна и уже при кипяченіи разлагается водой. Водный растворъ семикарбазона нейтраленъ. Въ холодной водѣ семикарбазонъ трудно-растворимъ, въ горячей немного легче; въ метиловомъ и этиловомъ спиртахъ трудно растворяется. Ёдкое кали въ слабомъ водномъ растворѣ окрашиваетъ водный растворъ семикарбазона въ коричнево-красный цвѣтъ, амміакъ же, въ желто-красный цвѣтъ, который при стояніи немного темнѣетъ. Баритовая вода окрашиваетъ растворъ въ желтый цвѣтъ, который не темнѣетъ.

Безводный семикарбазонъ плавится, разлагаясь при 222—223°.

Галлодихлорацетофенонъ.

Для получения дихлорацетопирогаллола, какъ и при дихлорацетопирокатехинѣ, нагрѣвалось въ сухой колбѣ на сѣткѣ 10,0 пирогаллола, 15,0 хлористаго цинка и 15,0 дихлоруксусной кислоты до тѣхъ поръ, пока не прекращалось выдѣленіе газа и не переставала образовываться соляная кислота. И здѣсь жидкость дѣлалась красноватою, темнѣла и загустѣвала при повыше- ній температуры. Условіями, наиболѣе выгодными для реакцій оказались и здѣсь тѣ же, которыя указаны мною при полученіи дихлорацетопирокатехина.

Къ горячей еще жидкости я приливалъ, какъ и при пирокатехинѣ, воды и извлекалъ бензоломъ. Изъ этой вытяжки большая часть бензола отгонялась, остальной же предоставлялось самопроизвольно испариться. Если передъ извлеченіемъ бензоломъ къ смѣси прибавлялось относительно много воды, то изъ бензольной вытяжки, по улетучиваніи бензола уже выдѣлялись кристаллы, чего при пирокатехинѣ никогда не удавалось получить: тамъ, какъ указано выше, требовалась предварительная дистилляція освобожденной отъ бензола вытяжки съ водяными парами. Если же воды прибавлялось сравнительно мало, то и здѣсь получался сиропообразный краснобурый растворъ, изъ котораго удавалось получить часть кристалловъ лишь при дальнѣйшемъ сгущеніи *in vacuo*.

Анализъ чистаго вещества, полученнаго перекристаллизованиемъ изъ бензола или лучше изъ горячей воды и высушеннаго надъ сѣрной кислотой далъ слѣдующія числа:

1) 0,1533 гр. вещества сожженные съ хромовокислымъ свинцомъ дали 0,2300 CO₂ и 0,0398 H₂O = C = 40,97% H = 2,88%.

2) 0,1632 гр. вещества дали 0,2450 CO₂ и 0,0436 H₂O = C 40,93% H = 2,96%.

3) 0,2470 гр. вещества дали 0,3702 CO₂ и 0,0617 H₂O = C = 40,87% H = 2,77%.

4) 0,2592 гр. вещества дали 0,3148 Ag Cl = 30,01% Cl

Эти анализы были сдѣланы съ веществами, полученными при помощи хлористаго цинка.

Анализы соотвѣтствуютъ формулѣ дихлорацетопирогаллола, какъ показываетъ слѣдующее сопоставленіе. Вычислено для C₈H₆ClO₄

Найдено:

| | I. | II. | III. |
|-------------|-------------|--------|--------|
| C = 40,50% | C = 40,91% | 40,93% | 40,87% |
| H = 2,53 | H = 2,88% | 2,96% | 2,77% |
| Cl = 29,95% | Cl = 30,01% | | |

Одинаковый же продуктъ получается, хотя и съ меньшимъ выходомъ, при примѣненіи въ качествѣ конденсирующаго вещества, хлорокиси фосфора.

Дихлоргаллацетофенонъ кристаллизуется изъ воды въ микроскопическихъ ромбическихъ столбикахъ, изъ ээира въ видѣ такихъ же столбиковъ, но соединенныхъ въ друзы. Плавится кетонъ при 165°—166° безъ разложенія. Легко растворимъ въ кипящей водѣ, выдѣляется при охлажденіи раствора, почему и легко очищается перекристаллизованиемъ изъ воды. Въ ээирѣ, алкоголь, бензолъ и амиловомъ спиртѣ растворяется очень легко, въ хлороформѣ — трудно. Водный растворъ

кислой реакціи и окрашиваетъ лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Протравленная хлопчатая бумага окрашивается и этимъ кетономъ при нагрѣваніи съ воднымъ растворомъ его. Съ желѣзной протравой въ сѣровато-черный до черного, съ глиноземной—въ желтый, съ хромовой—въ зеленоватый цвѣтъ.

Ѣдкія щелочи на воздухѣ быстро окрашиваютъ водный растворъ дихлоргаллацетофенона въ темный цвѣтъ. Амміакъ сперва въ оранжевый, быстро затѣмъ переходящій въ бурокрасный, хлорное желѣзо окрашиваетъ растворъ въ оливково-зеленый цвѣтъ, который отъ прибавленія соды становится коричневымъ.

Фенилгидразонъ дихлорацетопирогаллола.

Что и въ этомъ случаѣ полученное вещество есть ожидаемый кетонъ—явствуетъ изъ соединенія съ фенилгидразиномъ.

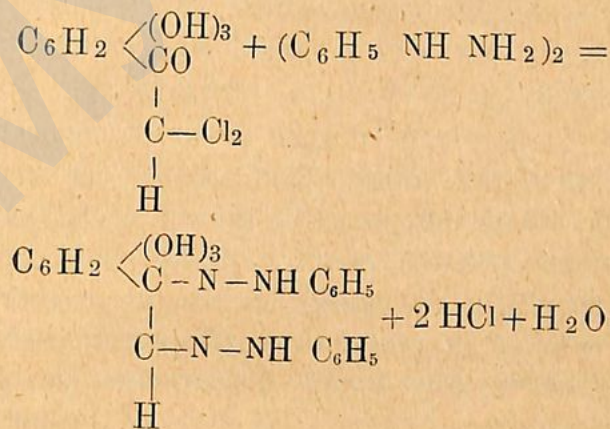
Для полученія этого гидразона я растворилъ дихлоргаллацетофенонъ въ водѣ и прибавилъ четырехкратное эквивалентное количество фенилгидразина въ уксусно-кисломъ растворѣ. Уже при прибавленіи послѣдняго къ теплomu раствору кетона выдѣлились желтые кристаллы, а еще въ большемъ количествѣ выдѣлились они при кипяченіи и послѣдующемъ охлажденіи. Оставивъ смѣсь стоять еще одинъ день, я отфильтровалъ полученный продуктъ и очистилъ его перекристаллизаціей изъ горячаго метиловаго спирта.

Высушивъ вещество въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой, я произвелъ анализы и получилъ слѣдующія цифры:

1) 0,2284 гр. вещества дали 0,5562 CO₂ и 0,1088 H₂O = C = 66,41% H = 5,29%

2) 0,1156 гр. вещества дали 15,8 куб. см. азота при T. 16,9° и B. 753 мм. = 15,77% N.

Какъ и при прочихъ охлоренныхъ оксикетонахъ, здѣсь въ молекулу кетона вступаютъ двѣ частицы фенилгидразина и выдѣляются двѣ частицы HCl и одна частица H₂O по равенству



Вычислено для этого соединенія. Найдено.

C = 66,29%

H = 4,97%

N = 15,48%

C = 66,41%

H = 5,29%

N = 15,77%

Фенилгидразонъ дихлорацетопирогаллола кристаллизуется изъ метиловаго алкоголя въ желтыхъ иглахъ и плавится при 235°.

Онъ растворимъ въ этиловомъ и метиловомъ спиртахъ, въ эфирѣ, бензолѣ и ацетонѣ. Отъ прибавленія воды онъ выдѣляется изъ этихъ растворовъ.

Аналогично семикарбазону дихлорацетопирокатехина,

я пытался получить такое же соединеніе и съ дихлорацетопирогаллоломъ. Для этой цѣли я растворялъ кетонъ пирогаллола въ небольшомъ количествѣ алкоголя и прибавлялъ алкогольный же растворъ семикарбазида.

Въ этомъ случаѣ послѣдній растворъ получили слѣдующимъ образомъ: растворивъ хлористоводородную соль семикарбазида въ небольшомъ количествѣ воды, я прибавлялъ полученный растворъ къ алкогольному раствору уксусно-кислаго калия, взятаго въ эквивалентномъ семикарбазиду количествѣ. Послѣ охлаждения выдѣлившійся хлористый калий былъ отфильтрованъ.

Уже послѣ 24-часоваго стоянія жидкость сначала свѣтло-бурая, стала темно-красной; я далъ ей постоятъ еще семь дней, въ общемъ и здѣсь восемь дней, пока не образовался на стѣнкахъ колбы осадокъ.

Испаривъ жидкость въ чашкѣ сперва на водяной банѣ, потомъ in vacuo, я получилъ густую, клейкую, не закристаллизовывающуюся массу. Растворивъ ее въ водѣ и нейтрализовавъ амміакомъ, я извлекъ эфиромъ.

Анализы полученнаго, по испареніи эфира, вещества въ кристаллахъ показали, что оно не содержитъ азота. Опредѣленія же углерода и водорода дали цифры, совпадающія съ цифрами чистаго дихлоргаллацетофенона.

Такъ какъ присутствіе уксусной кислоты мѣшало вообще полученію кристалловъ и предположивъ, что вещество могло разложиться при долгомъ кипяченіи и нейтрализованіи амміакомъ, я произвелъ второй опытъ, взявъ теперь вмѣсто алкогольнаго раствора уксусно-кислаго калия, этилатъ натрія. И здѣсь растворъ окрасился въ темно-красный цвѣтъ. Послѣ 8-дневнаго сто-

янія, я нейтрализовалъ соляной кислотой, до слабо-кислой реакціи и извлекъ эфиромъ.

Анализы и опредѣленіе точки плавленія полученнаго вещества показали, что и здѣсь былъ неизмѣнившійся дихлорацетопирогаллолъ. При дальнѣйшихъ своихъ попыткахъ получить семикарбазонъ этого оксикетона, я несмотря на то, что разнообразилъ условія опытовъ и даже нагрѣвалъ смѣсь до кипѣнія, не могъ добиться его образованія, дихлоргаллацетофенонъ остался неизмѣненнымъ.

Дисульфокислота дихлорацетопирогаллола.

Дихлоргаллацетофенонъ растворяется въ чистой крѣпкой сѣрной кислотѣ съ превосходнымъ краснымъ цвѣтомъ. Если къ этому раствору прибавить приблизительно столько же воды и охладить до 0°, то выдѣляются мало-по-малу кристаллы, которые однако при небольшомъ уже избыткѣ воды тотчасъ опять растворяются.

Такъ какъ по всей вѣроятности здѣсь образуется сульфокислота, я старался выдѣлить ее въ видѣ соли. Пригоднѣе всего для этого оказался 20—30% растворъ уксусно-кислаго натрія.

При прибавленіи послѣдняго сѣрно-кислый растворъ кетона векорѣ застывалъ въ кашу, состоящую изъ желтыхъ блестящихъ иглъ. Кристаллы были отфильтрованы, немного промыты водою и отжаты между фильтровальной бумагой. Они оказались мало постоянными и при сушеніи разлагались, переходя въ зеленый цвѣтъ и выдѣляя хлоръ.

Чтобы опредѣлить составъ этого продукта, хотя

приблизительно, я быстро просушил кристаллы между пропускной бумагой и произвелъ анализъ, причемъ получилъ цифры подходящія къ натровой соли дисульфокислоты дихлоргаллацетофенона.

Вычислено для $C_8H_4Cl_2O_4 (SO_3 Na)_2$ Найдено:

| | |
|-------------|-------------------|
| Cl = 16,09% | Cl = 15,73% |
| Na = 10,43% | Na = 10,48% |
| S = 14,51% | S = 14,81% 14,71% |

Натрій опредѣлялъ въ видѣ сѣрнокислой соли.

При дѣйствіи гидроксиламина и гидразина на дихлорацетопирогаллолъ я не получилъ никакихъ положительныхъ результатовъ. Ведя реакцію на холоду, я всегда получалъ неизмѣнившійся кетонъ, если же реакція велась при нагреваніи, кетонъ большею частью осмолялся. Равнымъ образомъ не имѣло никакого вліянія, происходила ли реакція въ водномъ или въ алкогольномъ растворахъ.

При попыткахъ ацетилировать хлорокетонъ кипяченіемъ съ уксуснымъ ангидридомъ въ присутствіи безводнаго уксусно-кислаго натрія съ обратно поставленнымъ холодильникомъ кетонъ осмолялся. Уже при короткомъ нагреваніи этой смѣси на сѣткѣ кетонъ также осмолялся.

Такъ какъ мнѣ не удалось ацетилировать дихлорокетонъ, я пытался его метилировать.

Для этого я растворилъ дихлорацетопирогаллолъ въ абсолютномъ метиловомъ спиртѣ и пропускалъ черезъ растворъ водородъ. Послѣ часоваго пропускания водорода, то есть, когда совершенно былъ вытѣсненъ воздухъ, я прилилъ черезъ раздѣлительную воронку метилатъ натрія и тотчасъ же затѣмъ іодистый метиль, продолжая пропускать водородъ.

Я взялъ при этомъ опытѣ на одну частицу дихлорокетона шесть эквивалентовъ метилата натрія и шесть эквивалентовъ іодистаго метила. Немедленно по прибавленіи послѣдняго выпадаетъ продуктъ зеленого цвѣта, который однако мало-по-малу растворяется при послѣдующемъ нагреваніи, причемъ жидкость бурѣетъ.

Послѣ часоваго нагреванія смѣси на водяной банѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, при непрерывномъ пропусканіи водорода, я подкислялъ жидкость соляной кислотой и давалъ ей охладиться. По охлажденіи алкоголь былъ выпаренъ, а остатокъ обработанъ водою; при этомъ только часть остатка растворилась.

Отфильтровавъ отъ нерастворившейся части, я взболталь фильтратъ съ эфиромъ, отогналъ большую часть эфирной вытяжки, а остатокъ ээира испарилъ.

Нерастворившаяся въ водѣ часть вещества, равно какъ и остатокъ изъ эфирной вытяжки представляли аморфные смолистые продукты.

Во второмъ опытѣ я нагревалъ смѣсь только четверть часа на водяной банѣ, но не смотря на короткое время нагреванія я получилъ такіе же смолистые продукты.

Итакъ мнѣ не удалось ни ацетилировать ни метилировать дихлорокетонъ, благодаря слишкомъ скорому осмоленію его.

Съ солями тяжелыхъ металловъ дихлоргаллацетофенонъ даетъ въ водномъ растворѣ аморфные осадки; такъ соли свинца даютъ оранжевый осадокъ, бурѣющій при кипяченіи. мѣдныя соли—оливково-зеленый, цинковыя—оранжевый, который при кипяченіи переходитъ въ бурый, а серебряныя даютъ темно-зеленый осадокъ.

Анализъ осадковъ съ металлическими солями показалъ, что это смѣсь съ различнымъ содержаніемъ металловъ, почему я и не изслѣдовалъ далѣе эти соединенія.

Что касается строенія этихъ двухъ охлоренныхъ оксикетоновъ, то можно принять съ увѣренностью, что дихлоруксусная кислота замѣщаетъ тотъ же водородъ въ бензольномъ ядрѣ пирокатехина и пирагаллола, какъ и монохлоруксусная кислота.

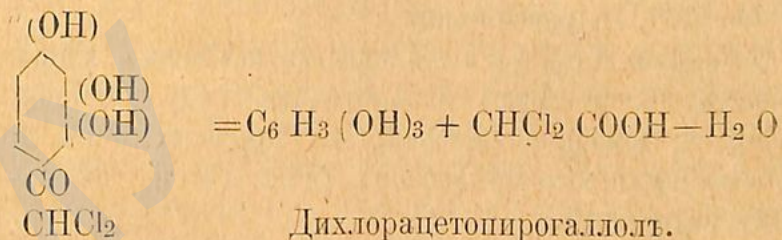
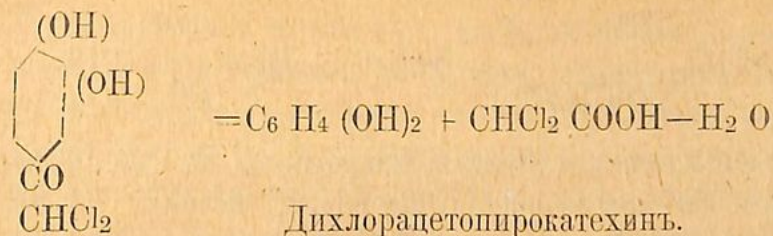
Какъ указываетъ Ненцкій *) галлацетофенонъ, хлоргаллацетофенонъ и галлобензофенонъ, равно какъ и пирагаллолкарбоновая кислота, растворенные на холоду въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, даютъ характерное фіолетовое окрашиваніе со слѣдами азотной кислоты.

Дихлоргаллацетофенонъ, растворенный въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, даетъ по прибавленіи слѣдовъ азотной кислоты сперва безцвѣтную жидкость, которая скоро принимаетъ то же самое характерное фіолетовое окрашиваніе.

Дихлорацетопирокатехинъ, обработанный тѣмъ же путемъ, не даетъ этой реакціи, но аналогично съ ацетопирокатехиномъ и хлорацетопирокатехиномъ принимаетъ зеленое окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ; отъ прибавленія соды цвѣтъ переходитъ въ пурпурово-красный.

Строеніе обоихъ охлоренныхъ кетоновъ становится нагляднымъ изъ слѣдующихъ структурныхъ формулъ.

*) В. В. 1894. S. 2737.



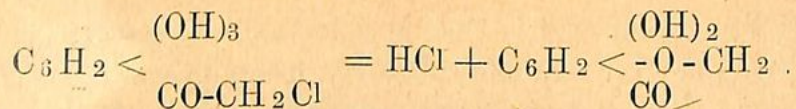
Дѣйствіе щелочей на охлоренные оксикетоны.

При описаніи монехлоргаллацетофенона Ненцкій ¹⁾ указываетъ, что надо избѣгать продолжительнаго кипяченія съ водою, такъ какъ иначе хлоръ отщепляется, и вообще оксикетонъ легко окисляется и измѣняется.

Такъ Ненцкій ²⁾ при попыткѣ получить кальціевую соль кетона нагрѣваніемъ до кипѣнія воднаго раствора съ углекислымъ кальціемъ, получилъ не соль, а новое не содержащее хлора вещество, которое онъ назвалъ «ангидро-гликопирагаллоломъ» и которое образовалось съ выдѣленіемъ хлора по слѣдующему равенству:

¹⁾ Жур. Р. Ф. X. Общ. стр. 122.

²⁾ Жур. Р. Ф. X. Об. стр. 124.



Хлорацетопирокатехинъ, напротивъ, не даетъ подобнаго дегидросоединенія, очевидно, потому, что въ этомъ кетонѣ рядомъ съ кислотной, содержащей хлоръ группой, нѣтъ гидроксильной.

Сдѣланныя Ненцки мѣ попытки замѣстить хлоръ въ обоихъ охлоренныхъ оксикетонахъ гидроксильной группой, съ помощью щелочей, не привели, какъ то лично сообщилъ мнѣ профессоръ Ненцкій, къ желаемому результату.

Въ патентѣ Casella¹⁾ Frankfurt a/M. указывается, что дѣйствіемъ разбавленныхъ щелочей на монохлоргаллацетофенонъ можно замѣстить хлоръ гидроксильной группой и получить такимъ способомъ галлацетофеналкоголь.

Чтобы разрѣшить это противорѣчіе, я подвергнулъ новому изслѣдованію дѣйствіе щелочей на охлоренные оксикетоны.

Такъ какъ водныя щелочи быстро разлагаютъ при доступѣ воздуха кетоны, которые бурбуютъ, то я дѣлалъ всѣ опыты въ струѣ водорода, чтобы предотвратить это разложеніе.

Съ этой цѣлью, насыпавъ предварительно въ колбу вещество и закрывъ ее, я пропускалъ водородъ до полного вытѣсненія воздуха и затѣмъ уже приливалъ черезъ раздѣлительную воронку щелочи.

Сначала я изслѣдовалъ дѣйствіе ѣдкаго кали, т. е. пробовалъ замѣстить хлоръ кетона гидроксидомъ изъ КОН при образованіи хлористаго калия.

¹⁾ В. В. 1896. IV Ref. S. 1191.

Для этого я насыпалъ въ колбу 5,0 монохлоргаллацетофенона и прилилъ 100,0 воды; пропустивъ въ теченіи часа струю водорода, я нагрѣлъ растворъ на водяной банѣ и прилилъ ѣдкое кали, конечно, продолжая все время пропускать водородъ. На одинъ эквивалентъ кетона я взялъ шесть эквивалентовъ 5% раствора ѣдкаго кали. Приблизительно черезъ четверть часа я прибавилъ соляной кислоты до кислой реакціи и далъ раствору охладиться. Переходъ отъ щелочной реакціи къ кислой здѣсь ясенъ такъ какъ растворъ отъ прибавленія ѣдкаго кали окрашивается въ желтый цвѣтъ, который переходитъ при подкисленіи въ красно-бурый. Въ заключеніе я убѣждался, однако, еще лакмусовой бумажкой.

Полученный холодный растворъ я обрабатывалъ нѣсколько разъ эфиромъ до полного извлеченія. Отгнавъ большую часть эфирной вытяжки, я испарялъ остатокъ эфира въ выпарительной чашкѣ.

Микроскопическое изслѣдованіе кристаллическаго остатка полученнаго при испареніи эфира показало, что остатокъ не однороденъ. Чтобы отдѣлить другъ отъ друга различные продукты, я пробовалъ растворить кристаллы въ абсолютномъ спиртѣ; при этомъ я замѣтилъ, что одна часть продукта легко растворяется въ холодномъ алкогольѣ, другая же только при нагрѣваніи.

Я попробовалъ раздѣлить вещества на основаніи этой различной растворимости и нѣсколько разъ настаивалъ остатокъ эфирной вытяжки съ абсолютнымъ алкогольемъ.

Затѣмъ я выпаривалъ отфильтрованный алкогольный растворъ на водяной банѣ въ выпарительной чашкѣ и перекристаллизовалъ остатокъ изъ воды. Много-

кратнымъ раствореніемъ въ алкогольъ и перекристаллизованиѣмъ изъ воды я получилъ наконецъ однородный продуктъ, который кристаллизовался въ листочкахъ.

Нерастворимую, въ холодномъ абсолютномъ алкогольѣ, часть полученнаго мною продукта, я очистилъ также многократнымъ перекристаллизованиѣмъ изъ кипящей воды. Эта часть продукта получалась въ видѣ маленькихъ призматическихъ кристалловъ.

Оба вещества не содержали хлора и не дѣйствовали раздражающимъ способомъ на слизистую оболочку.

При элементарномъ анализѣ обоихъ веществъ, я получилъ слѣдующія цифры:

Легко растворимая въ алкогольъ часть:

0,1094 гр. вещества дали 0,2306 CO_2 и 0,0594 H_2O
или $\text{C} = 57,48\%$ $\text{H} = 5,11\%$.

Это вещество плавится при 168° , такъ же какъ и галлацетофенонъ. По точкѣ плавленія и числамъ анализа оказывается, что это галлацетофенонъ, какъ видно изъ слѣдующаго

вычислено для $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$

$\text{C} = 57,14\%$
 $\text{H} = 4,76\%$

найдено

$\text{C} = 57,48\%$
 $\text{H} = 5,11\%$

Реакція идетъ здѣсь такимъ образомъ, что на мѣсто выступающаго хлора становится водородный атомъ.

Опредѣленіе углерода и водорода въ части трудно растворимой въ абсолютномъ алкогольѣ дало слѣдующія числа:

0,1924 гр. вещества дали 0,4077 CO_2 и 0,0620 H_2O
или $\text{C} = 57,79\%$ $\text{H} = 3,58\%$

Это вещество плавится при 224° . Здѣсь числа анализа и точка плавленія совпадаютъ съ данными для ангидро-глико-пирогаллола.

Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$

$\text{C} = 57,83\%$
 $\text{H} = 3,61\%$

Найдено:

$\text{C} = 57,79\%$
 $\text{H} = 3,58\%$

Какъ и при дѣйствіи углекислой извести на монохлоргаллацетофенонъ, здѣсь получается изъ него черезъ выдѣленіе хлористаго водорода ангидро-глико-пирогаллоль. Другихъ продуктовъ кромѣ этихъ двухъ я не получилъ при дѣйствіи ѣдкаго кали на этотъ хлорокетонъ.

Такъ какъ при моихъ опытахъ изъ кетона безусловно выдѣлялся хлоръ, безъ замѣненія его гидроксильной группой, то я предположилъ, что можетъ быть реакція, производимая нагрѣваніемъ на водяной банѣ черезчуръ энергична и въ дѣйствіе этого молекула воды отщепляется, то я повторилъ тотъ же опытъ на холоду.

Я поступалъ точно такъ же, какъ въ выше описанномъ опытѣ, бралъ вещества въ тѣхъ же отношеніяхъ и извлекалъ растворъ тоже эфиромъ.

Полученный при этомъ продуктъ содержалъ хлоръ и такъ же какъ хлорокетонъ раздражалъ слизистую оболочку. При дальнѣйшемъ изслѣдованіи и опредѣленіи точки плавленія, вещество оказалось тѣмъ же неизмѣненнымъ монохлоргаллацетофенономъ.

Измѣняя время нагрѣванія и условія дѣйствія ѣдкаго кали, я получалъ только оба приведенныя выше вещества.

Тѣ же вещества я получалъ, взявъ вмѣсто ѣдкаго кали, ѣдкій баритъ, тоже въ 5% растворѣ.

Такимъ образомъ я не могу подтвердить данныя Cassella, приведенныя въ его патентъ.

Такъ какъ мнѣ не удалось получить алкоголя дѣйствіемъ щелочей, я попробовалъ достигъ этого при помощи окисей металловъ.

Для этого я кипятилъ растворъ хлоро-кетона съ свѣже-осажденной и хорошо промытой окисью свинца. Приблизительно послѣ получасоваго кипяченія я далъ раствору охладиться и удалил свинецъ посредствомъ пропусканія черезъ растворъ струи сѣроводорода.

Когда сѣрнистый свинецъ былъ отфильтрованъ и фильтратъ сгущенъ выпариваніемъ, изъ него выпали мало-по-малу кристаллы. При изслѣдованіи этихъ кристалловъ оказалось, что это тотъ-же ангидро-глико-пирогаллоль. При непродолжительномъ кипяченіи съ окисью свинца, я также получилъ тотъ же самый продуктъ.

Тотъ же ангидропродуктъ получался и при нагреваніи съ водою въ запаянныхъ трубкахъ до 100° и 200°.

Изъ всѣхъ моихъ опытовъ съ монохлоркетонномъ явствуетъ несомнѣнно, что какъ при дѣйствіи щелочей, такъ и при кипяченіи съ водою и окисью свинца получается только одинъ продуктъ—ангидро-глико-пирогаллоль.

Полученіе же галлацетофенона дѣйствіемъ щелочей на хлорокетонъ можно только объяснить дѣйствіемъ водорода, пропускаемаго при нагреваніи черезъ растворъ кетона, причемъ одинъ атомъ водорода замѣщаетъ хлоръ, который съ другимъ атомомъ образуетъ хлористо-водородную кислоту.

Такіе же опыты я произвелъ и съ хлорацетопирокатехиномъ; и здѣсь, какъ уже было упомянуто вна-

чалъ, я не могъ получить никакого ангидросоединенія этого хлорокетона. При дѣйствіи ѣдкаго кали и ѣдкаго барита, въ такихъ же отношеніяхъ и съ тѣми же предосторожностями, какъ и при монохлоргаллацетофеномъ, равно какъ при нагреваніи съ водою въ запаянныхъ трубкахъ, я получилъ только смолистое вещество.

Наоборотъ, при кипяченіи хлорацетопирокатехина съ свѣже-осажденной окисью свинца и послѣдующей обработкѣ, какъ при первомъ хлорокетонѣ, я получилъ, несмотря на многократные опыты, неизмѣненный хлорокетонъ.

Что касается дѣйствія ѣдкихъ щелочей на дихлороксикетоны, то при отсутствіи воздуха, который и на нихъ дѣйствуетъ окисляюще, реакція идетъ, какъ и при монохлороксикетонахъ.

Я производилъ эти опыты такъ же въ отсутствіи воздуха и въ тѣхъ же отношеніяхъ, какъ при монохлорокетонахъ. Реакція протекаетъ здѣсь совсѣмъ иначе. Уже по прибавленіи соляной кислоты къ смѣси кетона и щелочи, выдѣляется обильный смолистый осадокъ, содержащій хлоръ. Несмотря на многократные опыты закристаллизовать его, это мнѣ не удалось. Фильтратъ отъ осадка я взбалтывалъ также эфиромъ. Когда большая часть эфирной вытяжки и остатокъ испаренъ, осталось тоже смолистое вещество.

При кипяченіи кетона со свѣже-осажденной окисью свинца я тоже не могъ выдѣлать хлора, дихлороксикетонъ оставался неизмѣненнымъ.

При попыткахъ замѣстить хлоръ гидроксиломъ, посредствомъ нагреванія кетона съ водою до 100° въ запаянныхъ трубкахъ въ продолженіе 6 часовъ, я только могъ констатировать, что дихлорокетонъ остался неизмѣненнымъ.

Въ заключеніе я сдѣлалъ еще одну попытку выдѣлать хлоръ свѣже-осажденной окисью серебра.

Съ этой цѣлью я взбалтывалъ продолжительное время водный растворъ кетона съ окисью серебра и подъ конецъ нагревалъ нѣсколько времени до кипѣнія.

Охладивъ, я удалилъ все серебро сѣроводородомъ и сгустилъ фильтратъ. Такъ какъ изъ него и при долгомъ стояніи ничего не выдѣлялось, я извлекъ бензолъ. По испареніи бензола остались кристаллы, которые оказались при изслѣдованіи неизмѣненнымъ дихлорокискетонъ.

Съ дихлорацетопирокатехиномъ я къ сожалѣнію, не могъ произвести никакихъ опытовъ относительно дѣйствія ѣдкихъ щелочей и окиси свинца за неимѣніемъ матеріала.

Такъ какъ при моихъ опытахъ надъ дѣйствіемъ семикарбазида на дихлорокискетоны соответственный карбазонъ былъ полученъ только для дихлорацетопирокатехина, а дихлорацетопирогаллолъ остается неизмѣненнымъ, интересно было попробовать, какъ будутъ относиться оба монохлорокискетона къ семикарбазиду при тѣхъ же условіяхъ.

Для этого я растворилъ кетонъ въ алкогольъ и прибавилъ алкогольный растворъ семикарбазида, приготовленный тѣмъ же путемъ, какъ при полученіи семикарбазона изъ дихлоркетона.

Оставивъ и здѣсь смѣсь на 8 дней я испарилъ растворъ in vacuo и перекристаллизовалъ кристаллическій остатокъ изъ воды. При охлажденіи воднаго раствора, быстро выпала большая часть кристалловъ, которую я собралъ на фильтръ и промылъ водою. Высушенный въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой продуктъ былъ

проанализированъ, причемъ получились слѣдующія цифры:

1) 0,1130 гр. вещества дали 0,1994 гр. CO₂ и 0,0506 гр. H₂O

2) 0,1340 гр. вещества дали 20,4 кем. азота при 7,2° T и 768 мм. В.

Эти числа соотвѣтствуютъ формулѣ C₉H₁₁O₄N₃

Вычислено для нея

Найдено

C = 48,00%

C = 48,10%

H = 4,88%

H = 4,97%

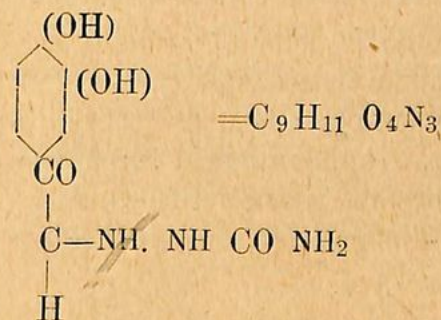
N = 18,66%

N = 18,83%

И здѣсь семикарбазидъ вступаетъ въ реакцію но иначе, чѣмъ при дихлоркетонѣ.

Между тѣмъ, какъ у дихлорацетопирокатехина семикарбазидъ вступаетъ въ реакцію не только съ хлоромъ, но и съ кислородомъ кетонной группы, здѣсь только съ хлоромъ, причемъ выдѣляется соляная кислота.

Слѣдовательно структурная формула такова:



Вещество плавится при 187° и кристаллизуется въ иглахъ. Легко растворимъ въ кипящей и трудно — въ холодной водѣ. Трудно растворимо въ метиловомъ и этиловомъ спиртахъ и въ эфирѣ. Нерастворимъ въ бензолѣ.

Такъ какъ монохлорацетопирокатехинъ легко вступаетъ въ реакцію и образуетъ кристаллическое вещество, я не могъ получить никакого кристаллическаго соединенія съ монохлорацетопирогаллоломъ. Опыты я производилъ вышеописаннымъ путемъ.

Остатокъ по испареніи алкоголя я растворилъ также въ водѣ; при охлажденіи выдѣлялось содержащій хлоръ смолистое вещество.

Итакъ изъ охлажденных оксикетоновъ пирокатехина и пирогаллола только дихлорацетопирокатехинъ реагируетъ съ семикарбазидомъ, образуя семикарбазонъ.

Монохлорацетопирокатехинъ также вступаетъ въ реакцію, но здѣсь не образуется семикарбазонъ.

Напротивъ, оба охлажденные кетоны пирогаллола не вступаютъ въ реакцію.

В Ы В О Д Ы.

1) Изъ феноловъ только два, именно пирокатехинъ и пирогаллолъ, соединяются съ галоидозамѣщенными жирными кислотами съ образованіемъ оксикетоновъ.

2) Хлорокись фосфора, примененная какъ уплотняющее вещество, при дихлорацетопирокатехинѣ не даетъ положительныхъ результатовъ.

3) Чѣмъ больше атомовъ водорода замѣщено галогидомъ въ жирныхъ кислотахъ, тѣмъ больше осмояются фенолы и тѣмъ меньше выходы.

4) Самый пирогаллолъ и полученные изъ него продукты легче вступаютъ въ реакцію, чѣмъ пирокатехинъ и его производныя.

5) Чѣмъ ниже температура и короче время нагреванія, тѣмъ выше выходъ, почему удобнѣе работать съ небольшими количествами.

6) Семикарбазидъ образуетъ семикарбазонъ, изъ мною изслѣдованныхъ оксикетоновъ, только съ дихлорацетопирокатехиномъ при данныхъ условіяхъ.

7) При дѣйствіи водныхъ водкихъ щелочей на охлажденные оксикетоны, за исключеніемъ монохлорацетопирогаллола, который образуетъ ангидро-соединеніе, три остальные осмояются.

8) Всѣ четыре охлажденные оксикетоны пирокатехина и пирогаллола, не даютъ гидразоновъ.

Заканчивая этимъ свою работу, считаю пріятнымъ для себя долгомъ выразить мою искреннюю и сердечную благодарность глубокоуважаемому профессору М. В. Ненцкому, за предложенную тему, равно какъ и за руководство при ея исполненіи.

Ассистенту его И. А. Залѣсскому и Профессору С. С. Саласкину приношу мою сердечную признательность за ихъ помощь и цѣнные совѣты.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1) Такъ какъ процентный составъ продуктовъ расщепленія различныхъ альбумозъ различенъ, то по всей вѣроятности, каждой альбумозѣ соотвѣтствуетъ свой пластеинъ, поэтому цифры элементарнаго анализа, приводимыя г. Завьяловымъ для полученнаго имъ пластеина, относятся къ смѣси пластиновъ.

2) Такъ какъ химическій составъ смоль еще недостаточно изученъ, то нельзя судить объ ихъ доброкачественности на основаніи опредѣленія цифръ кислотности и омыляемости.

3) Постоянные успѣхи промышленности и техники съ одновременнымъ ограниченіемъ дѣятельности аптечныхъ лабораторій требуетъ отъ фармацевтовъ, кромѣ знанія аналитической химіи еще познанія технической, такъ какъ методы анализа препаратовъ стоятъ въ зависимости отъ способа ихъ полученія.

4) Вслѣдствіе легкой разлагаемости ээира, является желательнымъ, чтобы часть его, предназначенная для медицинскій цѣли, была сохраняема въ небольшихъ склянкахъ.

5) Въ виду наркотическаго дѣйствія «Capita Paraveris» желательно было бы, запретить отпускъ въ ручной продажѣ, такъ же какъ и не дозволенный къ отпуску препаратъ изъ него «Syr Paraveris» «въ виду вреднаго обычая нашего простонародія поить отваромъ головокъ грудныхъ дѣтей.

6) Вслѣдствіе того, что въ фармакопейѣ не обозначено количество воды, подѣ которымъ слѣдуетъ сохранять осадокъ желѣза, получаемого при «Antidotum Düfflos», то желательнo было бы, установить извѣстную пропорцію, чтобы во всѣхъ случаяхъ отпущена была смѣсь съ точно опредѣленнымъ содержаніемъ желѣза.

7) Такъ какъ «Natr. glyceroboticum», получаемый по прописи фармакопей, чрезвычайно легко притягиваетъ влагу и вслѣдствіе того расплывается, то было бы цѣлесообразнѣе увеличить количество глицерина. (На 100 ч. буры. 120 ч. глицерина).

Въ послѣднемъ случаѣ получается не расплывающійся препаратъ.

CURRICULUM VITAE.

Германъ Вильгельмовичъ Брунсъ, вѣроисповѣданія лютеранскаго, родился 13 Іюля 1872 г. въ г. Виндавѣ Курляндской губ. Воспитаніе получилъ въ Рижской Городской Гимназіи. Въ 1892 г. выдержалъ экзаменъ на степень аптекарскаго помощника при Юрьевскомъ университетѣ. Практическія занятія прошелъ въ Ригѣ и Вольмарѣ.

Высшее образованіе получилъ въ Юрьевскомъ университетѣ, гдѣ въ 1896 году сдалъ экзаменъ на степень провизора.

Экзамены на степень магистра фармаціи сдалъ при Московскомъ университетѣ въ 1898 г.

Въ 1899 г. поступилъ въ химическую лабораторію ИМПЕРАТОРСКАГО Института Экспериментальной Медицины, въ которой занимался до Января 1901 года. Въ это время прошелъ и въ томъ же институтѣ курсъ по бактериологіи.

Настоящую диссертацию подѣ заглавіемъ «матеріалы къ изученію оксикетонoвъ ароматическаго ряда, хлорированныхъ въ боковой цѣпи» представляетъ въ Конференцію Военно-Медицинской Академіи для полученія степени Магистра Фармаціи.
