

изоксилла, обработанныхъ при совершенно тождественныхъ условіяхъ іодистоводородною кислотою и краснымъ фосфоромъ, первые два остались совершенно неизмѣненными, тогда какъ послѣдній гидрогенизировался до предѣла.

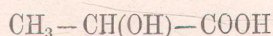
Обратно: бензаль отдаетъ, какъ мы видѣли, присоединенный водородъ уже при обыкновенной температурѣ при дѣйствіи азотной кислоты, а изоксилаль и гексагидромезитилень только при нагреваніи.

1876 г.

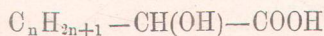
23. Объ окисленіи вторичныхъ оксикислот α ряда *).

Проф. Н. Лея.

Обыкновенная молочная кислота, основность которой была такъ долго спорнымъ вопросомъ, не смотря на то, что сама кислота была извѣстна уже въ прошломъ столѣтіи, а кислотный характеръ ея указанъ еще Берцеліусомъ — должна быть разсматриваема, на основаніи формулы строенія:



какъ простѣйшій представитель тѣхъ вторичныхъ оксикислотъ, въ которыхъ алкогольная группа $\text{CH}(\text{OH})$ находится въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ карбоксилемъ, и которыя составляютъ такимъ образомъ α рядъ вторичныхъ оксикислотъ общей формулы



Работы Доссіоса ¹⁾ показали, что при прямомъ окисленіи молочная кислота распадается на уксусную кислоту, угольный

*) См. магистерскую диссертацию подъ этимъ-же заглавіемъ. Варшава. 1876.

¹⁾ Dossios. Ann. 146, 161.

ангидридъ и воду, съ небольшою примѣсью альдегида, о присутствіи котораго Доссіо съ заключилъ по характерному запаху. Чапменъ и Смитъ²⁾, желая показать, что способъ частнаго окисленія углеродистыхъ соединений можетъ быть употребленъ какъ количественный методъ при анализѣ, предприняли съ этою цѣлью окисленіе молочной кислоты, причемъ для количественнаго опредѣленія угольнаго ангидрида, они брали свободную кислоту, а для опредѣленія уксусной кислоты—баритовую соль. Полученные ими результаты вполне подтвердили указанный Доссіо-съ фактъ распада молочныя кислоты на угольный ангидридъ и уксусную кислоту.

Второй членъ этого ряда съ формулою строенія:



былъ первоначально полученъ Фриделемъ и Машука³⁾, а затѣмъ Горупъ-Безанецомъ⁴⁾, Науманномъ⁵⁾ и Марковниковымъ⁶⁾, изъ нормальной бутириновой кислоты путемъ бромированія, о которомъ можно кстати замѣтить, что эти химики дали далеко несогласные между собою показанія. Не смотря на неоднократное полученіе оксибутириновой кислоты, окисленіе ея было произведено только однимъ Марковниковымъ⁷⁾, который нашелъ, въ продуктахъ окисленія ея, кислоты уксусную и пропионовую.

²⁾ Chapman und Smith. Zeitschr. f. ch. 2, 308.

³⁾ Friedel und Machuca. Ueber Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure. Ann. 120, 279.

⁴⁾ Gorup-Besanez und Klincksiek. Ueber Monobrombuttersäure und Bromvaleriansäure. Ann. 180, 248.

⁵⁾ Naumann. Ueber Bildung von Butylmilchsäure durch Vermittlung der Monobromsäure. Ann. 119, 15.

⁶⁾ Markownikoff. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren. Ann. 153, 228.

⁷⁾ Марковниковъ. Продукты окисленія α оксибутириновой кислоты. Журн. Русск. Хим. Общ. т. VII стр. 75 (1875 г.) Тамъ же т. III, стр. 172. Протоколъ засѣданія 13-го мая 1871 г. Предварительное сообщеніе.

Двѣ только что рассмотрѣнныя оксикислоты суть единственныя члены этого ряда, окисленіе которыхъ было фактически произведено; причемъ, какъ видно, въ результатѣ окисленія той и другой получились продукты, на основаніи которыхъ нельзя сдѣлать точныхъ заключеній о правильности окисленія дальнѣйшихъ членовъ этого ряда. Съ цѣлью установить эту правильность, въ случаѣ если бы таковая оказалась, я рѣшился прослѣдить окисленіе нѣкоторыхъ высшихъ гомологовъ вторичныхъ оксикислотъ α ряда *).

I. Еще въ самомъ началѣ предпринятыхъ мною работъ надъ окисленіемъ оксикислотъ было замѣчено, что обследованные случаи разщепленія ихъ расходятся съ данными Марковникова по отношенію окисленія α оксипутириновой кислоты. На это обстоятельство я, вмѣстѣ съ Поповымъ, указалъ въ статьѣ: „Къ вопросу объ окисленіи оксикислотъ жирнаго ряда“ **), объясняя совмѣстное образованіе уксусной и пропионовой (вмѣсто одной только послѣдней) кислотъ, при опытахъ Марковникова, одновременнымъ присутствіемъ α и β оксипутириновыхъ кислотъ. Такъ какъ въ протоколѣ засѣданія Русск. Химич. Общ. отъ 13-го мая 1871 года было сдѣлано отъ имени Марковникова только самое краткое заявленіе, а именно сказано, что „при окисленіи α оксипутириновой кислоты получены уксусная и пропионовая кислоты“ и съ тѣхъ поръ до появленія моихъ изслѣдованій въ печати не были сообщены подробности, то я счелъ не только умѣстнымъ, но даже и необходимымъ провѣрить окисленіе упомянутой кислоты. Приступая къ бромированію путириновой кислоты я измѣнилъ нѣсколько условія реакціи, указанныя М а р

*) Эти изслѣдованія произведены большею частію въ лабораторіи Варшавскаго университета, отчасти же въ лабораторіи института сельскаго хозяйства и лѣсоводства въ Новой-Александріи и представляютъ дальнѣйшее развитіе изслѣдованія объ окисленіи оксивалериановой кислоты, сдѣланнаго Н. Леемъ совмѣстно съ А. Поповымъ. См. выше стр. 120.

**) Л. с.

ковниковымъ въ томъ отношеніи, что нагрѣвалъ смѣсь брома и бутириновой кислоты, въ запаянныхъ трубкахъ, при температурѣ не превышающей 90—100°. Въ этихъ условіяхъ бромирование идетъ въ началѣ нѣсколько медленно, такъ, что послѣ 4—5 часовъ нагрѣванія замѣчается весьма слабое выдѣленіе бромоводорода при открываніи трубокъ; но затѣмъ, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, необходимо выпускать бромоводородъ черезъ каждые 3—4 часа, въ противномъ случаѣ, происходятъ взрывы вслѣдствіе сильнаго давленія.

Смѣсь реагирующихъ веществъ не доводилась до слабо-желтаго окрашиванія, а только до винно-краснаго, такъ какъ желательно было, по возможности, избѣжать образованія многобромленнаго продукта (дибромо-кислоты). Для удаленія бромо-водорода, въ сырой продуктъ пропускался угольный ангидридъ и затѣмъ онъ промывался небольшимъ количествомъ воды для удаленія, по возможности, неизмѣненной бутириновой кислоты; послѣ чего водный растворъ бромобутириновой кислоты обрабатывался свѣжеосажденной окисью серебра. Такъ какъ послѣдняя употреблялась въ избыткѣ, то получившаяся серебряная соль оксибутириновой кислоты была извлечена кипящей водой; водный растворъ соли отчасти сгущенъ и разложенъ сѣроводородомъ. Растворъ оксикислоты превращенъ въ известковую соль и послѣдняя подвергнута кристаллизаціи. Разлагая кристаллизованную соль соляной кислотой и вытянувъ эфиромъ свободную оксикислоту, мнѣ не удалось получить ее, по удаленіи эфира, въ твердомъ видѣ, потому она снова была превращена въ цинковую соль. Эта послѣдняя была нѣсколько разъ перекристаллизована и затѣмъ разложена сѣрной кислотой, а свободная оксикислота извлечена эфиромъ. По удаленіи эфира слабымъ нагрѣваніемъ и послѣ продолжительнаго пребыванія въ сухой атмосферѣ, получилась наконецъ часть оксикислоты въ твердомъ видѣ (вымораживаніе не привело къ лучшимъ результатамъ). По отжатіи кристалловъ между пропускной бумагой, для удаленія сиропообразной жидкости, получилась твердая масса, часть которой была употреблена для приготовленія серебряной соли, насыщеніемъ воднаго раствора углекислымъ се-

ребромъ и для окисленія, а изъ остатка приготовлена известковая соль и тоже подвергнута окисленію.

Сожиганіе серебряной соли привело къ слѣдующимъ результатамъ:

1) 0,2113 гр. сереб. соли дали 0,1105 Ag, что отвѣчаетъ	52,29%
2) 0,1806 „ „ 0,0942 „ „	52,15%
Для формулы $C_4H_7AgO_3$ теорія требуетъ	51,18%

Изъ этихъ числовыхъ данныхъ слѣдуетъ заключить, что полученная мною оксибутириновая кислота была невоплѣ чиста и по всей вѣроятности, содержала небольшую примѣсь многообразнаго продукта. Тѣмъ не менѣе, я считалъ возможнымъ приступить къ окисленію этой оксикислоты, желая убѣдиться въ присутствіи альдегида и уксусной кислоты, которые найдены были Марковниковымъ (*) въ продуктахъ окисленія полученной имъ α оксибутириновой кислоты.

Съ этою цѣлью было произведено два опыта окисленія. Въ первомъ случаѣ было взято 2 гр. оксикислоты и реакція велась съ одновременнымъ отгономъ продуктовъ окисленія. Водный диэтиль, съ сильнымъ альдегиднымъ запахомъ былъ прямо обработанъ окисью серебра, для превращенія альдегида въ серебряную соль, которая въ видѣ горячаго раствора была отфильтрована отъ избытка окиси серебра и, по охлажденіи, получилась въ видѣ мелкихъ бѣлыхъ иголокъ. Сожиганіе этой соли дало слѣдующіе результаты:

0,0957 гр. серебр. соли дали 0,0569 гр. Ag. что отвѣчаетъ	59,45%
Для формулы $C_3H_5AgO_2$ теорія требуетъ	59,66%

Для втораго опыта было взято 3 гр. известковой соли въ видѣ воднаго раствора и, по прибавленіи къ нимъ окислительной смѣси, были соединены съ зеленовато-бурымъ остаткомъ отъ перваго опыта. Эта смѣсь нагрѣвалась съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ и, по окончаніи окисленія, продукты кислаго отгона были обследованы дробнымъ насыщеніемъ. Получившіяся при

*) См. сноску 7.

этомъ три порціи серебряной соли при сжиганіи дали слѣдующіе результаты.

1) 0,2511	гр. серебр. соли дали	0,1495	гр. Ag. что отвѣч.	59,53%
2) 0,2287	„	0,1363	„	59,59%
3) 0,1115	„	0,0664	„	59,66%

Для формулы $C_3H_5AgO_2$ теорія требуетъ 59,66%

Изъ этихъ числовыхъ данныхъ видно, что въ продуктахъ окисленія оксибутириновой кислоты находились только пропионовый альдегидъ и соответствующая ему кислота. Слѣдовательно, ходъ окисленія и разщепленія ея идетъ совершенно согласно съ окисленіемъ кислоты молочной.

II. Такъ какъ при дальнѣйшихъ моихъ изслѣдованіяхъ надъ высшими членами этого ряда, я встрѣтился съ фактомъ, указывающимъ на образованіе альдегидовъ при окисленіи, то это обстоятельство заставило меня повторить окисленіе изопропило-оксинукусной кислоты съ цѣлью констатировать присутствіе изобутильного альдегида въ продуктахъ окисленія.

Для этого, измѣняя нѣсколько процессъ окисленія, я употребилъ болѣе слабую окислительную смѣсь и тотчасъ отгонялъ продукты окисленія. Ведя реакцію при такихъ условіяхъ, легко можно убѣдиться въ присутствіи альдегиднаго тѣла въ продуктахъ окисленія, какъ по характерному запаху, такъ и по способности воднаго дистиллята возстановлять амміакальный растворъ серебра. Въ виду образованія изомасляной кислоты *), при окисленіи, не можетъ быть никакого сомнѣнія, что получающійся альдегидъ долженъ быть изобутильный. Такимъ образомъ, оказалось при повтореніи опыта, что окисленіе изопропило-оксинукусной кислоты идетъ вполне аналогично кислотѣ молочной и что какъ та, такъ и другая, при осторожномъ окисленіи, первоначально распадаются на угольный ангидридъ и альдегидъ, окисляющійся затѣмъ въ соответствующую жирную кислоту.

III. Получивъ изъ недѣйствующей разновидности валеріановой кислоты изопропило-оксинукусную кислоту, въ видѣ хорошо обра-

*) См. выше стр. 120.

зовавшихся кристалловъ, мнѣ казалось интереснымъ провѣрить, какъ будетъ въ этомъ случаѣ относиться другая разновидность (валеріановой кислоты) и въ случаѣ образованія нетождественныхъ, а изомерныхъ оксикислотъ, получить такимъ образомъ косвенное указаніе на изомерию дѣйствующей и недѣйствующей валеріановыхъ кислотъ. Работы въ этомъ направленіи мнѣ казались тѣмъ болѣе умѣстны, что взглядъ химиковъ на характеръ различія двухъ названныхъ разновидностей еще не установился и что большинство изъ нихъ, до сихъ поръ, склонно приписывать различіе въ свойствахъ валеріановыхъ кислотъ физической изомеріи, а не различію въ химическомъ строеніи. По крайней мѣрѣ, такой взглядъ былъ высказанъ на 4-мъ съѣздѣ русскихъ естествоиспытателей въ Казани, по поводу моего сообщенія объ оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединений *).

Не имѣя въ то время фактическихъ данныхъ, которыя могли бы съ ясностію указать на различіе въ химическомъ строеніи валеріановыхъ кислотъ, если не считать различія въ свойствахъ ихъ баритовыхъ солей, я не могъ опредѣленно высказаться тогда ни въ ту, ни въ другую сторону; но въ настоящее время, при сравненіи свойствъ полученной мною оксикислоты изъ дѣйствующей разновидности, со свойствами изопропило-оксипропановой кислоты, а также солей этихъ кислотъ, и имѣя въ виду недавно опубликованныя работы Рорбека⁸⁾ и Зауера⁹⁾, я прихожу къ тому заключенію, что двѣ названныя валеріановыя кислоты представляютъ два настоящихъ изомерныхъ тѣла, изъ которыхъ для дѣйствующей разновидности строеніе этило-метило-уксусной кислоты, если еще и не вполне доказано, то, по крайней мѣрѣ, весьма вѣроятно.

Для опыта была взята дѣйствующая валеріановая кислота съ точ. кип. 173° , приготовленная изъ дѣйствующаго амилнаго алкоголя броженія. Кислота эта въ трубкѣ длиною въ 20 санти-

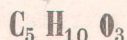
*) См. выше стр. 88.

⁸⁾ J. Wislicenus. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Würzburg. Ber. 8, 1034.

⁹⁾ H. Rohrbeck. Ueber Alphamethyl-Betaoxy-Buttersäure und Alphamethyl-Crotonsäure. Inag. Abhandlung. Würzburg. 1875.

метровъ вращала плоскость поляризаціи вправо на $24,5^{\circ}$ по сахарометру Вепцки—Солея, (что соответствуетъ вращенію сахарнаго раствора, въ которомъ на 100 гр. воды заключается 6,3 гр. сахара) *). Бромированіе этой кислоты производилось совершенно при тѣхъ же условіяхъ, какъ и кислоты недѣйствующей. Послѣ удаленія бромоводорода, сырой продуктъ бромокислоты былъ превращенъ въ оксикислоту кипяченіемъ съ растворомъ ѣдкаго барита; получившаяся при этомъ баритовая соль была разложена соляною кислотой и свободная оксикислота вытнута эфиромъ. Сырой продуктъ, по удаленіи эфира, представлялъ бурюю жидкость, которую вполне обезцвѣтитъ не удалось, такъ какъ натріевая, кальціевая и цинковая соли ея, къ посредству которыхъ

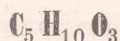
*) Подробности объ этой кислотѣ находятся въ моей статьѣ „Объ оптическихъ свойствахъ нѣкоторыхъ пентановыхъ соединений.“ Труды 4-го съѣзда русск. естествоиспыт. въ Казани, вып. 4, стр. 72.



Изъ недѣйствующей валеріановой кислоты.

	Фиттигъ и Кларкъ	Лей и Поповъ.
Свободная кислота	Кристаллическая, плавится при 80°	Тоже; плавится при 86°
Цинковая соль	Малорастворимая, некристаллическая.	Малорастворимая, кристал. въ микроскоп. иголкахъ, располож. пучками.
Кальціевая соль	Малорастворимая, некристаллическія пленки.	Малорастворимая, микроскоп. иголки, расположенныя звѣздообразно.
Натріевая соль	Растворимая, въ почковатыхъ кристаллахъ.	Растворимая, длинныя плоскія иголки.
Серебряная соль	Труднорастворимая, въ видѣ перистыхъ кристалловъ.	Тоже.
Мѣдная соль	Труднорастворимая, кристал. въ голубоватыхъ, прозрачныхъ призмахъ.	Труднорастворимая, голубов. четыр. сторон. пирамиды съ квадрат. сѣченіями.

я прибѣгалъ, оказались легко растворимы. Потому полученная оксикислота, послѣ растворенія ея въ большомъ количествѣ воды, была очищена фильтрованіемъ отъ смолистаго вещества и послѣ сгущенія воднаго раствора въ эксикаторѣ представляла густую сиропообразную жидкость, некристаллизовавшуюся, несмотря на долгое стояніе въ сухомъ пространствѣ и охлажденіе. Нѣсколько сожиганій серебряной соли этой кислоты постоянно давали значительно меньшее количество серебра, чѣмъ требовала формула $C_5H_9AgO_3$; что происходило, по всей вѣроятности, отъ способности оксикислоты переходить, подобно кислотѣ молочной, въ ангидридо-гидратъ. На такое же свойство указываетъ и Рорбекъ по отношенію кислоты α метило β оксибутириновой. Результаты этого сравненія для наглядности сопоставляю въ приведенной ниже таблицѣ, сопоставляя въ тоже время данныя Рорбека, а также Фиттига и Кларка.



Изъ дѣйствующей валеріановой кислоты.	α метило β оксибутириновая к.
Лей.	Рорбекъ.
Сиропообразная.	Тоже.
Растворимая, не кристаллизуется.	Растворимая, микроскопическія иголки, непостояннаго состава.
Растворимая, не кристаллизуется.	Тоже.
Растворимая, микроскопическія тонкія иголки, расположенныя звѣздообразно.	Растворимая, въ блестящихъ иголкахъ изъ спиртоваго раствора.
Труднорастворимая, не кристаллизуется, непостояннаго состава.	Труднорастворимая, блестящія таблѣты, непостояннаго состава.
Труднорастворимая, зеленоватая, прозрачныя, шестистороннія таблѣты.	

Изъ этой таблицы видно рѣзкое различіе въ свойствахъ со-
отвѣтствующихъ солей оксикислотъ, полученныхъ изъ двухъ раз-
новидностей валеріановой кислоты; при чемъ это различіе всего
нагляднѣе обнаруживается подъ микроскопомъ въ кристаллической
формѣ мѣдныхъ солей. *) Въ тоже время, можно замѣтить дале-
ко не случайное сходство въ растворимости соотвѣтствующихъ
солей кислоты Р о р б е к а, которое, можетъ быть, проявилось бы
еще рѣзчѣ, если бы данныя Р о р б е к а въ этомъ отношеніи бы-
ли болѣе обстоятельны. Потому, допуская для дѣйствующей ва-
леріановой кислоты на основаніи работы З а у е р а, строеніе ме-
тило-этило-уксусной кислоты, мнѣ кажется, можно прійти къ за-
ключенію о тождественности оксикислоты, полученной мною, съ
кислотою Р о р б е к а. Если это заключеніе справедливо, то какъ
слѣдствіе изъ него вытекаетъ, что при бромированіи дѣйствую-
щей валеріановой кислоты галондъ становится не въ ближайшемъ
сосѣдствѣ съ карбоксиломъ, а въ болѣе отдаленной этиловой
группѣ. Рѣшающее значеніе въ этомъ случаѣ могло бы имѣть
окисленіе этой оксикислоты; но таковое, къ сожалѣнію, мнѣ не
удалось произвести съ желаемой обстоятельностью, по не имѣнію
въ достаточномъ количествѣ матеріала. Судя, однакоже, по сдѣ-
ланному мною опыту съ небольшимъ количествомъ вещества,
я могу сказать, что при окисленіи, получается продуктъ съ альде-
гиднымъ запахомъ и происходитъ обильное выдѣленіе угольного
ангидрида.

Въ виду трудности полученія, въ значительномъ количествѣ
дѣйствующей валеріановой кислоты, какъ исходнаго матеріала
я принужденъ былъ пока отложить мои изслѣдованія въ этомъ

*) Всѣ перечисленныя кристаллическія соли являются въ видѣ кри-
сталловъ, форма которыхъ можетъ быть обнаружена только при помощи ми-
кроскопа. Имѣя въ настоящемъ случаѣ весьма незначительное количество
оксикислоты, я не могъ подробно обследовать всѣхъ физическихъ свойствъ
солей, а потому ограничился сравненіемъ ихъ по внѣшнему виду и раствори-
мости съ соотвѣтствующими солями изопропило-оксипропионовой кислоты.

направленіи, къ которымъ думаю однако въ послѣдствіи возвратиться.

IV. Съ шестью паями угля въ составѣ мною были получены двѣ окисикислоты, изъ которыхъ одна приготовлена изъ валерала, имѣющаго изо строеніе, а другая — изъ капроновой кислоты броженія путемъ бромированія.

Въ первомъ случаѣ было взято 200 гр. чистаго валерала, съ точкой кип. $93-98^{\circ}$, полученнаго окисленіемъ недѣйствующаго амильнаго алкоголя броженія. Въ валералъ пропускался сухой ціано-водородъ, при чемъ сосудъ, въ которомъ происходило поглощеніе послѣдняго, охлаждался для устраненія нагрѣванія. Смѣсь валерала и синильной кислоты была оставлена на нѣсколько дней при температурѣ $25-30^{\circ}$; образовавшійся при этомъ ціангидринъ былъ затѣмъ разложенъ соляной кислотой и полученная окисикислота извлечена эфиромъ. Сырой продуктъ кислоты представлялъ бурую сиропообразную жидкость неполнѣ застывающую въ кристаллическую массу. Послѣ двукратнаго очищенія свободной окисикислоты, превращеніемъ ея въ мало-растворимую цинковую соль, она представляла прозрачныя пластинчатые кристаллы, форма и величина которыхъ зависла отъ условій кристаллизаціи и растворителя. Свободная кислота легко растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, при чемъ изъ воднаго раствора она получается въ видѣ мелкихъ матовыхъ кристалловъ, а изъ эфирнаго раствора, или при расплавленіи свободной кислоты, кристаллы представляли блестящія прозрачныя таблички, достигавшія, при медленной кристаллизаціи, значительной толщины. Точка плавленія окисикислоты оказалась $54^{\circ}-55^{\circ}$.

Сожиганіе серебряной соли, приготовленной насыщеніемъ свободной кислоты углекислымъ серебромъ, дало результаты въполнѣ отвѣчающіе формулѣ $C_6H_{12}O_3$:

- | |
|--|
| 1) 0,650 гр. сереб. соли дали 0,291 Ag, что отвѣчаетъ 44,77% |
| 2) 0,242 „ „ „ 0,109 Ag, „ 45,04% |

По вычисленію для формулы $C_6H_{11}AgO_3$ требуется 45,18%

Свойства солей, полученной мною оксигексильной кислоты, а также происхожденіе ее изъ валерала съ изо строеніемъ го-

ворять за тождественность этой оксикислоты съ кислотой лейциновою, полученною впервые Штреккеромъ при дѣйстви азотистой кислоты на лейцинъ, хотя точка плавленія этой послѣдней (75°) не совпадаетъ съ точкой плавленія найденной мною. Впрочемъ, точка плавленія и застыванія лейциновой кислоты, какъ извѣстно, колеблется въ значительныхъ предѣлахъ и, по показанію нѣкоторыхъ химиковъ, эта кислота, будучи расплавлена, остается иногда въ жидкомъ состояніи даже при охлажденіи до нуля.

Для сравненія полученной оксикислоты съ кислотою лейциновою были приготовлены слѣдующія соли:

Цинковая соль легко получается осажденіемъ хлористымъ цинкомъ изъ раствора натріевой соли въ видѣ мелкой кристаллической массы, весьма трудно растворимой въ водѣ. Изъ горячаго раствора, при охлажденіи, выкристаллизовывается въ прозрачныхъ ромбическихъ табличкахъ (подъ микроскопомъ), довольно крѣпко пристающихъ къ стеклу.

Кадмиевая соль, приготовленная осажденіемъ сѣрно-кислымъ кадміемъ изъ натріевой соли, представляетъ бѣлый кристаллическій осадокъ весьма похожій на цинковую соль, отъ которой впрочемъ отличается нѣсколько большей растворимостью.

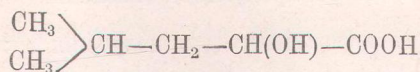
Мѣдная соль, полученная осажденіемъ мѣднымъ купоросомъ изъ натріевой соли, является въ видѣ блѣдно-голубоватаго осадка, очень мало растворимаго въ водѣ; въ кристаллическомъ видѣ получается изъ спиртоваго раствора.

Серебряная соль, приготовленная насыщеніемъ свободной кислоты углекислымъ серебромъ и выкристаллизованная изъ горячаго раствора, представляетъ бѣлые игольчатые кристаллы иногда значительной толщины, измѣняющіеся отъ дѣйствія свѣта.

Соли барія, кальція, калия и натрія оказались мало характерными; изъ нихъ двѣ послѣднія вывѣтриваются.

Принимая въ расчетъ полученіе оксикислоты изъ валера-

ла, имѣющаго изобутильную группу, слѣдуетъ допустить для нея такое строеніе:



Въ такомъ случаѣ, основываясь на аналогіи этой кислоты съ кислотою изопропило-оксиукусною, можно было ожидать, что эта вторичная оксикислота, при окисленіи, даетъ кислоту изопропило-укусную и угольный ангидридъ. Опытъ окисленія, дѣйствительно подтвердилъ это ожиданіе.

Для опыта было взято 4 гр. оксикислоты, самое же окисленіе было ведено совершенно при тѣхъ же условіяхъ, какъ реакція окисленія изопропило-оксиукусной кислоты. Въ началѣ происходило обильное выдѣленіе угольнаго ангидрида и замѣчался альдегидный запахъ, напоминающій валераль; а потому первоначально была отогнана небольшая часть жидкости, въ которой констати- ровано присутствіе альдегида, при помощи амміачнаго раствора серебряной соли и реакціей съ двусѣрнисто-кислой щелочью. Затѣмъ, для полного окисленія, смѣсь кипятилась съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ; послѣ чего подвергнута перегонкѣ и дистиллятъ собирался до тѣхъ поръ, пока переходила еще кислая жидкость. Отгонъ раздѣленъ на три порціи и двѣ изъ нихъ фракціонированно насыщены углекислотною солью и изъ полученныхъ известковыхъ солей приготовлено два осадка (а) и (б) серебряной соли; третья же порція отгона насыщена углекислымъ серебромъ и выкристаллизована серебряная соль (в) изъ горячаго раствора.

Сожиганіе серебряныхъ солей дало слѣдующіе результаты:

а) 0,1063	гр. соли дали	0,0552	гр. Ag, что отвѣчаетъ	51,92%
б) 0,0937	"	0,0485	" "	51,76%
в) 0,2560	"	0,1320	" "	51,56%
По вычисленію для формулы $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$ требуется				51,67%

Такимъ образомъ, при окисленіи оксигексильной кислоты, полученной изъ валерала, образуются только угольный ангидридъ и изопропило-укусная кислота, а также соотвѣтствующій ей аль-

дегидъ, если реакція окисленія ведется умѣренно и въ тоже время производится отгонъ продуктовъ окисленія.

V. Другимъ источникомъ для полученія оксигексилъной кислоты служила кислота капроновая брожения полученная отъ Калъбаума (въ Берлинѣ). Кислота была предварительно очищена замораживаніемъ и подвергнута дробной перегонкѣ; изъ фракціи, съ точкою кипѣнія въ $200-209^{\circ}$, была выдѣлена порція съ постоянной точкою кипѣнія въ 203° . Хотя точка кипѣнія этой кислоты не вполне отвѣчала точкѣ кипѣнія нормальной капроновой (206°), тѣмъ не менѣе, можно было заключить о нормальномъ строеніи вслѣдствіе полученія ея при броженіи, такъ какъ работы Либена⁴⁰⁾ показали на тождественность этой кислоты съ кислотой нормальной капроновой; пониженіе же точки кипѣнія могло произойти отъ примѣси кислоты бутириновой, впрочемъ въ минимальномъ количествѣ, такъ какъ сжиганіе серебряной соли вполне отвѣчало формулѣ $C_6H_{12}O_2$.

При полученіи оксигексилъной кислоты, путемъ бромированія кислоты капроновой, я имѣлъ въ виду также сравненіе солей двухъ оксигексилъныхъ кислотъ, предполагая найти въ этихъ соляхъ болѣе рѣзкое различіе, чѣмъ то, которое существуетъ между солями нормальной капроновой и изокапроновой кислотъ. Такое предположеніе я основывалъ на замѣченномъ мною различіи въ соляхъ оксивалеріановыхъ кислотъ, полученныхъ мною изъ дѣйствующей и недѣйствующей разновидности валеріановой кислоты. Для бромированія было взято 70 гр. капроновой кислоты и реакція велась совершенно аналогично бромированію валеріановой кислоты, при чемъ наблюдалось, чтобы температура водяной бани не превышала $80-90^{\circ}$. Реакція идетъ также легко, какъ и въ предыдущемъ случаѣ и при продолжительномъ нагреваніи можно было достигнуть почти полного обезцвѣчиванія продукта. Сырая бромокислота была превращена въ оксикислоту способомъ

⁴⁰⁾ Lieben. Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene Capronsäure. Ann. 170—88.

указаннымъ выше, а очищеніе ея достигалось превращеніемъ въ нерастворимую цинковую соль. При кипяченіи какъ бромокапроновой кислоты, такъ и другихъ бромо-кислотъ съ растворомъ ѣдкаго барита, всегда замѣчался особый нѣсколько острый ароматическій запахъ, напоминавшій кислоты акриловаго ряда.

Свободной кислоты было получено 8 гр. и послѣ очищенія она представляла листоватые кристаллы, блѣдно желтоватаго цвѣта, вѣроятно, отъ небольшой примѣси сиропообразной жидкости, совмѣстно получающейся съ кристаллической кислотой. Точка плавленія оксикислоты найдена 57° .

Сожиганіе свободной кислоты дало результаты вполнѣ отвѣчающіе формулѣ $C_6H_{12}O_3$.

1) 0,3195 гр. вещества дали	$\left. \begin{array}{l} 0,6367 \text{ гр. } CO_2 \\ 0,2619 \text{ „ } H_2O \end{array} \right\}$
2) 0,2708 гр. „	$\left. \begin{array}{l} 0,5379 \text{ „ } CO_2 \\ 0,2241 \text{ „ } H_2O \end{array} \right\}$

Вычислено для формулы $C_6H_{12}O_3$	Найдено:	
	1	2
C—54,54%	54,33%	54,24%
H— 9,09%	9,09%	9,12%
O—36,37%	—	—

Для сравненія были приготовлены натріевая, мѣдная, цинковая, кадмевая, баріевая и серебряная соли. Растворимостью отличалась только одна натріевая соль, но изъ раствора не выдѣлялось характерныхъ кристалловъ; остальные же соли этой оксикислоты обладали трудной растворимостью и изъ растворовъ выдѣлялись въ некристаллическомъ видѣ.

Различіе въ соляхъ обоихъ оксигексидныхъ кислотъ, полученныхъ мною, всего лучше можно усмотрѣть въ приводимой здѣсь таблицѣ:

$C_6H_{12}O_3$	
Изъ ВАЛЕРАЛА	Изъ КАПРОНОВОЙ кислоты (броженія)
Ромбическія таблечки; плавится при 53°.	Тонкія листочки; плавится при 57°.
Cu -соль малорастворима; изъ водн. раств. кристал. въ шести-стороннихъ таблечкахъ; изъ спирт. раств. — въ мелкихъ иглахъ голубоватаго цвѣта.	Cu -соль труднорастворима; изъ горяч. водн. раств. выдѣляется въ почкахъ, а при медленномъ испареніи въ прикризующихъ пленкахъ.
Zn -соль малорастворима; изъ водн. раств. кристал. въ прозрачныхъ ромбическихъ таблечкахъ.	Zn -соль труднорастворима; изъ водн. раств. получается въ прикризующихъ листочкахъ.
Cd -соль нѣсколько болѣе растворима, чѣмъ Zn -соль; кристал. въ прямоугольныхъ таблечкахъ.	Cd -соль труднорастворима; изъ водн. раств. получается въ видѣ почекъ.
Ba -соль малорастворима; получается въ мелкихъ скученныхъ иглахъ.	Ba -соль малорастворима; не кристаллизуется.
Ag -соль малорастворима; кристаллизуется въ дов. толстыхъ призматическихъ иглахъ.	Ag -соль труднорастворима; получается въ некристаллическихъ бѣлыхъ хлопьяхъ.

Необходимо замѣтить однако, что различіе солей по кристаллической формѣ удобно наблюдать только подъ микроскопомъ. По причинѣ незначительнаго количества, имѣвшейся въ моемъ распоряженіи, свободной кислоты, и имѣя въ виду въ настоящее время главнымъ образомъ окисленіе, я отложилъ подробное обследованіе свойствъ ихъ до болѣе удобнаго случая.

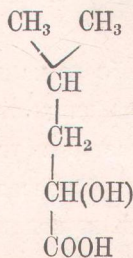
Для окисленія было взято около 6 гр. кислоты, въ водномъ растворѣ (60 гр.). По прилитіи 25 куб. сент. 8% раствора окисляющей смѣси къ водному раствору оксикислоты, реакція окисленія началась только при нагреваніи и когда замѣчено было выдѣленіе угольнаго ангидрида, то тотчасъ же приступлено было къ перегонкѣ. Собранные на первыхъ порахъ 3 куб. сент. воднаго отгона, содержавшіе нѣсколько маслообразныхъ капель, съ запа-

хоть свойственнымъ валералу, были испытаны амміакальнымъ растворомъ азотнокислаго серебра, при чемъ появилось блестящее серебряное зеркало на стѣнкахъ пробирки. Затѣмъ, для избѣжанія потери въ продуктахъ окисленія, проба была обратно прилита въ баллонъ, въ которомъ производилась реакція окисленія; туда же прибавлено 100 куб. сент. 8% раствора окислительной смѣси и нагрѣвалось съ обратно-поставленнымъ холодильникомъ до прекращенія альдегиднаго запаха. По окончаніи реакціи, кислый отгонъ былъ раздѣленъ на три порціи и изъ каждой изъ нихъ дробнымъ насыщеніемъ, была приготовлена сначала известковая соль, а затѣмъ получена серебряная соль осажденіемъ. Сожиганіе серебряной соли дало слѣдующіе результаты:

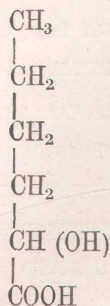
- | | | | |
|--------------------------------|----------------|---------------|----------|
| 1) 0,3804 гр. сереб. соли дали | 0,1967 гр. Ag, | что отвѣчаетъ | 51,71% |
| 2) 0,2043 | " | 0,1658 | " 51,66% |
| 3) 0,3212 | " | 0,1657 | " 51,61% |

Для формулы $C_3H_7AgO_2$ теорія требуетъ 51,67%

Изъ этого можно заключить, что оксигексильная кислота, полученная путемъ бромированія кислоты капроновой, относится при окисленіи, аналогично оксикислотѣ изъ валерала. Кромѣ угольнаго ангидрида, въ продуктахъ окисленія получаютъ альдегидъ и кислота валеріановая, смотря по тому съ большей или меньшей энергіей ведется окисленіе. Въ виду доказанной нормальности кислоты капроновой броженія, а слѣдовательно, и приготовленной изъ нея оксикислоты, получающаяся валеріановая кислота должна имѣть тоже нормальную группировку, и различіе въ строеніи двухъ приготовленныхъ мною оксигексильныхъ кислотъ видно изъ слѣдующихъ формулъ:



вторич. диметилъ α оксибут.
оксигексильная.



вторич. α оксигексильн.
нормальная.

VI. Для получения оксикислоты съ семью паями угля въ составѣ, была подвергнута бромированію кислота энантовая, приготовленная окисленіемъ энантола. Кислота кипѣла при 220—224° и въ чистотѣ продукта я предварительно убѣдился сожиганіемъ серебряной соли; самое бромированіе, равно какъ и полученіе оксикислоты, производились вышеуказанными способами. Въ чистомъ видѣ, изъ эфирнаго раствора, оксигентильная кислота представляетъ прозрачныя листоватыя кристаллы, плавящіяся при 65° и снова застывающія при 59°. При сушеніи надъ эфирной кислотой оксигентильная кислота является въ бѣлыхъ матовыхъ бородавкахъ, что, вѣроятно, происходитъ отъ того, что кислота частью ангидризируется; изъ воднаго раствора она выкристалливывается въ видѣ иголокъ.

При сожиганіи свободной кислоты получились слѣдующіе результаты:

1) 0,2655 гр. кислоты дали	{ 0,5601 гр. CO ₂
	{ 0,2334 гр. H ₂ O
2) 0,2212 гр. „	{ 0,4667 гр. CO ₂
	{ 0,1945 гр. H ₂ O

Вычислено для
формулы C₇H₁₁O₃

C—57,53%

H— 9,59%

O—32,88%

Найдено:

1

2

57,54%

57,50%

9,75%

9,76%

—

—

Эти данныя показываютъ, что полученный продуктъ имѣлъ составъ оксигентильной кислоты.

Небольшая часть кислоты была употреблена на приготовленіе солей, при чемъ оказалось, что кальціевая, цинковая и мѣдная соли, полученныя насыщеніемъ воднаго раствора углекислыми солями, труднорастворимы и некристалличны. Калиевая и натріевая соли, хотя и легко растворялись въ водѣ, но кристаллическая

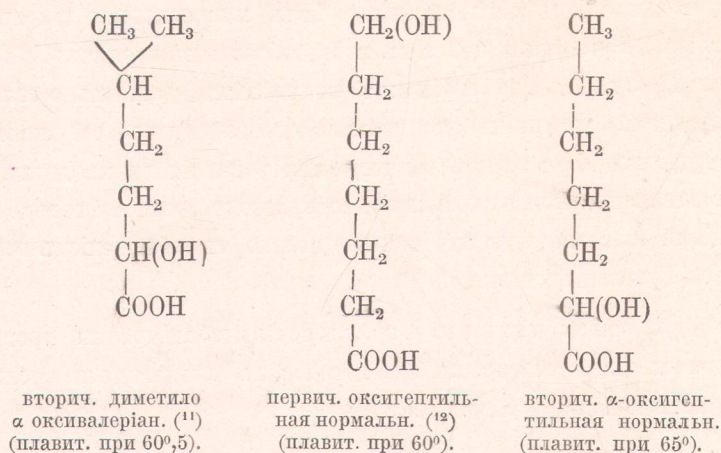
форма могла быть замѣчена только подъ микроскопомъ для одной натріевой соли, являющейся въ звѣздообразныхъ иголкахъ. Такъ какъ Гельмсъ не сообщаетъ подробныхъ данныхъ о соляхъ полученной имъ путемъ бромированія оксиэнантовоѣ кислоты, то при сужденіи о тождественности или различіи этихъ двухъ оксигентильныхъ кислотъ можно было руководствоваться только реакціями окисленія ихъ, что и было сдѣлано, съ соблюденіемъ всѣхъ условій указанныхъ выше.

Для опыта было взято 4 гр. кислоты и обследованы продукты окисленія, въ которыхъ констатированъ альдегидъ и кислота съ шестью паями угля въ составѣ.

Для сожиганія серебряная соль была приготовлена (а) насыщеніемъ углекислымъ серебромъ воднаго дистиллята и осажденіемъ известковой соли (б) и (в) азотнокислымъ серебромъ.

(а)	0,2581 гр. соли дали	0,1251 гр. Ag,	что отвѣчаетъ	48,47%
(б)	0,1660	„ 0,1780	„	48,63%
(в)	0,1622	„ 0,0787	„	48,52%
Для формулы $C_6H_{11}AgO_2$ теорія требуетъ				48,43%

Такимъ образомъ, на основаніи продуктовъ окисленія полученной мною оксигентильной кислоты можно заключить: 1) что, при бромированіи энантовой кислоты въ предѣлахъ, не превышающихъ 90° бромъ замѣщаетъ водородъ по сосѣдству съ карбоксилемъ и 2) что разщепленіе этой вторичной оксикислоты идетъ аналогично предшествовавшимъ членамъ этого ряда. Принимая въ расчетъ нормальное строеніе энантола, полученная мною оксикислота должна имѣть тоже нормальное строеніе, и въ случаѣ подтвержденія наблюденій Гельмса, надъ окисленіемъ полученной имъ оксикислоты, будутъ извѣстны въ настоящее время три изомерныхъ оксикислоты съ семью паями угля въ составѣ, различіе въ строеніи которыхъ видно изъ формулъ:



VII. Оксигептильная кислота была получена двумя путями: из энантиола, согласно указаніямъ Ерленмейера ⁽¹³⁾, и бромированіемъ кислоты каприловой (*), полученной отъ Кальбаума (въ Берлинѣ), которая была предварительно фракціонирована и выдѣлена фракція съ точкой кипѣнія 230—235°, которая затвердѣвала при 16°, 5. Сожиганіе серебряной соли каприловой кислоты указало на достаточную чистоту матеріала.

¹¹⁾ Гидро-изоамило-щавелевая кислота, полученная Франкляндомъ и Дюппа совместно съ кислотою днзоамило-щавелевою, хорошо кристаллизуется, даетъ бариевую соль въ кристаллахъ похожихъ на парафинъ, кальціевую соль—въ видѣ бѣлой кристаллической массы и мѣдную соль осаждающуюся въ голубоватыхъ блестящихъ пластинкахъ, весьма трудно растворимыхъ. Frankland und Duppa. Ann. 142, 1.

¹²⁾ Оксизнантовая кислота, получена Гельмсомъ, который говоритъ, что она даетъ нехарактерныя соли, за исключеніемъ солей мѣдной и серебряной, но въ чемъ состоитъ характерность этихъ послѣднихъ—не указываетъ. Helms. Ber. 8, 1166.

¹³⁾ Erlenmeyer und Siegel. Ueber die Hydroxycaprylsäure (Octylactinsäure) und deren Nitril und Amid. Ann. 177—102.

*) При бромированіи кислоты каприловой, которое велось аналогично бромированію другихъ кислотъ, замѣчалась та особенность, что просвѣтлѣніе смѣси брома и кислоты достигалось относительно труднѣе. Въ случаѣ же слишкомъ продолжительнаго нагреванія или возвышенія температуры до 100—140° жидкость принимала темнубурый цвѣтъ и сильно густѣла.

Сожиганіе серебряной соли оксикислоты изъ энантола дало слѣдующіе результаты:

- 1) 0,1265 гр. сереб. соли дали 0,0510 гр. Ag, что отвѣчаетъ 40,32%
 2) 0,2401 гр. „ 0,0972 гр. „ 40,48%
 Для формулы $C_8H_{15}AgO_3$ теорія требуетъ: 40,45%

VIII. Элементарное сожиганіе свободной оксикислоты, приготовленной бромированіемъ, дало слѣдующіе результаты:

- 1) 0,2010 гр. вещества дали $\left\{ \begin{array}{l} 0,4398 \text{ CO}_2 \\ 0,1848 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$
 2) 0,2101 гр. „ $\left\{ \begin{array}{l} 0,4633 \text{ CO}_2 \\ 0,1949 \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$

Вычислено для
формулы $C_8H_{16}O_3$

Найдено:

	1	2
C — 60,00%	59,67%	60,11%
H — 10,00%	10,19%	10,28%
O — 30,00%	—	—

Сравненіе физическихъ свойствъ какъ той, такъ и другой кислоты, кристаллы которыхъ плавилась при 67—68° *), а также и свойства приготовленныхъ солей, оказавшихся вообще малохарактерными, указывали на тождественность оксикислотъ, полученныхъ различными способами.

Окисленіе какъ той, такъ и другой, было произведено отдѣльно и результаты въ обоихъ случаяхъ получились совершенно

*) Ерленмейеръ показываетъ точку плавленія для полученной имъ изъ энантола оксикислоты 69,5°. Это различіе въ точкахъ плавленія, вѣроятно, происходитъ потому, что онъ имѣлъ болѣе чистый препаратъ, тогда какъ моя кислота могла содержать небольшую примѣсь сиропообразнаго продукта, котораго вполне отдѣлить мнѣ не удалось, по причинѣ незначительнаго количества кислоты, которымъ я могъ располагать. Впрочемъ, имѣя въ виду при моихъ изслѣдованіяхъ, главнымъ образомъ, констатировать энантолъ, въ случаѣ его образованія при окисленіи, я полагалъ, что небольшая примѣсь сиропообразнаго продукта не будетъ вліять на ходъ окисленія.

тождественные. Для опыта было взято 5 гр. кислоты изъ энантола и подвергнуты окисленію при помощи 5% раствора хромокислаго кали. Окислительная смѣсь мало-по-малу приливалась къ водному раствору кислоты и затѣмъ подогрѣвалась. Большая часть продукта окислялась въ энантолъ, который тотчасъ могъ быть обнаруженъ въ отгонѣ продуктовъ окисленія по характерному запаху; реакція на амміакальный растворъ азотно-серебряной соли тоже указывала на его присутствіе. Для возможно полнаго окисленія оксиоктильной кислоты была употреблена болѣе крѣпкая окислительная смѣсь (10%), при продолжительномъ нагреваніи. Обсѣдованіе воднаго дистиллята указало на присутствіе въ немъ кислоты съ семью паями угля въ составѣ.

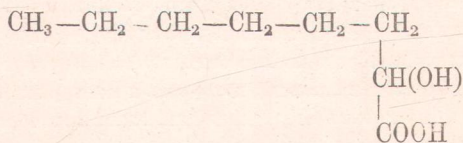
Сожиганіе серебряной соли дало слѣдующіе результаты:

1) 0,3020 гр. соли	дали 0,1376 гр. Ag,	что отвѣчаетъ	45,56%
2) 0,2265 гр.	„ 0,1033 гр.	„	45,60%
Для формулы $C_7H_{13}AgO_2$ теорія требуетъ:			45,57%

При окисленіи кислоты, полученной бромированіемъ, сожиганіе серебряной соли дало слѣдующіе цифры:

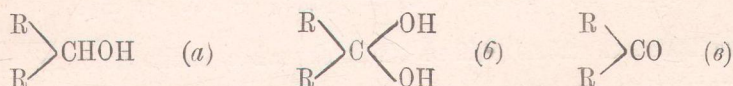
1) 0,4300 гр. соли	дали 0,1962 гр. Ag,	что отвѣчаетъ	45,62%
2) 0,3225 гр.	„ 0,1471 гр.	„	45,61%

Въ обоихъ случаяхъ, при окисленіи, происходило обильное выдѣленіе угольного ангидрида; изъ вышеприведенныхъ данныхъ слѣдуетъ, что при окисленіи, оксиоктильная кислота распадается на угольный ангидридъ и энантолъ, окисляющійся въ свою очередь въ кислоту энантовую. Имѣя же въ виду строеніе энантола, должно заключить, что вторичная α оксиоктильная кислота имѣетъ нормальное строеніе.

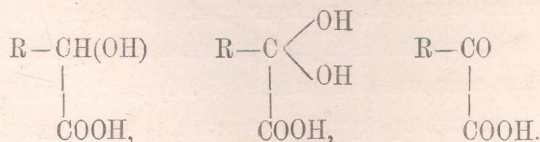


Изложенныя фактическія данныя по окисленію вторичныхъ кислотъ α ряда, указываютъ на образованіе альдегидовъ и дозволяютъ заключить, что всѣ извѣстные члены этого ряда распадаются, при окисленіи, на угольный ангидридъ и альдегидъ, переходящій затѣмъ въ соотвѣтствующую ему жирную кислоту. Въ виду такого распада этихъ соединений, какъ слѣдствіе, вытекаетъ, что вторичная алкогольная группа $\text{CH}(\text{OH})$, помѣщающаяся въ этихъ оксикислотахъ въ непосредственномъ соосѣдствѣ съ карбоксиломъ, относится, при окисленіи, нѣсколько иначе, чѣмъ при окисленіи вторичныхъ спиртовъ.

Обобщая ходъ окисленія вторичныхъ спиртовъ можно предположить, что вторичный алкоголь (α), въ промежуточной фазѣ окисленія, даетъ двугидроксильное вещество (β), которое затѣмъ переходитъ въ кетонъ (ϵ)

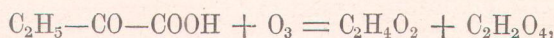


Если вторичная алкогольная группа, заключающаяся въ оксикислотахъ, представлялась бы вполне аналогичной группѣ вторичныхъ спиртовъ, то на основаніи приведенныхъ схемъ, при аналогичномъ ходѣ реакціи тѣхъ и другихъ соединений, какъ промежуточный физическій окисленія вторичныхъ оксикислотъ, должна образоваться такъ называемая кетон-окислота, въ которой спиртовый радикалъ и карбоксиль связаны между собою посредствомъ карбонильной группы:

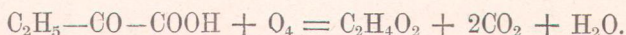


Въ случаѣ непостоянства такихъ соединений, безъ сомнѣнія, нельзя разсчитывать на прямое констатированіе кетон-кислотъ въ продуктахъ окисленія, но всетаки въ конечномъ результатѣ реакціи можно ожидать такое разщепленіе этихъ соединений,

которое будет указывать на строение соответствующих имъ оксикислотъ. Дѣйствительно, при сходствѣ въ строеніи кетон-кислотъ съ настоящими кетонами, можно допустить, что при реакціи окисленія разщепленіе ихъ будетъ происходить въ мѣстѣ связи карбонила съ алкогольнымъ радикаломъ, при чемъ этотъ послѣдній, окисляясь самостоятельно, будетъ давать мѣсто для образованія жирной кислоты съ тѣмъ же количествомъ угля въ составѣ, а карбоксильная группа совмѣстно съ карбонилемъ дастъ двѣ частицы угольного ангидрида или частицу щавелевой кислоты. Такъ напр. кетон-кислота съ формулою $C_2H_5-CO-COOH$, при окисленіи, распадалась бы по уравненію:



а при болѣе энергическомъ окисленіи:

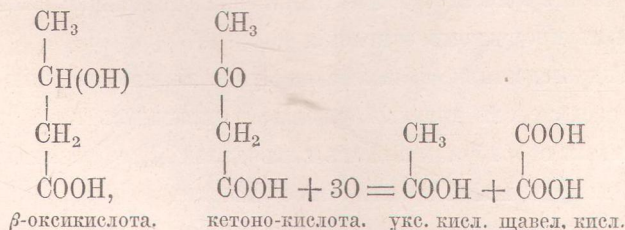


Хотя прямыхъ наблюденій въ этомъ случаѣ сдѣлано не было, но въ пользу такого предположенія говорить относительная устойчивость карбоксильной группы при реакціяхъ окисленія.

Въ виду этихъ теоретическихъ положеній, фактъ образованія уксусной кислоты при окисленіи α оксибутириновой кислоты, на который указывалъ Марковниковъ, приобрѣтаетъ особенное значеніе, какъ потому, что не согласовался съ ходомъ окисленія кислоты молочной, такъ и потому, что косвеннымъ образомъ указывалъ на теоретически возможное образованіе кетон-кислоты при окисленіи. Однако сдѣланный мною опытъ окисленія α оксибутириновой кислоты, ходъ котораго вполне согласовался съ окисленіемъ другихъ вторичныхъ оксикислотъ, заставляетъ думать, что имѣвшаяся въ рукахъ Марковникова оксикислота была неполнѣ чиста, такъ какъ сожиганіе серебряныхъ солей, приготовленныхъ мною изъ продуктовъ окисленія, положительно указываетъ на отсутствіе въ нихъ кислоты уксусной. Такимъ образомъ, единственный фактъ, стоявшій въ противорѣчій съ указаннымъ мною ходомъ окисленія вторичныхъ оксикислотъ устраняется; а вмѣстѣ съ тѣмъ, предположеніе объ образованіи кетон-кислотъ, при реакціяхъ окисленія, является недоказаннымъ. Труд-

но предположить, чтобы при образованіи кетоно-кислоты, какъ промежуточной стадіи окисленія, это соединеніе могло давать альдегиды на одинъ пай угля въ составѣ менѣе, чѣмъ во взятой для окисленія вторичной оксикислотѣ. Для объясненія такой реакціи необходимо было бы допустить, что остатокъ кетоно-кислоты ($R-CO$), присоединяетъ къ себѣ водородъ карбоксильной группы, (гдѣ, какъ извѣстно, онъ находится въ окисленномъ видѣ) и что слѣдовательно, при такомъ ходѣ окисленія должно было-бы одновременно происходить частное возстановленіе карбоксила. Въ то же время нельзя игнорировать образованія, при окисленіи, альдегидовъ, такъ какъ присутствіе ихъ въ продуктахъ окисленія, на основаніи моихъ опытовъ, фактически доказано, а заключеніе о существованіи кетоно-кислотъ, принимавшееся до сихъ поръ, выдѣлалось единственно изъ теоретическихъ соображеній.

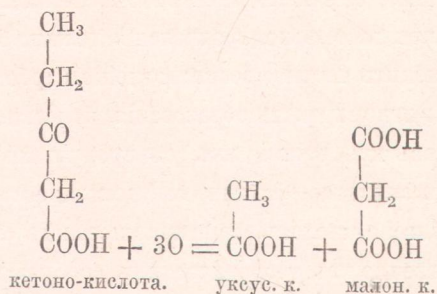
Въ виду всего изложеннаго, я не могу вполнѣ согласиться съ высказаннымъ Марковниковымъ ¹⁴⁾ обобщеніемъ о ходѣ окисленія вторичныхъ кислотъ другихъ рядовъ (β); такъ какъ, допуская даже въ этомъ случаѣ образованіе кетоно-кислотъ, я думаю, что при окисленіи эти послѣднія могутъ распадаться иначе, чѣмъ это указываетъ Марковниковъ. По этой же причинѣ и образованіе при окисленіи двухосновной кислоты и кислоты жирнаго ряда не можетъ быть выражено приведенной имъ схемой:



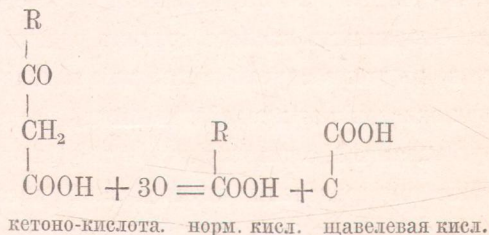
такъ какъ подобный ходъ окисленія можетъ являться частнымъ случаемъ при кетоно-кислотѣ, соответствующей кислотѣ β -окси-

¹⁴⁾ Марковниковъ. Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ въ химическихъ соединеніяхъ. Казань. 1869. Стр. 26.

бутириновой и может быть обусловливается неодинаковой гидрогенизацией углеродных паевъ, непосредственно связанныхъ съ карбонилемъ. Въ дальнѣйшихъ гомологахъ этого ряда, при одинаковой гидрогенизаціи углеродныхъ паевъ, разщепленіе можетъ идти и въ другомъ направленіи; что можетъ быть выражено одною изъ приводимыхъ здѣсь схемъ:



или:

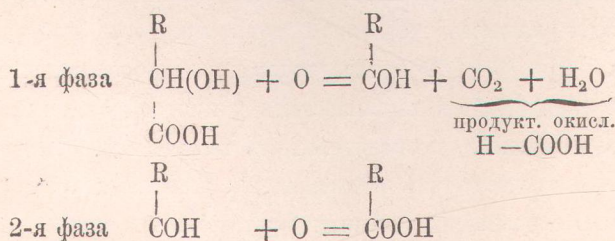


при чемъ во второмъ случаѣ щавелевая кислота должна являться постояннымъ продуктомъ окисленія.

Въ виду недостатка фактическихъ указаній по окисленію вторичныхъ оксикислотъ другихъ рядовъ, я ограничусь пока выше-приведенными обобщеніями, такъ какъ дальнѣйшее развитіе ихъ врядъ-ли можетъ имѣть практическое значеніе.

Кромѣ альдегидовъ, постояннымъ продуктомъ окисленія α оксикислотъ является еще угольный ангидридъ, выдѣленіе котораго, какъ это было замѣчено выше, въ началѣ реакціи идетъ весьма энергично, а затѣмъ почти совершенно прекращается. Образованіе этого продукта, безъ сомнѣнія, происходитъ на счетъ окисленія карбоксильной группы; но въ этомъ случаѣ, интересно знать, является-ли онъ какъ конечный продуктъ окисленія муравьиной

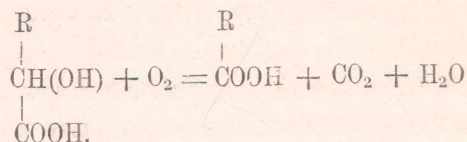
кислоты, образование которой возможно при разщеплении оксикислотъ, или происходитъ вслѣдствіе прямаго окисленія карбоксила. Хотя при моихъ опытахъ мнѣ не удалось обнаружить въ продуктахъ окисленія присутствія муравейной кислоты, тѣмъ не менѣе, въ виду легкой окисляемости этой послѣдней, я склоненъ допустить, что образованіе угольнаго ангидрида происходитъ на счетъ разщепленія муравейной кислоты. Въ пользу этого говоритъ изслѣдованіе Доссеіоса надъ окисленіемъ молочной кислоты, который нашелъ въ продуктахъ окисленія, состоявшихъ главнымъ образомъ изъ кислоты уксусной, — слѣды кислоты муравейной и альдегидъ. По этому, мнѣ кажется, было бы ошибочно отрицать возможность образованія муравейной кислоты, въ промежуточный моментъ окисленія другихъ высшихъ членовъ этого ряда; тѣмъ болѣе, что, по указаніямъ Ерленмейера*), при взаимодѣйствіи соляной и оксигетильной кислотъ, эта послѣдняя разщепляется на энантолъ и кислоту муравейную. Еще за долго до появленія изслѣдованія Ерленмейера, Бутлеровъ¹³⁾ въ нѣмецкомъ переводѣ своего сочиненія „Введеніе къ полному изученію органической химіи,“ на основаніи только одного, извѣстнаго въ то время, факта окисленія молочной кислоты высказываетъ предположеніе о разщепленіи другихъ членовъ этого ряда на соотвѣтствующіе альдегиды и муравейную кислоту. Добытыя мною въ настоящее время опытные данныя по отношенію окисленія вторичныхъ оксикислотъ, даютъ этому теоретическому предположенію фактическое значеніе и позволяютъ выразить ходъ окисленія этихъ соединеній слѣдующими схематическими формулами:



*) Смотри выноски 13.

¹³⁾ А. Butlerow. Lehrbuch der organischen Chemie zur Einführung in das specielle Studium derselben. Leipzig, 1868. S. 339, 340.

а потому весь ходъ разщепленія и окисленія вторичныхъ оксикислотъ можетъ быть выраженъ такою схемою:



Въ заключеніе укажу еще на одинъ фактъ, съ которымъ я встрѣтился при моихъ работахъ и о которомъ упоминаю въ виду практическаго значенія его при превращеніяхъ, путемъ бромированія, кислотъ жирнаго ряда въ соответствующія имъ оксикислоты.

Еще прежде было замѣчено, что при бромированіи углеродистыхъ соединений, галоидъ становится въ большинствѣ случаевъ по сосѣдству съ группой, заключающей электроотрицательный элементъ, но не было точныхъ указаній на условія, при которыхъ достигается возможно меньшее образованіе многообромленнаго продукта; такъ напр., по мнѣнію нѣкоторыхъ химиковъ, для осуществленія этой реакціи съ бутириновой и валеріановой кислотами, необходимо нагреваніе 140 до 150°: между тѣмъ изъ моихъ опытовъ я убѣдился, что реакція бромированія идетъ при температурѣ значительно ниже показанной, но при этомъ требуется только болѣе продолжительное нагреваніе. Нѣкоторое отклоненіе было замѣчено только для кислоты каприловой, бромированіе которой при указанной температурѣ идетъ сравнительно трудно, а при болѣе сильномъ нагреваніи сопровождается побурѣніемъ продукта. При 90—100° бромъ становится, въ большинствѣ случаевъ, по сосѣдству съ карбоксиломъ и многообромленные продукты получаютъ въ незначительномъ количествѣ. Надо замѣтить однако, что въ случаѣ подтвержденія высказаннаго вышепредположенія о строеніи оксикислоты изъ дѣйствующей валеріановой кислоты, при бромированіи этой послѣдней галоидъ становится въ болѣе отдаленной этиловой группѣ; во всѣхъ же остальныхъ изслѣдованныхъ мною случаяхъ получавшаяся бромокислота при-

надлежала къ α ряду, а слѣдовательно давала оксикислоту съ вторичнымъ строеніемъ.

Такимъ образомъ, замѣщая въ трудно окисляющейся кислотѣ жирнаго ряда водородъ сначала бромомъ, а затѣмъ гидроксидомъ, мы получаемъ оксикислоту, легко подвергающуюся дѣйствию окисляющихъ реагентовъ; въ виду же указанной выше правильности окисленія вторичныхъ α оксикислотъ, мы получаемъ вмѣстѣ съ тѣмъ и способъ упрощенія частицы, помощію постепеннаго отщепленія углеродныхъ паевъ.

1876 г.

