

121,624^a.

Объ
ОТНОШЕНІИ ХЛОРИСТАГО АЦЕТИЛА И
ХЛОРИСТАГО БЕНЗОИЛА КЪ СТИРОЛУ

ВЪ ПРИСУТСТВІИ ХЛОРИСТАГО ЦИНКА.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

ИСЕРА ТАГЕРА.

ОППОНЕНТЫ:

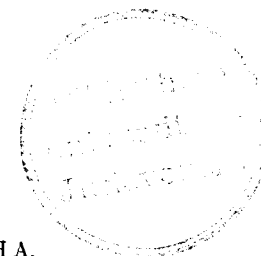
Доц. Маг. Н. Кромеръ. — Проф. С. Васильевъ. — Проф. И. Кондаковъ.



ЮРЬЕВЪ.

ТИПОГРАФІЯ К. МАТИСЕНА.

1896.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 19 апрѣля 1896 г.

№ 473.

Деканъ: А. Игнатовскій.

Матери

и

памяти отца.

D 133 866

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

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

Какъ извѣстно для синтезирования кетоновъ какъ жирныхъ, такъ и ароматическихъ, существуетъ нѣсколько реакцій. Изъ нихъ особаго нашего вниманія заслуживаютъ двѣ, благодаря во первыхъ ихъ новизнѣ и во вторыхъ легкости, съ которой онѣ протекаютъ. Это — реакціи Фриделя и Крафта для ароматическихъ кетоновъ и профессора И. Кондакова для жирныхъ. Первая совершается подъ вліяніемъ галоидныхъ солей алюминія а вторая — подъ вліяніемъ хлористаго цинка. Случайно полученныя¹⁾ соединенія хлористаго цинка съ этиленными углеводородами навели автора на мысль о возможности синтезовъ подъ вліяніемъ хлористаго цинка аналогично синтезамъ Фриделя и Крафта подъ вліяніемъ хлористаго алюминія. И дѣйствительно, рядъ опытовъ, произведенныхъ авторомъ, доказалъ основательность этой мысли. Подъ вліяніемъ хлористаго цинка былъ имъ синтезированъ рядъ сложныхъ эфировъ, кетоновъ и β -хлор-кетоновъ. Особенно пригоднымъ оказался хлористый цинкъ для синтезовъ кетоновъ изъ этиленныхъ углеводородовъ съ хлорангидридами кислотъ. Это дока-

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1) Journal für pract. Chemie 23, 321.

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

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

4) Ibid.

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

6) Jahresber. f. Chemie 1860, 303.

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

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

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

9) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 6, 235.

10) Ibid. 9, 1369.

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

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

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

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

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

4) *Jeg. Ann.* 31, 265.

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

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

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

2) *Ibidem* 53, 289.

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