

3461

Ш. 4. 473. 129

АЛЕКСАНДРЪ МИХАЙЛОВИЧЪ

ЗАЙЦЕВЪ

И ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ ШКОЛА.

Л. С. ШПЕРЛЯ.



ВАРШАВА.
1911.

Александръ Михайловичъ Зайцевъ

И ЕГО ХИМИЧЕСКАЯ ШКОЛА ¹⁾.

Л. С. Шперля.

Направление и общій характеръ химической дѣятельности Александра Михайловича Зайцева сложились подъ вліяніемъ трехъ крупнѣйшихъ величинъ своего времени—Кольбе, Вюрца и въ особенности А. М. Бултера. Идеями своихъ учителей проникнуты почти все работы А. М. Гениальныя мысли Бултера не покидаютъ Казанской химической лабораторіи за все время завѣдыванія ею А. М. Зайцева.

Вліяніе Бултера, Кольбе и Вюрца ясне всего, конечно, видно въ самыхъ раннихъ работахъ Зайцева.

Таковой является его магистерская диссертація ²⁾, если не считать кандидатской работы ³⁾, стоящей обособленно отъ идей остальныхъ изслѣдованій.

Въ магистерскую диссертацію вошелъ экспериментальный матеріалъ, полученный А. М. въ лабораторіи Кольбе и Вюрца, пополненный новыми данными. Содержаніе работы составляетъ изслѣдованіе дѣйствія азотной кислоты на нѣкоторыя органическія соединенія двухвалентной сѣры.

¹⁾ Докладъ читанный 4 октября 1910 г. въ засѣданіи отдѣленія Физики и Химіи Общества Естествоиспытателей при И. В. У., посвященномъ памяти А. М. Зайцева.

²⁾ „О дѣйствіи азотной кислоты на нѣкоторыя соединенія двуатомной сѣры и новомъ рядѣ органическихъ сѣристыхъ соединеній, полученныхъ при этой реакціи.“ Казань 1867 г.

³⁾ „О диамидосалициловой кислотѣ“, Liebigs Annal. 133₂₂₁.

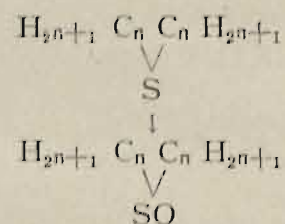


3461

199810230/2

170

Будучи знакомъ съ работами *Carius'a* ¹⁾, *Loig'a* ²⁾, *v. Oefele* ³⁾, касающимися этого вопроса, А. М. стремится получить сульфоны, гомологи этилсульфона, описаннаго *v. Oefele*. Подвергая дѣйствию азотной кислоты сѣрнистые амилъ, амилэтилъ и бутилъ, онъ узнаетъ, что эти вещества не соединились, подобно сѣрнистому этилу съ двумя атомами кислорода, а только съ однимъ. Такимъ образомъ полученъ новый рядъ органическихъ сѣристыхъ веществъ, названный окисями сѣристыхъ соединенийъ алкогольныхъ радикаловъ или сульфокисями.



Тутъ же дѣйствию иодистаго метила на сѣристый амилэтилъ полученъ триметилсульфинъ.

По поводу несовпаденія точекъ кипѣнія сѣристаго амилэтила, приготовленнаго А. М. съ таковой для того же вещества, полученнаго *Carius'омъ* ⁴⁾ и *Linnemann'омъ* ⁵⁾ выдвинулся вопросъ принципиальнаго значенія о тождествѣ или различіи единицъ сродства сѣры, такъ какъ заподозрѣнная изомерія амилэтиловъ, приготовленныхъ изъ тождественныхъ спиртовъ, могла только обуславливаться различіемъ двухъ единицъ сродства сѣры. Вопросъ этотъ, имѣющій въ то время большое значеніе для теоріи строенія, былъ разрѣшенъ *М. Заичевымъ* ⁶⁾.

Исслѣдованія дѣйстви азотной кислоты на тиоэфиры въ сопоставленіи съ результатами полученными *v. Oefele* при дѣйстви того же реагента на другія углеродистыя соединения двухвалентной сѣры позволяютъ А. М.-у вывести правильность относительно прямого присоединенія кислорода къ нѣкоторымъ сѣристымъ соединениямъ ⁷⁾. Идею

¹⁾ Liebig's Annal. 119₁₁₃; ²⁾ 129₁₃; ³⁾ 128₃₇₆, 132₃₆; ⁴⁾ 119₁₁₃; ⁵⁾ 120₃; ⁶⁾ Ж. 2₄₁; ⁷⁾ Ж. 2₄₁.

подтверждаютъ результаты работъ *Лукашевича* ¹⁾ надъ дѣйствию азотной кислоты на тиоуксусный эфиръ, тиоуксусный ангидридъ и двусѣристыя соединения. Законности эта, по словамъ А. М. заключается въ слѣдующемъ: „Органическія соединения двухэквивалентной сѣры, въ которыхъ углеродные пай, соединенные непосредственно съ сѣрой, связаны только съ водородомъ, способны прямо присоединять къ себѣ кислородъ и такимъ образомъ переходить безъ распада, въ соединения сѣры съ высшей эквивалентностью; соединения же, въ которыхъ вышеопредѣленные углеродные пай связаны съ кислородомъ, не способны къ такому переходу. Правило это применимо въ настоящее время только къ такимъ сѣристымъ соединениямъ, которыя не содержатъ паявъ сѣры, связанныхъ обѣими единицами сродства съ однимъ и тѣмъ же углероднымъ паямъ“.

Почва сѣристыхъ соединенийъ оказывается не очень благодарной, а разработка экспериментальнымъ путемъ теоріи строенія чрезвычайно сильно привлекаетъ молодого ученаго. Вниманіе А. М.-а останавливается на бутиловыхъ спиртахъ.

Теорія строенія предсказываетъ для нихъ четыре изомера—известны только три. Слѣдуетъ найти четвертый и подтвердить такимъ образомъ еще разъ справедливость новой теоріи.

Для получения первичныхъ алкоголей жирнаго ряда въ то время не было извѣстно хорошаго способа. Велѣдствіе этого матеріаломъ для изслѣдованій являлись по преимуществу первичные спирты, образующіеся при броженіи.

При броженіи свежловичной патоки *Вюрцу* ²⁾ въ 1852 г. удалось получить бутиловый спиртъ броженія—изопрониль карбиноль. Велѣдъ затѣмъ *Де-Люинъ* ³⁾ въ 1862 г. описываетъ новый бутиловый спиртъ—вторичный, метилкарбиноль. Наконецъ, въ 1864 г. *Бутлеровъ* ⁴⁾ даетъ общій способъ приготовленія третичныхъ спиртовъ, и вмѣ-

¹⁾ Z. 1868(4) 211-212-213.

²⁾ Compt. r. 35₂₁₀; Ann. de ch. et de ph. (III) 42₁₂₆; Ann. 85₁₉₇, 93₁₀₇.

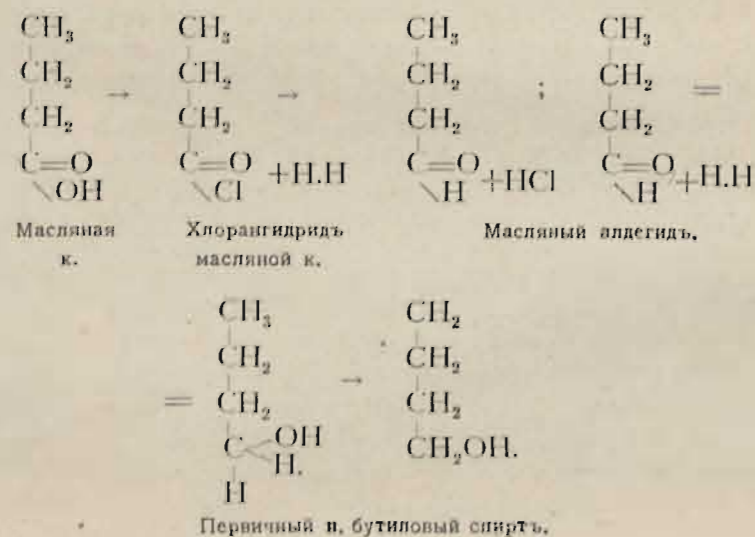
³⁾ Compt. r. 55₁₂₃₁, 56₃₀₆; Ann. 125₂₅₇, 128₃₂₁.

⁴⁾ Z. 1864₂₃₅, 1865₂₁₁.

стѣ съ тѣмъ, приготовляетъ и изслѣдуетъ третичный бутиловый спиртъ — триметилкарбинолъ. Недоставало, значитъ, настоящаго гомолога метиловаго, этиловаго и пропиловаго алкогелей—первичнаго бутиловаго спирта нормальнаго строенія ¹⁾.

Для приготовления первичныхъ алкогелей вообще и бутиловаго въ частности, слѣдовало выработать новый методъ, такъ какъ извѣстные въ то время оказывались неудовлетворительными. А. М. останавливается на хлорангидридахъ одноосновныхъ кислотъ, какъ на исходномъ матеріалѣ для новаго метода, при возстановленіи, которыхъ должны образоваться искомые спирты. Возстановляетъ ихъ водородомъ, употребляя для его выдѣленія амальгаму натрия и кристальную (ледяную) уксусную кислоту. Употребленіе этихъ реагентовъ исключило возможность явленій изомеризаціи.

Убѣдившись на опытахъ съ хлористымъ ацетиломъ въ вѣрности своихъ соображеній, А. М. вышеуказаннымъ путемъ возстановляетъ хлорангидридъ масляной кислоты и получаетъ нормальный первичный бутиловый спиртъ.



¹⁾ Онъ былъ подъ руками у Scheibler'a Ann. 130, 133, но остался не изслѣдованнымъ.

Послѣ опредѣленія его физическихъ свойствъ изслѣдуется его химическое содержаніе: онъ переводится въ іодистый бутилъ, а послѣдній въ бутиленъ отщепленіемъ элементовъ іодистаго водорода при помощи жгочаго раствора йодаго кали. Осуществляется переходъ отъ бутилена черезъ іодистый бутиленъ къ метилэтилкарбинолу, изслѣдуются также продукты дѣйствія хлорноватистой кислоты на бутиленъ.

Полученные экспериментальные результаты позволяютъ опредѣлить строеніе бутилена и вывести общее правило, что: „къ существованію въ дѣйствительности способны только такіе углеводороды рядъ C_nH_{2n}, у которыхъ два сосѣднихъ углеродныхъ атома находятся между собой въ двойной связи.“

Такимъ образомъ одно изъ положеній, поставленныхъ В. В. Марковниковымъ ¹⁾ именно, что при выдѣленіи галогеноводородныхъ кислотъ съ галогеномъ уходитъ водородъ, принадлежащій сосѣднему углеродному яду, явилось подтвержденіемъ для установки формулы строенія бутилена; другое же его положеніе, что нормальные гомологи этиловаго алкогеля, выдѣляя частицу воды, не могутъ переходить въ нормальные гомологи этилена — оказалось несостоятельнымъ.

Объ этихъ изслѣдованіяхъ А. М. доложилъ впервые въ 1869 г. на Московскомъ Сѣздѣ Естествоиспытателей; въ слѣдующемъ году они появляются въ Журналѣ Р. Ф. Х. О. въ видѣ отдѣльной печатной брошюры.

Не крупный самъ по себѣ фактъ полученія новаго изомера извѣстныхъ уже спиртовъ въ рукахъ мастера возросъ до классическаго изслѣдованія съ обширными обобщеніями, многозначными для разрабатывающейся теоріи строенія, сталъ началомъ послѣдующихъ важныхъ открытій и далъ А. М-у матеріалъ для его докторской диссертациі. Однимъ изъ такихъ открытій, прямо вытекающихъ изъ сдѣланныхъ раньше наблюденій, является разъясненіе во-

¹⁾ „Матеріалы по вопросу о взаимномъ вліяніи атомовъ стр. 85.“

проса о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодистаго водорода въ органическихъ соединеніяхъ ¹⁾).

Вопросъ этотъ затронуть не въ общности, а только по отношенію присоединенія іодоводорода къ углеводородамъ этиленнаго ряда, и по отношенію выдѣленія его изъ іодангидридовъ предѣльныхъ одноатомныхъ спиртовъ. На счетъ послѣдняго явленія А. М. приходитъ къ тому же заключенію, къ какому раньше уже пришелъ В. В. Марковниковъ, т. е.: „если обратить вниманіе на известную уже правильность, что между углеводородами C_nH_{2n} могутъ существовать только такіе, у которыхъ свободное сродство принадлежитъ двумъ сосѣднимъ углероднымъ атомамъ, то вытекаетъ, какъ слѣдствіе этой правильности: іодъ и водородъ должны выдѣляться изъ іодуровъ предѣльныхъ одноатомныхъ алкоholes отъ сосѣднихъ углеродныхъ атомовъ“.

Что же касается законности отщепленія элементовъ іодистаго водорода въ томъ случаѣ, когда ближайшіе къ іоду атомы углерода разннчно гидрогенизированы, то Зайцевъ, въ противуположность Марковникову, правильно заключаетъ, что наиболѣе способнымъ терять свой водородъ будетъ наименѣе гидрогенизированный углеродный атомъ.

Къ вопросу о правильности присоединенія іодоводорода А. М. возвращается еще вмѣстѣ съ Е. Вагнеромъ ²⁾. На основаніи результатовъ спеціальной работы о превращеніи диэтилкарбинола въ метилпропилкарбинолъ они устанавливаютъ, что къ нормальнымъ углеводородамъ этиленнаго ряда, которые содержатъ одинаково гидрогенизированные ненасыщенные атомы углерода, изъ которыхъ одинъ связанъ съ метиломъ галондъ присоединяется къ атому углерода связанному съ CH₃.

Со временемъ на долю Е. Е. Вагнера ³⁾ выпало внести въ правило Зайцева существенную поправку. Она гласитъ, что вышенприведенная законность о порядкѣ выдѣленія элементовъ іодистаго водорода изъ соответственныхъ іоди-

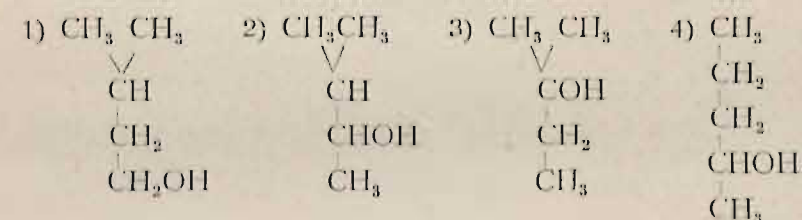
¹⁾ Ж. 7₂₁₉.

²⁾ Ж. 7_{232, 232}.

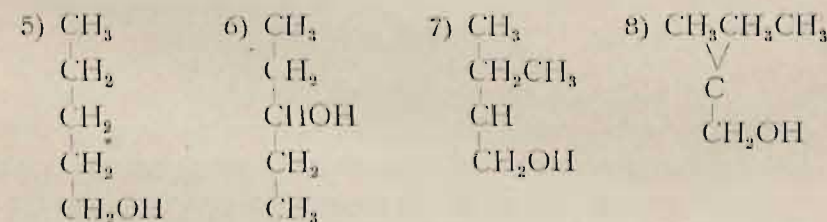
³⁾ Ж. 20₇₂.

стыхъ алкиловъ „выражаетъ собой лишь преобладающее направленіе реакціи, рядомъ съ которымъ происходитъ выдѣленіе элементовъ іодистаго водорода и въ обратномъ порядкѣ“.

Исслѣдованія вышеуказанной правильности не отвлекаютъ А. М-а отъ поисковъ еще неизвѣстныхъ теорій строенія изомеровъ спиртовъ. За бутиловыми алкоholes пришла очередь на амиловые. Тутъ оказалось, что изъ 8 мыслимыхъ по теоріи изомеровъ извѣстно только 5, а именно: 1) обыкновенный амиловый спиртъ—изобутилкарбинолъ, полученный Дюма ¹⁾ въ 1835 г., 2) спиртъ приготовленный Вюрце ²⁾—метилпропилкарбинолъ, 3) амиловый алкоhole—диметилэтилкарбинолъ—полученный въ 1867 г. Поповымъ ³⁾; 4) метилпропилкарбинолъ, открытый въ 1868 г. Вюрце ⁴⁾, и наконецъ нормальный первичный амиловый алкоhole, впервые полученный Либеномъ и Россси ⁵⁾



Изобутилкарбинолъ; Метилпропил; Диметилэтилкарб.; Метилпропилкарб.;



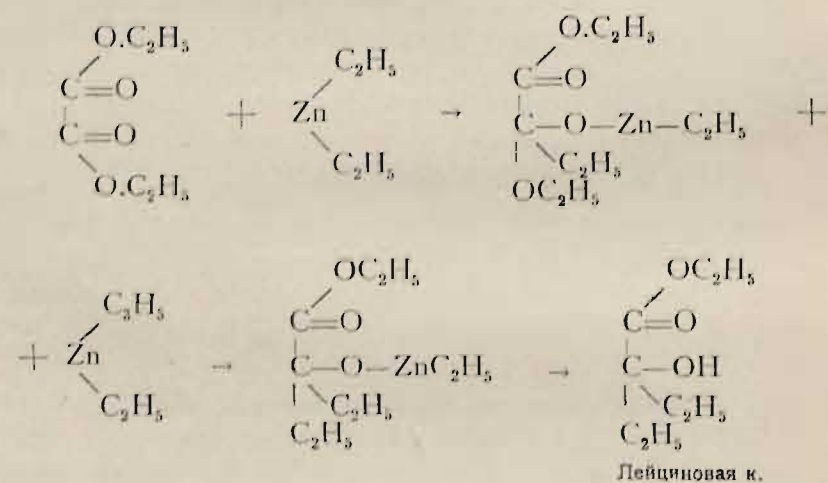
н амилов. сп.; Диэтилкарб.; Вторичный бутилкарбинолъ; Третичный бутилкарбинолъ;

¹⁾ Ann. 13₈₀; ²⁾ Ann. 125_{111, 127₂₃₆}; ³⁾ Ann. 145₂₂₆; Z. 1867₆₃₁; ⁴⁾ Ann. 148; ⁵⁾ Ann. 159₇₆; Compt. p. 71.

Зайцевъ и Е. Вагнеръ принимаются за получение диэтилкарбинола¹⁾.

Десятью годами раньше появились работы Фрэнклянда и Дупина показавшія, что при взаимодействии цинкоорганическихъ соединенийъ съ эфирами щавелевой кислоты въ послѣднихъ только одна карбоксэтильная группа изъ двухъ вступаетъ въ реакцію; получается сложное образованіе, при разложеніи коего водой образуется эфиръ оксикислоты.

Такъ напр., результатомъ реакціи щавелеваго этиловаго эфира и цинкоэтила является лейциновая кислота; присутствующая въ ней однако карбоксэтильная группа къ реакціи съ цинкакиломъ уже не способна:



А. М. и Вагнеръ усматриваютъ причину этой способности карбоксэтильной группы въ лейциновой кислотѣ реагировать съ цинкакиломъ въ непосредственной связи ея съ углеводородными радикалами и высказываютъ предположеніе, что муравьиная кислота, какъ не содержащая при карбоксилѣ углеводородныхъ группъ и по реакціямъ занимающая между одноосновными карбоновыми кислотами вообще обособленное положеніе, будетъ и по отношенію

¹⁾ Ж. 7₂₉₆; ²⁾ Ann. 135₂₅:29-36.

къ цинкоорганическимъ соединеніямъ стоять обособленно. Эти предположенія подтвердились блестящимъ образомъ въ вышеозначенной работѣ надъ синтезомъ диэтилкарбинола изъ этиловаго эфира муравьиной кислоты, іодистаго этила и цинка¹⁾.

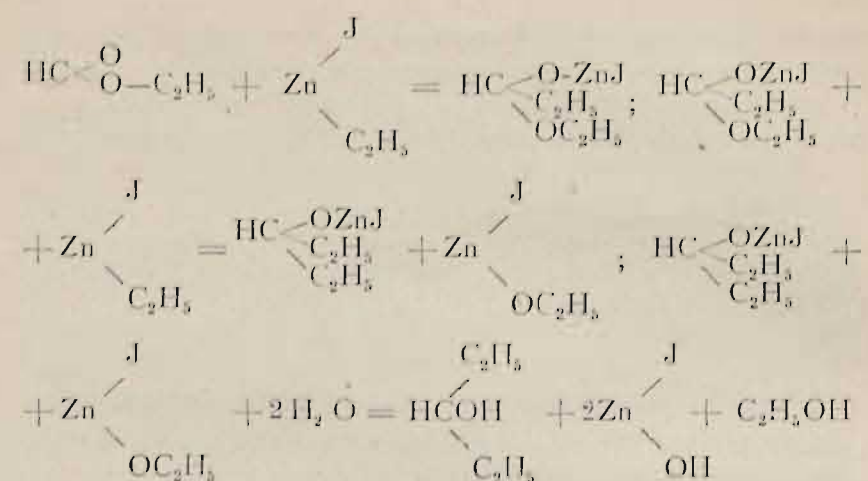
Эта работа, очевидно, послужила пунктомъ отправления для послѣдующихъ самостоятельныхъ изслѣдованій Е. Е. Вагнера²⁾, посвященныхъ изученію соотношенія цинкоорганическихъ соединеній къ алдегидамъ—веществамъ, содержащимъ такъ же, какъ и муравьиная кислота группу $-\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Хотя алдегиды въ этомъ отношеніи были изслѣдованы еще въ 1863 г. Ритомъ и Бейльштейномъ, показавшими, что при этой реакціи образуются или ацеталъ или продукты уплотненія съ выдѣленіемъ воды, но эти изслѣдованія, указавшія на обособленное положеніе алдегидовъ между другими веществами, содержащими группу $\text{C}=\text{O}$, какъ эфиры щавелевой и муравьиной кислотъ и галоидангидриды кислотъ, стояли въ противорѣчій съ ожиданіями Вагнера и побудили его болѣе тщательно изучить реакцію алдегидовъ съ цинкоорганическими соединеніями, результатомъ чего и явился Вагнеровскій синтезъ вторичныхъ спиртовъ³⁾.

Со временемъ, когда накопилось больше фактовъ, лучше и всестороннѣ освѣтившихъ химизмъ реакціи іодистыхъ алкиловъ на муравьиные эфиры и іодистаго аллила и цинка на эфиры другихъ предѣльныхъ кислотъ, а также другіе кислородсодержащіе органическія соединенія, А. М. оставляетъ первоначальное толкованіе ея, опирающееся на полной аналогіи съ химизмомъ реакціи Бутлераова между цинкоорганическими соединеніями и хлорангидридами кислотъ. Изъ новаго объясненія вытекаетъ, что въ реакціяхъ Зайцева принимаютъ участіе не цинкоорганическія, а іодцикмоноорганическія соединенія.

¹⁾ В. Лавровъ: „Е. Е. Вагнеръ“ стр. 54.

²⁾ В. Лавровъ: „Е. Е. Вагнеръ“ стр. 55.

³⁾ Ж. 16₂₅₃.



Теоретическія соображенія, на основаніи которыхъ былъ разъясненъ ходъ реакціи полученія диэтилкарбинола изъ укеснаго эфира, іодистаго этила и цинка даютъ лабораторіи обильный матеріалъ, какъ въ сторону использованія данного метода для полученія предѣльныхъ вторичныхъ спиртовъ, такъ и для модификаціи его въ сторону опытовъ дѣйствія іодистаго аллила и цинка на муравьиный эфиръ, на эфиры другихъ кислотъ, на кетоны и другія кислородсодержащія органическія соединенія.

Такимъ образомъ И. Канонниковъ и А. Зайцевъ получаютъ изъ муравьиаго эфира, іодистаго этила и метила съ цинкомъ нормальный вторичный бутиловый спиртъ¹⁾; замѣня іодистый метиль іодистымъ аллиломъ они однако, вмѣсто ожидаемаго вторичнаго спирта съ однимъ радикаломъ аллиломъ, получаютъ—диаллилкарбинолъ²⁾, вторичный спиртъ диэтиленоваго ряда.

Вводя въ реакцію этиловый эфиръ укесной кислоты вмѣсто муравьиаго, удается В. Соркину³⁾ съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ получить диаллилметилкарбинолъ—первый представитель третичныхъ спиртовъ ряда $\text{C}_n \text{H}_{2n-3}(\text{OH})$. Замѣной укеснаго эфира — пропионоваго, маслянаго, изомаслянаго—получены и изслѣдованы гомологи диаллил-

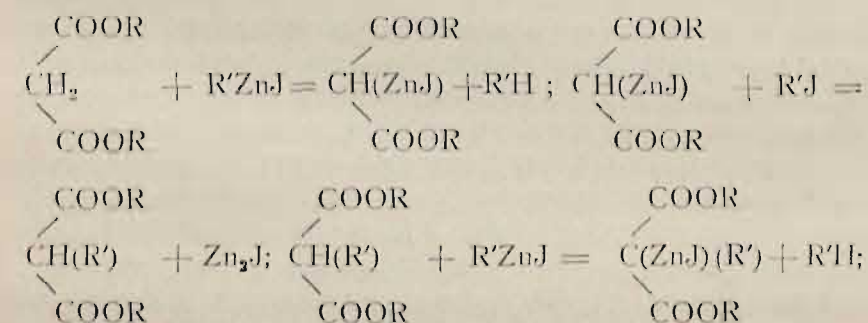
¹⁾ Ж. 6₂₀₈; ²⁾ 8₂₃₅; ³⁾ 8₁₂, 9₁₂

метилкарбинола — диаллилэтилъ⁴⁾, диаллилпропилъ⁵⁾, диаллилпропилкарбинолъ⁶⁾.

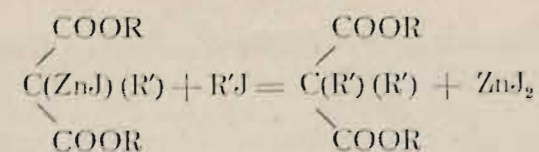
Щавелевый эфиръ съ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn даетъ диаллилщавелевую кислоту⁷⁾, а янтарный эфиръ γ -диаллил γ -оксимасляной к. и продуктъ обмыливанія послѣдняго— γ -диаллилбутиролактонъ⁸⁾.

Что касается дѣйствія смѣси іодистаго аллила съ іодистымъ этиломъ и цинка на щавелевый этильный эфиръ, то по имѣющимся въ литературѣ показаніямъ Франкланда и Дуппа⁹⁾, можно было ожидать, что іодоры, дѣйствуя совместно, дадутъ съ исходнымъ матеріаломъ аллилэтилщавелевый эфиръ. Изслѣдованіями С. Баратева установлено⁷⁾, что тутъ, какъ и въ случаѣ дѣйствія смѣси іодистыхъ этила и метила съ Zn на муравьиный эфиръ, каждый іодоръ реагируетъ самостоятельно, результатомъ чего въ данномъ случаѣ является механическая смѣсь диаллилщавелеваго и диэтилщавелеваго эфировъ.

Дѣйствіе Zn съ іодистымъ этиломъ или іодистымъ аллиломъ на малоновый эфиръ, изслѣдованное по порученію и подъ руководствомъ А. М-а, В. Матвѣевымъ¹⁰⁾ и С. Жуковскимъ¹¹⁾, привело къ результатамъ еще разъ наглядно показывающимъ на обособленное въ этомъ отношеніи положеніе малоновой кислоты. Продуктами указанныхъ реакцій на малоновый эфиръ оказались: въ первомъ случаѣ диэтилмалоновый эфиръ и этанъ, а во второмъ — диаллилмалоновый эфиръ и пропиленъ.

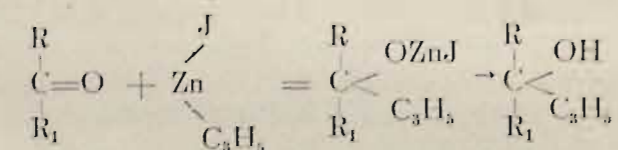


¹⁾ Ж. 13₄₈₈; ²⁾ 10₂₇₂; ³⁾ 11₂₉₅; ⁴⁾ 9₂₁₅; ⁵⁾ 33₂₅₀; 35₁₁₇₀; ⁶⁾ Ann. 135₃₆; ⁷⁾ 17₄₉₆; ⁸⁾ 19₂₉₇; 601; ⁹⁾ 19₂₉₇; 612.



Открытый путь введения радикала аллила в муравьиный эфир, приведший к синтезу диаллилкарбинола, дал надежду приготовить третичные спирты ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$ при действии иодистого аллила и цинка на кетоны.

Первые опыты с ацетоном¹⁾ привели к желаемому результату и повторены в большем масштабе: составили содержание статьи А. и М. Зайцевых: „Синтез и свойства аллилдиметилкарбинола“²⁾. Пользуясь новым методом, который оказывается практически значительно более удобным, чем перенесенный на почву непредельных соединений Бутлеровский способ получения третичных спиртов жирного ряда, ученики А. М. под его ближайшим руководством получают третичные спирты этиленового ряда, исследуют их свойства и превращения.



Применя для синтеза сначала простые кетоны готовятся, кроме вышеназванного аллилдиметилкарбинола, еще аллилдипропилкарбиноль³⁾, аллилдиэтилкарбиноль⁴⁾, аллилдизопропилкарбиноль⁵⁾; применя смешанные кетоны получают соответственные спирты: аллилметилпропилкарбиноль⁶⁾, аллилметилэтилкарбиноль⁷⁾, аллилметилгексилкарбиноль⁸⁾, аллилметилтретичнобутилкарбиноль⁹⁾, аллилметилзопропилкарбиноль¹⁰⁾, аллилметилбутилкарбиноль с нормальным и вторичным бутилом¹¹⁾, аллилметилзобутилкарбиноль¹²⁾. Из фенилэтилкетона и ацетофенона соответственно образуются аллилэтилфенилкарбиноль¹³⁾ и

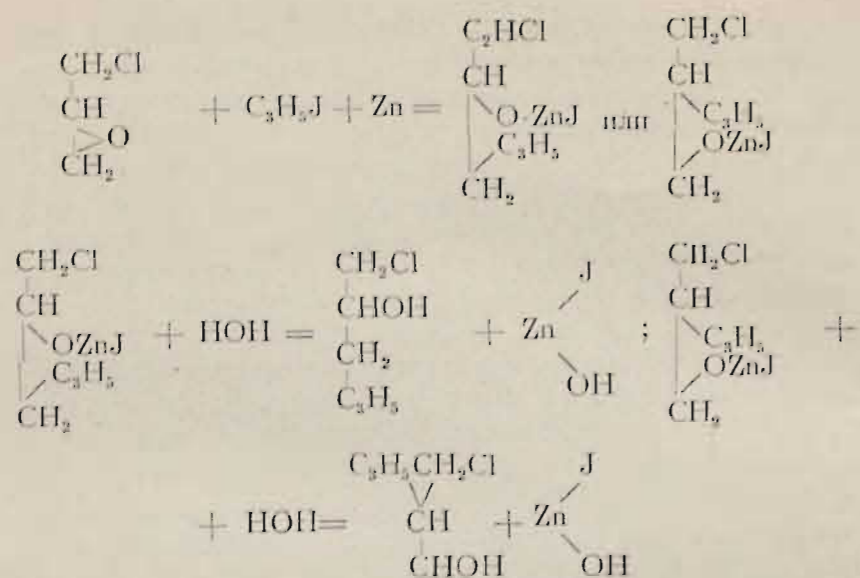
¹⁾ Ж 8₄; ²⁾ 8₂₄₃; ³⁾ 10₂₂₃; ⁴⁾ 10₂₆₁; ⁵⁾ 13₂₇; ⁶⁾ 11₁₀₀; ⁷⁾ 24₁₀₃; ⁸⁾ 24₁₂₇; ⁹⁾ 30₂₇₃; ¹⁰⁾ 32₇₀₁; ¹¹⁾ 33₂₀; ¹²⁾ 36₂₁₁; ¹³⁾ 30₁₁₀.

аллилметилфенилкарбиноль¹⁾. Имется также указание, что действием иодистого аллила и цинка была подвергнута камфора²⁾. В последнее время эта реакция применяется к моноциклическим кетонам³⁾ и служит темой работ М. Зайцева. Три представителя моноциклических кетонов ментон, метилциклогексанон и циклогексанон, реагируя с иодистым аллилом и цинком совершенно аналогично алифатическим кетонам, дают аллилментил, аллилметилциклогексанил и аллилциклогексанил. Как реагируют их гомологи, покажет время.

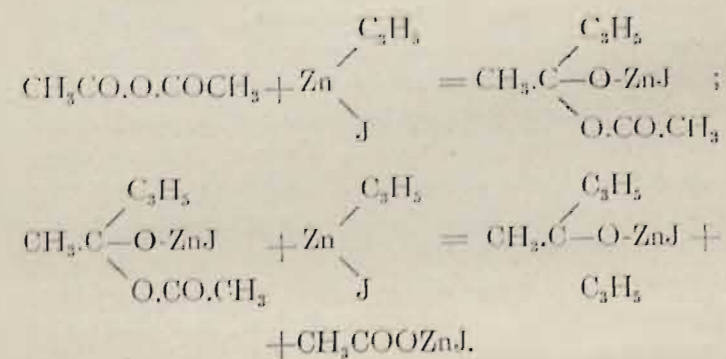
При получении вышеуказанным методом аллилдиметилкарбинола найден был побочный продукт состава $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. После тщательных исследований⁴⁾ выяснилось, что он представляет собою изопропилированный аллилдиметилкарбиноль. Происхождение его объясняется действием иодистого изопропила, присутствующего как примесь в употреблявшемся при реакции иодистом аллиле, на готовый уже диаллилметилкарбиноль. Последний синтез аналогичен получению ароматических углеводородов по способу Цинке. Это объяснение было подтверждено результатами специальной работы⁵⁾, в которой из смеси иодистого аллила с иодистым первичным изобутилом в присутствии цинка на ацетон получен аллилдиметилкарбиноль, в коем один атом водорода замещен изобутильной группой.

Благодарная тема действия иодистого аллила и цинка на кислородные органические соединения паводит А. М. Зайцева на мысль исследовать в этом отношении и такие вещества, в которых средство кислорода распределено между двумя углеродными атомами, связанными непосредственно. Такими соединениями являются, как известно, окиси двухатомных радикалов. Как исходный продукт был избран энихлоргидрин. Оказалось, что таковой реагирует с иодистым аллилом и цинком совершенно аналогично уже указанным выше кислородсодержащим соединениям. В результате был получен и исследован⁶⁾ хлороспирт, детальное строение, которого осталось нерешенным:

¹⁾ Ж. 33₂₈₁; ²⁾ 33₂₉₉; ³⁾ 41₁₀₅; ⁴⁾ 15₁₁₂₋₂₁₆, 16₇₄₁; ⁵⁾ 15₅₁₇; ⁶⁾ 15₅₁₄, 16₇₃₂.

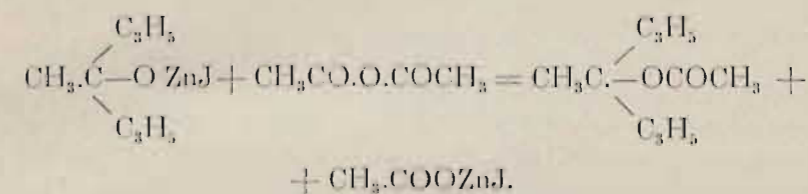


Последними, въ смысл хронологическаго порядка, кислородсодержащими соединениями, къ которымъ А. М. применилъ дѣйствіе іодистаго аллила и цинка, были ангидриды одноосновныхъ кислотъ. Раньше всѣхъ былъ произведенъ опытъ съ уксуснымъ ангидридомъ¹⁾. Оказалось, что при этой реакціи, веденной въ присутствіи эфира, получается диаллилметилкарбинолъ съ лучшимъ выходомъ и въ болѣе чистомъ видѣ, чѣмъ при дѣйствіи іодичкаллия на уксусноэтиловый эфиръ. Схема реакціи слѣдующая:



¹⁾ Ж. 36₁₆.

Опытъ показалъ, что кромѣ спирта образуется всегда еще его сложный эфиръ:



Примѣненіе этой реакціи было распространено при участіи учениковъ А. М. а съ количественными видоизмѣненіями реагирующихъ веществъ и на ангидриды пропионовою, масляной и изомасляной кислотъ¹⁾ съ такими же благоприятными результатами, какъ и при уксусномъ ангидридѣ.

Полученныя вышеописанными способами вещества представляли громадный и во многихъ случаяхъ интересный матеріалъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій. Обработка этого матеріала дала возможность не только А. М.-у вывести не одну здравую химическую идею, но запаса также нѣкоторыхъ сотрудниковъ его на многіе годы химической экспериментальной работы, имѣющей немаловажное значеніе для общаго развитія химіи.

Установка строенія получаемыхъ спиртовъ производилась на основаніи ихъ эфировъ, галоидныхъ соединений и продуктовъ окисленія.

Имѣвшіеся препараты чистыхъ непредѣльныхъ спиртовъ и ихъ уксусныхъ эфировъ позволяютъ А. М.-у вывести соотношенія между точками кипѣнія спирта и соответствующаго ему уксуснаго эфира²⁾. Сопоставленія эти показали, что уксусные эфиры кипятъ выше спиртовъ въ среднемъ на 18,94 и что при замѣнѣ каждой метильной группы на аллильную точка кипѣнія возвышается въ предѣлахъ 34,925—41,95. По химическимъ превращеніямъ для непредѣльныхъ спиртовъ характерно отношеніе къ брому и окисленію.

¹⁾ Ж. 39₁₂₂₂; ²⁾ 9₁₇.

Благодаря нетруднымъ способамъ найденнымъ А. М. для получения спиртовъ, применяются новые или известные уже методы превращенія ихъ въ соответственные непредѣльные углеводороды.

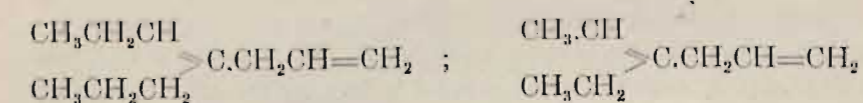
Въ то время знакомство съ непредѣльными углеводородами и ихъ строеніемъ было еще очень бѣдно фактами. Приготовление n-бутиловаго алкоголя и диэтилкарбинола позволяетъ черезъ ихъ іодоры и отщепленіе элементовъ іодистаго водорода перейти къ амилену и бутилену и, опираясь на выведенную раньше законность о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодоводорода, опредѣлить ихъ строеніе. Присоединяя затѣмъ къ этимъ углеводородамъ бромъ и замѣняя его, въ образованныхъ такимъ образомъ бромистыхъ соединеніяхъ, водными остатками получаютъ и изслѣдуютъ гликолы и продукты окисленія послѣднихъ азотной кислотой¹⁾.

Нѣкоторые спирты этиленоваго ряда, полученные изъ кетоновъ, тоже превращаются въ соответственные углеводороды. Способъ этого превращенія конечно другой, чѣмъ вышеописанный. Здѣсь путемъ отнятія элементовъ воды при помощи сѣрной кислоты достигается полученія углеводородовъ. Поставленные опыты доказали, что взбалтываніе спирта съ крѣпкой сѣрной кислотой ведетъ къ полимеризаціи, между тѣмъ какъ нагреваніе до 100° съ разведенной кислотой чаще даетъ въ результатѣ продуктъ не полимеризованный.

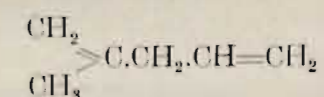
Первымъ былъ изслѣдованъ А. Зайцевымъ и В. Никольскимъ одинъ изъ углеводородовъ C₁₂H₂₀, полученный изъ аллилдиметилкарбинола при нагреваніи послѣдняго около педѣли въ запаянной трубкѣ съ равнымъ объемомъ разведенной сѣрной кислоты. Тщательныя изслѣдованія его отношеній къ брому, соляной кислотѣ и хромовой смѣси не привели къ окончательному заключенію о его строеніи²⁾; Н. Альбицкимъ была опредѣлена также его светопреломляющая способность³⁾. Полученіемъ и дальнѣйшимъ изученіемъ двухъ другихъ углеводородовъ C₁₀H₁₈ и C₈H₁₄, образующихся подобно первому при дегидратаци аллилдипро-

¹⁾ Ж. 7₂₇₁₋₃₁₆; ²⁾ 15₁₁₁; ³⁾ 15₃₂₁.

пидкарбинола и аллилдиетилкарбинола, занимался съ успѣхомъ С. Н. Реформатскій⁴⁾ и, опредѣливъ количества присоединяющагося къ нимъ брома и продукты окисленія хромовой смѣсью, заключилъ о существованіи въ каждомъ изъ нихъ двухъ этиленныхъ связей, что подтверждалось также ихъ оптическими свойствами (Н. Капон и Ковъ). Строеніе ихъ на основаніи вышеуказанныхъ реакцій представляется въ слѣдующемъ видѣ:



Изученіе углеводорода C₆H₁₀, полученнаго А. и М. Зайцевыми⁵⁾ вмѣстѣ съ углеводородомъ C₁₂H₂₀, при дегидратаци аллилдиметилкарбинола выпало на долю Е. Любарскаго⁶⁾. Онъ приготовилъ его отнятіемъ элементовъ хлористаго водорода посредствомъ алкогольнаго раствора фдкаго кали отъ хлорюра аллилдиметилкарбинола. Послѣ изученія главнѣйшихъ его превращеній, оказалось, что углеводородъ представляетъ собою несимметрической метилаллилэтиленъ съ формулой строенія.



Дѣйствіемъ іодидкалліа на этиловые эфиры нѣкоторыхъ двусосновыхъ предѣльныхъ кислотъ были получены соответственныя оксикислоты. Первой изъ нихъ и вообще первой оксикислотой двухатомной одноосновной ряда C_nH_{2n-4}O₃, была получена, какъ уже упоминалось, кислота диаллилщавелевая⁷⁾. Надъ разработкой вопроса о ея свойствахъ, превращеніяхъ и строеніи работали: Е. Шацкій⁸⁾, С. Баратаевъ⁹⁾, П. Буличъ¹⁰⁾, С. Фокниъ¹¹⁾. Изслѣдованія эти имѣютъ не только частное значеніе, какъ показавшія химическія отношенія упомянутой кислоты, но

⁴⁾ Ж. 15₁₂₉₋₃₁₈; ⁵⁾ 8₃₀₀; ⁶⁾ 32₁₁₀; ⁷⁾ Ж. 9₂₁; ⁸⁾ 17₆₁₋₈₅; ⁹⁾ 17₁₀₇; ¹⁰⁾ 19₁₇₋₉₇; ¹¹⁾ 22₁₂₂.

и, какъ увидимъ ниже, немаловажное общее значеніе въ особенности для разъясненія вопроса о процессахъ окисленія.

Въ лабораторіи А. М. Зайцева подвергались окисленію различныя соединенія. Въ то время за недостаткомъ фактическаго матеріала, такъ какъ извѣстны были лишь работы Р и н н е и Т о л л е н с а объ окисленіи аллилового спирта, окисленіе непредѣльныхъ спиртовъ было очень мало разработано. Результаты окисленія диаллилкарбинола, диаллиметилкарбинола и аллилдиметилкарбинола рѣшаютъ основную законность окисленія веществъ съ многократными связями. По этому поводу А. М. говоритъ слѣдующее: „мы думаемъ, что главнымъ пунктомъ для окисленія является не углеродный атомъ, связанный съ гидроксилью, но углеродные пары, связанные двойною связью“. Въ этихъ словахъ можно усматривать зачатокъ той мысли, что при помощи умѣло подобраннаго окислителя по продуктамъ окисленія имъ непредѣльныхъ соединеній можно будетъ опредѣлять положеніе многократныхъ связей въ исходныхъ веществахъ. Эту мысль своего учителя Е. Е. Вагнеръ облекъ, какъ извѣстно, въ форму законности.

Что касается расщепленія частицы по мѣсту двойной связи подъ вліяніемъ окислительныхъ процессовъ, то правило относительно этого факта было дано Кекуле, но матеріалъ, полученный Бертелло и Бутлеровымъ, противорѣчилъ, выведенной правильности. Въ то время еще не были установлены строго опредѣленные условія окисленія, что конечно мѣшало пользоваться этимъ процессомъ, какъ методомъ. Общеупотребляемыми окислителями служили то хромовая смѣсь, то азотная кислота и лишь немногіе примѣняли растворы марганцовокаліевой соли.

Существовавшіе методы опредѣленія положенія этиленовой связи въ частицѣ страдали или недостаточной общностью, или неособенной точностью. Такъ, выведенная Марковниковымъ законность о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодистаго водорода и элементовъ воды, даетъ возможность превратить данный углеводородъ въ галлодагидридъ соответствующаго ему спирта или же въ самый спиртъ и такимъ образомъ узнать строеніе исходнаго углеводорода. Но такъ какъ не все этиленовые углеводороды съ одинаковою легкостью вступаютъ въ реакціи при-

соединенія и часто для этого требуется повышенная температура, при которой возможны изомеризаціонные процессы, то и методъ этотъ оказывается не всегда надежнымъ.

Другимъ методомъ являлся тогда довольно общій способъ Эльтекова, состоящій въ томъ, что полученный изъ углеводорода дѣйствіемъ на него брома броморъ нагревался съ водою и окисью свинца до 140°. Строеніе образовавшихся такимъ образомъ алдегидовъ или кетонровъ проливалось свѣтъ на положеніе двойной связи въ исходномъ веществѣ. Но, какъ извѣстно, въ такихъ условіяхъ изъ углеводородовъ могутъ получаться кромѣ желаемыхъ α -дибромуровъ еще и другіе, а также довольно высокая температура опыта способствуетъ во многихъ случаяхъ осмолѣнію получаемыхъ алдегидовъ.

Началомъ выработки общаго надежнаго метода для опредѣленія положенія двойной связи слѣдуетъ считать изслѣдованія Танагара надъ окисленіемъ растворомъ марганцовокаліевой соли кислотъ фумаровой и малениновой. Повтореніе этихъ работъ позволяетъ Кекуле въ 1880 г. сдѣлать наблюденіе о присоединеніи гидроксилью къ непредѣльнымъ кислотамъ и вывести правило, о которомъ уже упоминалось. Однако важное значеніе дѣйствія минеральнаго хамелеона для изслѣдованія непредѣльныхъ кислотъ и вообще непредѣльныхъ соединеній не было достаточно оцѣнено до появленія въ свѣтъ въ 1885 г. работы А. М-а объ окисленіи растворомъ перманганата олеиновой и алалининовой кислотъ ¹⁾. Въ этой работѣ А-у М-у впервые удалось доказать общность этой реакціи и для основныхъ кислотъ, и приготовить путь Е. Е. Вагнеру для еще большаго обобщенія этого метода.

Что касается взглядовъ А-а М-а на механизмъ процесса окисленія, то онъ допускалъ, что въ первую фазу реакціи присоединяется кислородъ, во вторую имѣетъ мѣсто присоединеніе воды, т. е. гидратация. Такимъ именно образомъ объясняется впр. дѣйствіе азотной кислоты на диаллицивалелевую съ образованіемъ соответственнаго лактона—тетраоксиоктолактона. Со временемъ, послѣ работъ

¹⁾ Ж. 17_{III}.

Е. Е. Вагнера, взгляды этотъ долженъ былъ существенно измѣниться.

Обильный матеріалъ синтетически полученныхъ непредѣльныхъ спиртовъ изслѣдуется по отношенію его къ окислителямъ, преимущественно къ щелочному раствору марганцовокаліевой соли. Опыты ведутся по большей части съ 5% перманганатомъ и лишь въ послѣдствіи концентрація вводимого въ реакцію минеральнаго хамелеона уменьшается до 1%. Эти первоначальныя условія не ведутъ, конечно, къ возможности уловить продукты первой фазы реакціи—многоатомные алкоголи, а получаютъ оксикислоты болѣе бѣдныя углеродомъ, чѣмъ исходный спиртъ. Изъ алкоголей съ однимъ радикаломъ аллиломъ происходятъ тогда гомологи этиленмолочной кислоты, изъ алкоголей съ двумя аллилами—гомологи оксиглутаровой кислоты. Наблюдается, значитъ, окисленіе и распадъ частицы по мѣсту двойной связи. Полученныя этимъ путемъ нѣкоторыя предѣльныя оксикислоты дѣйствіемъ на нихъ водотнимающихъ веществъ (разведенной сѣрной кислоты) подвергаются дегидратации, превращаясь въ соответствующія непредѣльныя кислоты. Такимъ образомъ напр. изъ аллилдиметилкарбинола получена β -диметилэтиленмолочная (оксивалериановая) кислота, а затѣмъ β -диметилакриловая (ангеликовая) ¹⁾. Окисленіемъ аллилдипропилкарбинола, аллилдипропилэтиленмолочная, β -диэтилэтиленмолочная ²⁾,— а окисленіемъ диаллилэтилкарбинола β -метилоксиглутаровая кислота ³⁾ и т. д. Вышеуказанные переходы усердно разрабатывались въ Казанской лабораторіи; о томъ свидѣтельствуетъ болѣе десятка печатныхъ работъ, въ которыхъ кромѣ А-а М-а принимали участіе слѣдующіе его ученики: Земляничъ ⁴⁾, Сорокинъ ⁵⁾, Рябининъ ⁶⁾, Широковъ ⁷⁾, Лебединскій ⁸⁾, Альбицкій ⁹⁾, Устиновъ ¹⁰⁾, Покровскій ¹¹⁾, Галанцевъ ¹²⁾ и другіе.

Послѣ того какъ А. М. при окисленіи олеиновой кислоты перманганатомъ получилъ диоксистеариновую и по-

¹⁾ Ж. 11₃₁, 11₃₁, 17₁₃₉. ²⁾ 11₃₀₅. ³⁾ 11₃₀₅. ⁴⁾ 11₃₁₁₋₁₁₀₀. ⁵⁾ 11₃₈₅. ⁶⁾ 11₃₉₁.
(⁷⁾ 13₄ 13₁₁₆. ⁸⁾ 13₂₇. ⁹⁾ 15₅₀₆. ¹⁰⁾ 17₁₃₉. ¹¹⁾ 32₆₅. ¹²⁾ 32₆₉.

слѣдственныхъ по отношенію къ детальной разработкѣ метода окисленія хамелеономъ работъ Е. Е. Вагнера, изъ тѣхъ же одноатомныхъ непредѣльныхъ спиртовъ приготовляются осторожнымъ окисленіемъ соответствующіе имъ предѣльные многоатомные алкоголи: изъ спиртовъ съ одной этиленной связью—глицерины, изъ спиртовъ съ двумя этиленными связями—пентиты. Аллилметилкарбиноль ¹⁾ и аллилгексилкарбиноль ²⁾ дали соответственные глицерины, а диаллилметилкарбиноль ³⁾ и диаллилдипропилкарбиноль ⁴⁾—соответственные пятиатомные алкоголи.

Къ нѣкоторымъ полученнымъ такимъ путемъ глицеринамъ примѣняется дѣйствіе разведенной сѣрной кислоты съ цѣлью изучить продукты дегидратации. Получаются спиртоокиси; изъ нихъ первой по времени является спиртоокись, исходнымъ матеріаломъ для которой служить аллилметилтретичнобутилкарбиноль ⁵⁾, а затѣмъ спиртоокиси генетически связанныя съ аллилметилпропилкарбиноломъ, аллилметилэтилкарбиноломъ и аллилметилбутилкарбиноломъ ⁶⁾.

Вышеуказанныя многочисленныя изслѣдованія въ области одноатомныхъ спиртовъ являются отправнымъ пунктомъ для работъ С. Н. Реформатскаго о полученіи изъ одноатомныхъ непредѣльныхъ спиртовъ многоатомныхъ алкоголей путемъ присоединенія къ первымъ хлорноватистой кислоты.

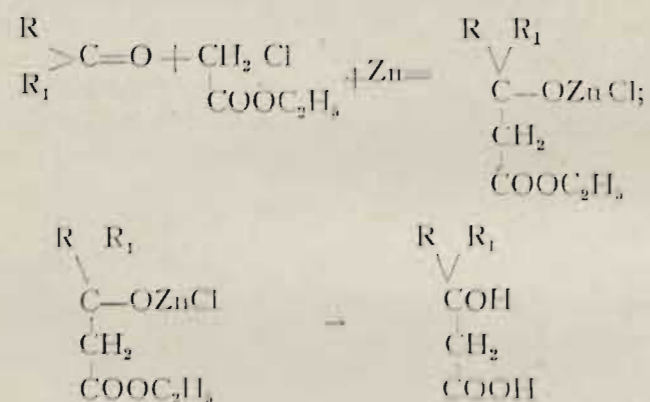
До того времени многоатомные спирты получались почти исключительно по способу Вюрца. Этимъ именно способомъ М. Зайцевъ и Діевъ старались получить пентитъ изъ диаллилкарбинола ⁷⁾, но онъ для полученія спиртовъ болѣе атомности оказался мало практическимъ. Послѣ того, какъ Эльтековъ обратилъ свое вниманіе на реакцію Каріуса относительно присоединенія хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ соединеніямъ и изъ добытыхъ такимъ образомъ хлоргидриновъ получилъ рядъ окисей способныхъ соединяться съ водой, переходя при этомъ въ гликолы путь для полученія многоатомныхъ спиртовъ былъ намѣченъ.

Пользуясь своимъ новымъ методомъ С. Н. Реформатскій приготовилъ и изслѣдовалъ глицерины изъ аллилдн-

¹⁾ Ж. 24₁₆₅. ²⁾ 24₁₇₁. ³⁾ 32₆₁. ⁴⁾ 33₃₁₅. ⁵⁾ 32₇₈₆. ⁶⁾ 36₃₃₉. ⁷⁾ 13₃₅₀ 17₅₁₂.

метилкарбинола, аллилдизтилкарбинола, аллилметилпропилкарбинола ¹⁾, а также окиси пятиатомного спирта ²⁾ из диаллилкарбинола и четырехатомного ³⁾ из диаллила, надъ которымъ въ свое время работала В. Сорокинъ ⁴⁾.

Кажется умѣстнымъ упомянуть здѣсь о работахъ С. Н. Реформатскаго, касающихся новаго синтеза двухатомныхъ одноосновныхъ кислотъ изъ кетоновъ ⁵⁾. Исслѣдованія эти начаты были по предложенію А. М. Зайцева въ Казани, а выполнены С-мъ Н-мъ частью въ Геттингенѣ, частью въ Гейдельбергѣ. Дѣйствіемъ цинка и монохлороуксуснаго эфира на кетоны получаются этиловыя эфиры β-оксикислотъ, а омыленіемъ послѣднихъ самыя оксикислоты. Были изслѣдованы въ этомъ направленіи: ацетонъ, диэтилкетонъ, метилпропилкетонъ и бутиронъ.



Оказывается значитъ, что пользуясь новымъ методомъ можно синтезировать третичныя β-оксикислоты.

Въ виду аналогіи строенія кетоновъ съ алдегидами являлась надежда, что изъ послѣднихъ тѣмъ же путемъ удастся получать вторичныя оксикислоты ⁶⁾. Произведенныя опыты привели однако къ другимъ результатамъ; они показали, что и въ этомъ случаѣ на счетъ цинка и монохлороуксуснаго эфира происходитъ образованіе хлороцинкоорганическаго соединенія, но оно дѣйствуетъ на алдегидъ лишь полимеризующимъ образомъ.

¹⁾ Ж. 17₁₇₇₁, 21₂₇₁; ²⁾ 21₂₉₅; ³⁾ 21₃₂₀; ⁴⁾ 10₃₆₄, 366; 11₂₆₅, 377; ⁵⁾ 19₂₉₈; 22₄₁₅; 22₁₉₄.

Описаніе изслѣдованій, вытекавшихъ изъ новыхъ методовъ данныхъ А. М. Зайцевымъ для полученія переносимыхъ спиртовъ отвлекло насъ далеко въ сторону отъ другихъ не менѣе важныхъ вопросовъ, одновременно разрабатываемыхъ А. М. и его сотрудниками.

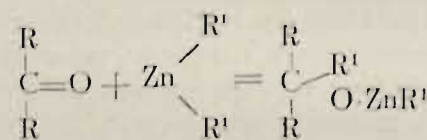
Къ такимъ принадлежитъ напр. вопросъ о продуктѣ восстановленія хлористаго сукцинила. Еще въ 1873 г. А. М., восстанавливая хлористый сукцинилъ получилъ соединеніе состава C₄H₆O ¹⁾ и впоследствии призналъ его янтарнымъ алдегидомъ, опираясь на аналогію своей работы съ работами Колябе и Вина ²⁾ надъ хлористымъ фталиломъ. Работы Гессерта ³⁾ и Бредта ⁴⁾ переѣмили такой первоначальный взглядъ на это вещество и дали возможность опредѣлить его ангидридную натуру. Такимъ образомъ былъ полученъ первый лактонъ — бутиролактонъ ⁵⁾.

Послѣ синтеза диэтилкарбинола изъ іодистаго этила съ цинкомъ и муравьиного эфира, послѣ изслѣдованія Е. Е. Вагнера о синтезѣ нѣсколькихъ вторичныхъ спиртовъ изъ алдегидовъ при дѣйствіи цинкоорганическихъ соединений, слѣдовало ожидать, что и кетоны тоже будутъ соединяться съ цинкалками и, образовавныя такимъ образомъ соединенія, обработанныя водой, дадутъ третичныя спирты. Имѣющіяся по этому вопросу литературныя данныя противорѣчили выведенному выше ожиданію. Такъ, работы Ритта и Бейльштейна ⁶⁾, Бутлерова и Павлова ⁷⁾ о ацетонѣ и Павлова ⁸⁾ о метилэтилкетонѣ, метилпропилкетонѣ, метилізобутилкетонѣ—показали, что кетоны отдають цинкалкамъ воду и уплотняются. Тутъ то А. М. ставитъ себѣ вопросъ, не обуславливается ли указанное отклоненіе по сравненію съ алдегидами тѣмъ обстоятельствомъ, что все до того времени изслѣдованные кетоны содержатъ рядомъ съ карбонильной группой метиль, а слѣдовательно имѣють такое строеніе, что легко даютъ, теряя воду, продукты уплотненія. Подвергнутое дѣйствію іодистаго этила и цинка кетоны, не содержащія метила по ближайшему сосѣдству съ карбонилемъ, самыя

¹⁾ Ann. 171₂₅₈; ²⁾ Zeit. f. Chem. 1866₃₁₅; ³⁾ Ber. B. 10₁₄₄₅; ⁴⁾ Ber. B. 13₇₄₈; ⁵⁾ Ж. 13₁₇₉; ⁶⁾ Ann. 126₂₃₅; ⁷⁾ Z. 1864₃₈₅; ⁸⁾ Ж. 8₃₁₅, 319.

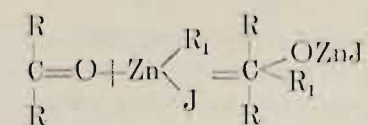
блестящимъ образомъ подтвердили мысль Зайцева¹⁾. Такимъ образомъ былъ найденъ переходъ отъ кетоновъ къ предѣльнымъ третичнымъ спиртамъ.

Что касается хода этого превращенія, то на первыхъ порахъ А. М. съ учениками сдѣлалъ предположеніе, что сначала образуются цинкалкилы, которые затѣмъ присоединяются къ карбонильной группѣ, точно также, какъ это происходитъ при дѣйствіи свободныхъ цинкакиловъ на алдегиды и щавелевые эфиры и такимъ образомъ получаютъ цинкмоноалкилалкоголяты соответственныхъ спиртовъ. Впоследствии однако изслѣдованія П. Менъшикова²⁾, произведенныя подъ руководствомъ А. М.-а привели къ иному толкованію механизма этого синтеза. Они опирались на томъ, что, если вышеизложенное мнѣніе справедливо, то слѣдуетъ ожидать, что и при дѣйствіи свободныхъ цинкакиловъ на кетоны не содержащіе по соседству съ карбонильной группой метила должны образоваться цинкмоноалкилалкоголяты третичныхъ спиртовъ:



Съ цѣлью выяснитъ этотъ вопросъ произведены опыты съ цинкэтиломъ и бутирономъ въ количествахъ отвѣчающихъ вышеуказанному равенству. Оказалось, что при этомъ не образуется цинкмоноэтилалкоголята этилдипропилкарбинола, а потому и механизмъ реакціи долженъ быть другой. Предположеніе, что іодистый этиль или цинкъ могутъ играть въ этомъ случаѣ роль катализаторовъ тоже не оправдалось. Здѣсь, значитъ, необходимо допустить такой же ходъ реакціи, какой принимается А. М. Зайцевымъ для образованія непредѣльныхъ третичныхъ спиртовъ изъ кетоновъ при помощи іодистаго аллила и цинка. Здѣсь именно долженъ реагировать на кетонъ іодцинкалкиль аналогичный по составу іодистому аллилу:

¹⁾ Ж. 17₁₇₆; ²⁾ 19₃₈.



Окончательно убѣдились въ этомъ, изслѣдуя содержаніе кетоновъ къ готовому іодцинкалкилу.

Изъ всего сказаннаго вытекаютъ слѣдующіе выводы: 1) свободные цинкалкилы не способны вступать въ реакцію съ кетонами, подобную той, какая имѣетъ мѣсто съ алдегидами и щавелевыми эфирами. Метильные кетоны подъ вліяніемъ цинкакиловъ уплотняются, а неметильные даютъ, повидимому, молекулярныя соединенія, которыя отъ воды снова распадаются на кетоны и углеводороды предѣльные, отвѣчающіе цинкалкалкамъ; 2) іодцинкалкилы метильные кетоны уплотняютъ, а неметильные кетоны реагируютъ съ первыми совершенно такъ же, какъ съ іодистымъ аллиломъ и цинкомъ, и даютъ третичные спирты.

Ограниченіемъ послѣдняго вывода является фактъ, что въ такомъ направленіи реагируютъ съ кетонами вполнѣ чисто только смеси цинка съ іодорами низшихъ спиртовъ метиловаго и этиловаго, между тѣмъ какъ уже іодистый пропиль претерпѣваетъ расщепленіе на углеводородъ ряда C_nH_{2n} іодистый водородъ, который затѣмъ, въ присутствіи цинка даетъ продукты возстановленія кетоновъ, т. е. вторичные спирты³⁾.

Такимъ образомъ было синтезировано нѣсколько спиртовъ, исходя изъ бутирона⁴⁾, диэтилкетона⁵⁾, этилпропилкетона⁶⁾.

Физическія свойства нѣкоторыхъ изъ этихъ спиртовъ послужили матеріаломъ Ф. Флавицкому⁷⁾ для его статьи „О соотношеніи температуръ кипѣнія одноатомныхъ спиртовъ съ ихъ химическимъ строеніемъ“.

Побочными продуктами этого превращенія являются иногда непредѣльные этиленовые углеводороды; строеніе нѣкоторыхъ изъ нихъ было выяснено⁸⁾.

¹⁾ Ж. 17₃₂₀; ²⁾ 17₅₁₇, 524; ³⁾ 17₅₂₀, 19₄₁; ⁴⁾ 19₅₈₇, 595; ⁵⁾ 19₃₆₉; ⁶⁾ 19₅₈₅, 599; ⁷⁾ 30₁₁₁.

Добытые факты вместе съ трудомъ Е. Е. Вагнера „Объ отношеніи алдегидовъ къ цинкорганическимъ соединеніямъ“ показали, что способность кислородсодержащихъ органическихъ веществъ соединяться съ цинкалкалими и іодцинкалкалими обусловливается присутствіемъ въ первыхъ карбонильной группы. Для полнѣйшаго убѣжденія были предѣланы въ этомъ направленіи опыты съ парaldeгидомъ¹⁾. Результаты показали, что въ данномъ случаѣ хотя и образуется вторичный бутиловый спиртъ, но въ такомъ незначительномъ количествѣ, что нужно думать, что образование его происходитъ на счетъ уксуснаго алдегида, происходящаго изъ парaldeгида въ условіяхъ реакціи. Слѣдовательно она протекаетъ согласно съ тѣмъ предположеніемъ, какое высказалъ Вагнеръ о взаимодѣйствіи іодцинкаллизла на парaldeгидъ. Если же сдѣлать это допущеніе, то необходимо признать, что это положеніе имѣетъ силу и по отношенію къ іодцинкалкалиамъ.

Разсмотрѣнная уже выше, по поводу исторіи примѣненія минеральнаго хамелеона какъ окислителя, работа А-а М-а „О реакціи окисленія олеиновой и элаидиновой кислоты марганцовокаліевой солью въ щелочномъ растворѣ“ была начальной статьёй большого ряда изслѣдованій въ области непредѣльныхъ кислотъ, въ особенности олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой, а также рицинолеиновой и льняной. Кромѣ окисленія $KMnO_4$ ²⁾, при чемъ получились соответственныя оксикислоты, кислоты подвергались различнымъ превращеніямъ и благодаря этому удалось установить частичную формулу льняной кислоты³⁾; такъ напр. путемъ отнятія элементовъ воды отъ олеиновой⁴⁾ и элаидиновой⁵⁾ кислотъ получена одна и та же оксистерариновая кислота; путемъ присоединенія и выдѣленія элементовъ іодоводорода — выдѣлены новые изомеры — изоолеиновая⁶⁾ и изоэруковая кислоты⁶⁾ и изслѣдованы переходы отъ элаидиновой къ изоолеиновой⁷⁾, отъ брассидиновой къ изоэруковой и эруковой⁸⁾. Опираясь на извѣстные случаи прямого соединенія съ двуэфринесто-кислыми щелочами малеиновой и фумаровой кислотъ, при-

¹⁾ Ж. 21₆; ²⁾ 17₄₁₇; 19₂₀₀; 21₁₇; 18; 24₄₀₀; ³⁾ 21₂₀₃; ⁴⁾ 18₂₀₀; ⁵⁾ 30₁₃₁; ⁶⁾ 18₃₁₂; 20₂₀₅; ⁷⁾ 24₄₀₁; ⁸⁾ 24₄₀₂.

чемъ реакція происходитъ съ образованіемъ солей предѣльныхъ сульфокислотъ за счетъ двойной углеродной связи, М., К. и А. Заицева дѣйствуютъ тѣмъ же реагентомъ на олеиновую и эруковую кислоты—онѣ переходятъ соответственно въ элаидиновую и брассидиновую кислоты. Тутъ же замѣчается, что на превращеніе влияетъ эфринстава кислота и выходъ элаидиновой кислоты находится въ прямой зависимости отъ количества взятой въ реакцію эфринстава кислоты¹⁾. Заключеніемъ всѣхъ этихъ работъ является кратенькая, по обыкновенію, „Замѣтка“²⁾ А. М. разясняющая строеніе и изомерию кислотъ: $C_{18}H_{34}O_2$ и $C_{22}H_{42}O_2$.

Вопросъ однако не исчерпывается: его подробно изучаетъ А. Альбицкий, и своими изслѣдованіями надъ содержаніемъ при возстановленіи продуктовъ присоединенія хлорноватистой кислоты къ кислотамъ олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой проливаетъ свѣтъ на нѣкоторыя важныя, хотя въ общихъ чертахъ уже извѣстныя, превращенія этихъ кислотъ³⁾. Онъ также, изслѣдуя дѣйствіе уксуснаго ангидрида на нѣкоторыя жирныя кислоты⁴⁾, даетъ новый удобопримѣнимый способъ полученія ихъ ангидридовъ, состоящій въ нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ кислоты съ уксуснымъ ангидридомъ. Этимъ методомъ получены ангидриды пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и эруковой кислотъ.

Для большей полноты настоящаго очерка прилагается таблица работъ, вышедшихъ изъ Казанской лабораторіи за время пребыванія въ ней А. М. Заицева и напечатанныхъ въ „Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества“, а также въ нѣкоторыхъ другихъ періодическихъ изданіяхъ. Изъ таблицы ясно какой громадный химическій капиталъ былъ внесенъ въ науку А. М-ъ, капиталъ, отъ котораго проценты еще долгое время получать будутъ какъ русскіе, такъ и иностранные химики.

¹⁾ Ж. 24₄₇₁; ²⁾ 24₅₀₁; 31₇₆; 106; 31₁₀₉; 106.



3491

Списокъ учениковъ А. М. Зайцева,

работы которыхъ напечатаны въ Ж. Р. Ф.-Х. О.

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Александровъ П. | 28. Канонниковъ И. |
| 2. Альбицкий А. | 29. Казанскій А. |
| 3. Андреевъ Г. | 30. Кононовичъ Н. |
| 4. Арбузовъ А. | 31. Лебединскій В. |
| 5. Баратаевъ С. | 32. Лебедевъ И. |
| 6. Бенингъ А. | 33. Лопаткинъ М. |
| 7. Богородскій А. | 34. Лукашевичъ К. |
| 8. Боянусъ А. | 35. Луньякъ А. |
| 9. Буличъ П. | 36. Львовъ В. |
| 10. Вагнеръ Д. | 37. Любарскій Е. |
| 11. Вагнеръ Е. | 38. Любарскій И. |
| 12. Вагнеръ Е. (младшій). | 39. Максимовичъ С. |
| 13. Введенскій В. | 40. Матвѣевъ В. |
| 14. Гнѣдинъ А. | 41. Марко Д. |
| 15. Гордонъ А. | 42. Меньшиковъ П. |
| 16. Горталозъ А. | 43. Михновичъ П. |
| 17. Грабовскій Н. | 44. Музуровъ Н. |
| 18. Діевъ В. | 45. Никольскій В. |
| 19. Емельяновъ М. | 46. Панфиловъ И. |
| 20. Жуковскій М. | 47. Петровъ К. |
| 21. Жуковскій С. | 48. Печниковъ А. |
| 22. Зайцевъ М. | 49. Покровскій А. |
| 23. Зайцевъ М. (младшій). | 50. Реформатскій А. |
| 24. Зайцевъ Н. | 51. Реформатскій С. |
| 25. Зайцевъ К. | 52. Рябининъ К. |
| 26. Зайцевъ П. | 53. Садовень. |
| 27. Земляницынъ А. | 54. Самосадскій А. |



- | | |
|--------------------|----------------------|
| 55. Симоновъ И. | 64. Устиновъ Д. |
| 56. Смиренскій А. | 65. Фокинъ С. |
| 57. Соколовъ Е. | 66. Кн. Хованскій С. |
| 58. Сорокинъ В. | 67. Хоновскій Б. |
| 59. Сырневъ. | 68. Чеботаревъ А. |
| 60. Спиридоновъ Н. | 69. Шацкій Е. |
| 61. Таланцевъ З. | 70. Шестаковъ В. |
| 62. Таліевъ К. | 71. Широковъ А. |
| 63. Урванцовъ Л. | 72. Щербаковъ А. |

СПИСОКЪ РАБОТЪ
А. М. ЗАЙЦЕВА
и его учениковъ.

1. А. Зайцевъ. „О диамидосалициловой кислотъ“. (Кандидатская диссертація). Ann. 133₃₂₁.
2. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі циановоки-слаго калія на монохлороуксусный этиль-ный эфиръ“. Ann. 133₃₂₂.
3. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі циановоки-слаго калія на монохлороуксусный этиль-ный эфиръ“. Ann. 135₂₂₉.
4. А. Зайцевъ. „О новомъ рядѣ органи-ческихъ сѣрнистыхъ соединеній. Диссерта-ція на степень доктора философіи Лейп-цигскаго универс.“. Ann. 139₃₅₄.
5. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі іодистаго мэ-тила на сѣрнистые мэтилъ и этиль“. Ann. 144₁₄₅.
6. А. Зайцевъ. О дѣйствиі азотной кисло-ты на сѣрнистые мэтилъ и этиль“. Ann. 144₁₄₈.
7. А. Зайцевъ. „О дѣйствиі азотной ки-слоты на нѣкоторыя органическія соедине-нія двуатомной сѣры и о новомъ рядѣ ор-ганическихъ сѣрнистыхъ соединеній полу-ченномъ при этой реакціи“. Казань, 1867. (Магистр. дис.)
8. К. Лукашевичъ. „О дѣйствиі азот-ной кислоты на двусѣрнистыя соединенія алкогольныхъ радикаловъ“. Z. 1868 г. (4), 641.
9. К. Лукашевичъ. „Отношеніе тиоаце-

- товаго эфира и тиоацетоваго ангидрида къ азотной кисл.“ Z. 1868 г. (4)
612.
10. К. Лукашевичъ. „Отношеніе іодистаго этила и іодистаго ацетила къ тиоуксусному ангидриду и іодистаго ацетила къ сѣрнистому этилу“. Z. 1868 г. (4).
643.
11. М. Зайцевъ. „О сродствѣ сѣры въ сѣрнистомъ амилъ-эфилѣ“. Ж. 2₁₇.
12. М. Зайцевъ. „О дѣйствиі цинкъ-натрія на смѣсь іодистаго эфила или мѣфила съ уксуснымъ ангидридомъ“. Ж. 2₄₉.
13. А. Самосадскій. „О дѣйствиі пятибромистаго фосфора на бромистый ацетилъ“. Ж. 2₃₂.
14. А. Зайцевъ. „Законность относительно прямого присоединенія кислорода къ нѣк. орган. соединеніямъ двухквивалентной сѣры и о дѣйствиі іодистаго этила на двухсѣрнистый эфилъ“. Ж. 2₃₃.
15. А. Зайцевъ. „Новый способъ превращенія жирн. кислотъ въ соотвѣт. имъ алкоголи; п—бутиловый алк. и его превращеніе во вторично бутиловый алк.“ Ж. 1₂₂₆; 2_{251, 259}.
16. А. Зайцевъ. „О возстановленіи хлористаго сукцинила“. Ж. 5₃₉₂.
17. А. Зайцевъ и Н. И. Грабовскій. „О нѣк. сѣристыхъ производныхъ изомерныхъ бутильныхъ алкоголей: п—бутильный меркаптанъ и сѣристый бутилъ“. Ж. 5₃₉₃.
18. Е. Вагнеръ и А. Зайцевъ. „Синтезъ диэтилъ карбинола, новаго изомера амилнаго алкоголя“. Ж. 6₂₉₀.
19. Канонниковъ и Зайцевъ. „Новый синтезъ вторичнаго бутильнаго алкоголя“. Ж. 6₃₀₈.
20. А. Зайцевъ. „Къ вопросу о порядкѣ присоединенія и выдѣленія элементовъ HJ въ органическихъ соединеніяхъ“. Ж. 7₂₉₉.
21. Е. Вагнеръ и А. Зайцевъ. „О бромистомъ амиленѣ и амиловомъ гликолѣ изъ диэтил-карбинола“. Ж. 7₂₉₃.

22. И. Вагнеръ и Е. Зайцевъ. „Превращеніе диэтилкарбинола въ метилпропилкарбиноль“. Ж. 7₃₀₂.
23. Н. Грабовскій и Е. Зайцевъ. „О бромистомъ бутиленѣ и бутиловомъ гликолѣ изъ п бутильнаго алкоголя“. Ж. 7₃₁₁, 7₃₁₇.
24. И. Канонниковъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Попытка приготовленія вторичнаго спирта съ радикалами этиломъ и аллиломъ“. Ж. 7₂₄₈.
25. М. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Диаллилкарбиноль“. Ж. 7₃₂₈.
26. А. Зайцевъ и В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Дѣйствиі іодистаго аллила и Zn на уксусный эфиръ“. Ж. 8₄₂.
27. М. Зайцевъ. „Синтезъ и свойства диаллилкарбинола“. Ж. 8₃₁₁.
28. И. Канонниковъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствиі смѣси іодистаго аллила съ іодистымъ этиломъ и цинка на муравейный эфиръ“. Ж. 8₃₃₉.
29. М. и А. Зайцевы. „Синтезъ и свойства аллилдиметилкарбинола“. Ж. 8₃₆₃.
30. В. Сорокинъ. „Диаллилметилкарбиноль“. Ж. 9₁₂.
31. А. Зайцевъ. „Замѣтка объ образованіи и свойствахъ непредѣльныхъ спиртовъ“. Ж. 9₁₇.
32. М. Зайцевъ. „Диаллилщавелевая кислота“. Ж. 9₂₄.
33. М. Зайцевъ и И. Канонниковъ. „Замѣтка о приготовленіи іодистаго аллила и уксуснаго ангидрида“. Ж. 9₃₁.
34. А. Зайцевъ. „Къ вопросу о превращеніи диэтилкарбинола въ метилпропилкарбиноль: синтезъ и свойства диэтилуксусной и метилпропилуксусной кислотъ“. Ж. 10₁₀₇.
35. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Объ окисленіи диаллила“. Ж. 10₂₃₅.
36. П. и А. Зайцевы. „О диаллилпропилкарбиноль“. Ж. 10₂₇₂.

37. П. и А. Зайцевы (пред. сообщ.). „О аллилдипропилкарбинолѣ“. Ж. 10₃₂₃.
38. П. и А. Зайцевы. „Объ аллилдипропилкарбинолѣ“. Ж. 10₃₃₉.
39. А. Широковъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Объ аллилдиэтилкарбинолѣ“. Ж. 10₃₄₁.
40. А. Зайцевъ. „Замѣтка о строеніи нѣк. непредѣльныхъ углеводовъ“. Ж. 10₃₆₅.
41. А. Широковъ и А. Зайцевъ. „Объ аллилдиэтилкарбинолѣ“. Ж. 10₃₉₃.
42. В. Сорокинъ. „Объ окисленіи диаллила и происходящаго изъ него гексильнаго гликола“. Ж. 10₃₉₆.
43. Рябининъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „О диаллилизопропилкарбинолѣ“. Ж. 11₃.
44. Земляницынъ и А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Объ окисленіи валеріановой кислоты изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 11₃.
45. К. Рябининъ и А. Зайцевъ. „О диаллилизопропилкарбинолѣ“. Ж. 11₂₉.
46. А. Земляницынъ и А. Зайцевъ. „Къ исторіи оксивалеріановой кислоты, происходящей при окисленіи аллилдиметилкарбинола“. Ж. 11₃₁.
47. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Строеніе диаллила“. Ж. 11₃₆₅.
48. В. Сорокинъ (пред. сообщ.). „Образов. β -метилоксиглутаровой кисл. изъ диаллилэтилкарбин.“. Ж. 11₃₆₅.
49. Рябининъ (пред. сообщ.). „О метильн. и этильн. эф. диаллилкарбин. и объ образующейся изъ перваго эф. β -метоксиглутаровой кисл.“. Ж. 11₃₆₅.
50. Земляницынъ (пред. сообщ.). „Объ аллилметилпропилкарбинолѣ и β -метилпропилэтиленмолочной кисл.“. Ж. 11₃₆₅.
51. Широковъ (пред. сообщ.). „О β -дипропил. и β -диэтилэтиленмолочныхъ кисл. и объ окисленіи аллилдиметилкарбинола и диаллилкарб.“. Ж. 11₃₆₅.

52. В. Сорокинъ. „Строеніе диаллила“. Ж. 11₃₇₇.
53. В. Сорокинъ. „Образованіе β -метилоксиглутаровой кисл. изъ диаллилметилкарбинола“. Ж. 11₃₈₈.
54. К. Рябининъ. „О метильномъ и этильномъ эфирахъ диаллилкарбинола и объ образующейся изъ перваго эфира β -метоксиглутаровой кисл.“. Ж. 11₂₉₄.
55. А. Земляницынъ. „Объ аллилметилпропилкарб. и объ образующ. изъ него β -метилпропилэтиленмолочной кисл.“. Ж. 11₄₀₀.
56. А. Широковъ. „Объ β -дипропил- β -диэтилэтиленмолочной кислотахъ и объ окисленіи KMnO_4 аллилдиметилкарбин. и диаллилкарбинола“. Ж. 11₄₀₅.
57. А. Широковъ (пред. сообщ.). „О превращеніи оксивалеріановой кис. (изъ аллилдиметилкарбинола) въ изопропилуксусную и объ іодоизопропилуксусной“. Ж. 13₄.
58. В. Лебединскій. „Объ аллилдипропилкарбинолѣ и образованіи изъ него β -дипропилэтиленмолочной кислоты“. Ж. 13₇.
59. А. Широковъ. „О превращеніи оксивалеріановой кисл. изъ аллилдиметилкарбинола въ изопропилуксусной кисл. и о β -іодоизопропилуксусную кисл.“. Ж. 13₁₀.
60. А. Широковъ. „Къ характеристикѣ β -диэтил- и β -дипропилэтиленмолочной кислоты“. Ж. 13₁₁₆.
61. А. Зайцевъ. „Новыя изслѣдованія Са Ва солей диэтилъ и метилпропилуксусной кислоты“. Ж. 13₁₂₀.
62. А. Зайцевъ. „О продуктѣ возстановленія хлористаго сукцинила и п-(γ) оксибутириновой кис.“. Ж. 13₁₇₃.
63. А. Смиренскій. „О диаллилэтилкарбинолѣ“. Ж. 13₁₈₃.
64. А. Зайцевъ. „Превращеніе бутириноваго лактона въ п-бутириновую кис.“. Ж. 13₃₅₅.
65. В. Діевъ. „Изслѣдованіе вещества, пе-

- регионающегося въ предѣлахъ 165°—185°, получаемаго какъ побочный продуктъ при добычаніи аллилдиметилкарбинола“.
66. В. Никольскій и А. Зайцевъ. „Исслѣдованіе углеводор. $C_{12}H_{20}$, получаемаго изъ аллилдиметилкарбинола“.
67. С. Реформатскій. „Исслѣдованіе углеводорода $C_{10}H_{18}$, получаемаго изъ аллилдипропилкарбинола“.
68. А. Альбицкій. „Исслѣдованіе β -дипропилакриловой кисл., получаемай изъ β -дипропилэтиленмолочной кисл.“
69. М. Лопаткинъ. „Исслѣдованіе продукта реакціи C_3H_5J и Zn на эпихлоргидринъ“.
70. В. Шестаковъ. „Составъ одного побочнаго продукта, получаемаго вмѣстѣ съ диаллилкарбиноломъ“.
71. Е. Шацкій. „Реакція смѣси іодистаго аллила съ іод. первич. изобутиломъ въ присутствіи Zn на ацетонъ“.
72. С. Реформатскій. „Исслѣдованіе углеводорода C_8H_{14} , получаемаго изъ аллилдиэтилкарбинола“.
73. Н. Альбицкій. „О свѣтопреломляющей способности углеводорода $C_{12}H_{20}$, получаемаго изъ аллилдиметилкарбинола“
74. М. Лопаткинъ. „Исслѣдованіе продукта реакціи C_3H_5J и Zn на эпихлоргидринъ“.
75. Н. Кононовичъ. „Исслѣдованіе изопропилированнаго аллилдиметилкарб. и его метильнаго эфира“.
76. Е. Шацкій. „Исслѣдованіе диаллилщавелевой к., ея солей и нѣкот. ея превращеній“.
77. Е. Шацкій. „Замѣтка о приготовленіи щавелеваго этильнаго эфира“.
78. С. Реформатскій (пред. сообщ.). „Полученіе многоатомныхъ спиртовъ и ихъ производныхъ при посредствѣ $HClO$ “.

79. А. Зайцевъ (пред. сообщ.). „Синтезъ третич. предѣльн. спиртовъ изъ кетонровъ“.
80. А. Зайцевъ. „О реакціи окисленія олеиновой и элаидиновой кисл. $KMnO_4$ въ щелочномъ растворѣ“.
81. А. Альбицкій и В. Никольскій. „О нелетучемъ продуктѣ окисленія углеводор. $C_{12}H_{20}$ изъ аллилдиметилкарбинола“.
82. Д. Устиновъ. „Исслѣдованіе β -диметил-акриловой, к. получаемай изъ β -диметилэтиленмолочной к., образующейся при окисленіи аллилдиметилкарбинола“.
83. С. Баратаевъ. „Исслѣдованіе реакціи C_3H_5J съ C_2H_5J и Zn на щавелевый этильный эфиръ“.
84. С. Баратаевъ. „Исслѣдованіе метоксилдиаллилуксусной кислоты“.
85. В. Діевъ. „Исслѣдованіе уксуснаго эфира получаем. изъ 4 бромистаго уксуснаго эфира диаллилкарбинола дѣйствіемъ CH_3COOAg “.
86. А. Чеботаревъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи C_2H_5J и Zn на бутиронъ: синтезъ этилпропилкарбинола“.
87. А. Горгаловъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи SP_3J+Zn на бутиронъ: синтезъ метилдипропилкарб.“
88. С. Баратаевъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи C_2H_5J+Zn на диэтилкетонъ. Синтезъ триэтилкарбинола“.
89. Д. Устиновъ и А. Зайцевъ. „О дѣйствіи C_3H_7J+Zn на бутиронъ: образованіе дипропилкарбинола“.
90. М., К. и А. Зайцевы. „Къ исторіи оксистеариновыхъ кислотъ различнаго происхожденія“.
91. А. Зайцевъ. „А. М. Бутлеровъ. Матеріалы къ біографіи его и очеркъ его экспериментальныхъ работъ“.

92. П. Меньшиковъ. „О дѣйствии цинк-этила и іодцинкаэтила на бутиронъ“. Ж. 19₂₃.
93. А. Реформатскій. „О дѣйствии CH_3J и Zn на диэтилкетонъ. Синтезъ диэтилметилкарбинола“. Ж. 19₁₁.
94. П. Буличъ. „Объ окисленіи HNO_3 диаллилщавелевой кисл.“ Ж. 19₇₃.
95. П. Буличъ. „О дѣйствии H_2SO_4 на диаллилщавелевую кислоту“ Ж. 19₉₇.
96. В. Матвѣевъ и С. Жуковскій. „О дѣйствии на малоновый эфиръ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn , и $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ и Zn “. Ж. 19₂₇.
97. С. Реформатскій (пред. сообщ.). „Новый синтезъ двуатомнымъ одноосновныхъ кислотъ изъ кетоновъ“. Ж. 19₂₈₈.
98. В. Діевъ и А. Реформатскій (пред. сообщ.). „Объ окисленіи рициноленовой и льняной (изъ льняного масла) кислотъ KMnO_4 въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 19₂₉₃.
99. Ф. Флавицкій. „О соотношеніи темп. кипѣнія одноатомныхъ спиртовъ съ ихъ химическимъ строеніемъ“. Ж. 19₃₆₉.
100. Е. Соколовъ. „О дѣйствии CH_3J и Zn на этилпропилкетонъ“. Ж. 19₃₈₇.
101. Е. Соколовъ. „О дѣйствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на этилпропилкетонъ“. Ж. 19₃₉₃.
102. Е. Соколовъ. „Исслѣдованіе углеводородовъ C_8H_{16} и C_9H_{18} , получаемыхъ изъ метилдипропилкарбинола и этилдипропилкарбинола“. Ж. 19₃₉₉.
103. С. Жуковскій. „О дѣйствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на малоновый этильный эфиръ“ Ж. 19₆₀₁.
104. В. Матвѣевъ. „О дѣйствии $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ и Zn на малоновый этильный эфиръ“. Ж. 19₆₁₃.
105. Н. Спиридоновъ. „Къ исторіи диоксистеариновой к., получасмой окисленіемъ обыкновенной олеиновой кислоты KMnO_4 въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 19₆₁₆.

106. М., К. и А. Зацевы. „Исслѣдованіе новаго изомера олеиновой кис. твердой олеиновой“ Ж. 20₃₈₈.
107. В. Введенскій. „Дѣйствиіе $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ и Zn на парaldeгидъ“. Ж. 21₉.
108. Л. Урванцовъ. „Окисленіе эруковой кисл. KMnO_4 въ щелоч. растворѣ“. Ж. 21₁₂.
109. В. Діевъ. „Окисленіе рициноленовой к. KMnO_4 въ щелоч. растворѣ“. Ж. 21₁₇.
110. А. Зацевъ. „Замѣтка по поводу двухъ послѣднихъ работъ объ окисленіи эруковой и рициноленовой кислотъ“. Ж. 21₂₄.
111. А. Реформатскій. „Исслѣдованіе льняной кислоты“. Ж. 21₂₀₃.
112. С. Реформатскій. „Синтезъ нѣкот. глицериновъ при посредствѣ HClO “. Ж. 21₂₇₄.
113. С. Реформатскій. „Исслѣдованіе первой окиси пятиатомнаго спирта изъ диаллилкарбинола“. Ж. 21₂₉₅.
114. С. Реформатскій. „Первая окись четырехатомнаго спирта изъ діаллила“. Ж. 21₃₂₀.
115. С. Реформатскій. „Дѣйствиіе Zn и монохлоруксуснаго эфира на кетоны и алдегиды“. Ж. 22₄₄.
116. С. Реформатскій. „Дѣйствиіе Zn и монохлоруксуснаго эфира на алдегиды“. Ж. 22₁₉₄.
117. Н. Зацевъ. „Анализъ сѣрной воды изъ Алексѣевского источника близъ Самары“. Ж. 22₃₁₉.
118. С. Фокинъ. „Окисленіе диаллилщавелевой кисл. KMnO_4 “. Ж. 22₃₂₂.
119. Н. Зацевъ. „Аллилметилкарбинолъ и его окисленіе въ соответствующій глицеринъ“. Ж. 24₁₃₈.
120. А. Боянусъ. „Аллилметилгексилкарбинолъ и его окисленіе въ соответствующій глицеринъ“. Ж. 24₁₇₁.
121. И. Панфиловъ. „Этилметилпропилэтиленгликоль“. Ж. 24₁₇₃.

122. М., К. и А. Зайцевы. „О дѣйстви двусѣрнистокислаго натрія и сѣрнистой кислоты на олеиновую и эруковую кисл.“ Ж. 24₈₇₇.
123. П. Александровъ и Н. Зайцевъ. „Объ изоэруковой кислотѣ“. Ж. 24₁₈₆.
124. И. Лебедевъ. „Превращеніе элаидиновой к. въ изоэруковую и эруковую кис.“ Ж. 24₁₉₆.
125. Н. Зайцевъ. „Превращеніе брассидиновой к. въ изоэрукову и эруковую кис.“ Ж. 24₁₉₆.
126. М. Жуковскій. „Окисленіе брассидиновой к. $KMnO_4$ въ щелочномъ растворѣ“. Ж. 24₁₉₉.
127. З. Таланцевъ. „Къ исторіи бегеновой кислоты“. Ж. 24₃₀₂.
128. А. Зайцевъ. „Замѣтка по вопросу о строеніи олеиновой, эруковой и изомерныхъ имъ кислотъ“. Ж. 24₃₀₄.
129. Е. Любарскій. „Исслѣдованіе жидкихъ кислотъ тюленьяго жира“. Ж. 30₁₃₃.
130. А. Щербаковъ и А. Зайцевъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на элаидиновую кислоту“. Ж. 30₁₃₁.
131. А. Богородскій. „Глицеринъ изъ аллилдипропилкарбинола“. Ж. 30₁₃₈.
132. М. Зайцевъ (младшій). „О метилдиэтилэтиленѣ“. Ж. 30₁₁₁.
133. А. Богородскій и И. Любарскій. „Объ аллилэтилфенилкарбинолѣ“. Ж. 30₁₁₆.
134. А. Гнѣдинъ. „Объ аллилметилтретичнобутилкарбинолѣ“. Ж. 30₂₇₂.
135. А. Альбицкій. „Къ вопросу объ изомеріи между олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотами“. Ж. 31₇₆.
136. А. Альбицкій. „О хлорстеариновой кислотѣ“. Ж. 31₁₀₀.
137. А. Альбицкій. „Дѣйствіе уксуснаго ангидрида на нѣкот. жирныя кислоты“. Ж. 31₁₀₃.
138. М. Емельяновъ и А. Альбицкій. „Объ элаидиновомъ ангидридѣ“. Ж. 31₁₀₆.

139. С. Максимовичъ. „Пятиатомный спиртъ изъ метилдиаллилкарбинола“ Ж. 32₆₁.
140. А. Покровскій. „ β -метилэтилэтиленмолочная и β -метилэтилакриловая кислота“ Ж. 12₆₃.
141. З. Таланцевъ. „ β -метилтретичнобутилэтиленмолочная кислота“. Ж. 32₆₉.
142. Е. Любарскій. „Углеводородъ C_6H_{10} изъ аллилдиметилкарбинола“. Ж. 32₁₁₀.
143. А. Казанскій (подъ руководствомъ А. Альбицкаго). „О дѣйстви бромоводорода на рицинолеиновую к. и на ея ацетильное производное“. Ж. 32₁₁₉.
144. А. Печниковъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на глицеринъ, получаемый изъ аллилметилтретичнобутилкарбинола“. Ж. 32₇₈₀.
145. Е. Вагнеръ (младшій). „Объ аллилметилизопропилкарбинолѣ“. Ж. 32₇₉₄.
146. К. Таліевъ. „Объ аллилметилбутилкарбинолахъ съ нормальнымъ и вторичнымъ бутиломъ“. Ж. 33₂₆.
147. Д. Марко. „Пятиатомный спиртъ изъ диаллилпропилкарбинола“ Ж. 33₂₆.
148. А. Арбузовъ. „Объ аллилметилфенилкарбинолѣ“. Ж. 33₃₈.
149. С. Реформатскій и Н. Лукашевичъ (пред. сообщ.). „О дѣйстви Zn на смѣсь ацетоуксуснаго эфира съ C_3H_5J и C_3H_5J' “. Ж. 33₃₅₀.
150. Гордонъ (пред. сообщ.). „О дѣйстви C_3H_5J+Zn на камфору“ Ж. 33₃₅₉.
151. Казанскій (пред. сообщ.). „О дѣйстви C_3H_5J+Zn на этильный эфиръ янтарной кислоты“. Ж. 33₃₅₉.
152. А. Альбицкій. „Къ вопросу объ изомеріи между олеиновой и элаидиновой, эруковой и брассидиновой кислотами“. Ж. 33₇₈₉.
153. А. Альбицкій. „Окисленіе непредѣльн. кислотъ реагентомъ Каро“. Ж. 34₈₁₀.
154. А. Казанскій. „Объ отношеніи янтарноэтильного эфира къ C_3H_5J въ присут-

- ствѣи Zn . Синтезъ γ -диаллилбутиролак-
тона и его свойства". Ж. 35₁₁₇₉.
155. П. М и х н о в и ч ъ. „О β -этилфенилэти-
ленмолочной к.". Ж. 35₁₁₈₃.
156. Н. и А. З а й ц е в ы. „Отношеніе нѣкот.
солей диоксистерянзвой кисл., получаемой
окисленіемъ $KMnO_4$ олеинзвой к. въ
щелочномъ растворѣ при нагрѣваніи до
высокой t^{00} ". Ж. 35₁₁₉₃.
157. А. З а й ц е в ъ (пред. сообщ.). „Объ от-
ношеніи іодцинкаллина къ уксусному ан-
гидриду". Ж. 36₁₆.
158. Д. В а г н е р ъ, В. Л ѣ в о в ъ, А. Б е-
н и н г ъ. „О дѣйстви H_2SO_4 на нѣкот.
глицерины, получаемые окисленіемъ неперед.
третич. спиртовъ ряда $C_n H_{2n-1}OH$ съ
однимъ радикаломъ аллилѣ". Ж. 36₃₉.
159. Д. М а р к о. „Объ аллилметилизобутил-
карбинолѣ". Ж. 46₇₁₁.
160. А. З а й ц е в ъ. „О дѣйстви іодцинкал-
лина на ангидриды одноосновныхъ ки-
слотъ". Ж. 39₁₂₃₂.
161. М. З а й ц е в ъ (пред. сообщ.). „Синтезы
въ ряду моноциклическихъ кетоновъ при
помощи іодцинкаллина". Ж. 41₁₃.



24.11.24



3461

Bibl. Gp. 566 W
Naukama
06. 98r.

0