

НАФТЕНЫ, ГЕКСАГИДРОБЕНЗОЛЫ

И

ИХЪ ПРОИЗВОДНЫЯ.

М. И. Коновалова.

Тверь
Типо-Литографія Ф. С. Муравьева.
1889 г.

Дозволено цензурою. Москва, 13-го Августа 1889 г.

П р е д и с л о в і е.

Изслѣдованіе одного изъ углеводородовъ кавказской нефти — *нононафтена* начато было мною подъ руководствомъ профессора Вл. Вас. Марковникова во время моего студенчества. Цѣлью изслѣдованія было провѣрить на одномъ частномъ примѣрѣ заключенія Бейльштейна и Курбатова о природѣ главной массы углеводородовъ кавказской нефти.

Первые уже результаты этого изслѣдованія привели меня къ необходимости ввести для сравненія въ кругъ изслѣдованія и гексагидробензолы съ 9 углеродами въ частицѣ. Изъ нихъ одинъ былъ уже извѣстенъ — *гексагидромезитиленъ*, другой — *гексагидропсевдокумоль* полученъ и описанъ мной.

Изложеніе этихъ изслѣдованій въ связи по возможности съ полнымъ обзоромъ всего, что до настоящаго времени сдѣлано въ области нафтенонъ и гидробензоловъ, и составляетъ предметъ предлагаемаго сочиненія.

Весь трудъ распадается на 5 главъ.

Изъ нихъ первыя четыре заключаютъ въ себѣ извѣстный фактическій матеріалъ по избранному мною предмету: въ *первой главѣ* описываются извѣстные

нафтенъ, во *второй*—ихъ производныя съ нафтиленами, въ *третьей*—извѣстные гексагидробензолы съ обзоромъ методовъ полученія гидроароматическихъ соединений, въ *четвертой*—производныя ихъ съ продуктами неполной гидрогенизаціи бензоловъ.

Пятая глава посвящена сопоставленіямъ и выводамъ, вытекающимъ изъ первыхъ четырехъ.

МОСКВА.

Химическая Лабораторія Университета.

Объясненіе сокращеній, находящихся въ цитатахъ.

- A. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie
 Spl. Supplementband.
 A. ch. Annales de chimie et de physique.
 B. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
 Bul. Bulletin de la société chimique de Paris
 C. r. Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris.
 Dingl'. Journ. Dingler's polytechnisches Journal
 J. Jahresbericht der Chemie.
 M. Monatshefte für Chemie
 Soc. Journal of the chemical society of London
 Z. Zeitschrift für Chemie
 Ж. Журналъ русскаго физико-химическаго общества.
 P. Poggendorff's Annalen der Physik.
-

Важнѣйшія замѣченныя опечатки.

Стран.	Строка.	НА ПЕЧАТАНО:	С Л Ъ Д У Е Т Ъ:
5	22 св.	индивидуамъ	индивидуумамъ
6	16 св.	при 15° и 0,7038	при 10° и 0,7138
—	10 св.	при 10°	при 11°
11	5 св.	0,8453	0,8543
24	2 св.	При	Но
42	19 св.	173°—176°	174°—176°
—	22 св.	0,9578	0,9518
44	13 св.	21,5%Cl	22,5%Cl
51	15 св.	хлоридовъ	іодуровъ
—	14 св.	чистей	чистотой
60	4 св.	CO ₂ = 0,6668 гр.	CO ₂ = 0,6068 гр.
65	3 св.	D ₀ ⁰ = 5,9111	D ₀ ⁰ = 0,9111
92	12 св.	масло;	масло
98	6 св.	Ag = 48,12%	Ag = 48,72%
105	4 св.	съ 1877	съ 1867
109	14 св.	съ 1883	съ 1873
112	10 св.	до 50°—80°	до 50%—80%
115	7 св.	гексагидротуоль	гексагидротолуоль
—	6 св.	C ₉ H ₁₂	C ₉ H ₁₈
122	5 св.	Gilden	Tilden
123	8 св.	C ₁₀ H ₁₆ O ₁₄	C ₁₀ H ₁₆ O ₄
—	12 св.	C ₉ H ₁₆	C ₈ H ₁₆
126	4 св.	22,09 = 37,36	22,09 = 3. 7,36
—	11 св.	117,9	117,97
127	сноска 2)	а къ не	а не къ
130	20 св.	въ небольшомъ количествѣ	въ небольшое количество
134	1 св.	тринитронсевдумола	тринитронсевдокумола
140	сноска 2)	Rohlenhydrate	Kohlenhydrate
143	8 св.	принисываетъ	принисываетъ
176	14 св.	C ₆ H ₆ (CO ₂ CH) ₄	C ₆ H ₆ (CO ₂ H) ₄
178	7 св.	формула:	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

ПОПРАВКА НЕТОЧНОСТИ.

На стран. 140-й, 9 строк. сн., напечатано: извлечь из нейтрализованного раствора фенозу эфиромъ, а нужно: удалить побочные продукты из нейтрализованного раствора эфиромъ, выпарить до суха и из остатка извлечь фенозу спиртомъ.

Г Л А В А I.

Н А Ф Т Е Н Ы.

Источники нафтеноевъ.

Именемъ нафтеноевъ Марковниковъ и Оглоблинъ ¹⁾ назвали углеводороды Кавказской нефти общей формулы C_nH_{2n} , обладающіе свойствами насыщенныхъ соединенийъ. Какъ замѣтили уже Марковниковъ и Оглоблинъ, нафтенны не составляютъ исключительной принадлежности кавказской нефти: они же, вѣроятно, находятся въ нефти ганноверской. Эйзенштюкъ ²⁾ даетъ углеводородамъ этой нефти, не измѣняющимся отъ сѣрно-азотной к., формулу C_nH_{2n} . Юльсманъ ³⁾ приписываетъ имъ, напротивъ формулу C_nH_{2n+2} ; вѣроятно оба рода углеводородовъ находятся въ смѣси. Тоже можно сказать о нефти бирманской. Варренъ Деларю и Гуго Миллеръ ⁴⁾ нашли въ ней углеводороды повидимому предѣльные, т. е. обладающіе свойствами парафиновъ; а Варренъ и Стореръ ⁵⁾ сочли ихъ за гомологи этилена, очевидно по ихъ элементарному составу. Пибаль и Фрейндъ ⁶⁾ въ галиційской нефти указываютъ на углеводороды этиленоваго ряда, не измѣняющіеся при дѣйствіи H_2SO_4 . Ляховичъ ⁷⁾ называетъ ихъ прямо гидроароматическими углеводородами (указыв. на присутствіе гексагидротолуола). Въ американскомъ минеральномъ маслѣ на-

¹⁾ Ж. XV, 237—268, 307—354. Исслѣдованіе Кавказской нефти.

²⁾ А. 113, 169.

³⁾ А. 114, 279.

⁴⁾ J. 1856, 606.

⁵⁾ J. 1867, 605.

⁶⁾ А. 115, 19.

⁷⁾ Ж. XIV 247. (От. 2-й).

ходятся также, вѣроятно, вмѣстѣ съ господствующими предѣльными углеводородами C_nH_{2n+2} и углеводороды форм. C_nH_{2n} , обладающіе свойствами предѣльныхъ. На это указываютъ уже цифры анализовъ изъ работы Кагура и Пелуза и особенно послѣдняго изслѣдователя американскаго минеральнаго масла—Лемуана ¹⁾; а Бейльштейнъ и Курбатовъ ²⁾, на основаніи реакціи полученія нитроароматическихъ соединеній изъ масла очищеннаго отъ ароматическихъ углеводородовъ, признаютъ здѣсь присутствіе углеводородовъ C_nH_{2n} , аналогичныхъ гексагидроароматическимъ углеводородамъ. Нѣмецкія минеральныя масла изъ различныхъ мѣстъ состоятъ изъ смѣси тѣхъ же углеводородовъ съ предѣльными свойствами формулы: C_nH_{2n+2} и C_nH_{2n} , какъ утверждаютъ Кремеръ и Ветхеръ ³⁾. Словомъ, все, хотя сколько нибудь изслѣдованныя, минеральныя масла содержатъ, повидному, углеводороды формулы C_nH_{2n} , обладающіе предѣльнымъ характеромъ, — *нафтенъ*. Названіе это, несколько не говоря о ихъ химической природѣ, можетъ быть удержано за ними по своей краткости и потому, что указываетъ на источникъ полученія.

Перечисленные минеральныя масла еще не единственные источники для полученія нафтеновъ, находящихся въ нихъ въ готовомъ состояніи. Извѣстны случаи и искусственнаго полученія углеводородовъ формулы C_nH_{2n} съ предѣльнымъ характеромъ. Не говоря уже теперь о достовѣрныхъ гидрогенизированныхъ ароматическихъ углеводородахъ, коимъ посвящена особая глава въ нашей работѣ, можно указать на углеводороды полученные Ренаромъ ⁴⁾ при сухой перегонкѣ канифоли; далѣе, Варренъ и Штореръ ⁵⁾ при перегонкѣ известковаго мыла, приготовленнаго изъ рыбьяго жира, получили вмѣстѣ съ предѣльными углеводородами, гомологами метана, еще углеводороды C_nH_{2n} , повидному насыщенные. По предварительнымъ опытамъ Марковникова ⁶⁾ нефтяныя кислоты при нагрѣваніи съ III даютъ нафтенъ. Необ-

¹⁾ Bul. XLI, 161.

²⁾ Ж. XV, 29.

³⁾ В. 20, 595.

⁴⁾ С. г. 95, 141, 245.

⁵⁾ J. 1868. 331 и 332; Z. 1868, 228.

⁶⁾ Ж. XIX, 157. (2).

ходимо, впрочемъ, оговориться. Перечисленные здѣсь углеводороды формулы C_nH_{2n} , какъ естественные такъ и искусственные *только въпрямую* все принадлежатъ къ одному классу. Мы слыш-комъ еще мало знаемъ ихъ, чтобы рѣшительно признать ихъ тождественными по химической природѣ. Съ такой-же вѣроятностью можно и гидротерпены, и гидропиридины, и многіе изъ естественныхъ алкалоидовъ причислить къ нафтеннымъ производнымъ, рискуя однако здѣсь еще болѣе свалить безъ разбору въ одну кучу. Больше всего другихъ, изслѣдованы нафтенны изъ кавказской нефти, а потому—описывая нафтенны, мы преимущественно будемъ имѣть въ виду углеводороды формулы C_nH_{2n} , обладающіе свойствами олефиновъ, полученные изъ Кавказской нефти.

Методы выдѣленія нафтенновъ.

Все источники полученія нафтенновъ представляютъ смѣсь разныхъ кислородныхъ и безкислородныхъ веществъ. Отдѣленіе кислородныхъ соединений не представляетъ большихъ затрудненій: обработка щелочами, кислотами, перегонка надъ металлическимъ натріемъ освобождаютъ, наконецъ, смѣсь углеводородовъ отъ кислородныхъ соединений. Раздѣленіе углеводородовъ представляетъ уже большія затрудненія, окончательно не побѣжденные до сихъ поръ. Въ лабораторіи Московскаго Университета остановились на слѣдующемъ способѣ выдѣленія нафтенновъ, выработанномъ Марковниковымъ и Оглоблинымъ ¹⁾. Заводскіе дистилляты различныхъ удѣльныхъ вѣсовъ, смотря потому, какой нафтенъ имѣется въ виду получить, промыты щелокомъ, перегоняются изъ мѣднаго аппарата, въ который входитъ около пуда нефти, съ металлическимъ дефлегматоромъ. Фракціи при перегонкѣ собираются въ предѣлахъ десяти градусовъ. После 3—4 такихъ перегонокъ нужные дистилляты чистятся дымящей сѣрной к., или послѣдовательно купороснымъ масломъ и затѣмъ дымящей сѣрной кислотой. Кислоты беретса отъ 10 до 30 процентовъ всей очищаемой фракціи. Промыты содой, водой, высушенные хлористымъ кальціемъ углеводороды подвергаются фракціонирован-

1) Ж. XV, 307.

ной перегонкѣ съ многшариковымъ (4—6) дефлегматоромъ Ле-Беля, или, въ послѣднее время, съ дефлегматоромъ Винснгерера (съ минерал. масломъ). Дистилляты собираются въ предѣлахъ 5 градусовъ. Послѣ 5—6 такихъ перегонокъ нужныя фракціи очищаются еще разъ дымящей сѣрной кислотой и затѣмъ подвергаются систематической фракціонировкѣ, которая оканчивается тогда, когда двухъ-или одно-градусныя порціи начинаютъ кипѣть на $\frac{1}{2}^{\circ}$ — 1° ниже и кончаютъ на столько же выше, при чемъ внизъ и вверхъ отходить не болѣе 5% всего дистиллята. Чтобы достигнуть подобныхъ результатовъ, необходимо бываетъ произвести 20—30 перегонокъ; при разфракціонировкѣ на двухъ-одно-градусныя порціи необходимо принимать въ расчетъ измѣненія въ давленіи.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удавалось достигнуть того, что опредѣленная фракція переходила при повторительныхъ перегонкахъ совершенно въ означенныхъ предѣлахъ, не отдавая ничего ни въ низъ, ни въ верхъ. Очистка сѣрной кислотой, конечно, имѣетъ цѣлью удалить углеводороды непредѣльные и ароматическіе, а также нѣкоторыя изъ кислородныхъ соединений. Какъ увидимъ ниже, дымящая сѣрная к. не остается безъ дѣйствія и на самыя нефтени.

Во многихъ случаяхъ Марковниковъ и Оглоблинъ еще очищали нефтени азотной кислотой—взбалтываніемъ и даже перегонкой съ небольшимъ количествомъ ея; но точки кипѣнія и составъ углеводородовъ послѣ этого оставались тѣже, хотя удѣльный вѣсъ иногда значительно падалъ ¹⁾. Вейльштейнъ и Курбатовъ чистые углеводороды C_nH_{2n} получали изъ кавказской нефти фракціонировкой и обработкой HN_3 , ²⁾ Шютценбергеръ и Юшинъ очищали дистилляты сначала дымящей сѣрной к., затѣмъ дымящей азотной. Можно-бы еще воспользоваться для отдѣленія различныхъ непредѣльныхъ углеводородовъ методомъ Вюрца—обработкой бромомъ, какъ поступалъ Лемуанъ при выдѣленіи парафиновъ изъ нефти; но во 1) тогда потребовалась бы фракціонировка подъ уменьшеннымъ давленіемъ, во 2) нефтени нельзя считать не-

¹⁾ Ж. XV, 311.

²⁾ Ж. XV, 5.

реагирующими и на холоду съ бромомъ. Всѣ эти методы даютъ возможность избавиться только отъ непредѣльныхъ и ароматическихкихъ углеводородовъ (и то быть можетъ не вполне), а углеводороды парафиноваго ряда все таки останутся съ нафтенами. Многочисленныя фракціонировки едва-ли также въ состояніи раздѣлить нафтены и предѣльные углеводороды, такъ какъ дѣйствительныя точки кипѣнія тѣхъ и другихъ, вѣроятно, будутъ очень близки, а по существующимъ даннымъ даже тождественны. Анализы углеводородовъ кавказской нефти, впрочемъ, указываютъ только на небольшую возможную примѣсь предѣльныхъ углеводородовъ. Столько-же трудностей представляется при раздѣленіи гомологовъ и возможныхъ изомеровъ. Единственнымъ критеріумомъ чистоты отдѣльныхъ индивидуумовъ можетъ пока служить только постоянство кипѣнія въ узкихъ предѣлахъ. А постоянства кипѣнія здѣсь достигали неменьшаго, чѣмъ, напр., Шорлеммеръ при изслѣдованіи углеводородовъ американской нефти ¹⁾. Во всякомъ случаѣ нельзя еще пока быть увѣренными въ томъ, что отдѣльные извѣстные нафтены вполне чисты. На это указываютъ, какъ увидимъ ниже, нѣкоторыя различія въ физическихъ свойствахъ однихъ и тѣхъ же углеводородовъ, полученныхъ только изъ разныхъ источниковъ. Можно только предполагать, что примѣсей къ отдѣльнымъ индивидуумамъ мало, и что извѣстныя 2-хъ градусныя фракціи по преимуществу содержатъ тотъ или другой нафтенъ.

Д. Менделѣевъ ²⁾ предлагаетъ оставить способъ выдѣленія чистыхъ углеводородовъ при посредствѣ такихъ сильныхъ реагентовъ какъ Na, H₂SO₄, HNO₃. Правда, два послѣднія вещества, какъ теперь мы знаемъ, не совсемъ индеферентны къ нафтенамъ, правда о веществахъ, полученныхъ изъ нефти съ обработкой такими реагентами, нельзя *абсолютно* утверждать, что онѣ были тамъ дѣйствительно до обработки, но 1) все таки это можно утверждать съ весьма съ *большой вѣроятностью*, во 2) это не имѣетъ значенія, разъ дѣло идетъ не о природномъ составѣ той или *другой нефти*, а о тѣхъ углеводородахъ, которые изъ

¹⁾ А. 127, 311; 161, 263; 166, 172; 152, 152.

²⁾ Ж. XV. 191.

нея получены, въ 3) конечно, было-бы желательнo обойтися безъ химическихъ реагентовъ съ однѣми физическими манипуляціями; но вѣдь тѣ, которыя указываются теперь Менделѣевымъ недостигаютъ цѣли: его методъ фракціонировки едва-ли имѣетъ преимущества передъ способами употребляющимися всюду, по крайней мѣрѣ опытныхъ данныхъ на это не имѣется; методъ дробнаго растворенія быть можетъ, современемъ, когда хоть сколько нибудь будутъ извѣстны свойства всѣхъ углеводородовъ нефти, станетъ самымъ удобнымъ методомъ раздѣленія; но пока что будетъ, приходится пользоваться и H_2SO_4 , и HNO_3 , и Na . . .

Нафтенны извѣстные до сихъ поръ.

1. Гексанафтенъ. Низшій членъ изъ нафтенновъ извѣстныхъ теперь гексанафтенъ указанъ во 1) Эйзенитюкомъ въ Ганноверской нефти подъ именемъ гексплена, не измѣняющагося при дѣйстви сѣрноазотной кислоты. Онъ кипитъ въ предѣлахъ отъ 70° до 80° ; уд. в. для порціи 70° — 75° —0,7049 при 15° и 0,7038 при 0° . Въ болѣе чистомъ видѣ онъ выдѣленъ въ самое послѣднее время изъ бензина балаханской нефти Марковниковымъ и Шпади ¹⁾. Его удѣл. вѣсъ: $d_0^{\circ}=0,7598$; $d_{16}^{\circ}=0,7334$. т. кип. 69° — 70° (*).

2. Гептанафтенъ, C_7H_{14} . Эйзенитюкъ указываетъ опять въ Ганноверской нефти на гептиленъ съ предѣльными свойствами, т. к. 85° — 90° , уд. в. при 10° —0,7175, при 0° —0,7275. Ляховичъ только предполагаетъ существованіе C_7H_{14} (гексагидротолуола) въ Галиційск. нефти. Изъ Кавказской нефти (песточникъ Бенкендорфа) Бейльштейнъ и Курбатовъ выдѣлили его съ т. к. 101° — 102° ; удѣлн. вѣсъ при 16° —0,7558, при 0° —0,7737. Ренаръ въ продуктахъ сухой перегонки каннфоли нашелъ углеводородъ C_7H_{14} съ т. к. 95° — 98° ; уд. в. 0,742 при 20° . Анализъ не указываетъ на примѣсъ углеводородовъ другихъ рядовъ. Наконецъ, Мильковскій ²⁾ тѣмъ же способомъ, что и Марковниковъ и Оглоблинъ, изъ Вибл-Эйбатской и Балаханской нефти выдѣлили

¹⁾ Ж. Р. Ф. X. О. XX, 118 (2).

²⁾ Ж. XVII, 37 (2 ст.)

(*) По послѣднимъ изслѣдованіямъ Вл. В. Марковникова, еще не напечатаннымъ, онъ недостаточно чистъ.

C_7H_{14} съ т. к. 100° — 101° , удѣл. в. $d_0^0=0,7778$, $d_0^{17,5}=0,7624$. Разница въ удѣльныхъ вѣсахъ и точкахъ кипѣнія гептанафтена полученнаго Мильковскимъ и Бельштейномъ и Курбатовымъ, не говоря уже очевидно о весьма нечистомъ гептанафтене Эйзенштюка, довольно значительна для совершенно чистыхъ веществъ; но она не настолько велика, чтобы можно было назвать эти три гептанафтена изомерами: скорѣе всѣ они тождественны и содержатъ различныя количества примѣсей предѣльныхъ углеводородовъ. Во всякомъ случаѣ вопросъ не выясненъ. Предпочтеніе въ чистотѣ нужно отдать углеводороду Мильковского, потому что онъ весьма тщательно фракціонированъ.

3. **Октонафтенъ.** Въ Ганноверской нефти указываетъ его Эйзенштюкъ подъ именемъ октилена, съ т. к. 110° — 115° , съ уд. вѣс. при $16^\circ=0,7286$, и при $0^\circ=0,7415$. Марковниковъ и Оглоблинъ изъ Кавказской, именно балаханской, нефти выдѣлили октонафтенъ C_8H_{16} съ т. к. 119° съ погр. при 755^{mm} , уд. в. $0,7714$ при 0° ; $0,7582$ при 17° . Позднѣе тотъ-же углеводородъ Яковкинъ ¹⁾ выдѣлилъ изъ Биби-Эйбатской нефти, съ той-же т. кип. но уд. в. при $0^\circ=0,7649$, при $18^\circ=0,7503$. Разница въ удѣльномъ вѣсѣ значительна и опять говорить, что вещества, по крайней мѣрѣ которыя илбудь изъ нихъ, не достаточно чисты и всего скорѣе менѣе чистъ углеводородъ изъ нефти Биби-Эйбатской, такъ какъ она содержатъ больше предѣльныхъ углеводородовъ, что видно изъ ея низшаго удѣл. вѣса и изъ анализовъ ея отдѣльныхъ углеводородовъ. Яковкинъ же получилъ еще октонафтенъ кип. 119° — 120 при случайной гидрогенизаціи хлорида изъ своего вышеупомянутаго нафтена. Этотъ октонафтенъ по словамъ автора совершенно чистъ, т. е. не содержитъ октана. Къ сожалѣнію не приведенъ удѣльн. вѣсъ. Каковъ удѣльный вѣсъ октонафтена выдѣленнаго вновь изъ балаханской нефти Марковниковымъ и Шпади для ихъ работъ, въ литературѣ указаній не имѣется.

4. **Изооктонафтенъ** C_8H_{16} . Путохинъ ²⁾ изъ промежуточныхъ фракцій, полученныхъ при выдѣленіи окто-и нононафтена изъ

¹⁾ Ж. XVI, 294. (2 от.)

²⁾ Ж. XVI, 295 (2 от.)

балаханской и биби-эббатской нефти выдѣлилъ октонафтенъ съ т. к. 122° — 124° (глав. ч. $122^{\circ},3$), удѣльн. в. при 0° — $0,7768$ при $17^{\circ},5$ — $0,7637$. Послѣ Паутынскій ¹⁾ выдѣлилъ и подробно изслѣдовалъ такой-же октонафтенъ изъ балах. нефти, кип. 122° — 124° , удѣл. в. для 123° — 124° при 0° — $0,7835$, при 20° — $0,7681$. Разница въ удѣльныхъ вѣсахъ здѣсь таже, что и между октонафтеномъ Марковникова и Оглоблина съ одной стороны и Яковкина съ другой. Значительнѣе разница въ удѣльномъ вѣсѣ этихъ двухъ углеводородовъ отъ углеводородовъ Марковникова и Яковкина, да и не въ одномъ удѣл. вѣсѣ—и въ точкѣ кип. также. Эта разница продолжается и въ производныхъ. Вотъ почему Паутынскій и Путохинъ признали углеводородъ 122° — 124° за *изооктонафтенъ*, за настоящій изомеръ октонафтена. А priori, конечно, нельзя отрицать возможности изомеровъ между нафтенами, но фактически пока это единственный изомеръ нафтеновъ, извѣстный въ литературѣ, хотя и не достаточно установленный. Плотность пара для углеводорода Паутынского слишкомъ высока и говорить какъ-бы за примѣсъ къ октонафтену мононафтена; въ такомъ случаѣ будутъ понятны болѣе высокій удѣльный вѣсъ и точка кипѣнія этого углеводорода сравнительно съ октонафтеномъ.

За существованіе самостоятельнаго изомера октонафтена говорить впрочемъ еще то обстоятельство, что въ числѣ продуктовъ сухой перегонки канифоли Ренаръ выдѣлилъ углеводородъ C_8H_{16} , съ т. к. 120° — 123° , уд. в. $0,7640$ при 19° , какъ видно весьма близкій къ углеводороду Паутынского и Путохина. Паутынскій получилъ еще изооктонафтенъ, съ т. к. 122° — 124° и уд. в. при 0° — $0,7807$ гидрогенизаціей изооктонафтилена.

5. **Мононафтенъ.** Эйзенштюкъ выдѣлилъ изъ Галноверской нефти углевод. C_9H_{18} —нонпленъ, не реагирующій съ сѣрноазотной к., съ т. к. 127° — 130° и удѣл. в. $0,7378$ при 8° и $0,7444$ при 0° , быть можетъ это изомеръ слѣдующаго углеводорода изъ кавказской нефти.

Изъ Балаханской нефти этотъ нафтенъ Марковниковъ и Оглоблинъ выдѣлили съ т. к. 135° — 136° и удѣльн. в. $0,7808$

¹⁾ Матеріалы къ изученію природы Кавказской нефти. Диссертация. Москва. 1886 г.

при 0° и 0,7652, при 20° , (къ 0°). Поздѣе мною онъ выдѣленъ сначала изъ биби-эйбатской нефти, а затѣмъ изъ балаханской. Опишу способъ выдѣленія изъ биби-эйбатской нефти, такъ какъ во 1) въ литературѣ онъ не описанъ, во 2) могутъ быть интересны нѣкоторые цифровыя данныя, полученные при различныхъ обработкахъ углеводорода, хотя самый методъ новаго ничего не представляетъ: это методъ всегда употребляющійся въ нашей лабораторіи.

Дистиллятъ 125° — 140° , выдѣленный изъ керосина биби-эйбатской нефти, послѣ троекратной перегонки очищенъ сначала купороснымъ масломъ. Онъ взбалтывался съ 10-ю процентами купороснаго масла 2 часа и стоялъ при нагреваніи до 40° въ теченіе сутокъ. Замѣчено выдѣленіе SO_2 ; потеря съ вѣсѣ оказалась около 3,5%. Удѣльный вѣсъ при этой обработкѣ почти не измѣнился (опредѣленіе сдѣлано съ вѣсами Вестфала). Затѣмъ, вновь дистиллятъ обработанъ дымящейся сѣрной кислотой — 20-ю процентами; кислота вводилась послѣдовательно 3 частями. Послѣ каждаго вливанія обрабатываемый дистиллятъ нагревался до 40° и взбалтывался часъ. Потеря отъ очистки оказалась 7,5%. Удѣльный вѣсъ понизился съ 0,763 (при 22°) до 0,758 (22°). Сѣрнистая к. развивалась довольно сильно, при 40° даже вышибала слабо заткнутыя пробки. Сѣрная к. сильно бурѣла, чернѣла и густѣла. Въ ней оказалась прибыль въ 9%. Промытый содой, водой, высушенный $CaCl_2$, весь дистиллятъ въ количествѣ 7,5 литровъ перегнанъ надъ металлич. натріемъ 6 разъ; фракціи собраны въ предѣлахъ 6 и 5 градусовъ отъ 121° до 151° . Для дальнѣйшей фракціонировки взяты фракціи 133° — 139° и 139° — 145° . Къ нимъ присоединены соответствующія фракціи изъ дистиллята 140° — 155° , обработаннаго точно такимъ же способомъ. Отсюда полученная фракція 133° — 139° была не меньше, чѣмъ изъ порціи 125° — 140° ; изъ послѣдней получена гораздо болѣе значительная фракція 127° — 133° , указывающая на присутствіе здѣсь, быть можетъ, пзонононафтена или предѣльнаго углеводорода. Порціи 133° — 139° (въ кол. 2,5 литровъ) и 139° — 145° вновь по предъидущему обработаны дымящей сѣрной к., при чемъ снова потеря простиралась до 2,4%. Удѣльный вѣсъ понизился не болѣе какъ на 0,002 (съ вѣсами Вестфала).

SO_2 выдѣлялась также сильно, H_2SO_4 бурѣла. Наконецъ, послѣ промывки, сушки и перегонки съ 5-шар. дефлегматоромъ надъ Na въ предѣлахъ 2-хъ градусовъ (разъ 10), выдѣлилась порція 135°—137°—около литра, съ бѣльшимъ постоянствомъ кипѣнія, чѣмъ всѣ остальные.

Удѣльный вѣсъ d_{00}^{20} оказался 0,7647, т. е. очень близокъ къ уд. в. углеводорода, описаннаго у Марковникова и Оглоблина. Этотъ углеводородъ служилъ для пробнаго полученія мною нѣсколькихъ производныхъ, кратко описанныхъ въ литературѣ ¹⁾. Для дальнѣйшихъ работъ мною еще разъ выдѣленъ снова изъ керосина балаханской нефти мононафтенъ съ т. к. 135°—137°. Удѣл. вѣсъ его оказался $d_{00}^{20} = 0,7681$, или $d_{20}^{20} = 0,7694$. Наконецъ и еще разъ изъ балаханской-же нефти мною выдѣленъ былъ мононафтенъ съ т. к. 135°—137°, удѣльный вѣсъ котораго d_{20}^{20} —оказался 0,7664. Теперь уже удѣльные вѣса четырехъ мононафтеновъ не такъ близки, какъ двухъ первыхъ, а это конечно бросаетъ нѣкоторую тѣнь на ихъ чистоту. Во всякомъ случаѣ разницы удѣльныхъ вѣсовъ не такъ уже велики, чтобы говорить о разныхъ углеводородахъ, а потому въ своемъ изслѣдованіи я не отдѣлялъ и въ дальнѣйшемъ тоже не буду отдѣлять фактовъ, полученныхъ съ тѣмъ или другимъ углеводородомъ, хотя могу сказать, что почти всѣ не напечатанныя еще мной данныя получены изъ работы съ углеводородомъ балаханской нефти. Анализы никакихъ указаній не давали для объясненія разницъ въ удѣльныхъ вѣсахъ. Я привожу здѣсь анализы углеводородовъ—одного изъ бибп-эйбатской нефти, другого—изъ балаханской съ уд. в. 0,7664 ($\frac{20}{20}$).

I. Взято углеводорода 135°—137° (съ уд. в. 0,7647)—0,1717 гр.

Получено $\text{CO}_2 = 0,5373$ гр., или C = 0,1465 гр.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,2248$ гр., или H = 0,024982 гр.

II. Взято углеводорода 135°—137° (съ уд. в. 0,7664)—0,2726 гр.

Получено $\text{CO}_2 = 0,8551$ гр., или C = 0,2332 гр.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,3600$ гр., или H = 0,0400 гр.

¹⁾ Ж. XVI, 296 и 297. (2 от.)

III. Взято углеводорода 135° — 137° (съ уд. в. 0,7664)—0,1803 гр.

Получено $\text{CO}_2 = 0,5647$ гр., или $\text{C} = 0,15401$ гр.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,2369$ гр., или $\text{H} = 0,02632$ гр.

Слѣдовательно найдено:

Требуется для формулы:

I.	II.	III.	C_9H_{18}	C_9H_{20}
$\text{C} = 85,35\%$	$85,55\%$	$85,41\%$	$\text{C} = 85,71\%$	$84,38\%$
$\text{H} = 14,55\%$	$14,67\%$	$14,59\%$	$\text{H} = 14,29\%$	$15,62\%$

Составъ обоихъ углеводородовъ, очевидно, выражается формулой C_9H_{18} .

6. **Нононафтенъ**, выдѣленный Ренаромъ изъ продуктовъ сухой перегонки кашифоли, кипитъ 147° — 150° , уд. в. его при $20^{\circ} = 0,787$. Вѣроятно это уже изомеръ упомянутого нононафтена.

7. **Деканафтенъ**. У Варрена и Шторера есть углеводородъ $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ подъ именемъ ругилена, выдѣленный изъ индiйской нефти; онъ кип. $175^{\circ},8$, уд. в. 0,823 при 0° . У Марковникова и Оглоблина описанъ деканафтенъ съ т. к. 160° — 162° ; удѣл. в. 0,795 при 0° и 0,783 при 15° . Въ этомъ углеводородѣ Марковниковъ и Оглоблинъ подозрѣваютъ присутствiе предѣльнаго углеводорода по анализу части углеводорода, оставшейся послѣ охлоренiя.

8. **Ендеканафтенъ**. У Варрена и Шторера — маргарилень $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ кип. $195^{\circ},9$, уд. в. при $0^{\circ} = 0,8398$. У Марковникова и Оглоблина ендеканафтенъ кип. 179° — 181° , уд. в. при $17^{\circ} = 0,7995$; а послѣ усиленной очистки азотной к. 0,8119 при 0° и 0,8002 при 14° .

9. **Додеканафтенъ**. У Варрена и Шторера — лаурилень $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ —к. $208^{\circ},3$ — 219° , уд. в. отъ 0,8453 до 0,8654 при 0° . У Марковникова и Оглоблина додеканафтенъ кипитъ при $196^{\circ},7$ — 197° ; уд. в. при $14^{\circ} = 0,8055$ и при $17^{\circ} = 0,8025$; при $18^{\circ} = 0,8020$, при $20^{\circ} = 0,8010$.

10. **Тридеканафтенъ**. Указанъ только у Варрена и Шторера подъ именемъ коцицилена, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$; съ т. к. $232^{\circ},7$, уд. в. 0,8445 при 0° .

1) С. г. 91, 823.

11. **Тетрадеканафтенъ.** Шютценбергеръ и Юнпигъ ¹⁾ выдѣлили два углеводорода формулы $C_{14}H_{28}$: съ т. к. 220° — 222° и съ т. к. 230° — 232° , ближе не изслѣдованные. У Марковникова и Оглобина тетрадеканафтенъ кип. съ погр. 240° — 241° , уд. в. его 0,8390 при 0° и 0,8190 при 17° .

12. **Пентадеканафтенъ.** $C_{15}H_{30}$. Выдѣленъ только Марковниковымъ и Оглобинымъ; к. съ поправкой 246° — 248° ; удѣл. в. 0,8294 при 17° и 0,8262 (20°).

Выше 15 ряда не извѣстны нафтенны.

Физическія свойства нафтеновъ.

Всѣ нафтенны представляютъ безцвѣтныя жидкости, не измѣняющіяся на воздухѣ; запахъ ихъ слабый нефтяной, такой-же какъ и гидроароматическихъ углеводородовъ и предѣльныхъ углеводородовъ изъ нефти. Весьма характерна особенность нафтенновъ оставаться жидкими при такомъ частичномъ вѣсѣ, при какомъ предѣльные углеводороды уже тверды.

Температуры кипѣнія, опредѣленныя только при одномъ давленіи, близки къ температурамъ кипѣнія предѣльныхъ углеводородовъ американской нефти, какъ видно изъ прилагаемой въ концѣ таблицы. Близки эти температуры также къ темпер. кип. нормальныхъ олефиновъ. Еще больше близости по температурамъ кипѣнія къ извѣстнымъ гидроароматическимъ углеводородамъ.

Удѣльные вѣса гораздо выше удѣльныхъ вѣсовъ соответствующихъ по точкѣ к. предѣльныхъ углеводородовъ. Они выше также и уд. в. соответствующихъ олефиновъ.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса съ температурою для одного и того-же углеводорода $\frac{dD}{dt}$ колеблется между 0,00073 и 0,00117; большею частью оно находится въ предѣлахъ—0,00077—0,00088 и только два вышніе углеводорода имѣютъ $\frac{dD}{dt}$ 0,000966 и 0,00117. Въ указанныхъ среднихъ предѣлахъ—0,00077—0,00088—колеб-

¹⁾ С. г. 91, 823.

лется $\frac{dD}{dt}$ и для нормальных предѣльных углеводов, большею частью $\frac{dD}{dt}$ для нихъ равно—0,0007 и только одинъ углеводородъ въ узкомъ предѣлѣ ($12^{\circ},5-17^{\circ}$) имѣеть—0,001133. Это—нормальный октанъ Цинке съ т. к. 124° .

0 гидроароматическихъ углеводородахъ рѣчь впереди.

Гомологическія разницы: 1) въ удѣльныхъ объемахъ для температуры 0° колеблется отъ 13 до 20.

2) въ точкахъ кипѣнія—отъ 16 до 31° .

3) въ удѣльномъ весе—отъ 0,0057 до 0,018 при 0° .

Вообще выдѣленные изъ кавказской нефти нафтенны по своимъ физическимъ свойствамъ, правда—далеко еще не точно опредѣленнымъ, благодаря недостаточной чистотѣ веществъ, не представляютъ членовъ одного гомологического ряда: изомерія дѣйствуетъ возмущающимъ образомъ.

Оптическія свойства нафтенновъ. Всѣ выдѣленные до сихъ поръ углеводороды нафтенны не вращаютъ поляризованнаго луча (указываетъ Марковниковъ, произведенъ и мной опытъ на C_9H_{18}). Частичное преломленіе, опредѣленное проф. Канониковымъ¹⁾ для нафтенновъ Марковникова, и Оглоблина $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{14}H_{28}$, $C_{15}H_{30}$, отнесенное къ лучу съ безконечной длиною волны, различается кромѣ перваго ($C_{10}H_{20}$) отъ теоритического на 0,6; это говоритъ въ пользу того, что нафтенны не содержатъ двойныхъ связей, что, впрочемъ гораздо лучше еще доказывается отсутствіемъ реакцій прямаго присоединенія.

Для $C_{10}H_{20}$ разница доходитъ до +1,0. Авторъ объясняетъ такую разницу не достаточною точностью въ опредѣленіи удѣльнаго вѣса. Весьма вѣроятно. Еще лучше будетъ сказать, что всѣ вышеприведенные нафтенны далеко не чисты, содержатъ, вѣроятно, предѣльные углеводороды и потому физическія свойства мало постоянны и весьма мало даютъ для опредѣленія строенія углеводородовъ. Весьма точный, по своему существу, методъ—опредѣленіе частичнаго преломленія—требуетъ и чистаго матеріала; въ противномъ случаѣ возможно найти тамъ двойныя связи, гдѣ ихъ не оказывается по химическимъ реакціямъ и на-

1) Ж. XV, 339.

оборотъ, какъ и было не разъ съ терпенами (Wallach ¹⁾) и съ нѣкоторыми другими веществами (Меншуткинъ. Лекціи орг. хим. 1884 г. стр. 495).

Теплоты горѣнія. Недавно ²⁾ Осиповымъ въ Парижѣ сдѣланы опредѣленія теплотъ горѣнія двухъ изомерныхъ нафтенонъ: одного мононафтена, к. 135°—136°, описаннаго у Марковникова и Оглоблина, и другого изононафтена съ т. к. 150°—151° изъ лабораторіи Марковникова, еще не описаннаго въ литературѣ (Стародубскій). Теплота горѣнія одного грамма мононафтена 135°—136° = 10958,32 мал. калор. или пересчитанная на молекулярный вѣсъ она = 1380,936 больш. калор. при постоянномъ объемѣ и 1383,380 больш. калор. при постоянномъ давленіи.

Теплота горѣнія изононафтена 150°—151° оказалась для одного грамма = 10966,03 мал. калор. и для молекулярнаго вѣса = 1381,719 больш. калор. при постоянномъ объемѣ и 1384,160 при постоянномъ давленіи. Опредѣленія сдѣланы въ калориметрической бомбѣ. Изъ этихъ данныхъ вычисляется теплота образованія углеводорода C_9H_{18} , к. 135°—136°, = 92,62 больш. калор., а углеводорода C_9H_{18} — 150°—151° = 91,84 больш. калорій. Какъ у большинства изомерныхъ веществъ съ одинаковыми связями и съ одинаковымъ ихъ числомъ, теплоты образованія здѣсь очень близки, можно сказать тождественны.

Сравнивая теплоты горѣнія этихъ мононафтенонъ съ теплотой горѣнія діамилена (1597 к.), Осиповъ находитъ, что мононафтены нельзя разсматривать, какъ гомологи діамилена, «коль скоро принять вѣрнымъ правило Бертело, согласно которому гомологическая разность CN_2 опредѣляется термическимъ эффектомъ въ 150 кал. (около)». Повидимому, болѣе родственны, думаетъ Осиповъ, мононафтены самому амилу, теплота горѣнія котораго 804,4 кал.; $\frac{1}{4}$ разницы (579 калор.) здѣсь близко подходитъ къ числу указываемому правиломъ Бертело.

Въ своей статьѣ—Изслѣдованіе Кавказской нефти — Марковниковъ и Оглоблинъ обращаютъ вниманіе на малую диффузионную

¹⁾ А. 245, 191. Ueber die Benutzbarkeit der Molecularrefraction für constitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe.

²⁾ Ж. XX, 648.

Способность составныхъ частей кавказской нефти ¹⁾. Именно, при перегонкѣ астралина кипящаго 200°—360° замѣчено было имнѣ, что дистиллятъ располагается слоями, весьма рѣзко отдѣленными другъ отъ друга, если дистиллятъ стекаетъ спокойно по стѣнкамъ сосуда. При перегонкѣ, напр., 100 гр. астралина въ приемной цилиндрической дѣлительной воронкѣ образовалось 5 слоевъ съ такими разницями удѣльныхъ вѣсовъ: 0,0079, 0,0039, 0,0048, 0,0032. На то же свойство нефтяныхъ продуктовъ уктвалъ и Менделѣевъ (Ж. XIII, 454).

Растворимость и способность растворять. Въ водѣ нефтяные углеводороды, хотя и незначительно, растворяются (Марковниковъ и Оглоблннъ) ²⁾ или по крайней мѣрѣ сообщаютъ ей запахъ. Самн также растворяютъ, особенно кисніе, воду въ замѣтномъ количествѣ. Гигроскопическая вода изъ нихъ удаляется удобнѣе CaCl_2 , чѣмъ Na (Марковниковъ и Оглоблннъ) ³⁾. Въ крѣпкомъ (98°) спиртѣ, эфирѣ и уксусной кислотѣ растворяются легко.

Нафтенн обладаютъ замѣчательною способностью, хотя не указываемою, но вѣроятно существующую и для другихъ углеводородовъ,—способностью растворять различныя соли, а также и окислы металловъ. Необходимо-ли въ послѣднемъ случаѣ присутствіе кислородныхъ соединений, какъ думаютъ Марковниковъ и Оглоблннъ ⁴⁾, вопросъ не рѣшенъ: мнѣ приходилось даже послѣ продолжительнаго кипяченія съ Na наблюдать при повторительной перегонкѣ изъ металлическихъ сосудовъ побурннй остатокъ. Быть можетъ при кипяченіи углеводородовъ въ присутствіи воздуха, металлическихъ окисловъ и Na (или скорѣе NaOH) происходитъ окисленіе углеводородовъ. Въ остаткахъ удавалось открывать соли уксусной кислоты и какихъ то другихъ кислотъ. Даже при перегонкѣ изъ стеклянныхъ сосудовъ съ Na въ присутствіи воздуха остатокъ постоянно немного желтѣетъ. На способности нефтяныхъ углеводородовъ къ окисленію подѣ влияніемъ щелочей и вообще различныхъ металлическихъ окисловъ осно-

¹⁾ Ж. XV, 251.

²⁾ Ж. XV, 246.

³⁾ Ibid. 247.

⁴⁾ Ibid. 247.

вана недавно опубликованная привилегія Э. Шаала на получение кислотъ изъ нефти. (Приложеніе къ Майской кн. Записокъ Импер. Рус. Технич. Общ. 1889 г.)

Газообразные углеводороды нефтени растворяютъ вполне тѣмъ въ большомъ количествѣ, тѣмъ первые богаче углеродомъ и тѣмъ легче растворяющіеся углеводороды способны конденсироваться, какъ показываютъ опыты Марковникова и Оглоблина надъ олеонафтомъ, уд. в. 0,891, пзобутиленомъ и пропаномъ¹⁾. Растворенные углеводороды выдѣляются вновь вполне только около начала кипѣнія растворителя; таково заключеніе выводимое изъ непосредственнаго опыта Марковникова и Оглоблина надъ раствореннымъ пзобутиленомъ. На основаніи того, что газы при перегонкѣ нефти продолжаютъ выдѣляться и во время кипѣнія и переходятъ вмѣстѣ съ нефтяными парами, Марковниковъ и Оглоблинъ думаютъ, что газы эти, будучи близкими по своему составу къ растворителямъ, быть можетъ находятся съ ними въ болѣе тѣсномъ соединеніи, чѣмъ обыкновенный растворъ.

Здѣсь по вполне справедливому мнѣнію Марковникова и Оглоблина на трудность выдѣленія газовъ вліяетъ также причина, которая обуславливаетъ затрудненія при раздѣленіи фракціонировкой гомологовъ, хотя бы точки кипѣнія послѣднихъ представляли значительный интервалъ; это—частичное взаимодѣйствіе. Оставляя въ сторонѣ полемику Менделѣева и Марковникова по вопросу о происхожденіи газовъ при перегонкѣ нефти, я думаю предположенія Марковникова и Оглоблина объ исключеніи этихъ газовъ, далекихъ по свойству отъ постоянныхъ газовъ, изъ общаго закона парціальнаго давленія для постоянныхъ газовъ, весьма вѣроятны, хотя и опытнымъ путемъ далеко не доказаны, какъ впрочемъ и возраженія Менделѣева. Вопросъ здѣсь касается весьма спорной и мало разработанной области между частичныхъ взаимодѣйствій.

Отношеніе нефтеновъ къ высокой температурѣ.

Марковниковъ и Оглоблинъ опытами доказали, что нефтени способны переносить температуру гораздо болѣе высокую, чѣмъ ихъ точка кипѣнія, несколько при этомъ не разлагаясь.²⁾

¹⁾ Ibid. 248.

²⁾ Ibid. 249.

При пропускании порцій нафта на 105° — 110° чрезъ желѣзныя трубки раскаленныя до темно-краснаго каленія Бейльштейнъ и Курбатовъ получили этиленъ, бензолъ, нафталинъ ¹⁾.

Дѣтнѣй ²⁾, пропуская пары высококипящихъ порцій русской нефти чрезъ раскаленныя трубки съ углемъ, получалъ ароматическіе углеводороды.

Я, пропуская мононафтенъ чрезъ трубку съ PbO слабо накаленную, замѣтилъ выдѣленіе какихъ то газовъ. Жидкій продуктъ кипѣлъ въ прежнихъ предѣлахъ.

Отношеніе нафтеновъ къ химическимъ реагентамъ.

Нафтенны, какъ указываютъ всѣ изслѣдователи занимавшіеся ими, характеризуются своей высокой индифферентностью къ различнымъ реагентамъ и въ этомъ отношеніи весьма походятъ на парафины, отсюда даже данное имъ имя сначала—парафены (Шютценбергеръ и Юннингъ). Однако слѣдуетъ оговориться: индифферентность нафтеновъ къ различнымъ реагентамъ не настолько велика, какъ думали; это мы сейчасъ увидимъ изъ разсмотрѣнія отношенія нафтеновъ къ различнымъ реагентамъ, и замѣчанія Дм. И. Менделѣева, предлагавшаго оставить химическую очистку углеводородовъ нефти, не лишены основанія.

Съ пикриновой кислотой нафтенны кавказской нефти не соединяются (Бейльштейнъ и Курбатовъ). По указанію Эйзенштюка углеводороды C_8H_{16} и C_9H_{18} изъ ганноверской нефти при кипяченіи соединяются въ двухъ отношеніяхъ съ пикриновой кислотой: на 1 молекулу кислоты 4 или 8 мол. углеводорода ³⁾.

Отношеніе нафтеновъ къ сѣрной кислотѣ имѣетъ весьма важное значеніе. Не говоря уже о томъ, что въ технику очистки нефтяныхъ маселъ сѣрная кислота играетъ первенствующую роль, она-же служитъ въ лабораторной практикѣ, какъ мы видѣли выше, главнымъ реагентомъ при очисткѣ нафтеновъ отъ ароматическихъ углеводородовъ и кислородныхъ соединений, она-же въ последнее время дала весьма интересныя данныя для строенія нафтеновъ. Вотъ почему я на ней останавлиюсь нѣсколько дольше. Первые изслѣдователи углеводородовъ нефти формулы

¹⁾ Ж. XV, 5.

²⁾ Dingl.'s Journal—229, 353.

³⁾ А. 113, 169.

C_nH_{2n} признали, что эти углеводороды не измѣняются при дѣйствіи H_2SO_4 , даже при слабомъ продолжительномъ нагреваніи; но крайней мѣрѣ выдѣленіе SO_2 , какъ указываютъ Марковниковъ и Оглоблинъ, весьма слабо. При продолжительномъ нагреваніи съ дымящейся сѣрной кислотой происходитъ по словамъ Бейльштейна и Курбатова ¹⁾ полное разрушеніе углеводородовъ съ выдѣленіемъ SO_2 , при чемъ сѣрная кислота превращается въ черную желеобразную массу, въ которой не найдено слѣда органическихъ к. Позднѣйшія изслѣдованія Марковникова и Шпади и мои собственные заставили однако измѣнить мнѣніе о полной индифферентности къ H_2SO_4 . Уже при очисткѣ мононафтена дымящейся сѣрной к. я замѣтилъ постоянное выдѣленіе SO_2 и побурѣніе кислоты, сколько бы разъ ни чистилъ сѣрной к., особенно въ первый моментъ послѣ прилітія свѣжей к. Это можно было бы объяснить трудностью удаленія послѣднихъ слѣдовъ разнчныхъ непредѣльныхъ примѣсей къ нафтенамъ. Однако постоянное-же дѣйствіе свѣжей дымящейся сѣрной к. я наблюдалъ и при очисткѣ мононафтена полученнаго мной гидрогенизаціей мононафтилена, добытаго изъ чистаго хлорида. Здѣсь, такъ какъ я бралъ довольно значительныя количества сѣрной дымящейся к. на не большія количества нафтена, я замѣчалъ уже и значительное разогрѣваніе, а между тѣмъ бромъ совѣтъ не обезцвѣчивался безъ выдѣленія НВг. Марковниковъ и Шпади ²⁾, взбалтывая октонафтенъ съ избыткомъ (на 1 вѣс. ч. углев. 3 ч. кисл.) дымящейся сѣрной к., замѣчали возвышеніе температуры до 50° — 60° . Перемѣняя кислоту, по мѣрѣ того, какъ разогрѣваніе прекращалось, они, наконецъ, достигли полного растворенія углеводорода. Нейтрализаціей $CaCO_3$, они получили изъ 5 грам. углеводорода 4 грамма сухой сульфосоли. Такое количество сульфосоли едва ли уже могло образоваться на счетъ примѣсей къ октонафтену тщательно очищенному. По мнѣнію авторовъ получается при этомъ смѣсь моно- и дисульфокислотъ метаксилола, что доказывается тѣмъ, что упомянутыя сульфосоли при обработкѣ перегрѣтымъ паромъ и сѣрной к. даютъ углеводородъ, который въ свою очередь даетъ тринитро-изоксидолъ.

¹⁾ Ж. XV. 5.

²⁾ Ж. XIX, 519.

И подвергъ аналогичной обработкѣ тщательно очищенный мононафтенъ съ точкой к. 135° — 137° . 10 граммовъ углеводорода обработаны послѣдовательно нѣсколько разъ избыткомъ дымящейся сѣрной к. (всякій разъ на 1 вѣсовую часть углеводорода 4 части кислоты), пока въ воронкѣ съ краномъ, въ которой велась реакція, не осталось вовсе углеводорода.

Сѣрная к., содержащая продукты реакціи сильно разбавлена водой, при чемъ выдѣлилось довольно много углестой смолы. Затѣмъ отфильтрованный растворъ при кипяченіи нейтрализованъ BaCO_3 . Растворимыя соли извлечены горячей водой; ихъ оказалось 6 граммъ. Соли вновь разложены сѣрной кислотой; при стояніи на стѣнкахъ выдѣлились кристаллы. Собранные и отжатые кристаллы при новой перекристаллизовкѣ выдѣлились въ видѣ квадратныхъ пластинокъ и мелкихъ кубиковъ. По своему виду они были очень похожи на существующій у насъ препаратъ сульфосевдокумолъ к., выдѣленной изъ нефти. Полученная изъ нихъ баритовая соль—въ видѣ бѣлыхъ чешуекъ—опять вполне походитъ на баритовую соль сульфосевдокумолъ к. Хлорангидрида и амида за недостаткомъ матеріала получить не удалось. Маточный растворъ обращенъ въ натровую соль. Соль посредствомъ PCl_5 переведена въ хлорангидридъ. Онъ изъ эфирнаго раствора выдѣлился отчасти въ видѣ масла, отчасти въ видѣ кристалловъ, которые плавилась 152° — 154° . Можно думать, что и у меня получилась смѣсь моно- и ди-сульфокислотъ псевдокумола. Новый опытъ въ условіяхъ исключающихъ сильное разогрѣваніе мною начатъ давно, но за другими работами еще не законченъ.

Въ послѣднее время, наконецъ, Марковниковъ и Шнапи изъ гексанафтена, только что выдѣленного ими, получили при обработкѣ дымящейся сѣрной к. около 30% несомнѣнно сульфобензоловой кислоты ¹⁾. *

¹⁾ Ж. XX. 118. (2 отд.)

* Въ литературѣ есть еще весьма краткое указаніе Ле-Беля по вопросу о дѣйствіи H_2SO_4 на нафтены. По его словамъ дымящая H_2SO_4 разрушаетъ углеводороды кавказской нефти, оставляя нетронутыми только 13%. Не извѣстно, при какихъ условіяхъ и каковы получающіеся продукты. Этотъ фактъ авторъ приводитъ въ доказательство того, что кавказская нефть состоитъ преимущественно изъ гидроароматическихъ углеводородовъ. (Вул. 50, 359).

Всѣ вышеприведенныя данныя указываютъ несомнѣнно на то во 1), что сѣрная к. дѣйствуетъ на нафтенны и во 2), что взятая въ большомъ избыткѣ вполне растворяетъ ихъ, переводя отчасти въ сульфоароматическія кислоты, отчасти въ неизслѣдованныя смолистыя вещества, частію летучія съ парами воды.

Дѣйствіе сѣры. Не менѣе интересно *дѣйствіе сѣры* на нафтенны. Изслѣдованія въ этомъ направленіи сдѣланы Марковниковымъ и Шпади ²⁾. Уже раньше было извѣстно, что высококипящія порціи нефти кавказской при нагреваніи съ S выдѣляютъ сѣро-водородъ. Марковниковъ и Шпади тщательно очищенный октонафтенъ 118°—120° нагревали съ сѣрой въ запаянныхъ трубкахъ до 210°—220°, пока не замѣчалось болѣе выдѣленія кристалловъ сѣры. Продуктъ реакціи при обратоткѣ сѣрно-азотной кислотой далъ *тринитроизооксололь*. Повторяя нѣсколько разъ обработку сѣрой углеводорода, изъ котораго выдѣляли тринитроизооксололь, Марковниковъ и Шпади получили такое количество тринитроизооксолола, которое соответствовало по крайней мѣрѣ тремъ процентамъ ксилола. Такъ какъ до обработки сѣрой октонафтенъ давалъ только слѣды тринитроизооксолола, то очевидно сѣра при высокой температурѣ дѣйствуетъ обезводораживающимъ образомъ, переводя октонафтенъ въ метаксололь, аналогично тому, какъ дигидропиридиновыя соединенія при нагреваніи съ сѣрой переходятъ въ тѣла пиридинового ряда (Ганчъ).

При обработкѣ сѣрой мононафтена съ точкой кип. 135°—137° и послѣдующемъ нитрованіи не удалось получить единственнымъ продуктомъ чистаго тринитропсевдокумола: получается смѣсь кристалловъ безъ постоянной точки плавленія. Это указываетъ между прочимъ на то, что подъ вліяніемъ сѣры и высокой температуры происходитъ, вѣроятно, отщепленіе углеводородныхъ группъ,—фактъ аналогичный тому, который мы увидимъ ниже при дѣйствіи азотной кислоты.

Во всякомъ случаѣ и сѣра переводитъ нафтенны въ ароматическія соединенія. Между тѣмъ послѣ дѣйствія сѣры на чистый октанъ (изъ нормального алкоголя) никакихъ ароматиче-

²⁾ Ж. XIX. 517.

скихъ нитропроизводныхъ не получается, какъ показали въ нашей лабораторіи П. В. Зубовъ.

$SbCl_5$ и $SbCl_3$ на нефтени не дѣйствуютъ (Бейльштейнъ и Курбатовъ).

$SbCl_5$ дѣйствуетъ на нефтени съ выдѣленіемъ HCl (Бейльштейнъ и Курбатовъ, l. c.), при чемъ получаются смолистые продукты (собственное наблюдѣніе), изъ коихъ не удается выдѣлать кристаллическихъ веществъ.

Съ бромистымъ алюминіемъ подѣ влияніемъ HBr углеводороды бакінскаго керосина наибольшую свою массу даютъ соединеніе $AlBr_3 \cdot C_{12}H_{26}$. Испытаны порціи керосина 115° — 120° и 160° — 180° . Въ первомъ случаѣ при полученіи $AlBr_3 \cdot C_{12}H_{26}$ замѣчено выдѣленіе значительнаго количества газовъ; во второмъ случаѣ газовъ вовсе не замѣчено. Такого-же состава— $AlBr_3 \cdot C_{12}H_{26}$ —получается соединеніе при дѣйствіи бромистаго алюминія и на различныя предѣльныя углеводороды (Густавсонъ, Ж. ХІІІ, 149, или „Org. Soed.“ въ ихъ оти. къ галонд. солямъ аммонія“¹⁾, стр. 56—77, Москва, 1883 г.)

Дѣйствіе галондовъ. Бромъ, какъ показали впервые Бейльштейнъ и Курбатовъ и какъ подтвердили всѣ позднѣйшія изслѣдованія, съ нефтенами *не соединяется*. Этимъ вполне опредѣляется характеръ нефтеновъ, какъ соединеній насыщенныхъ, хотя по формулѣ непредѣльныхъ. Такъ же точно отсутствуютъ всѣ другія реакціи прямого присоединенія.

Бромъ дѣйствуетъ съ выдѣленіемъ бромистаго водорода на нефтени не только при нагреваніи, какъ указываютъ Бейльштейнъ и Курбатовъ, но и при обыкновенной температурѣ. Правда, реакція идетъ медленно на разсѣянномъ свѣтѣ, и даже прекращается въ темнотѣ, но на прямомъ—гораздо энергичнѣе (собственныя наблюдѣнія надъ нононафтеномъ). Особенно энергично идетъ реакція съ ишеними нефтенами. Съ гептанафтеномъ, напримѣръ, реакція почти одинаково совершается при 20° и при 0° (Мильковскій)¹⁾, на прямомъ солнечномъ свѣтѣ идетъ бурно

¹⁾ Ж. ХVІІ, 38. (2 отд.)

съ кипѣніемъ; при этомъ Вг реагируетъ гораздо въ большемъ количествѣ, чѣмъ требуется по уравненію $C_7H_{14} + Br_2$. Что касается октонафтена (Марковниковъ и Оглоблинъ) и нононафтена (собственные наблюденія), то для полнаго обезцвѣчиванія брома, взятаго въ частичномъ отношеніи, требуется уже нагреваніе въ теченіе недѣли на водяной банѣ. Въ этомъ отношеніи высшіе нафтенны очевидно не отличаются, напримѣръ, отъ бензола: для полнаго обезцвѣчиванія брома въ частичномъ количествѣ и здѣсь требуются недѣли. Чистыхъ продуктовъ замѣщенія съ Вг до сихъ поръ изъ нафтенновъ получить не удалось: это жидкости тяжелѣе воды, легко разлагающіяся при перегонкѣ даже подъ уменьшеннымъ давленіемъ, быстро осмоляющіяся на воздухъ (Мильковскій). Вѣроятно, это потому, что не удавалось получить чистыхъ монозамѣщенныхъ продуктовъ.

Дѣйствіе брома съ бромистымъ алюминіемъ. Гораздо интереснѣе по своимъ результатамъ оказалось дѣйствіе Вг на нафтенны въ присутствіи бромистаго алюминія. Густавсонъ указалъ весьма чувствительную и удобную реакцію на присутствіе ароматическихъ углеводородовъ, состоящую въ весьма кратковременномъ дѣйствіи на смѣсь углеводородовъ брома въ присутствіи минимальныхъ количествъ бромистаго алюминія. Всѣ нафтенны, начиная отъ C_7 до C_{10} , приготовленные въ нашей лабораторіи, всегда при этой реакціи давали игольчатые кристаллы, служащіе признакомъ присутствія ароматическихъ углеводородовъ, сколько-бы разъ мы ни чистили ихъ дымящейся сѣрной кислотой; даже нафтенны полученные гидрогенизаціей нафтиленовъ давали кристаллы (собственное наблюденіе). Какъ и при указанныхъ выше явленіяхъ съ дымящейся сѣрной к., мы объясняли сначала появленіе кристалловъ невозможностью вполне отчистить нафтенны отъ ароматическихъ углеводородовъ. Это тѣмъ болѣе казалось вѣроятнымъ, что по наблюденіямъ самого Густавсона ¹⁾ порція кавказскаго керосина кипящая около 150° даетъ сначала массу кристалловъ; а затѣмъ отдѣленный отъ кристалловъ посредствомъ 2—3 кратной перегонки съ дефлегматоромъ углеводородъ уже не даетъ кристалловъ. Мои наблюденія одна-

¹⁾ Ж. XV, 401.

ко надъ этой реакціей съ нононафтенемъ привели меня къ другому заключенію. Я останавлиюсь здѣсь на описаніи моихъ опытовъ.

10 граммъ углеводорода нононафтена (т. к. 135° — 137°) по немногу приливался въ 40 гр. Вг съ малымъ количествомъ Al_2Br_6 (нѣсколько миллигр.). Реакція велась въ дрекселевской промывной склянкѣ, входная трубка которой обращена въ шпигетку съ зажимомъ на каучукѣ вверху; а къ ея отводной трубкѣ пристроена трубка съ фосфорнымъ ангидридомъ. На другой день на стѣнкахъ оказались кристаллы. Черезъ 3 дня большая часть брома уже прореагировала. Жидкость осторожно снята съ кристалловъ. Кристаллы и жидкость промыты однимъ и тѣмъ-же растворомъ КОН. Промытая жидкость ясно раздѣлилась на два слоя. Высушенная $CaCl_2$ вся жидкость подвергнута перегонкѣ подъ давленіемъ 60^{mm} — 80^{mm} съ дефлегматоромъ. Сначала ниже 100° перегналось легкое масло, вѣроятно углевод.-бромиды. Затѣмъ выше 100° началось разложеніе съ обильнымъ выдѣленіемъ HBr и обугливаніемъ.

Изъ обуглившейся массы бензоломъ извлечено густое масло съ кристаллами. Последніе, отдѣленные отъ масла на глиняной пластинкѣ, присоединены къ первымъ кристалламъ. Всего оказалось 0,8 грамма кристалловъ, что соответствуетъ 3% углеводорода перешедшаго въ кристаллическій бромидъ $C_9H_9Br_3$. Легкій отгонъ углеводорода+бромиды вновь подвергнуть обработкѣ по предыдущему. Вновь получилось кристалловъ около 1 грамма. Полученный здѣсь легкій отгонъ опять обработанъ указаннымъ порядкомъ. Вновь выдѣлено кристалловъ 0,2 грамма. Всего теперь выдѣлилось кристалловъ около 2 граммъ. Принимая эти кристаллы за $C_9H_9Br_3$, на что сейчасъ будутъ приведены основанія, мы найдемъ, что количество ихъ соответствуетъ почти 7% нафтена перешедшаго въ $C_9H_9Br_3$. Легкій отгонъ вновь отдѣленный отъ послѣднихъ кристалловъ при выпариваніи на часовомъ стеклѣ кристалловъ не далъ, а обработанный еще разъ Вг съ $AlBr_3$ далъ снова кристаллы.

Кристаллы, очищенные возгонкой, плавятся 227° — 228° . Такъ какъ при возгонкѣ отчасти происходитъ выдѣленіе HBr ,

то во избѣжаніе разложенія кристаллы изъ не возогнавшейся массы извлечены бензоломъ. При перекристаллизовкѣ большая часть ихъ расплавилась при 227°. Часть однако расплавилась при 235°.

Содержаніе Br въ возогнанныхъ кристаллахъ оказалось 67,86%; углерода — 29,80%. (вода при анализѣ утеряна). Для трибромпсевдокумола, который плавится 225°—226°, требуется:

Br — 67,22%. C — 30,20%. H — 2,50%.

Легкая растворимость въ бензолѣ, весьма трудная въ кипящемъ спиртѣ, способность возогняться—все соответствуетъ въ нашемъ бромидѣ свойствамъ трибромпсевдокумола. Избытокъ въ бромѣ и нѣсколько высшая точка плавленія, быть можетъ, указываютъ на присутствіе болѣе богатаго бромомъ вещества, напр. $C_8H_6Br_4$, который плавится при 240°—241°. Нѣтъ ничего невероятнаго, что при реакціи отчасти происходило отщепленіе отъ нафтена одного углерода съ водородами, что, какъ увидимъ ниже, несомнѣнно происходитъ при реакціи съ INO_2 .

Итакъ, Br въ присутствіи минимальныхъ количествъ Al_2Br_6 дѣйствуютъ весьма энергично на *самые нафтены*, а не на примѣсь къ нимъ ароматическихъ углеводородовъ: едва ли дозвоительно думать, что мой мононафтенъ содержитъ 7% псевдокумола. Къ тому-же реакція, какъ сейчасъ видѣли, идетъ все время съ выдѣленіемъ кристалловъ, пока можно отдѣлать хотя бы малыя количества углеводорода отъ кристалловъ. Продуктомъ реакціи и здѣсь получаются *ароматическія производныя*. Чистый октанъ, приготовленный изъ октильнаго спирта П. В. Зубовымъ, при совершенно тождественной обработкѣ ни какиа кристаллическихъ продуктовъ не даетъ (собственное наблюденіе).

Іодъ реагируетъ съ нафтенами только въ присутствіи іодистаго алюминія и то съ нагреваніемъ (Вейльштейнъ и Курбатовъ).

Хлоръ легко реагируетъ съ нафтенами, какъ при нагреваніи, такъ и при обыкновенной температурѣ. При избыткѣ хло-

ра и на прямомъ солнечномъ свѣтѣ, при пропусканіи хлора въ пары углеводорода, реакція идетъ со вспышкой и сильнымъ обугливаніемъ. Нисшіе нафтены, какъ напр. гептанафтенъ, опять и здѣсь реагируютъ гораздо энергичнѣе: реакція не только не требуетъ подогреванія, напротивъ сама сопровождается самонагрѣваніемъ жидкости до кипѣнія (Мильковскій). Продуктами реакціи получаются моно- и поли-замѣщенные нафтенны, о коихъ подробно сказано будетъ ниже.

Въ журналѣ Р. Ф. Х. О. есть краткое указаніе Курбатова ¹⁾ на то, что при дѣйствіи KOH спиртового въ запаянной трубкѣ на продукты полного охлоренія октонафтена (съ т. к. 118° — 119°) изъ кавказской нефти получается тетрахлорнафтилъ (съ т. пл. 217°). Еще раньше Курбатовъ ²⁾ получилъ при дѣйствіи хлора на порцію кавказской нефти 135° — 140° (источникъ Бенкендорфа) кристаллическое вещество $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3$ (?) (съ т. пл. 208°). (Была-ли порція эта очищенный по возможности отъ ароматическихъ веществъ нафтенъ—неизвѣстно).

Такъ-же точно изъ фракціи 155° — 160° Курбатовъ получилъ трихлормезитилентъ съ т. пл. 208° . Точка плавленія трихлормезитилена указывается 204° — 205° .

Отношеніе къ азотной кислотѣ. *Азотная кислота* можетъ дѣйствовать въ двухъ направленіяхъ: нитровать и окислять. Остановлюсь подробнѣе на первой ея способности, вскользь указывая и на вторую.

Нитрованіе азотной кислотой, особенно вмѣстѣ съ сѣрной, первыми изслѣдователями нафтенонъ принято было за одну изъ важнѣйшихъ реакцій: по способности нафтенонъ давать кристаллическіе ароматич. нитропродукты Бельштейнъ и Курбатовъ причислили нафтенны къ гидроароматическимъ углеводородамъ, а Марковниковъ и Оглоблинъ на этой-же реакціи основывали свое отрицательное заключеніе относительно принадлежности ихъ къ гидроароматическимъ углеводородамъ, введенные въ

¹⁾ Ж. XIX, стр. 332.

²⁾ Ж. XV, 129.

ошибку, какъ увидимъ ниже, не точными данными касающимися способности къ нитрованию гексагидроароматическихъ углеводовъ.

Дымящаяся азотная к., особенно при нагреваніи, не измѣняя составъ и точку кип. углеводорода, какъ замѣтили Марковниковъ и Оглоблинъ, значительно измѣняетъ иногда удѣльный вѣсъ, напримѣръ у эндеканафтаена (Марковниковъ и Оглоблинъ)¹⁾.

Я также испробовалъ дѣйствіе азотной кислоты уд. в. 1,4 на мононафтенъ при обыкновенной температурѣ.

Мононафтенъ изъ балаханской нефти, съ т. к. 135° — 137° , уд. в. 0,7664 ($\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$), я при частомъ взбалтываніи оставилъ на сутки въ соприкосновеніи съ двумя объемами кислоты. Никакихъ признаковъ реакціи не было обнаружено: ни выдѣленія окисловъ азота, ни разогрѣванія, ни уменьшенія объема углеводороднаго слоя. Однако кислотный слой спущенный въ ледяную воду далъ маленькую бѣлую муть, изъ которой выдѣлилось ничтожное количество желтоватыхъ капель тяжелаго масла. Промытый и высушенный углеводородный слой перегонялся почти весь отъ 135° до 138° ; въ перегонной колбочкѣ осталась капля желтоватаго масла.

Порція 135° — 138° имѣла удѣльный вѣсъ 0,7660 ($\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$). Для анализа эта порція перегнана еще разъ надъ металлическимъ натріемъ.

Взято углеводорода: 0,1107 грамма.

Получено: $\text{CO}_2 = 0,3481$ гр. или $\text{C} = 0,094936$ гр.

$\text{H}_2\text{O} = 0,1426$ гр. или $\text{H} = 0,01585$ гр.

Слѣдовательно найдено: Требуется для формулы:

$\text{C} = 85,75\%$.

C_9H_{18} .

$\text{C} = 85,71\%$.

$\text{H} = 14,31\%$.

$\text{H} = 14,29\%$.

Очевидно, въ означенныхъ условіяхъ обработки азотной кислотой мононафтенъ не измѣнилъ ни своего состава, ни своихъ физическихъ свойствъ.

¹⁾ Ж. XV, стр. 335.

Продолжительная обработка дымящейся азотной к., взятой въ большомъ избыткѣ, при нагреваніи, особенно въ смѣси съ сѣрной (400 к. ц. смѣси изъ одной части HNO_3 1,5 уд. в. и 2 ч. сѣрной на 20 к. ц. углеводорода) ведетъ къ образованію весьма малыхъ количествъ нитроароматическихъ углеводородовъ, соответствующихъ не болѣе, какъ 0,5% возможной примѣси ароматическихъ углеводородовъ (Марковниковъ и Оглоблинъ) ¹⁾.

Нитрующая смѣсь при обработкѣ порціи 115° — 120° дала (Бейльштейнъ и Курбатовъ) тринитроизоксилъ, а порція 135° — 140° при подобной же обработкѣ (Бейльштейнъ и Курбатовъ) дала нитротѣла: плавящееся при 170° и другое—при 205° ; это быть можетъ (Марковниковъ и Оглоблинъ) была смѣсь тринитроизоксилла (т. п. 176°), тринитросевдокумола (185°) и тринитромезитилена (230° — 232°). По Бейльштейну и Курбатову азотная к. удѣльн. в. 1,52 большую часть углеводорода сжигаетъ въ CO_2 .

Съ цѣлью перейти къ ароматическимъ производнымъ, отнимая водороды посредствомъ HNO_3 , Бейльштейнъ и Курбатовъ подвергали дѣйствию HNO_3 уд. в. 1,38 различныя фракціи нафтеновъ. Благоприятныхъ результатовъ однако не получили: изъ порціи 85° — 90° они получили муравьиную и уксусную кислоты. Изъ порціи 95° — 100° , нагреваніемъ съ 4 об. HNO_3 , получили—уксусную к., довольно много янтарной и большое количество маслообразныхъ нелетучихъ кислотъ. Кромѣ того еще— $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$, кип. 215° — 218° . Бейльштейнъ и Курбатовъ не рѣшаются сказать, будетъ-ли это азотистый эфиръ, или нитросоединеніе; но такъ какъ оно съ оловомъ и соляной кислотой возстапвляется въ основаніе, то, вѣроятно, оно—нитротѣло.

Все предъидущія изслѣдованія дѣйствія HNO_3 на нафтены производились съ довольно крѣпкой кислотой, и потому при нихъ трудно было ожидать первыхъ продуктовъ окисленія, безъ распада углеводорода. Вотъ почему я съ цѣлью получить монокарбоновые к. нафтеновъ предпринялъ опыты съ слабой к.; я въ этомъ случаѣ воспользовался тѣми методами, которые су-

²⁾ Ж. XV. 329, 330.

ществуютъ для получения карбоновыхъ к. изъ ароматическихъ углеводовъ ¹⁾.

Нононафтенъ (135°—137°) я небольшими порціями (по 5 к. ц.) обрабатывалъ азотной кислотой уд. в. 1,38, разбавленной двумя объемами воды, въ запаянныхъ трубкахъ съ нагреваніемъ до 120°—130°. Часовъ черезъ 5 трубки вскрывались, при чемъ обнаруживалось довольно сильное давленіе. Продукты реакціи представляли масло, выдѣлвшійся кристаллическій порошокъ и водный кислый растворъ. Отдѣленное дѣлительной воронкой масло промывалось содой и отгонялось съ парами воды. Высушенное хлористымъ кальціемъ масло при перегонкѣ дало фракціи: 1) весьма малую 135°—160°, 2) 160°—210° и 215°—220°. При новой фракціонировкѣ двухъ послѣднихъ фракцій выдѣлилась часть, кипящая съ большимъ постоянствомъ при 218°—220°. Она подвергнута дальнѣйшему изслѣдованію.

Въ ней опредѣленъ азотъ по способу Дюма.

На 0,2037 гр. соединенія получилось азота 0,01909 гр., что соотвѣтствуетъ 9,37% азота.

Для опредѣленія углерода и водорода взято 0,2108 гр. вещества. Получилось: углерода 0,12903 и водорода—0,02071, что отвѣчаетъ 61,49% углерода и 9,82% водорода.

И такъ найдено въ изслѣ-

двумомъ веществъ:	Требуется для $C_8H_{17}NO_2$,	для $C_8H_{15}NO_2$.
C = 61,49%,	63,15%.	61,14%.
H = 9,82%.	9,94%.	9,55%.
N = 9,37%.	8,20%.	8,91%.

Наше вещество, какъ очевидно изъ сопоставленія, имѣетъ элементарный составъ $C_8H_{15}NO_2$.

Это есть жидкость слегка желтоватая, съ особымъ запахомъ весьма мало напоминающимъ нитроароматическія соединенія, перегоняющаяся съ небольшимъ разложеніемъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

¹⁾ Brückner—B. 9, 406; Fittig, A. 141, 144.

Концентрированные водные растворы жидких щелочей не растворяют этого соединения в заметных количествах. Алкогольно-щелочной раствор при последующей обработке KNO_3 и H_2SO_4 не даст характерных окрасок для нитро- и псевдонитропроизводных углеводов парафинового ряда.

При нагревании на водяной бане с S_n и HCl через несколько часов все соединение растворяется. Жидкой щелочью и перегонкой с водяным паром отсюда выделяется летучая щелочь, трудно растворимая в воде и сама ее отчасти растворяющая. Высушенная сухим KOH , щелочь кипит 170° — 174° и перегоняется без разложения в виде безцветной сильно пахучей жидкости (запах напоминает конинг); легче воды.

Хлористоводородная соль ее растворяется легко в воде и хорошо кристаллизуется из горячих растворов в виде листочков, иглочек и перышек. Дает соединение с хлорной платиной трудно растворимое в холодной, легче в горячей воде. Из горячего раствора хлороплатинат выделяется в виде блестящих желтых листочков и иглочек. Это соединение высушенное в эксикаторе и затем при 100° (при этом в весе его не изменился) содержит платины 30,1%. Для формулы $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ требуется Pt—29,6%.

Реакция Гофмана на первичный амин с алкогольной щелочью и хлороформом весьма слаба.

И так здесь мы имеем любопытный случай легкого нитрования нафтена даже такой слабой кислотой с одной стороны и весьма легкого отпадения вероятно CH_3 , на место коей становится группа NO_2 , с другой. В связи с вышеупомянутыми явлениями распада мононафтена под влиянием S и Br с AlBr_3 этот случай интересен, как доказывающий несомненную способность высших нафтенных легко отщеплять углеводородные группы; а этим и объясняется, почему не удается до сих пор получить из них окислением первых продуктов, например, — нафтенных кислот. Я вижу в этой реакции еще и другую интересную сторону. Быть может при ее посредстве удастся получить ряд действительных гомологов наф-

теновъ. Вѣроятно, можно будетъ значительно увеличить выходы нитро- и амидопродуктовъ; гидрогенизаціей нафтаминами можно перевести въ углеводороды, которые вновь можно подвергнуть обработкѣ HNO_3 и т. д.

Несомнѣнно весьма важный шагъ впередъ будетъ сдѣланъ къ рѣшенію вопроса о природѣ и строеніи нафтеноевъ, если такой рядъ будетъ установленъ и будетъ опредѣленъ предѣлъ, до коего можно дойти въ отщепленіи углеводородныхъ группъ.

Самые нитро- и амидо-соединенія заслуживаютъ болѣе подробнаго изслѣдованія по своей новостн. Особенно интересны амидо-соединенія во 1) потому, что чрезъ нихъ можно будетъ легко перейти къ спиртамъ, (предварительный опытъ на это указываетъ) во 2) потому, что заманчива ихъ изомерія съ природными алкалоидами; нашъ нафтаминъ $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$ по формулѣ изомеренъ съ кониномъ.

Съ цѣлью достигнуть вышеозначенныхъ результатовъ мною и предпринимается новый рядъ опытовъ съ HNO_3 .

Эти опыты пока мнѣ дали возможность заготовить матеріалъ для будущаго изслѣдованія амида и продуктовъ получающихся при дѣйствіи азотной кислоты на нафтаинъ; я только отчасти воспользовался этимъ матеріаломъ для окончательнаго опредѣленія элементарнаго состава амида. Не излагая подробно самихъ опытовъ, я укажу на результаты, уже добытые.

При нитрованіи азотной кислотой углев. 135° — 137° съ уд. в. 0,7663 ($\frac{20^\circ}{20^\circ}$) въ описанныхъ уже условіяхъ я получилъ кромѣ вышеупомянутаго нитросоединенія еще значительное количество весьма пахучаго азотистаго продукта, не перегоняющагося безъ разложенія подъ обыкновеннымъ давленіемъ и не возстановляющагося оловомъ и соляной кислотой въ тѣхъ условіяхъ, въ какъхъ возстановляется нитротѣло. Сверхъ того получается еще порядочное количество непредѣльныхъ углеводородовъ, пока ближе неизслѣдованныхъ.

Изъ нитротѣла возстановленіемъ оловомъ и соляной кислотой, получается основаніе, которое при перегонкѣ дало нѣсколько

ко фракцій: наибольшая переходитъ отъ 172° до 177°, затѣмъ весьма маленькая ниже—172°, далѣе также маленькая—179°—184°. Въ перегонной колбочкѣ остается бурое густое масло въ небольшомъ количествѣ. Послѣ нѣсколько разъ повторенной фракціонировки для всѣхъ трехъ фракцій опредѣленъ коэффициентъ насыщения сѣрной кислотой, а для фракціи 172°—177° произведено опредѣленіе С, Н и N.

I. Взято основанія 172°—177° — 0,2379 граммъ.

Получено: CO₂ = 0,6633 гр. или С — 0,1809 гр.

» H₂O = 0,2825 гр. или Н — 0,031(8) гр.

Азотъ опредѣленъ по способу Дюма и Кьельдаля.

II. Взято основанія 172°—177°—0,1600 гр.

Получено N — 16 кц., при 753^{мм} (0°) давленія.

и при 21°₅; упругость водянаго пара при этой температурѣ = 19^{мм} (W).

Отсюда вѣсовое количество азота:

$$N = \frac{V(B-W) \cdot 0,001256}{(1+0,00366t) \cdot 760} = 0,01789 \text{ грамма.}$$

III. Взято основанія 172°—177°—0,1787 граммъ.

Получено по способу Кьельдаля азота—0,020092 грамма.

Слѣдовательно найдено:

Требуется для формулы.

I.

C₈H₁₅NH₂.

C₉H₁₇NH₂.

С = 76,04%.

С = 75,59%.

76,59%.

Н = 13,19%.

Н = 13,38%.

13,47%.

II.

III.

N = 11,24%.

11,24%.

N = 11,01%.

9,93%.

Очевидно найденныя данныя говорятъ въ пользу формулы C₈H₁₅NH₂, что согласно съ выше указанными данными о составѣ нитросоединенія и хлороплатината.

Опредѣленіе коэффициента насыщения сѣрной кислотой.
Опыты производились такъ: Въ отмѣренное число кубиче-

скихъ сантиметровъ раствора съ опредѣленнымъ содержаніемъ сѣрной кислоты (0,006393 гр. H_2SO_4 въ 1 к. ц.) внеслась въ пробирочкѣ навѣска основанія, и продолжительное время производилось взбалтываніе заткнутой колбочки Эрленмейера, пока не получался полный растворъ. Затѣмъ, по прибавленіи раствора лакмуса (фенолфталеинъ оказался не пригоднымъ), избытокъ кислоты титровался растворомъ КОН.

Взято основанія:

Пошло на нейтрализацію:

a)	до 172°.	I: 0,1681 гр.	9,39 к.ц.	H_2SO_4	или	0,06030 гр.
b)	»	II: 0,2556 »	14,42 »	»	»	0,092187 »
c)	172°—177°	— 0,1787 »	10,5 »	»	»	0,06712 »
d)	179°—184°	I: 0,2125 »	12,74 »	»	»	0,081446 »
e)	»	II: 0,1968 »	11,45 »	»	»	0,073202 »

Этими цифрами можно воспользоваться какъ для опредѣленія атомности основаній, если принять ихъ за $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$, такъ съ другой стороны эти-же цифры даютъ возможность судить о составѣ самихъ основаній.

Для того, чтобы получить соль $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2)_2 \text{H}_2\text{SO}_4$, на взятыя количества основаній требуется слѣдующее количество кубич. цент. сѣрной кислоты, указанной крѣпости.

Требуется на:	А получено:
a) — 10,1 к. ц.	9,39 к. ц.
b) — 15,4 »	14,42 »
c) — 10,7 »	10,5 »
d) — 12,8 »	12,74 »
e) — 11,8 »	11,45 »

Очевидно всѣ основанія одноатомны. Основанія крѣп. 172°—177° и 179°—184° нейтрализовались числомъ куб. цент. близкимъ къ теоретическому числу; слѣдовательно они дѣйствительно выражаются формулой $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$; основаніе-же ниже 172°—не выражается точно этой формулой.

Для болѣе яснаго понятія о послѣднемъ выводѣ полученные результаты можно еще представить въ слѣдующихъ двухъ видахъ.

A

На 100 граммъ осно-				
ванія кпн. ниже 172°.	приход.	въ I опытѣ	— 35,7 гр.	H ₂ SO ₄ .
		II	» 36,0	» »
172°—177°.	»	—	» 37,56	» »
179°—184°.	»	I	» 38,32	» »
		II	» 37,19	» »
На 100 гр. основанія C ₈ H ₁₅ NH ₂	требуется	кислоты	— 38,58 гр.	
»	»	C ₉ H ₁₇ NH ₂	»	» 34,74 »

B.

Прикладывая къ взятому количеству оснований количество нейтрализовавшей ихъ кислоты, мы найдемъ количество образовавшейся соли. Не трудно найти, какой процентъ нейтрализовавшая кислота составляетъ въ этой соли.

Н а й д е н о.

Требуется для формулы.

Соли изъ осн. ниже 172°: Колч. H₂SO₄ въ ней. (C₈H₁₅NH₂)₂ H₂SO₄. (C₉H₁₇NH₂)₂ H₂SO₄

I. 0,22813 гр. 26,31%. H₂SO₄—27,87%. 25,85%.

II. 0,34847 гр. 26,45%.

» 172°—177°:

0,24582 гр. 27,31%.

» 179°—184°:

I. 0,2939496 гр. 27,7%.

II. 0,27 гр. 27,11%.

Такимъ образомъ, для основанія кипящаго 172°—177° еще разъ подтверждается формула C₈H₁₅NH₂. Таже формула, повидимому, принадлежит и основанію кипящему 179°—184°; это, быть можетъ, изомерный октонафтенаминъ. Изомеры при нитрованіи получаются, разумѣется, могутъ. Основаніе кипящее ниже 172°, вѣроятно, представляетъ смѣсь основанія C₈H₁₅NH₂ съ углеводородомъ непредѣльнымъ.

Сѣрнокислыя соли оснований этихъ не кристаллизуются ни изъ спиртовыхъ, ни изъ водныхъ растворовъ.

Амидъ $C_8H_{17}NH_2$, кипящій при 172° — 174° , есть сильное основаніе; оно дымитъ при нейтрализаціи соляной кислотою подобно амміаку и выделяетъ тепло; изъ воздуха, повидимому, притягиваетъ угольную кислоту; но крайней мѣрѣ, когда оно пролежало нѣсколько минутъ тонкимъ слоемъ на воздухѣ, то при раствореніи въ соляной кислотѣ выделялся пузырчки газа. При продолжительномъ соприкосновеніи съ воздухомъ оно густѣетъ и желтѣетъ.

Удѣльный вѣсъ его: $D_4^0 = 0,8727$.

» » » $D_{20}^{20} = 0,8617$.

Изомерный съ нимъ по формулѣ конинъ (пропилпиперидинъ) кипитъ при 167° — 168° ; удѣл. вѣсъ его: $D_4^0 = 0,8625$ (Ladenburg).

Для сравненія свойствъ своего основанія съ кониномъ и вообще съ пиперидиновыми основаніями я намѣренъ изучить дѣйствіе на него азотистой кислоты к., обезводороживающихъ веществъ, окислителей и гидрореннзаторовъ.

Будущее рѣшить, на сколько они близки; во всякомъ случаѣ строеніе пиперидиновыхъ основаній можетъ выясниться больше.

Что касается кислыхъ продуктовъ дѣйствія HNO_3 на пиперафентъ, то пока также еще изслѣдованіе ихъ не закончено. Ограничусь пока немногими указаніями. Кристаллическій порошокъ, выдѣлившійся прямо въ трубкѣ, есть кислота, обладающая свойствами кислоты терефталевой: не плавится выше 300° , возгоняется не плавясь, въ водѣ почти не растворима, очень трудно растворяется въ эфирѣ, легче въ алкогольѣ. Она очищена мною раствореніемъ сначала въ содѣ, затѣмъ выдѣленіемъ HCl и промывкой эфиромъ.

Летучія съ парами воды к. отчасти извлечены эфиромъ. Онѣ дали фракціи 115° — 160° , 160° — 170° и выше. Отчасти нейтрализованы $Ca(OH)_2$. Сухія баритовыя соли обработаны спиртомъ для отдѣленія укусуной соли. Нерастворимая въ спиртѣ соль содержитъ барія 51,7%; для укусуной соли требуется 53%

барія. Растворимыя соли содержатъ барія 39%: онѣ, вѣроятно, представляютъ смѣсь солей высшихъ гомологовъ жирныхъ к. (для бутириновой к. требуется 44% барія). Въ порціи 116°—160° преобладаетъ запахъ уксусной к., а въ порціи 160°—170°—бутириновой.

Нелетучія съ парамп воды к. извлечены эфиромъ; онѣ въ кристаллизаторѣ по удаленіи эфира выдѣлились въ видѣ спрона и кристаллическихъ крупинокъ. Изслѣдованіе продолжается. Изъ указанныхъ фактовъ можно пока заключить, что HNO_3 , какъ окислитель, даетъ отчасти жирныя к.—уксусную несомнѣнно, — отчасти ароматическія — терефталевую кислоту.

Относительно нитрующей способности аналогично азотной кислотѣ дѣйствуетъ азотистый ангидридъ. Марковниковъ и Шпанди ¹⁾ нашли, что при дѣйствіи азотистаго ангидрида на октонафтенъ при 100° образуются главнымъ образомъ продукты, содержащіе азотъ въ окисленной формѣ.

Дѣйствіе на нафтенъ исключительно окислителей. Уже выше упомянуто было о безуспѣшныхъ опытахъ дѣйствія на нафтенъ PbO при высокой температурѣ. Также безуспѣшны оказались мои опыты и съ другими слабыми окислителями: съ хлорнымъ желѣзомъ и красной кровяной солью: при годовомъ состояніи пононафтена съ водными растворами указанныхъ окислителей въ темломъ мѣстѣ и при частомъ взбалтываньи количество углеводороднаго слоя не уменьшилось въ замѣтномъ количествѣ, не измѣнилась и точка кипѣнія углеводорода.

На способность нафтеновъ окисляться при кипяченіи съ ѣдкими щелочами въ присутствіи воздуха мною указано выше при явленіи растворенія въ нефтяныхъ углеводородахъ окисей металловъ; послѣднія также, вѣроятно, способствуютъ окисленію нафтеновъ въ присутствіи воздуха.

Хромовая к. и хамелеонъ по Бейльштейну и Курбатову (l.c.) не окисляютъ нафтеновъ. Болѣе подробныя данныя имѣются

¹⁾ Ж. XIX. 519.

относительно послѣднихъ окислителей у Марковникова и Оглоблино (I. с.).

Угледородъ $C_{12}H_{24}$ при неполномъ окисленіи хромовой смѣсью далъ кромѣ уксусной к. еще кислоту съ запахомъ бутириновой. При полномъ окисленіи хамелеономъ угледорода $C_{15}H_{30}$ получились: к. уксусная, щавелевая, летучія съ водянымъ паромъ к. съ запахомъ жирныхъ к., не отвѣчающія однако по количественному содержанию составныхъ частей жирному ряду, далѣе, нелетучія к.—не кристаллизующіяся масло- и смолообразныя. Неполное окисленіе хамелеономъ угледорода 185° — 190° дало кромѣ кислыхъ продуктовъ сходныхъ съ предъидущими нейтральныя высококипящія продукты: одинъ съ т. к. 240° — 242° , отвѣчающій по содержанию составныхъ частей формулѣ $C_{22}H_{40}$, и другой перегоняющійся выше 340° , отвѣчающій формулѣ $C_{22}H_{40}$.

Очевидно, нафтенны способны подѣ влияніемъ окислителей не только окисляться, но и конденсироваться, теряя часть своего водорода. Этотъ интересный фактъ по вполне справедливому мнѣнію Марковникова и Оглоблина можетъ служить ключемъ къ объясненію образованія высококипящихъ частей нефти въ природѣ, въ коей не можетъ быть недостатка въ различныхъ окислителяхъ (гипсъ, окись желѣза, самый атмосферный воздухъ). Иначе, при любой изъ существующихъ теорій первоначальнаго образованія нефти трудно было-бы объяснить, какъ можетъ нефть, происшедшая несомнѣнно далеко отъ мѣста своего появленія на свѣтъ, содержать въ себѣ соединенія чрезвычайно высоко кипящія, или даже совсѣмъ не перегоняющіяся. Кромѣ этого, такъ сказать, побочнаго интереса, окисленіе нафтенновъ хром. к. и хамел., въ кисл. и нейтральн. раствор., не привели Марковникова съ Оглоблинымъ къ утѣшительнымъ результатамъ: просходитъ почти полное сгораніе угледородовъ въ угольную к. и получается лишь незначительное количество жидкихъ кислотъ, между которыми всегда преобладаетъ кислота уксусная.

Болѣе богатые результаты общали сначала опыты съ окисленіемъ нафтиленовъ, но объ нихъ ниже при описаніи послѣднихъ.

Гидрогенизація нафтенновъ. Въ виду случайно добытаго факта полученія предѣльнаго угледорода изъ производныхъ

ноноафтена. (смотри ниже), я подвергъ ноноафтенъ 135° — 137° при $743^{\text{мм}}$ ($\frac{3}{4}$ переходило 136° — $136,5^{\circ}$) съ уд. в. $0,7663$ ($\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$) дѣйствию Н₂.

Сначала я придерживался тѣхъ условій гидрогенизаціи, какія описаны мною ниже.

1. Запаявалъ въ тугоплавкія трубки по 5 к. ц. углеводорода съ 3 объемами Н₂ (уд. в. $1,97$ при $13,5^{\circ}$ Р.) и $\frac{1}{2}$ грамм. краснаго фосфора; нагрѣвалъ часа 2 до 180° ; Охладилъ и выпустилъ газы (оказалось сильное давленіе и кристаллы іодистаго фосфонія). Вновь нагрѣвалъ до 200° — 250° около 10 часовъ. При вскрытіи опять сильное давленіе. Запаянныя трубки еще разъ нагрѣты отъ 240° до 250° въ теченіе 10 часовъ.

Углеводородный слой, отдѣленный, промытый КОН и высушенный, перегонялся надъ Na. Нѣсколько капель перешло отъ 134° до 135° ; все остальное перегналось 135° — 137° и при томъ опять преимущественно 136° — $136,5^{\circ}$. Удѣльный вѣсъ оказался— $0,7650$ ($\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$).

Удѣльный вѣсъ въ этомъ случаѣ, какъ и во всѣхъ слѣдующихъ случаяхъ гидрогенизаціи ноноафтена, опредѣлялся съ маленькимъ самоудѣльнымъ пикнометромъ по Шпренгелю; въ него входило около 0,6 грамма углеводорода. Удѣльный вѣсъ углеводорода нехолоднаго съ нимъ оказался: $D_{20}^{20} = 0,7667$ (вм. $0,7664$ —удѣльнаго вѣса опредѣленнаго большимъ пикнометромъ Гейслера).

2. Углеводородъ вновь запаятъ въ трубки (по 3 к. ц. въ каждую) съ Н₂ (10 к. ц.) и Ph ($\frac{1}{2}$ гр.) и нагрѣтъ постепенно до 150° , до 250° и наконецъ до 270° ; трубки послѣ нагрѣванія до 150° и 250° вскрывались для выпусканія газовъ. Послѣ нагрѣванія до 250° фосфоръ весь уже растворился и выдѣлилось значительное количество іоду. Послѣ нагрѣванія около 3-хъ часовъ до 270° давленіе оказалось довольно слабымъ.

Углеводородный слой промытый и высушенный перегонялся почти весь 135° — 138° (постоянства въ какой либо одной точкѣ, какъ прежде, теперь не замѣчено). Удѣльный вѣсъ его— D_{20}^{20} —оказался— $0,7638$.

3. Углеводородъ съ HJ (безъ Ph) вновь нагрѣтъ въ теченіе 1 часа отъ 280° до 290°. Промытый и высушенный кнѣзь 135°—137°. Удѣльный вѣсъ его оказался—0,7646 ($\frac{200}{200}$).

Онъ очищенъ дымящей сѣрной кислотой; кислота при этомъ побурѣла; замѣчено слабое разогрѣваніе и слабый запахъ SO₂. Перегрался теперь весь углеводородъ отъ 135° до 138°. Удѣльный вѣсъ его оказался: D₂₀²⁰ = 0,7663.

4. Еще разъ углеводородъ съ HJ (безъ Ph) нагрѣтъ часовъ 10 до 280°—290°. Промытый и высушенный, онъ теперь перегонялся въ двухъ порціяхъ—135°—137° и 137°—139°.

Удѣльный вѣсъ фракціи 135°—137°, оказался: D₂₀²⁰ = 0,7634. Съ бромомъ въ присутствіи AlBr₃ обѣ порціи реагируютъ энергично и даютъ много кристалловъ.

Порція 135°—137° обработана дымящей азотной кислотой (объемъ на объемъ). Не смотря на сильное и продолжительное взбалтываніе, не замѣчено никакихъ признаковъ реакціи, какъ и съ исходнымъ мононафтеномъ. Послѣ продолжительнаго стоянія надъ кислотой, углеводородный слой отдѣленъ, промытъ водой, содой, высушенъ и перегнанъ надъ Na. Кнѣзь онъ опять выдѣленъ при 135°—137°; но удѣльный вѣсъ его сильно понизился: вмѣсто 0,7634—сталъ—0,7602.

Кислотный слой, спущенный въ ледяную воду, далъ слабую муть, собравшуюся послѣ стоянія въ ничтожное количество капель тяжелаго масла.

Анализъ углеводорода далъ слѣдующіе результаты:

Взято углеводорода: 0,2152 гр.

Получено: CO₂ = 0,6786 гр. или C = 0,18507 гр.

» H₂O = 0,2878 гр. или H = 0,031977 гр.

Найдено:	Требуется для C ₉ H ₈ .
C = 85,99%.	C = 85,71%.
H = 14,85%.	H = 14,29%.

Этотъ анализъ и первый изъ слѣдующихъ трехъ даютъ въ суммѣ гораздо больше ста. Это обстоятельство заставило запо-

дозреть чистоту кислорода, употреблявшегося при этихъ анализахъ. Подозрѣніе оказалось нелишнимъ основаніемъ, какъ показалъ слѣдующій опытъ. Вотъ почему я кромѣ цифръ найденныхъ непосредственно изъ полученныхъ вѣсовъ CO_2 и H_2O привожу и цифры исправленныя.

При двухъ-часовомъ пропусканіи кислорода чрезъ собранную раскаленную трубку для анализа аппараты показали привѣсъ. Воды оказалось: 0,0005 гр.; $\text{CO}_2 = 0,0040$. Принимая въ расчетъ этотъ привѣсъ, мы получимъ вмѣсто предъидущихъ цифръ:

$$\text{C} = 85,58\% \qquad \text{H} = 14,83.$$

Порція 137° — 139° обработана также дымящей HNO_3 (уд. в. 1,52). Замѣчено значительное разогрѣваніе при взбалтываніи въ первое время и выдѣленіе бурыхъ газовъ. Взбалтываніе производилось до тѣхъ поръ, пока не прекратилось разогрѣваніе и выдѣленіе бурыхъ газовъ.

Кислотный слой далъ въ водѣ опять небольшую муть, собравшуюся въ капли масла.

Углеводородный слой, не измѣнившійся замѣтно въ объемѣ, промытый и высушенный кнѣзь надъ Na почти сплошна 135° — $137,5^\circ$; только весьма мало (нѣсколько капель) перешло выше до 139° . Удѣльный вѣсъ оказался 0,7618 ($\frac{20^\circ}{20^\circ}$).

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

Для анализа бралась порція 135° — $137,5^\circ$.

I. Взято углеводорода: 0,1485 гр.

Получено: $\text{CO}_2 = 0,4680$ гр. или $\text{C} = 0,1276$ грам.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,1983$ гр. или $\text{H} = 0,02203$ грам.

II. Взято углеводорода: 0,2130 гр.

Получено: $\text{CO}_2 = 0,6551$ гр. или $\text{C} = 0,1814$ грам.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,2812$ гр. или $\text{H} = 0,03124$ грам.

III. Взято углеводорода. 0,1953 гр.

Получено: $\text{CO}_2 = 0,61173$ гр. или $\text{C} = 0,1668(27)$.

» $\text{H}_2\text{O} = 0,2577$ гр. или $\text{H} = 0,028633$ гр.

Слѣдовательно найдено:			Требуется для:	
I.	II.	III.	C_9H_{18} .	C_9H_{20} .
безъ поправки.				
$C = 85,91\%$.	$85,16\%$.	$85,41\%$.	$C = 85,71\%$.	$84,38\%$.
$H = 14,83\%$.	$14,68\%$.	$14,66\%$.	$H = 14,29\%$.	$15,62\%$.
съ поправкой.				
$C = 85,21\%$.				
$H = 14,79\%$.				

Результаты всѣхъ приведенныхъ опытовъ гидрогенизаціи мононафтена очевидны. Въ первыхъ опытахъ углеводородъ почти совершенно не измѣнился: у него остался таже точка кипѣнія и тотъ-же почти удѣльный вѣсъ.

Въ послѣднемъ опытѣ точка кипѣнія углеводорода измѣнилась: интервалъ кипѣнія расширился; по обработкѣ азотной кислотой точка кипѣнія опять стала прежнею; но удѣльный вѣсъ значительно измѣнился. Однако, анализъ не указываетъ ясно замѣтнаго измѣненія состава.

И такъ, въ указанныхъ условіяхъ крѣпости кислоты, высоты температуры и продолжительности нагреванія мононафтенъ не присоединяетъ водорода и слѣдовательно не переходитъ въ *нонанъ*, — по крайней мѣрѣ, въ замѣтныхъ количествахъ. Этимъ, конечно, нисколько не отрицается однако возможность перевести мононафтенъ въ *нонанъ* при другихъ условіяхъ: при болѣе, крѣпкой HJ , при болѣе продолжительномъ нагреваніи при болѣе избыткѣ кислоты.

В. Г. Родичевский
1902 г.

Г Л А В А II.

Производныя нафтеновъ.

Всѣ производныя нафтеновъ, о коихъ придется мнѣ говорить, получены исключительно въ нашей лабораторіи. Съ ихъ чистотѣ нужно сказать тоже, что по чистотѣ самихъ нафтеновъ мы не имѣемъ до сихъ поръ методовъ для получения абсолютно чистыхъ производныхъ нафтеновъ. Если съ одной стороны, благодаря еще нѣсколько разъ повторенной фракціонировкѣ производныхъ нафтеновъ, можно казалось-бы достигнуть для производныхъ большей чистоты, то съ другой стороны—методы получения исходнаго производнаго не исключаютъ возможности получения заразъ нѣсколькихъ изомеровъ. Исходнымъ продуктомъ для получения всѣхъ производныхъ нафтеновъ до сихъ поръ являются монохлориды ихъ. Съ нихъ и начнемъ описаніе.

Х л о р и д ы н а ф т е н о в ъ.

Методъ, который употребляется въ нашей лабораторіи, для получения хлоридовъ описанъ былъ уже нѣсколько разъ при изложеніи работъ надъ тѣмъ или другимъ нафтеномъ, и потому я коснусь его вкратцѣ. Сухой хлоръ, получаемый нами обыкновенно изъ HCl съ двуххромокислымъ кали, пропускается въ батарею соединенныхъ другъ съ другомъ стеклянными трубками колбъ, изъ коихъ послѣдняя оканчивается обратно-поставленнымъ холодильникомъ. Углеводородъ въ колбахъ нагревается до кипѣнія, такъ чтобы хлоръ входилъ только въ пары углеводорода. Подогреваніе для легкихъ нафтеновъ, начиная съ C_7H_{14} , становится уже излишнимъ: реакція идетъ слишкомъ бурно. Прибавленіе іода къ углеводороду, какъ дѣлали сначала, оказывается не нужнымъ: іодъ быть можетъ и ускоряетъ реакцію, но онъ за то, какъ и большой избытокъ хлора и сильный прямой солнечный свѣтъ, способствуетъ большому осмоленію и полученію полихло-

ридовъ нафтенонъ. Хорошіе выходы монохлоридовъ и малая потеря углеводорода еще въ значительной степени обуславливаются полнымъ отсутствіемъ влаги и тщательнымъ охлажденіемъ выходящихъ изъ батарей паровъ и газовъ. По временамъ (часовъ черезъ 6—10) болѣе летучія части изъ колбъ отгоняются и вновь подвергаются обработкѣ хлоромъ. Остатки собранные затѣмъ вмѣстѣ перегоняются съ водянымъ паромъ, отдѣляются такимъ образомъ отъ смоль и отъ веществъ болѣе тяжелыхъ, чѣмъ вода, сушатся CaCl_2 и тщательно фракціонируются. Чтобы судить о выходѣ хлорида и кропотливости метода, я укажу на собственный опытъ: работая ежедневно часовъ по 6, я, исходя изъ $1\frac{1}{2}$ литра мононафтена, въ теченіе 2 мѣсяцевъ получилъ около 400 граммовъ хлорида, кипящаго въ предѣлахъ 3 градусовъ. Половина углеводорода осталась не прореагировавшею. Вотъ извѣстные до сего времени монохлориды нафтенонъ:

	т. к.	удѣл. вѣсъ.
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ ¹⁾ изъ углев. 100°—101°	157°—159°.	
Мильковскій.		
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ изъ углев. 119°—120°.	1) 173°—176°.	0,9374 ($\frac{20}{200}$).
» » »	2) 169°—172°.	0,9230 ($\frac{20}{200}$).
Яковеннъ.		
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$ изъ углев. 122°—124°.	1) 176°—179°.	0,9689 ($\frac{0}{0}$). 0,9578 ($\frac{20}{0}$).
» » »	2) 179°—182°.	0,9734 ($\frac{0}{0}$). 0,9579 ($\frac{20}{0}$).
Паутынскій.		
$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$ изъ углев. 135°—137°.	1) 185,5°.	0,9515 ($\frac{0}{0}$). 0,9322 ($\frac{20}{0}$).
» » »	2) 182°—184°.	0,9339 ($\frac{20}{20}$).
» » »	3) 188°—191°.	0,9288 ($\frac{20}{20}$).
» » »	4) 191°—194°.	0,9406 ($\frac{20}{0}$).
» » »		0,9454 ($\frac{2}{0}$).
Коноваловъ.		
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ изъ углев. 160°—162°.	1) 202°—205°.	0,9390 ($\frac{0}{0}$).
» » »	156°—158°.	2) 202°—203°.

¹⁾ Составъ этого хлорида Мильковскимъ не опредѣленъ.

$C_{11}H_{21}Cl$ изъ углев. 177° — 181° . 220° — 224° .
 » » 177° — 183° . Рядъ изом. хлор. отъ 245° до 225° .
 Марковниковъ и Оглоблинъ.

Такъ какъ хлориды мононафтена приготовлены лично мной и раньше не описаны, то я пользуюсь случаемъ сказать о нихъ подробно.

Въ первый разъ приготовлены были мной по указанному выше методу хлориды изъ углеводорода мононафтена съ т. к. 135° — 136° ,—уд. в. $0,7652$ ($\frac{20}{0}$) или $0,7664$ ($\frac{20}{0}$) описаннаго у Марковникова и Оглоблина. Были двѣ фракціи: 186° — 188° —главная и меньшая— 183° — 186° . Опреѣленіе Cl въ нихъ дало слѣдующіе результаты (анализъ произведенъ по способу Каріуса).

Взято хлорида 186° — 188° — $0,3810$ гр.
 Получено AgCl — $0,3442$ гр. или Cl — $0,08511$ гр.
 Взято хлорида 183° — 186° — $0,5972$ гр.
 Получено AgCl — $0,5463$ гр. или Cl — $0,1351$ гр.

Отсюда для фракціи 186° — 188° получено Cl— $22,33\%$. Требуется для $C_9H_{17}Cl$:
 » 183° — 186° . » » $22,64\%$. $22,11\%$.

Такъ какъ этихъ хлоридовъ было мало, то они дальѣе не были изслѣдованы. Затѣмъ уже изъ мононафтена биби-эйтатской нефти ¹⁾ получены мною вновь слѣдующія фракціи хлоридовъ: 185° — 188° (наибольшая), 182° — 184° , 188° — 190° , 170° — 180° . Въ нихъ определеніе хлора дало слѣдующіе результаты:

	получено AgCl:		
для: 170° — 180° .	па: $0,4671$ гр.	$0,37196$ гр.	Cl: $0,0920$ гр. или $19,69\%$.
182° — 184° .	I. $0,3356$ »	$0,07377$ »	$21,98\%$.
» II.	$0,2994$ »	$0,0664$ »	$22,17\%$.
185° — 188° .	I. $0,5061$ »	$0,1129$ »	$22,30\%$.
» II.	$0,3087$ »	$0,2739$ гр.	$0,0678$ » $21,95\%$.
188° — 190° .	$0,4237$ »	$0,3700$ гр.	$0,0915$ » $21,59\%$.
Требуется Cl для $C_9H_{17}Cl$.	.	.
			$22,11\%$.

²⁾ Съ т. к. 135° — 137° и уд. в. $0,7647$ ($\frac{20}{0}$).

Здѣсь опять ближе соотвѣтствуютъ формулы $C_9H_{17}Cl$ и орціи $182^{\circ}-184^{\circ}$ и $185^{\circ}-188^{\circ}$.

Ихъ удѣльные вѣса:

Вѣсъ воды при 20° . . .	— 54,8052 гр.	} D_{20}^{20} — 0,9389.
Хлорида $185^{\circ}-188^{\circ}$ при 20° —	51,4620 гр.	
Вѣсъ воды при 0° . . .	— 5,6142 гр.	} D_0^{20} — 0,9375.
Хлорида $185^{\circ}-188^{\circ}$ при 20° —	5,2636 гр.	
Вѣсъ воды при 20° . . .	— 5,6048 гр.	} D_{20}^{20} — 0,9304.
Хлорида $182^{\circ}-184^{\circ}$ при 20° —	5,2148 гр.	
Воды при 0°	— 5,6142 гр.	} D_0^{20} — 0,9288.

Наконецъ, еще разъ мною были вновь приготовлены хлориды изъ непофтена съ т. к. $135^{\circ}-137^{\circ}$ и уд. в. 0,7681 ($\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$) изъ балаханской нефти. На этотъ разъ я имѣлъ въ рукахъ сырыхъ продуктовъ охлоренія отъ 150° до 195° около 600 граммъ.

Отсюда послѣ продолжительной фракціонировки съ дефлегматоромъ Винсигера (разъ 15) я выдѣлилъ слѣдующія фракціи: $185^{\circ}-188^{\circ}$ —около 400° , $188^{\circ}-191^{\circ}$ —30 гр., $191^{\circ}-194^{\circ}$ —50 гр., $180^{\circ}-183^{\circ}$ —25 граммъ, $183^{\circ}-185^{\circ}$ —около 50 гр.

Хлоръ опредѣленъ во фракціяхъ $185^{\circ}-188^{\circ}$, $180^{\circ}-183^{\circ}$ и $191^{\circ}-194^{\circ}$.

На 0,3031 гр. хлорида $185^{\circ}-188^{\circ}$, получено Cl—0,6830 гр., откуда—21,5% Cl.

На 0,277 гр. хлорида $180^{\circ}-183^{\circ}$, получено Cl—0,0572 гр., откуда—20,76% Cl.

На 0,3027 гр. хлорида $191^{\circ}-194^{\circ}$, получено Cl—0,067289 гр., откуда 22,22%.

Такъ какъ и здѣсь тѣже фракціи, что и выше, оказались содержащими потребное количество Cl для формулы $C_9H_{17}Cl$, то я не производилъ уже опредѣленія Cl для промежуточныхъ фракцій $183^{\circ}-185^{\circ}$ и $188^{\circ}-191^{\circ}$. Онѣ тоже навѣрное содержатъ Cl столько, сколько требуется для формулы $C_9H_{17}Cl$.

Удѣльные вѣса этихъ фракцій:

Фракція $185^{\circ}-188^{\circ}$ при 0° вѣснть—	51,2559 гр.	} D_0^0 — 0,9502.
Вода въ томъ-же объемѣ при 0° —	53,9385 гр.	

Фракція 183°—185° при 20° вѣситъ—	3,4104 гр.	D_{20}^{20} — 0,9290.
Фракція 188°—191° при 20° вѣситъ—	3,4530 гр.	» — 0,9406.
Фракція 191°—194° при 20° вѣситъ—	3,4708 гр.	» — 0,9454.
Фракція 180°—183° при 20° вѣситъ—	3,3922 гр.	» — 0,9240.
Вода въ томъ-же объемѣ при 0°	— 3,6710 гр.	

Не смотря на то, что мои хлориды получались изъ углеводородовъ различнаго происхожденія, ихъ главныя фракціи тождественны по точкамъ кипѣнія и весьма близки по удѣльнымъ вѣсамъ. Это говоритъ значительно въ пользу того, что всѣ три-раза выдѣленный мононафтенъ есть одинъ и тотъ-же, на что указываетъ и сходство удѣльныхъ вѣсовъ и тождество точекъ кипѣнія. Судя по содержанию Cl въ различныхъ фракціяхъ хлоридовъ, нужно думать, что фракціи эти въ предѣлахъ отъ 182° до 194° содержатъ изомерные хлориды. Какъ и во всѣхъ случаяхъ охлоренія нафтеновъ, при охлореніи мононафтенъ въ нашихъ условіяхъ даетъ всего болѣе одного изомера, содержащагося именно во фракціи 185°—188°. При перегонкѣ этой фракціи наблюдается самое продолжительное стояніе температуры (около половины хлорида) около 185,5° (термометръ въ паряхъ). Собранная отдѣльно такая часть имѣетъ удѣльный вѣсъ: D_{20}^{20} — 0,9339; D_{20}^{20} — 0,9322; D_0^0 — 0,9515; D_4^4 — 0,95067. Она представляетъ наиболѣе чистый изомеръ хлорида $C_{10}H_{17}Cl$, получающійся главнымъ образомъ при охлореніи въ указанныхъ условіяхъ. Любопытно было-бы попробовать получать хлориды въ другихъ условіяхъ: можетъ быть, тогда будетъ имѣть мѣсто образованіе другихъ изомеровъ въ большемъ количествѣ.

Въ этихъ изомерахъ хлоридовъ, какъ и въ самыхъ нафтенахъ, нельзя отрицать присутствія хлоридовъ предѣльныхъ: точки кипѣнія извѣстныхъ соответствующихъ хлоридовъ парафиноваго ряда близки къ т. к. хлоридовъ нафтеновъ.

Правда, напр., главный продуктъ замѣщенія полученный Кар. и Пелуз. изъ нонана американской нефти кипитъ не при 185,5°, а при 196°—разница очевидно значительная; но Лемуанъ позднѣе получилъ изъ того-же нонана главный хлоридъ съ т. к. 180°—184°. Очевидно и парафины американскаго керосина даютъ

рядъ изомеровъ моно-замѣщенныхъ, кипящихъ въ тѣхъ-же предѣлахъ, что и хлориды нафтенонъ. Опредѣленіе количества Cl не можетъ служить доказательствомъ чистоты хлоридовъ нафтенонъ отъ хлоридовъ парафиновъ: разница въ процентномъ содержаніи Cl для тѣхъ и другихъ въ предѣлахъ ошибки метода. Въ количествѣ углерода и водорода разница значительнѣе, такъ что опредѣленіе углерода и водорода можетъ дать нѣкоторое указаніе по интересующему насъ вопросу. Къ сожалѣнію до сихъ поръ только одного хлорида, именно— $C_{10}H_{19}Cl$, извѣстенъ въ литературѣ полный анализъ (Марковниковъ и Оглоблинъ ¹⁾); этотъ анализъ указываетъ, какъ и анализы нафтенонъ, на примѣсь предѣльныхъ хлоросубститутовъ: углерода недостаетъ—0,47%, а въ водородѣ избытокъ—на 0,31%.

Тогда, когда у меня было въ рукахъ много чистаго хлорида, я сдѣлалъ упущеніе—не произвелъ его полного анализа. Желая исправить ошибку, я въ послѣднее время произвелъ сожженіе хлорида—185,5°, оставшагося у меня въ весьма небольшомъ количествѣ. Этотъ хлоридъ около 3-хъ лѣтъ сохранялся надъ хлористымъ кальціемъ; склянка, въ которой онъ находился, часто открывалась, и хлоридъ значительно пожелтѣлъ и образовалъ на хлористомъ кальціи бурые хлопья. При перегонкѣ онъ весь перешелъ отъ 185° до 186,5° въ видѣ слегка желтоватаго дистиллята, который и подвергнутъ сожженію (со смѣсью окиси мѣди съ хромокислымъ свинцомъ).

I. Взято хлорида—0,3096 гр.

Получено CO_2 = 0,7587 гр. или C = 0,206918 гр.

» H_2O = 0,3023 гр. или H = 0,033588 гр.

II. Взято хлорида—0,2590 гр.

Получено CO_2 = 0,6360 гр. или C = 0,17345 гр.

» H_2O = 0,2565 гр. или H = 0,0285 гр.

Слѣдовательно найдено:

		Требуется для Формулы:	
I.	II.	$C_9H_{17}Cl$.	$C_9H_{19}Cl$.
C = 66,83%.	66,97%.	C = 67,29%.	66,46%.
H = 10,85%.	11,00%.	H = 10,59%.	11,69%.

¹⁾ Ж. XV, 333.

И въ мосмъ хлоридъ также недостатокъ въ углеродѣ и избытокъ въ водородѣ противъ формулы $C_9H_{17}Cl$, хотя во всякомъ случаѣ цифры ближе подходятъ именно къ $C_9H_{17}Cl$, чѣмъ къ $C_9H_{19}Cl$.

Все хлориды нафтенонъ, извѣстные до сихъ поръ, суть жидкостн масляобразныя; хорошо очищенные, т. е. выфракціонированныя, промытые и высушенные, они иногда безцвѣтны и только слегка желтѣютъ при продолжительномъ соприкосновеніи съ воздухомъ.

Все они легче воды; почти не растворяются въ ней, т. е. при смѣшиваніи съ водой сообщаютъ ей только свой запахъ; сами весьма гидрофобны. Запахъ ихъ отчасти камфарный, въ чистомъ видѣ—довольно пріятный. Вкусъ—жгучій. Перегоняются подъ обыкновеннымъ давленіемъ чистые хлориды безъ разложенія; однако, вышіе все—съ большимъ и большимъ разложеніемъ (Марковниковъ и Оглоблинъ). Точка кипѣнія постепенно повышается для главныхъ фракцій гомологовъ. Удѣльные вѣса падаютъ все время по мѣрѣ возвышенія т. к. гомолога. Въ этомъ отношеніи хлориды нафтенонъ повторяютъ правило, хорошо выражающееся у хлоридовъ гомологовъ парафиноваго нормальнаго ряда. Впрочемъ, хлориды парафиновъ американскаго керосина для высшихъ членовъ гомологическаго ряда представляютъ исключенія: начиная съ $C_8H_{17}Cl$, съ точкой кипѣнія хлорида повышается и удѣльный вѣсъ, хотя мало и неправильно; у хлоридовъ нафтенонъ до 10-го ряда, до котораго извѣстны удѣльные вѣса ихъ, такой перемѣны въ знакѣ разницы для удѣльныхъ вѣсовъ не существуетъ.

Хлориды нафтенонъ, по своимъ химическимъ отношеніямъ обладаютъ довольно странными свойствами. Съ одной стороны они разлагаются весьма легко въ присутствіи самыхъ, повидному, слабыхъ реагентовъ. Напр., при перегонкѣ со старо мѣдною сѣткой Марковниковъ и Оглоблинъ замѣтили сильное разложеніе хлорида $C_{10}H_{19}Cl$; а у Нутхина ¹⁾ хлориды изоктонафтена разложились даже почти сплошь при перегонкѣ съ каучуковой пробкой. Съ другой стороны, для полнаго замѣщенія

¹⁾ ЗН. XVI, 295. (2 отд.).

Cl въ хлоридахъ, или отщепленія HCl, требуется продолжительное нагреваніе даже съ такими сильными реагентами, какъ круѣнкій алкогольный растворъ ѣдкаго кали, или какъ уксуснокиселое серебро въ уксусно-кисломъ растворѣ.

Такъ у Марковникова и Оглоблина хлориды эндеканафтена даже при нагреваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 100° съ алкогольнымъ KOH не разложились вполне, и вышшіе по т. к. продукты реакціи содержали 8,3% хлора. Тоже у Паутынскаго его хлоридъ 170° — 175° послѣ двухъ-дневнаго нагреванія съ двойнымъ по вѣсу количествомъ KOH въ спиртовомъ растворѣ остался не вполне разложеннымъ: въ вышнихъ по т. к. продуктахъ реакціи Паутынской нашелъ 16%—18% хлора.

Такую странность въ поведеніи хлоридовъ Марковникова и Оглоблина объясняютъ тѣмъ, что извѣстные нынѣ хлориды нафтенонъ представляютъ смѣсь изомеровъ, изъ коихъ одни—болѣе постоянны, другіе—менѣе. Главная масса хлоридовъ по ея постоянству, т. е. по способности отщепленія HCl, напоминаетъ весьма хлориды вторичныхъ и третичныхъ предѣльныхъ спиртовъ (Марковникова и Оглоблина). Дѣйствительно, не только алкогольный растворъ KOH, но даже уксуснокисел. кали и уксуснокиселое серебро легко отнимаютъ отъ хлоридовъ нафтенонъ HCl. Хотя HCl при различныхъ реакціяхъ и легко отдѣляется, однако хлориды нафтенонъ даютъ не мало и замѣщениій.

Ѣдкое кали вообще отнимаетъ отъ хлоридовъ соляную кислоту. Въ водномъ растворѣ эта реакція однако идетъ весьма трудно. Я кипятилъ хлоридъ изъ мононафтена съ т. к. 180° — 183° въ теченіе нѣсколькихъ часовъ съ круѣнкимъ воднымъ растворомъ KOH, прибавивъ весьма мало спирта. Почти весь продуктъ реакціи при перегонкѣ перешелъ въ предѣлахъ кипѣнія взятаго хлорида: реакція почти не шла. Съ большимъ избыткомъ спиртоваго ѣдкаго кали кипяченіе въ теченіе двухъ дней всего хлорида еще не разложило: почти половина продукта кипѣла выше 145° и эта половина при новомъ кипяченіи съ избыткомъ спиртоваго KOH уже почти не измѣнилась: при перегонкѣ переходила въ тѣхъ-же предѣлахъ. Всѣ продукты реакціи послѣ тщательной промывки водой и сушки CaCl₂ кипѣли въ предѣ-

лахъ отъ 86° до 190° и содержали, очевидно, кромѣ нафтлена и не прореагировавшаго хлорида продукты съ одной стороны распада сего углеводорода, съ другой,—вѣроятно, продукты замѣщенія хлора этоксиломъ. Подобные-же факты мы находимъ и въ описаніи дѣйствія алкогольнаго КОН на хлориды у Марковникова и Оглоблина и у Паутынскаго. Слѣдовательно, дѣйствіе спиртоваго КОН на хлориды нафтеновъ довольно сложно и требуетъ болѣе подробнаго изученія. Быть можетъ, какъ думаютъ и Марковниковъ съ Оглоблинымъ, удастся посредствомъ КОН отдѣлать одни хлориды отъ другихъ. Высококипящіе продукты дѣйствія ѣдкаго кали на C_9H_7Cl у меня собраны въ значительномъ количествѣ и будутъ мною изслѣдованы въ послѣдствіи, какъ я надѣюсь.

Вода дѣйствуетъ аналогично КОН, т. е. отнимаетъ HCl, но въ замѣтныхъ количествахъ—при значительномъ нагреваніи. И здѣсь однако реакція не такъ проста: происходитъ отчасти замѣщеніе Cl гидроксиломъ. Нагрѣвая по методу Эльтекова ¹⁾ хлоридъ 185° — 188° съ большимъ количествомъ воды (10 частей воды на 1 часть хлорида) съ небольшимъ избыткомъ свѣжеосажденной окиси свинца въ запаянной грушевидной колбѣ до 130° , я кромѣ углеводорода—нафтлена получилъ фракцію 185° — 195° , обладающую спиртовыми свойствами, (т. е. реагирующую съ Na съ выдѣленіемъ H и имѣющую запахъ нафтеновыхъ алкоголей). Реакція Вейльштейна, однако, въ ней указывала на присутствіе галонда.

Иодистый кальцій и иодистый водородъ реагируютъ съ хлоридами, замѣняя въ нихъ хлоръ посредствомъ іода.

Уксуснокислыя соли калия и серебра переводятъ хлориды въ уксусные эфиры нафтеновыхъ алкоголей.

Br въ присутствіи Al_2Br_6 дѣйствуетъ на C_9H_7Cl съ т. к. $185,5^{\circ}$ очень энергично. Довольно скоро получаются кристаллы, имѣющіе такую-же точку плавленія, какъ и полученные изъ углеводорода C_9H_8 . Эта реакція заслуживаетъ вниманія: она можетъ дать указаніе на то, гдѣ находится Cl въ C_9H_7Cl , если ока-

¹⁾ Ж. X, 212.

жется, что продукт дѣйствія Br въ главной массѣ будетъ представлять *трибромпсевдокумоль*, что уже весьма вѣроятно по физическимъ свойствамъ получающагося кристаллическаго продукта.

Натрій металлическій дѣйствуетъ на хлориды нафтенонъ такъ-же, какъ и на хлориды предѣльныхъ углеводородовъ.

Пробы окисленія хлоридовъ $C_9H_{17}Cl$ различными окислителями, произведенныя мною, не дали результатовъ лучше тѣхъ, какіе получены съ окисленіемъ самыхъ нафтенонъ.

Анилинъ дѣйствуетъ (собств. наблюденіе) на хлоридъ $C_9H_{17}Cl$ весьма быстро, если реакцію вести при кипяченіи. Въ продуктахъ реакціи получается только незначительное количество нафтиленонъ; остальные продукты кипятъ высоко и представляютъ, вѣроятно замѣщенные анилины. Въ этомъ отношеніи хлористый нононафтенонъ, очевидно, сходенъ съ предѣльными хлоридами и отличается отъ продуктовъ присоединенія галоидовъ и галоидоводородныхъ кислотъ къ терпенамъ.

И о д ю р ы Н а ф т е н о в ѣ .

Получить іодюры непосредственно изъ нафтенонъ не было сдѣлано до сихъ поръ попытокъ. Вѣроятно, при дѣйствіи I на нафтенонъ въ присутствіи іодноватой к., или окиси ртути могутъ получаться моноіодюры; но ихъ трудно было-бы очищать отъ продуктовъ дальнѣйшаго замѣщенія; къ тому-же эта реакція требуетъ высокой температуры; а это скорѣе вызвало бы отщепленіе многихъ водородовъ отъ нафтенонъ, или даже углеводородныхъ группъ. Въ нашей лабораторіи были испробованы подъ руководствомъ Вл. Вас. Марковникова различные способы переведенія хлоридовъ въ іодюры. Естественнѣе всего казалось примѣнить дѣйствіе AlI_3 на хлориды—способъ Густавсона. Однако результаты оказались очень не удовлетворительными; самый способъ очень кропотливъ, требуютъ постоянного продолжительнаго пропусканія угольной кислоты. Обратились къ дѣйствію HgI_2 . Результаты здѣсь оказались еще худшими, чего и слѣдовало ожидать: галоидныя ртутныя соли, какъ и соли свинца, серебра

мышьяка, мѣди и пр., по изслѣдованіямъ Brix'a ¹⁾ и Köhnlein'a ²⁾ могутъ быть употреблены скорѣе для обратныхъ переведеній: напр. іодуровъ въ хлориды. Хорошіе результаты перевода хлоридовъ въ іодуры получались въ первый разъ, когда воспользовались реакціей предложенной Romberg'омъ ³⁾, который для этой цѣли обрабатывалъ хлориды іодистымъ кальціемъ. По изслѣдованіямъ Brix'a и Köhnlein'a кальцій принадлежитъ именно къ такимъ металламъ (сюда относятся еще K, Mg, Sr, Ba, Al, Mn, Co), которые способны легко отдавать или свой бромъ органическому радикалу, отнимая отъ него Cl, или свой J, отнимая бромъ и хлоръ. Обмѣнное разложеніе между CaJ_2 и хлоридамъ нафтеновъ идетъ при нагреваніи до 70° — 100° въ теченіе нѣсколькихъ сутокъ. Хорошіе выходы іодора здѣсь зависятъ, какъ оказалось при полученіи C_8H_7J у Яковкина, отъ температуры нагреванія: для каждаго изомернаго хлорида, повидному, нужна своя температура, при коей всего лучше идетъ обмѣнное разложеніе безъ побочныхъ реакцій. Я при своей работѣ съ хлоридами мононафтена не замѣтилъ подобной зависимости хода реакціи отъ темп. кипѣнія хлорида. Нѣкоторыя неудачи при первомъ полученіи хлоридовъ посредствомъ CaJ_2 я объяснялъ себѣ недостаточною чистотой и сухостью CaJ_2 . Быть можетъ и у Яковкина въ нѣкоторыхъ случаяхъ сначала, какъ у меня, плохіе выходы іодуровъ, полученіе большого количества углеводородовъ и смолы обуславливались дурнымъ качествомъ CaJ_2 . Во всякомъ случаѣ и этотъ способъ не давалъ всегда хорошихъ выходовъ; по крайней мѣрѣ, выходы эти подвержены значительнымъ колебаніямъ въ зависимости отъ недостаточно выясненныхъ причинъ; между тѣмъ, тратить на удачу хлориды, столь много требующіе времени для своего приготовленія, было не желательно; къ тому-же и приготовленіе сухаго, чистаго CaJ_2 операція довольно кропотливая и продолжительная. Пришлось искать еще новаго метода.—Самымъ удобнымъ, наконецъ, оказался давно извѣстный способъ переведенія хлоридовъ въ іодуры — способъ Либена ⁴⁾ — дѣй-

¹⁾ А. 225, 146.

²⁾ Ibid. 225, 171.

³⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1, 151.

⁴⁾ Z. 1868, 712.

ствіе прямо іодистаго водорода на хлориды. Самый методъ, какъ онъ примѣняется въ лабораторіи нашей, я опишу при полученіи іодуровъ мононафтена. Выходы сыраго іодюра ¹⁾ по этому методу у Паутынскаго (смотри его диссертацию) доходили до 72%—74% противъ теоретическаго выхода, при чемъ Паутынскій замѣтилъ, что прибавленіе краснаго фосфора вредитъ выходу іодюра. Мною изъ 320 грам. хлорида 185°—188° получено по этому способу сыраго іодюра около 420 граммъ, что соотвѣтствуетъ 83% теоретическаго выхода. Не надо забывать, что сырой іодуръ содержитъ еще не мало углеводоводовъ—нафтилена и нафтена. Количество послѣдняго зависитъ отъ высоты нагрѣванія при реакціи.

Вотъ приготовленные до сего времени іодюры нафтеновъ съ опредѣленнымъ анализомъ составомъ:

	Т. к.	Уд. в.
1. C ₈ H ₁₅ I изъ хлор. углев. 118°—120°—101°—104° при 20 ^{мм}		—1,4546 ($\frac{0}{0}$) 1,4341 ($\frac{20}{0}$)
Ижевскій.		
2. C ₈ H ₁₅ I изъ хлор. углев. 122°—124° а) 102°—104° при 20 ^{мм}		—1,4449 ($\frac{0}{0}$)
Паутынскій.		
	б) 104°—108° при 20 ^{мм}	—1,4651 ($\frac{0}{0}$)
3. C ₉ H ₁₇ I изъ хлорида. 185°—188°—108°—111° при 20 ^{мм}		—1,4228 ($\frac{0}{0}$) 1,4041 ($\frac{20}{20}$)
Коноваловъ.		

Іодуръ C₉H₁₇I приготовленъ былъ мною въ первый разъ изъ хлорида 185°—188° посредствомъ обмѣннаго разложенія съ CaI₂ при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 70°—90° въ теченіе 3-хъ сутокъ. Этотъ іодуръ, отогнанный съ парами воды, былъ сначала совершенно безцвѣтенъ, но мало по малу бурбѣлъ. Подъ давленіемъ 24^{мм} онъ переходилъ весь отъ 100° до 110°. Такъ какъ его было мало, да и цѣль приготовленія его была не столько самъ онъ, сколько послѣдующія за тѣмъ реакціи для полученія

¹⁾ т. е. всего того, что тонетъ въ водѣ при разбавленіи іодистоводородной кислоты.

спирта, то этотъ іодюръ и не былъ выфракціонированъ и очищенъ на столько, чтобы можно было опредѣлить его составъ и физическія свойства.

Позднѣе, обладая большими количества хлорида 185° — 188° , я вновь предпринялъ приготовленіе іодюра уже съ іодистымъ водородомъ. Хлоридъ 185° — 188° небольшими порціями (по 5 — 10 к. ц.) съ 4 частями по объему Н₂, насыщенной при 0° , нагрѣвался въ запаянныхъ трубкахъ при 150° — 160° въ теченіе 18—20 час. Продолжительность нагрѣванія и высота температуры установлены были предварительными опытами, показавшими, что при указанной продолжительности нагрѣванія и высотѣ температуры получаютъ лучшіе выходы.

Продукты реакціи, слитые вмѣстѣ, разбавлялись значительнымъ количествомъ воды, чтобы іодюръ отсѣлъ внизъ и чтобы замѣтна была граница іодюра и воднаго кислого раствора. Отдѣленный отъ водной жидкости, іодюръ промывался слабымъ щелокомъ, перегонялся съ водянымъ паромъ, вновь обезцвѣчивался слабымъ щелокомъ, сушился CaCl₂ и фракціонировался съ дефлегматоромъ Винсингера нѣсколько разъ подъ давленіемъ 20^{мм}.

Такимъ образомъ, изъ 420 граммъ сыраго іодюра получены: 1) фракція около 250 граммъ чистаго, почти безцвѣтнаго іодюра, переходящаго между 108° — 111° подъ давленіемъ 20^{мм}, при чемъ главнымъ образомъ перегонка происходитъ при $108,5^{\circ}$, 2) фракція около 130 граммъ ниже 100° ,—преимущественно состоящая изъ углеводовъ; 3) фракція въ 30 граммъ, кипящая 100° — 105° . Выше кипящихъ продуктовъ оставалось въ перегонной колбѣ очень мало.

Во фракціи 108° — 111° опредѣлено содержаніе іода.

I. Взято іодюра 108° — 111° при 20^{мм} для анализа 0,3801 грамма.

Получено J—0,1906 грамма, что соотвѣтствуетъ 50,18%.

II. Взято іодюра 108° — 111° при 20^{мм} для анализа 0,5610 грамма.

Получено J—0,28139 грамма, что соотвѣтствуетъ 50,16%.

Для формулы C₉H₁₇J требуется іода 50,39%.

Определение удѣльнаго вѣса іодюра.

I. При 20° іодюръ 108° — 111° вѣситъ — 7,5352 грамма.

При 20° вода въ томъ-же шканометрѣ — 5,3738 грамма.

Отсюда $D_{20}^{20} = 1,4041$.

II. При 0° іодюръ 108° — 111° вѣситъ — 76,7436 грамма.

При 0° вода въ томъ-же шканометрѣ — 53,9385 грамма.

Отсюда $D_0^0 = 1,4228$.

Мой іодюръ, какъ и прочіе іодюры нафтеновъ, есть тяжелая жидкость, не застывающая даже при охлажденіи снѣгомъ съ солью. Свѣжеперегнанный подъ уменьшеннымъ давленіемъ, или съ парамн воды, іодюръ совершенно безцвѣтенъ; при стояніи однако скоро бурѣетъ, особенно въ присутствіи влаги; даже совершенно сухой іодюръ $108,5^{\circ}$, запаянный въ трубку съ угольной кислотой, обернутую черной бумагой, послѣ годоваго стоянія въ темнотѣ постепенно и медленно значительно побурѣетъ. Подъ обыкновеннымъ давленіемъ, даже въ томъ угольной кислоты, іодюръ $C_3H_{17}J$ не перегоняется безъ разложенія. Однако, при фракціонировкѣ углеводородовъ, полученныхъ при іодированіи, подъ обыкновеннымъ давленіемъ и въ низкихъ и въ высокихъ фракціяхъ мнѣ приходилось наблюдать присутствіе іодуровъ, перешедшихъ безъ разложенія. Подъ уменьшеннымъ давленіемъ (при 20^{mm} , напр.) іодюръ перегоняется безъ малѣйшаго разложенія; только въ первый моментъ перегонки дистиллятъ идетъ окрашеннымъ, можетъ-быть, благодаря присутствію воздуха въ перегонномъ аппаратѣ, можетъ быть, благодаря слѣдамъ влажности. Въ водѣ іодюръ, какъ и хлоридъ, почти не растворяется. Удѣльный вѣсъ гомологовъ іодуровъ, какъ и хлоридовъ, съ повышеніемъ темп. кипѣнія понижается.

То обстоятельство, что даже изъ выфракціонированныхъ тщательно хлоридовъ получается при іодированіи рядъ фракцій іодуровъ, къ сожалѣнію опять говоритъ за то, что чистыхъ индивидуальныхъ хлоридовъ мы еще не имѣемъ. Впрочемъ, быть можетъ, самая реакція переведенія хлоридовъ въ іодюры, совер-

шающаяся при довольно высокой температурѣ, сопровождается изомеризаціей, аналогично изомеризаціи галоидопроизводныхъ жирнаго ряда.

Всѣ реакціи—отнятіе HJ , или замѣщеніе J —у іодуровъ нафтеновъ, какъ и всегда, идутъ гораздо легче, чѣмъ соотвѣтственныя реакціи у хлоридовъ. Это и было главной причиною, почему мы старались найти способъ удобнаго перехода отъ хлоридовъ къ іодурамъ. Реакціи замѣщенія съ хлоридами требовали высокой температуры, при чемъ происходило распаденіе и все таки часто реакціи не шли до конца: продукты всегда содержали галоидъ. Между тѣмъ желательно было получить спирты нафтеновъ болѣе или менѣе чистыми.

Ижевскимъ ¹⁾ былъ предпринятъ рядъ опытовъ прямого перовода въ спиртъ іодуровъ $C_8H_{15}J$ съ т. к. 101° — 104° и 95° — 100° при 20^{mm} нагрѣваніемъ съ водой—одной (по методу Нидериста ²⁾) или въ присутствіи гидрата окиси свинца (методъ Эльтекова ³⁾).

Въ первомъ случаѣ послѣ нагрѣванія въ запаянномъ сосудѣ до 110° — 120° въ теченіе 15 сутокъ съ громаднымъ избыткомъ воды (на 10 гр. іодюра—400 гр. воды) все таки еще оставалось значительное количество іода, не вступившаго въ обмѣнъ; даже послѣ многократной перемѣны воды и весьма продолжительнаго нагрѣванія не удалось выдѣлить послѣдніе слѣды галоида.

Нагрѣваніе іодюра (95° — 100°) съ водой и окисью свинца въ запаянной трубкѣ до 150° въ теченіе 4 сутокъ также не могло удалить всего галоида. Въ томъ и другомъ случаѣ главнымъ продуктомъ реакціи являлся углеводородъ—нафтиленъ, и лишь обнаружены незначительныя количества спирта. Стало-быть, и іодюры сохраняютъ тотъ-же характеръ, что хлориды т. е., характеръ вторичныхъ или третичныхъ галоидопроизводныхъ жирнаго ряда.

Влажная, свѣжеосажденная окись серебра дѣйствуетъ на іодюры быстрѣе и при низшей температурѣ; здѣсь такъ-же, какъ

¹⁾ ЗВ. XX, 117. (2 от.)

²⁾ А. 196, 349.

³⁾ ЗВ. X, 211.

и въ предъидущихъ случаяхъ, по опытамъ Яковлева, монимъ собственнымъ и Ижевскаго, получаются главнымъ образомъ нафтилены съ небольшимъ количествомъ спирта и высококипящихъ фракцій, быть можетъ, продуктовъ окисленія спирта, вмѣстѣ съ простыми эфирами нафтенowychъ алкоголей (собств. наблюденія). Реакція въ эфирномъ растворѣ іодюра требуетъ для своего окончанія избытка AgOH и нагреванія въ продолженіе нѣсколькихъ дней, подъ конецъ до 40° , въ запаянныхъ сосудахъ. Если реакція ведется въ спиртовомъ растворѣ, то кромѣ упомянутыхъ сейчасъ продуктовъ получаютъ еще смѣшанные эфиры (Паутыньскій).

Уксуснокислое серебро въ уксуснокисломъ растворѣ іодюра реагируетъ съ нимъ сначала энергично—съ значительнымъ саморазогреваніемъ; но для окончанія реакціи и здѣсь требуется нагреваніе до 100° — 110° и выше даже. Продуктами реакціи являются на половину нафтилены и уксусные эфиры, кромѣ, конечно, продуктовъ осмоленія, окисленія.

На металлическій въ эфирномъ растворѣ іодюра, даже въ присутствіи избытка $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, даетъ главнымъ образомъ продукты уплотненія нафтенowychъ, напр. C_8H_{15} , C_8H_{15} (Ижевскій ¹⁾, затѣмъ нафтилены и, быть можетъ, C_8H_{15} , C_2H_5 .

У к с у с н ы е э ф и р ы .

Когда уже найденъ способъ удобнаго полученія іодуровъ, полученіе уксусныхъ эфировъ и, затѣмъ, спиртовъ не представляетъ большихъ затрудненій. Но такъ какъ до сихъ поръ приготовлено очень мало іодуровъ нафтенowychъ, то понятно, почему мало извѣстно и эфировъ. Извѣстно до сихъ поръ столько уксусныхъ эфировъ, сколько и іодуровъ, и все они въ болѣе чистомъ состояніи получены чрезъ іодюры.

Первыя попытки Марковникова и Оглоблина готовить эфиры изъ хлоридовъ при дѣйствіи уксуснокислаго калия давали очень мало эфира: большая часть хлорида распадалась съ отщепленіемъ HCl . Съ уксуснокислымъ серебромъ въ уксусноки-

¹⁾ Ж. XX, 117, (2 отд.)

слоемъ растворѣ происходитъ меньше отщепленія HCl ; но получающіеся эфиры не чисты: содержатъ галоидъ.

Можно достигнуть продолжительнымъ нагреваніемъ въ запаянныхъ трубкахъ градусовъ до 170° почти полного удаленія изъ продуктовъ реакціи хлоридовъ; но тогда происходитъ значительная потеря въ эфирѣ; уксуснокислое серебро при такой температурѣ является какъ-бы окислителемъ: серебро въ видѣ зеркала выдѣляется на стѣнкахъ трубки; а продукты реакціи сильно бурѣютъ, осмоляются и содержатъ высококипящія фракціи. Впрочемъ, эфиры уксусные кипятъ значительно выше (град. на 20°) соответствующихъ хлоридовъ и потому есть возможность (собственное наблюденіе) ихъ отфракціонировать, конечно, если получается ихъ много.

Вотъ извѣстные до сихъ поръ эфиры: ¹⁾

т. к.

1. $\text{C}_8\text{H}_{15} \text{CO}_2\text{CH}_3$ изъ іодюра изъ хлорида $169^\circ\text{—}172^\circ$ $196^\circ\text{—}200^\circ$
Яковкинъ.

2. $\text{C}_8\text{H}_{15} \text{CO}_2\text{CH}_3$ изъ іодюра $102^\circ\text{—}104^\circ$ при $20^{\text{мм}}$ а) $195^\circ\text{—}196^\circ$
б) $201^\circ\text{—}202^\circ$

Паутынский.

3. $\text{C}_9\text{H}_{17} \text{CO}_2\text{CH}_3$ изъ хлорида $182^\circ\text{—}184^\circ$ $200^\circ\text{—}203^\circ$
изъ іодюра $108^\circ\text{—}111^\circ$ при $20^{\text{мм}}$ $208,5^\circ$

$$D_{20}^{20} = 0,9184.$$

$$D_{20}^{20} = 0,9200.$$

Коноваловъ.

Уксусный эфиръ формулы $\text{C}_9\text{H}_{17} \text{CO}_2\text{CH}_3$ полученъ былъ мной въ первый разъ прямо нагреваніемъ хлорида $182^\circ\text{—}184^\circ$ съ уксуснокислымъ серебромъ въ растворѣ кристаллической уксусной к. Сначала нагреваніе продолжалось одни сутки до 130° . Послѣ этого бейльштейновская проба указывала на присутствіе большаго количества галоида въ жидкихъ продуктахъ реакціи. Затѣмъ, температура въ теченіе двухъ сутокъ постепенно подня-

¹⁾ Какъ и при всѣхъ производныхъ нафтеновъ, я привожу только тѣ, коихъ составъ опредѣленъ анализомъ.

та была до 170°. Вейльштейновская проба все еще указывала на ничтожные, впрочемъ, слѣды галонда. Продукты реакціи, отдѣленные отъ серебряныхъ солей дали рядъ фракцій, изъ коихъ низшія содержали углеводородъ — нафтиленъ, а въ высшихъ находимся уксусный эфиръ вмѣстѣ съ бурными продуктами окисленія. Отсюда фракціонировкой выдѣлена порція 200°—203°, не содержащая галонда.

Для опредѣленія ея элементарнаго состава произведенъ анализъ.

П о л у ч е н о.		Требуется для формулы.
I.	II.	$C_9H_{17}. CO_2CH_3.$
C = 71,2.	71,1.	C = 71,6.
H = 11,2.	11,1.	H = 10,9.
O = 17,6.	17,8.	O = 16,4.

Очевидно эфиръ былъ не достаточно чистъ; тѣмъ не менѣе составъ его близокъ къ формулѣ $C_9H_{17} CO_2CH_3$. Эфира этого было слишкомъ мало для дальнѣйшаго изслѣдованія.

Болѣе чистый и въ большемъ количествѣ приготовленъ мною эфиръ $C_9H_{17} CO_2CH_3$ изъ іодюра.

250 граммъ вышеописаннаго іодюра, съ т. к. 108°—111° при 20^{мм}, разбавлены были 1¼ объемомъ кристаллической уксусной к. и смѣшаны съ 225 граммами сухаго уксуснаго серебра. Тотчасъ же при взбалтываніи началась реакція со значительнымъ саморазогрѣваніемъ, такъ что пришлось охладить смѣсь; темный цвѣтъ іодюра и уксуснаго серебра перешелъ въ желтоватый. Въ двухъ запаянныхъ грушевидныхъ колбахъ смѣсь эта оставлена была на ночь при комнатной температурѣ. Затѣмъ, производилось нагреваніе на глицериновой банѣ при частомъ взбалтываніи, сначала до 50°, затѣмъ, до 70°, 80° и 110°, всего въ сложности около 20 часовъ. Послѣ этого въ охлажденномъ растворѣ смѣси произведена проба на присутствіе галонда: онъ оказался. Вновь смѣсь подвергнута нагреванію до 125° въ теченіе 10 часовъ. Теперь уже произведенная на галондъ проба не указывала послѣдняго. Жидкій продуктъ реакціи отдѣлялся отъ твердыхъ частей оттягиваніемъ съ насосомъ.

Твердые серебряные соли промыты несколько разъ уксусной кислотой. Отъ всего фильтра отогнана большая часть, кипящая ниже 120° . Изъ этого отгона по разбавленіи водой (4 объемами) выдѣлился углеводородный слой. Обращаю на этотъ фактъ потому особенно вниманіе, что кипѣніе начиналось ниже 100° и изъ этихъ первыхъ частей всетаки выдѣлился отъ воды углеводородъ. Почти весь углеводородъ — нафтиленъ, образующійся при полученіи эфира, отгоняется вмѣстѣ съ уксусной кислотой не выше 120° . То, что осталось кипящимъ выше 120° , промыто тщательно водой и слабымъ растворомъ соды. При этомъ выдѣляются еще серебряные соли, бывшія въ уксуснокисломъ растворѣ; отъ этихъ солей, а также чтобы уничтожить эмульсію эфирной смѣси съ водой, жидкость вновь оттянута съ насосомъ въ дѣлительную воронку. Серебряные соли промыты небольшимъ количествомъ эфирнаго эфира. Легко отдѣлившіяся теперь отъ воды, слой сушился CaCl_2 и былъ подвергнутъ фракціонировкѣ съ дефлегматоромъ съ платиновыми сѣтками.

При этой первой перегонкѣ изъ 90 граммовъ всей смѣси около 60 граммовъ перешло въ предѣлахъ 198° — 210° . Всего больше гналось при 208° . Внизъ отошелъ преимущественно эфирный; послѣ него термометръ быстро поднялся отъ 120° до 140° ; фракціи 140° — 160° , 160° — 180° , 180° — 197° были все малы и почти равны. Высшая фракція имѣла чистый фруктовый эфирный запахъ; во фракціяхъ отъ 120° до 160° запахъ былъ нафтиленный; фракціи отъ 160° до 197° отзывали болѣе спиртомъ нафтеновымъ. Весьма вѣроятно, что при обработкѣ водою и щелочью часть эфира омыливалась. Фракціи отъ 140° до 197° перегнаны еще разъ съ дефлегматоромъ. Изъ нихъ часть отошла къ углеводороду, часть къ фракціи 197° — 215° и еще малая часть осталась съ промежуточными температурами. Послѣ нѣсколько разъ повторенной перегонки порція 197° — 215° раздѣлилась на слѣдующія фракціи: 200° — 204° , 204° — 207° , 207° — 212° , 212° — 215° , 215° — 219° . Фракція 207° — 212° вѣспла около 40 граммъ. Для анализа и опредѣленія удѣльнаго вѣса изъ нея выдѣлена часть, кипящая довольно постоянно при $208,5^{\circ}$ (съ поправкою).

Сначала все фракціи были желтоваты. Послѣ фракціонировки только высшія и низшія остались желтоватыми, а среднія

сдѣлались совершенно безвѣтными. При фракціонировкѣ плохо высушенные порціи осмолялись и разлагались на углеводородъ и уксусную кислоту.

Анализы фракціи 208,5°.

I. Взято вещества: 0,2406 грамма.

Получено: $H_2O = 0,2360$ гр., или $H = 0,026225$ гр.

$CO_2 = 0,6291$ гр., или $C = 0,1716$ гр.

II. Взято вещества: 0,217 граммъ.

Получено: $H_2O = 0,2152$ гр., или $H = 0,02390$ гр.

$CO_2 = 0,5718$ гр., или $C = 0,15591$ гр.

И такъ найдено:

Требуется для формулъ:

I	II.	$C_9H_{17}CO_2CH_3.$	$C_9H_{19}CO_2CH_3.$
$C = 71,32\%$.	$71,84\%$.	$C = 71,73\%$.	$70,96\%$.
$H = 10,90\%$.	$11,01\%$.	$H = 10,87\%$.	$11,82\%$.
$O = 17,78\%$.	$17,15\%$.	$O = 17,40\%$.	$17,22\%$.

Очевидно найденныя цифры отвѣчаютъ первой формулѣ— $C_9H_{17}CO_2CH_3.$

Удѣльный вѣсъ эфира 208,5°.

Эфиръ вѣситъ при 20° . . . - - 3,3713 граммъ.

Вода въ томъ-же объемѣ при 20° — 3,6645 граммъ.

„ „ „ при 0° — 3,6710 граммъ.

Отсюда $D_{20}^{20} = 0,9200$; $D_0^{20} = 0,91836.$

Анализы фракцій 212°—215° и 215°—219 дали слѣдующіе результаты.

I. Взято 212°—215°—0,2326 граммъ. Получено: $H_2O = 0,2260$ гр. или $H = 0,02516$ гр.; $CO_2 = 0,6668$ гр., или $C = 0,1655$ гр.

II. Взято фракціи 215°—219°—0,2143 граммъ. Получено: $H_2O = 0,2137$ гр., или $H = 0,02352$ грамма.; $CO_2 = 0,5567$ гр., или $C = 0,1524$ грамма.

Найдено для фракцій:		Требуется для формулы:	
212°—215°.	215°—219°.	$C_9H_{17}CO_2CH_3$.	$C_9H_{19}CO_2CH_3$.
C = 71,14%.	71,11%.	71,73%.	70,96%.
H = 10,82%.	10,97%.	10,87%.	11,82%.

И эти двѣ фракціи, повидимому, содержатъ эфиръ той-же формулы $C_9H_{17}CO_2CH_3$, только менѣе чистый. Эфиръ $C_9H_{17}CO_2CH_3$, какъ и всѣ хорошо выфракціонированные уксусные эфиры нафтеновъ, есть безцвѣтная жидкость съ пріятнымъ фруктовымъ запахомъ, не измѣняющаяся при стояніи и въ присутствіи воздуха, не застывающая при охлажденіи смѣсомъ съ солью. Перегоняются уксусные эфиры при температурахъ гораздо болѣе высокихъ, чѣмъ хлориды и спирты, безъ замѣтнаго разложенія. Точки кипѣнія какъ моего эфира такъ и другихъ эфировъ очень близки къ точкамъ кипѣнія уксусныхъ эфировъ предѣльныхъ спиртовъ, соответствующихъ углеводородамъ, кипящимъ одинаково съ нафтенами одного и того-же ряда. Вотъ точки кипѣнія такихъ уксусныхъ эфировъ предѣльныхъ спиртовъ 8-го и 9-го ряда:

$C_8H_{17}CO_2CH_3$: а) соотвѣт. нормал. спирту (изъ масла Neraclaem'a), К. 206°—208°. (Zinke).

б) изъ октана американской нефти, К. 190° — 195°.

$C_9H_{19}CO_2CH_3$ изъ нонана американской нефти, К. 208° — 212°.

О чистотѣ эфировъ приходится сказать тоже, что сказано о чистотѣ іодуровъ: изъ выфракціонированныхъ іодуровъ все-же получается цѣлый рядъ фракцій эфировъ. Происходитъ-ли это, какъ всего вѣрнѣе думать, отъ недостаточной чистоты іодуровъ, или отъ метода полученія эфировъ, рѣшить пока нѣтъ возможности.

Эфиры уксусные нафтеновыхъ алкоголей, какъ показали мои опыты надъ моимъ эфиромъ, легко и до конца омыляются спирто-водной ѣдкой щелочью при нагрѣваніи на водяной банѣ не выше даже 80°.

Ниже, при полученіи спирта, я опишу мои опыты.

Получить эфиры въ чистомъ видѣ другихъ высшихъ кислотъ съ галоидными производными нафтенонъ мнѣ не удалось: я пробовалъ получить эфиръ пальмитиновой к., ожидая его кристаллическимъ.

Нафтенонныя алкоholes.

Получить нафтенонныя алкоholes было главнымъ стремленіемъ всѣхъ занимавшихся въ нашей лабораторіи изслѣдованіемъ нафтенонъ, и это понятно: съ одной стороны нафтенонными алкоholesми заканчивалась-бы филиація всѣхъ производныхъ нафтенонъ и самыя производныя вновь могли-бы въ болѣе чистомъ видѣ быть получены изъ алкоholesей, съ другой стороны—изученіе самихъ алкоholesей обѣщало привести къ весьма интереснымъ даннымъ для сужденія о химическомъ характерѣ этихъ соединений ¹⁾. Однако полученіе этихъ алкоholesей требовало столько труда, времени и матеріала, что до сихъ поръ удалось получить съ несомнѣнно опредѣленнымъ составомъ только одинъ нафтенонный алкоhole, именно— $C_{11}H_{21}OH$. Правда, получались алкоholes и другихъ рядовъ, какъ напр. алкоhole 217° — 223° , соотв. $C_{11}H_{21}OH$ (Марковниковъ и Оглоблинъ ²⁾), алкоholes изъ іодуровъ октонафтенонъ (Яковкинъ и Паутынекій); но они не были настолько чистыми, чтобы можно было опредѣлить составъ, да ихъ и было слишкомъ мало, чтобы что нибудь съ ними сдѣлать. Эти послѣдніе алкоholes служили пока только «указаніемъ возможности перехода отъ нефтяныхъ углеводородовъ къ алкоholesамъ, что уже само по себѣ представляетъ интересъ» (Марковниковъ и Оглоблинъ ³⁾).

Всего проще, конечно, получать спирты изъ соответствующихъ искусныхъ эфировъ; но приготовить эти эфиры чистыми въ достаточномъ количествѣ—вещь не легкая, какъ мы сейчасъ уже видѣли; естественно потому было непробовать другіе пути полученія спиртовъ—непосредственно изъ галоидныхъ производныхъ.

¹⁾ Марковниковъ и Оглоблинъ Ж. ХV, 337.

²⁾ Ibidem.

³⁾ Ibidem.

Дѣйствіе воды—одной пли съ окисью свинца—на хлориды и іодюры даетъ ничтожныя выходы спиртовъ (смотри выше).

Лучше дѣло идетъ съ влажной окисью серебра, хотя выходы опять очень малы. Лковкинъ, нагревая іодюръ октонафтена съ влажною окисью серебра не выше 50° получилъ алкоголь, однако не обладающій постоянной точкой кипѣнія. Паутинскій велъ реакцію іодюра, кипящ. 104°—108° и 90°—100° при 20^{мм}, съ влажною окисью серебра въ спиртовомъ растворѣ и главнымъ продуктомъ получилъ не алкоголь (его были только капли), а нафтиленъ и эфиръ $C_8H_{15}OC_2H_5$. Этого эфира главнымъ образомъ и нужно было, впрочемъ, ожидать въ спиртовомъ растворѣ. Милъ ¹⁾ еще раньше удалось получить однако хотя небольшое количество мононафтеноваго спирта тоже дѣйствіемъ влажной окиси серебра на іодюръ, кипящій при 24^{мм} 100°—110°. Я велъ реакцію въ эфирномъ растворѣ съ нагреваніемъ не выше 40°. Реакція шла медленно, хотя взбалтываніе производилось постоянно; она однако закончилась вполне: галонда въ жидкихъ продуктахъ реакція не обнаруживалось бѣльштейнскою пробой. Жидкіе продукты, отдѣленные отъ твердыхъ и высушенные, дали при перегонкѣ рядъ фракцій, содержащихъ нафтенъ, спиртъ и эфиръ $C_8H_{17}OC_2H_5$, кипящій выше 280° (о немъ смотри ниже).

Спиртовая фракція послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣла—190°—192°.

	I.	II.	Требуется для форм. $C_8H_{17}OH$.
Анализъ ея далъ:	C = 75,6%.	75,7%.	76,05%.
	H = 12,4%.	12,64%.	12,67%.

Очевидно составъ нашего спирта прекрасно выражается формулой $C_8H_{17}OH$; но этого спирта было такъ мало, что нечего и думать было объ его изслѣдованіи химическомъ и физическомъ. Позднѣе, обладая значительнымъ количествомъ довольно чистаго искуснаго эфира 208°—212°, я получилъ спиртъ омыленіемъ его. Какъ ни проста операція омыленія вообще, однако матеріалъ въ данномъ случаѣ былъ такъ дорогъ, что я не отважился омылять его наудачу въ запаянныхъ трубкахъ. Я сдѣлалъ сначала

¹⁾ Ж. XVI. 296. (2 отд.)

пробный опытъ съ низшей фракціей. Фракція 195°—206°, растворенная въ равномъ объемѣ метильнаго спирта, была запаяна съ воднымъ растворомъ йодкаго кали, взятаго вдвое болѣе, чѣмъ нужно для омыленія въ трубку, довольно широкую и тонкостѣнную легкоплавкаго зеленаго стекла. Трубка нагрѣвалась постепенно до 80°, до 100° и до 120° въ Мейеровской банѣ въ общей сложности часа 4. Когда горѣлки были погашены и трубка начала охлаждаться, произошелъ взрывъ: трубку, повидному, разъяло въ одномъ мѣстѣ. Случилось, стало быть, тоже, что у Паутынскаго съ омыленіемъ эфира ¹⁾ изооктонафтеннаго алкоголя. Эфиръ въ этихъ условіяхъ, повидному, однако вполне омылился: запахъ паровъ былъ чистый алкогольный безъ нафтиленнаго и безъ эфирнаго.

Я предпринялъ новый опытъ уже не въ запаянной трубкѣ съ порціями эфира 215°—218° и 212°—215°. Нагрѣваніе смѣси съ щелокомъ и метильнымъ спиртомъ я производилъ на водяной банѣ въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ замкнутымъ ртутнымъ клапаномъ. Температуру легко было поднять нѣсколько выше т. к. метильнаго спирта, опуская трубку изъ холодильника глубже въ ртуть. Нагрѣваніе до 80° оказалось въ этомъ случаѣ совершенно достаточнымъ, чтобы эфиръ омылился вполне. Убѣдившись въ цѣлесообразности такого приема, я приступилъ къ главной фракціи.

Въ объемистую колбочку помещенъ былъ эфиръ 208°—212° въ количествѣ 37 граммовъ; сюда прибавлено 17 граммъ метильнаго спирта и 20 граммъ йодкаго кали, раствореннаго въ двухъ частяхъ воды. Колбочка нагрѣвалась на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ, оканчивающимся трубкой, погруженной въ ртуть на 90^{мм}.

Температура пара въ колбѣ держалась отъ 75° до 85°.

Послѣ 17 часовъ нагрѣванія все разбавлено водой и маслообразный слой, отдѣленный дѣлительной воронкой, перегнанъ съ парами воды (съ прибавленіемъ небольшого количества КОН). Чтобы вполне просвѣтлить водный маслянистый слой въ дѣлительной воронкѣ, оставившейся мутнымъ при стояніи въ теченіе

¹⁾ Диссертация Паутынскаго.

цѣлаго дня, пришлось недолго подержать воронку въ паряхъ воды. Отдѣленное, затѣмъ, масло высушено сначала КОН, затѣмъ сплавленнымъ паташемъ и перегнано надъ порошкомъ окиси барія (ея нужно прибавлять немного: нафтенный алкоголь даетъ съ ней алкоголятъ). Послѣ троекратной фракціонировки съ дефлегматоромъ Винсингера получены фракціи: 1) не болѣе 1,5 граммъ ниже 189°—съ слабымъ запахомъ нафтилена; 2) 189°—192°—26 граммъ; 3) 192°—195°—около 1,5 грамма, и 4) 195°—200° тоже около 1,5 грамма.

Замѣтимъ, что не смотря на тщательную сушку окисью барія, при первыхъ двухъ перегонкахъ вначалѣ всегда появлялась вода въ маломъ количествѣ.

Анализъ фракціи 189°—192° далъ слѣдующіе результаты:

Взято спирта съ т. к. 189°—192°—0,1817 грамма.

Получено: $\text{CO}_2 = 0,5071$ грамма, или $\text{C} = 0,1383$ грамма,

$\text{H}_2\text{O} = 0,2068$ грамма, или $\text{H} = 0,022977$ грамма.

Отсюда имѣемъ:

Требуется для формулъ:

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OH}$. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OH}$.

$\text{C} = 76,11\%$. $76,056\%$. $75,00\%$. $76,89\%$, $75,94\%$. $75,00\%$.

$\text{H} = 12,64\%$. $12,67\%$. $13,95\%$. $12,80\%$. $13,92\%$. $12,50\%$.

Изъ сопоставленія видно, что нашъ спиртъ выражается несомнѣнно формулой $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$.

Удѣльный вѣсъ спирта 189°—192°.

Вѣсъ спирта при 0° — 8,9093 грамма.

» воды при 0° — 9,7788 грамма.

» спирта при 20°— 3,2894 грамма.

» воды при 20° — 3,6060 грамма.

Отсюда: $D_{20}^{20} = 0,8972$.

$D_0^0 = 5,9111$.

Алкоголь $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$ есть безцвѣтная жидкость съ довольно приятнымъ запахомъ, напоминающимъ третичные спирты, не

застывающая при охлажденіи съѣгомъ съ солью; на поляризованный лучъ не дѣйствуетъ.

Кипить легко, повидимому, не разлагаясь. Точка кипѣнія этого спирта, какъ и слѣдуетъ, выше точки кипѣнія хлорида, изъ коего онъ получена, но гораздо ниже точки кипѣнія уксуснаго эфира.

Нѣкоторые изъ предѣльныхъ спиртовъ $C_9H_{19}OH$ имѣютъ точки кипѣнія довольно близкія къ моему спирту, особенно тотъ, который полученъ Лемуаномъ ¹⁾ изъ нонана $130^\circ - 135^\circ$ американской нефти.

Вотъ точки кипѣнія и удѣльные вѣса этихъ спиртовъ:

- $C_9H_{19}OH$ —изъ нонана $130^\circ - 135^\circ$ американской нефти, т. к. $186^\circ - 189^\circ$, уд. в. 0,855 (18,5°) (Lemoine).
- » изъ уксуснаго эфира $208^\circ - 212^\circ$ изъ американской нефти, т. к. -200° (Кат. п. Пелузь).
- » вторичный $C_2H_5CH(OH)C_6H_{13}$, т. к. $194,5^\circ - 195^\circ$ при 750^{mm} , уд. в. 0,839 (0°), 0,825 ($\frac{200}{4}$) (Wagner).
- » нормальный изъ изоамильнаго эфира изовалерьяновой к. съ Na, к. $205^\circ - 212^\circ$ (Lougencq, Aguiar).

Какъ видно, спирты, полученные изъ нонана американскаго керосина, значительно разнятся между собою по точкѣ кипѣнія; можетъ быть, это изомеры, а можетъ быть, оба очень не чисты. Цифры анализа для спирта Лемуана въ одинаковой степени указываютъ на спиртъ $C_9H_{19}OH$, какъ и на спиртъ $C_9H_{17}OH$; они находятся какъ разъ на половинѣ.

Найдено Лемуаномъ:

Т р е б у е т с я:

	для $C_9H_{19}OH$.	для $C_9H_{17}OH$.
C = 75,7%.	75,0%.	76,056%.
H = 13,4%.	13,9%.	12,67%.

Это замѣчаніе я дѣлаю для того, чтобы показать на возможность присутствія и въ углеводородахъ американской нефти

¹⁾ Bul. T. XLII. (1887 г.), стр. 161.

нафтенонъ, что уже, впрочемъ, указали Бейльштейнъ и Курба-
товъ. Удѣльные вѣса нонильныхъ алкоголей все гораздо ниже
удѣльнаго вѣса моего спирта.

Въ водѣ мононафтенонный спиртъ растворяется мало; но самъ
имѣетъ къ ней значительное сродство: высушить его совершенно
очень не легко. Замѣчательно, что мутный отъ воды спиртъ про-
свѣтлѣется при нагрѣваніи: повидимому, вода при нагрѣваніи
растворяется лучше. Вода держится такъ прочно, что только
при началѣ кипѣнія можно замѣтить ея выдѣленіе. Не имѣетъ-
ли здѣсь мѣста образованіе болѣе или менѣе прочнаго гидрата?

Съ металлическимъ натріемъ алкоголь сначала реагируетъ
энергично, но скоро реакція дѣлается очень медленно: тре-
буется подогреваніе.

Съ безводной окисью барія спиртъ даетъ алкогольаты: по-
слѣ сушки окисью барія мнѣ удавалось изъ окиси барія водой
выдѣлить спиртъ. Вѣроятно, и окись серебра способна давать
не постоянные алкогольаты, чѣмъ и объясняется полученіе эфи-
ра $(C_9H_{17})_2O$ при дѣйствіи безводной окиси серебра на іодуръ.

Дѣйствіе PCl_5 на спиртъ $C_9H_{17}OH$. Интересно было изъ
моего спирта получить нѣкоторыя изъ тѣхъ производныхъ, ко-
торыя описаны выше и изъ которыхъ полученъ самый спиртъ.
Я остановился на полученіи изъ спирта хлорида, такъ какъ онъ
былъ исходнымъ продуктомъ для всехъ производныхъ. Съ этой
цѣлью я внесъ 5 граммъ спирта $C_9H_{17}OH$ по каплямъ въ колбочку
съ 8 граммами PCl_5 . По уравненію $C_9H_{17}OH + PCl_5 = C_9H_{17}Cl +$
 $POCl_3 + HCl$ требуется PCl_5 —7,34 грамма на 5 гр. спирта $C_9H_{17}OH$.
Колбочка охлаждалась снѣгомъ, такъ какъ реакція шла быстро
и энергично съ обильнымъ выдѣленіемъ HCl . Продукты реакціи
для разложенія $POCl_3$ обрабатывались ледяной водой.

Маслообразный слой отдѣленъ отъ воднаго потемнѣвшаго раство-
ра дѣлительной воронкой, промытъ водой, слабымъ KOH , сно-
ва водой и высушенъ хлористымъ кальціемъ. Сухое желтовато-
бурое масло съ запахомъ чистаго хлорида при перегонкѣ сначала
выдѣляло значительное количество HCl . Первые капли пере-
гона появились при 170° ; затѣмъ, температура быстро подня-

лась до 185° и перегонка продолжалась до 188°. Выше пошли газы и въ колбочкѣ оставалось только очень мало бурого смолистаго вещества.

При новой перегонкѣ порція 170° — 185° начала кипѣть около 150° и меньше половины ея отшло ниже 185°. Порція 185°—188° при 2-й перегонкѣ немного отдала внизъ—вѣроятно нафтилена, такъ какъ вначалѣ замѣтно было выдѣленіе HCl.

Промытая водой съ KOH и высушенная, порція 185°—188° была всетаки желтовата.

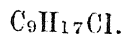
Для анализа взято—0,2244 грам. хлорида.

Получилось AgCl—0,19552 грам.,

или Cl—0,0490589 грам.

Отсюда получено:

Требуется для формулы:



$$Cl = 21,86\%.$$

$$Cl = 22,11\%.$$

И такъ, полученный хлоридъ даетъ довольно близкую цифру Cl для формулы $C_9H_{17}Cl$.

Удѣльный вѣсъ его:

Флаконъ съ водой при 0° вѣсить—1,4670 грам.

„ съ хлоридомъ при 0° „ —1,3884 грам.

„ съ хлоридомъ при 20° „ —1,3629 грам.

Отсюда $D_0^0 = 0,9464$; $D_0^{20} = 0,9290$.

Цифры эти довольно близки къ цифрамъ удѣльнаго вѣса хлорида 185°—188°, изъ коего я исходилъ для получения спирта ($D_0^0 = 0,9502$, $D_0^{20} = 0,9322$).

И такъ, при дѣйствіи пятихлористаго фосфора въ указанныхъ условіяхъ получается хлоридъ $C_9H_{17}Cl$ съ тѣми-же физическими свойствами, что и полученный въ главной массѣ замѣщеніемъ въ углеводородѣ. Хлоридъ этотъ и при перегонкѣ содержится аналогично хлориду послѣднему: пока онъ недостаточно чистъ, или нѣсколько влаженъ, выдѣляетъ обильно соляную кислоту и бурѣетъ. Обращаю вниманіе еще на то обстоятельство,

что при дѣйствіи PCl_5 на спиртъ получается только *одна фракція хлорида*, соответствующая составу $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$; низшія фракціи содержатъ ясно нафтиленъ и ихъ весьма малое количество, а высшихъ вовсе нѣтъ.

Цѣлымъ рядомъ фракціонировокъ какъ самого углеводорода C_9H_{18} такъ и его производныхъ, наконецъ, очевидно удастся получить довольно чистый индивидуумъ—спиртъ $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$; на его чистоту отъ предѣльнаго спирта указываютъ почти теоретическія цифры анализа.

Полученный въ большихъ количествахъ спиртъ этотъ можетъ служить для полученія всѣхъ вышеописанныхъ производныхъ мононафтена, какъ и самого углеводорода. Впрочемъ, почти тождество въ физическихъ свойствахъ полученнаго изъ него хлорида съ вышеописаннымъ хлоридомъ 185° — 188° дѣлаетъ даже излишнимъ полученіе этихъ производныхъ изъ спирта: главныя фракціи производныхъ вышеописанныхъ, очевидно, довольно чисты.

Реакціей пятихлористаго фосфора на спиртъ, слѣдовательно, устанавливается родственная связь всѣхъ главныхъ порцій производныхъ мононафтена съ одной стороны, съ другой — подтверждается ихъ *индивидуальность*.

Отношеніе къ карбанилу. Мононафтенновый алкоголь съ карбаниломъ даетъ кристаллическое соединеніе въ видѣ иголокъ и тоненькихъ, короткихъ призмочекъ.

Съ ангидридами органическихъ кислотъ нафтеновые алкогольы даютъ эфиры кислотъ. Такъ, Паутынской, дѣйствуя на смѣсь продуктовъ реакціи влажной окиси серебра съ іодюромъ изооктонафтена ангидридомъ янтарной кислоты, получилъ, по видимому, кислый нафтенновый эфиръ янтарной кислоты.

Отношеніе мононафтеноваго алкоголя съ окислителями описано ниже, вмѣстѣ съ отношеніемъ къ нему нафтилена.

Простые эфиры нафтеновыхъ алкогольей.

Такихъ эфировъ извѣстно только два. Одинъ полученъ Паутынскимъ, какъ указано выше, при дѣйствіи окиси серебра на

спиртовой растворъ іодюра. Это эфиръ смѣшанный — $C_8H_{15}OC_2H_5$; перегоняется онъ безъ измѣненія надъ металлическимъ натріемъ при 176° — 182° ; пріятно пахнущая жидкость.

Другой эфиръ полученъ мной при дѣйствіи окиси серебра на эфирный растворъ іодюра 100° — 110° при $24^{\text{мм}}$.

Какъ указано выше, въ числѣ продуктовъ этой реакціи получается вещество, кипящее выше 280° .

При первой фракціонировкѣ оно даетъ порціи: 1) ниже 290° , состоящую изъ нѣсколькихъ капель, 2) отъ 294° до 297° около 2 грам.

Въ перегонной колбочкѣ остается бурое густое масло въ небольшемъ количествѣ. При второй перегонкѣ порція 294° — 297° переходитъ вновь въ тѣхъ-же точно предѣлахъ. Галонда не содержитъ.

Анализъ ея далъ слѣдующіе результаты.

Взято вещества 0,2256 грам.

Получено: $CO_2 = 0,6686$ грам., или $C = 0,1823$ (45)...грам.; $H_2O = 0,2671$ гр., или $H = 0,029677$ гр.

Слѣдовательно найдено: Требуется для $(C_9H_{17})_2O$:

$C = 80,82\%$.

$C = 81,20\%$.

$H = 13,15\%$.

$H = 12,78\%$.

Составъ вещества, очевидно, выражается формулой $(C_9H_{17})_2O$ простаго эфира нонафтеноваго алкоголя.

Это—довольно густая жидкость. Съ металлическимъ натріемъ она не реагируетъ и перегоняется надъ нимъ безъ измѣненія, въ совершенно безцвѣтномъ видѣ. Наибольшее постоянство кипѣнія наблюдается при $300,5^{\circ}$ съ поправкой при $759^{\text{мм}}$. До перегонки надъ натріемъ жидкость имѣетъ желтоватый цвѣтъ и запахъ, напоминающій нафтенный алкоголь; послѣ перегонки надъ натріемъ этотъ запахъ почти исчезаетъ. Вѣроятно, запахъ зависитъ отъ слѣдовъ алкоголя. Это тѣмъ вѣроятнѣе, что низшая порція отъ 260° до 290° реагируетъ съ металлическимъ натріемъ, особенно при нагреваніи, обращаясь, наконецъ, въ густую кашлицу.

Очевидно, къ эфиру примѣшанъ алкоголь, который не отдѣляется отъ него при двухъ перегонкахъ, не смотря на болѣе, чѣмъ сто градусную разницу въ температурахъ кипѣнія.

Перегоняется эфиръ, не смотря на высокую температуру, почти безъ всякаго разложенія; существованіе послѣдняго можно предполагать только по маленькимъ толчкамъ и по бурому остатку въ перегонной колбочкѣ.

Удѣльный вѣсъ эфира, опредѣленный съ маленькимъ пикнометромъ Шпренгеля, $D_{20}^{20} = 0,8662$; онъ ниже, чѣмъ уд. в. соответствующаго ему спирта $C_9H_{17}OH$ (0,8972), какъ и должно было ожидать по общему правилу для предѣльныхъ эфировъ и спиртовъ.

Между предѣльными простыми, не смѣшанными эфирами, извѣстны преимущественно низшіе эфиры; въ высшихъ рядахъ описанъ только одинъ диоктильный эфиръ $(C_8H_{17})_2O$, кипящій при $280^\circ - 282^\circ$, съ удѣльнымъ вѣсомъ—0,8050 при 17° .

Съ HBr —кислотой, насыщеннѣйшей при обыкновенной температурѣ, эфиръ $(C_9H_{17})_2O$ начинаетъ реагировать уже при обыкновенной температурѣ, а при нагреваніи на водяной банѣ въ запаянной трубкѣ происходитъ уже почти полное распаденіе его съ образованіемъ бромиды, который съ водянымъ паромъ перегоняется въ видѣ масла тяжелѣе воды и ближе не изслѣдованъ.

Н а ф т и л е н ы .

При всѣхъ операціяхъ съ моно-галогидными производными нафтеновъ, какъ видѣли выше, легко отдѣляется галогидводородная кислота, и въ результатѣ получаютъ углеводороды формулы $C_nH_{2n}-2$, названные Марковниковымъ и Оглоблинымъ *нафтенинами*.

Вотъ извѣстные, съ опредѣленнымъ составомъ, нафтенины:

точ. к.

C_8H_{14} : 1) Изъ іодюра, получ. изъ хлориды $169^\circ - 172^\circ, -118^\circ - 121^\circ$.
Яковлевъ.

		Т. К.
2)	Изъ хлорид. 175°—180° углев. 121°—124°	а) 123°—125° — » — б) 128°—129°
Путохинъ.		
с)	Изъ хлор. 170°—175° и изъ іодюра 102°—104° (20 ^{мм}) удѣл. в. 0,7963 (0°) Паутынской.	122°—124°.
C ₉ H ₁₆ :	а) Изъ іодюра 108°—112° (20 ^{мм}) Удѣлн. в. $\left. \begin{array}{l} 0,8082 \text{ (} \frac{0}{0} \text{)} \\ 0,7946 \text{ (} \frac{20}{20} \text{)} \end{array} \right\}$ Коноваловъ.	— — 135°—137°.
	б) Изъ хлорида 180°—183° Коноваловъ.	— — 131°—133°.
C ₁₀ H ₁₈ :	Изъ хлорида 198°—207°	а) 155°—160° — » — б) 160°—165°.
Марковниковъ и Орлоблинъ.		
C ₁₁ H ₂₀ :	Изъ хлорида 220°—225° и 225°—230°	а) 166°—171° » — б) 176°—180°.
Марковниковъ и Орлоблинъ.		

Ренаръ изъ продуктовъ сухой перегонки канифоли получилъ слѣдующіе непредѣльные углеводороды, которые онъ считаетъ гидроароматическими, хотя не приводитъ за это никакихъ доказательствъ:

- 1) C₇H₁₂ . . . к. 103°—105° (въ токѣ CO₂); уд. в. 0,797 (при 18°).
- 2) C₈H₁₄ . . . к. 129°—132° „ „ 0,8158 (при 20°).
- 3) C₉H₁₆ . . . к. 155°; неизслѣдованъ и не отдѣленъ вполне отъ примѣсей.

Нафтленъ C₉H₁₆ полученъ былъ мною сначала при реакціи полученія искуснаго эфира изъ хлорида 182°—184°. После 3-е кратной перегонки надъ Na съ дефлегматоромъ онъ кипѣлъ при 135°—137° съ поправкой.

Анализы дали слѣдующіе результаты:

- I. Взято углеводорода 0,3343 грам.
Получено: CO₂ = 1,0654 грам.; H₂O = 0,3940 грам.
- II. Взято углеводорода 0,2052 грам.
Получено: CO₂ = 0,6501 грам.; H₂O = 0,2440 грам.

Отсюда получено:		Требуется для формулы:
	I.	II.
	С = 86,89 %	86,4 %.
	Н = 13,1 %	13,2 %.
	<hr/>	<hr/>
	99,99	99,6
		С ₉ Н ₁₆ .
		С = 87,09.
		Н = 12,91.

Второй анализ был сделан уже после того, как углеводородъ стоялъ довольно много времени въ соприкосновеніи съ воздухомъ; этотъ и объясняется значительный недостатокъ до 100%. Во всякомъ случаѣ изслѣдуемый углеводородъ, очевидно, имѣеть составъ С₉Н₁₆.

Уд. вѣсъ его 0,8068 при 0°.

Вновь полученъ мной нафтиленъ, соответствующій монафтену, при обращеніи іодюра 108°—111° (20 °) въ искусный эфиръ.

Послѣ промывки щелокомъ, нѣсколько разъ повторенной фракціонировки надъ Na онъ кипитъ въ главной массѣ при 135°—137°.

Опредѣл. удѣльнаго вѣса:

Углеводородъ при 20° вѣситъ	.	.	2,9130	грам.
Вода въ томъ-же объемѣ при 20° вѣситъ	.	.	3,6660	грам.
Углеводородъ при 0°	.	.	—	8,0934
Вода	.	»	.	—
				10,0140

Отсюда: $D_{20}^{20} = 0,7946$.

$D_0^0 = 0,8082$.

Близость удѣльнаго вѣса и тождество точки кипѣнія этого углеводорода съ углеводородомъ, полученнымъ мною прежде, дѣлали уже излѣненнымъ его анализъ, чтобы принять его за С₉Н₁₆.

При обработкѣ фдкимъ кали въ спиртовомъ растворѣ хлорида 180°—183° и 175°—180° я получилъ рядъ фракцій: 86°—129°, 129°—131°, 131°—133°, 135°—138°, 145°—170°, 170°—180, 180°—190°. Вышія пока не изслѣдованы. Изъ низшихъ—135°—138° есть тотъ-же вышеописанный нафтиленъ; а фракція 131°—133°—самая большая — представляетъ измерный нафтиленъ.

I. Для анализа взято изъ фракціи 131° - 133° 0,1535 грам.

Получено: H₂O = 0,1877 грам.; CO₂ = 0,4928 грам.

II. Взято фр. 131° - 133° — 0,1671 грам.

Получено: H₂O = 1988 грам.; CO₂ = 0,5346 грам.

Получено:

C₉H₁₆.

I.	II.	Требуется для формулы.
C = 87,550/0	C = 87,340/0	C = 87,100/0.
H = 13,580/0	H = 13,220/0	H = 12,900/0.
101,120/0	100,560/0	

Въ обоихъ анализахъ получено больше 1000/0 въ суммѣ; всетаки цифры близки къ C₉H₁₆.

Чѣмъ объяснить появленіе изомерныхъ нафтеновъ при полученіи ихъ изъ хлоридовъ? Чѣмъ-ли, что, какъ и выше замѣчено, сами хлориды не представляютъ чистыхъ вполне индивидуальныхъ, или тѣмъ, что отнятіе элементовъ галондородной к. происходитъ отъ разныхъ углеродовъ, — сказать пока нельзя: вѣроятно, обѣ причины имѣютъ мѣсто. $\frac{1}{2}$

По физическимъ свойствамъ мой мононафтиленъ C₉H₁₆ имѣетъ сходство съ камфолономъ C₉H₁₆. Камфолонъ съ точкой к. 135° полученъ изъ камфоловой к. съ фосфорнымъ ангидридомъ ¹⁾; онъ же полученъ изъ натровой соли той-же кислоты съ известью ²⁾.

Все нафтилены суть жидкости, не застывающія даже при охлажденіи смѣсомъ съ солью, съ особымъ скандарнымъ запахомъ, рѣзко отличающимъ ихъ отъ нафтеновъ. Точки кипѣнія нафтиленовъ, получающихся въ наибольшемъ количествѣ изъ хорошо очищенныхъ галондныхъ производныхъ, обыкновенно тождественны съ исходными нафтенами; изомерные нафтилены кипятъ и выше и ниже на нѣсколько градусовъ. Удѣльный вѣсъ нафтиленовъ, сходныхъ по точкѣ кипѣнія съ нафтенами, гораздо выше удѣльнаго вѣса послѣднихъ.

¹⁾ Delalande. A. 38,340.

²⁾ Kachler. A. 162,266.

Плоскости поляризаціи они не вращаютъ, за исключеніемъ углев. C_8H_{14} , полученнаго Ренаромъ: онъ слабо вращаетъ плоскость поляризац. вправо.

Нафтилены по отношенію къ нафтенамъ играютъ ту же совершенно роль, что одефины по отношенію къ парафинамъ. Всѣ они жадно соединяются съ бромомъ съ сильнымъ разогреваніемъ. Присоединяется бромъ не болѣе, какъ въ колич. Br_2 на одну часть углерода; какъ только будетъ введено это количество брома, такъ болѣе обезцвѣчиванія брома не происходитъ безъ выдѣленія HBr . Получающійся продуктъ присоединенія весьма непроченъ: быстро бурѣетъ, выдѣляетъ HBr , осмоляется.

Я пробовалъ къ нононафтилену C_9H_{16} съ т. к. $135^\circ - 137^\circ$ присоединять бромъ осторожно; именно, въ пробирку, въ коей находился углеводородъ, плавающий на водномъ слое, по каплямъ вводилъ на самое дно бромъ и сильно охлаждалъ. Когда уже бромъ, введенный въ избыткъ, болѣе не обезцвѣчивался, тяжелый маслянистый слой былъ промытъ слабымъ щелокомъ и водой; его запахъ былъ нѣсколько камфарный. Опредѣленіе брома дало слѣдующіе результаты:

I. Взято бромида 0,605 гр.

Получено: $AgBr = 0,8627$ гр., или брома = 0,3670 гр.

II. Взято бромида 0,7147 гр.

Получено: $AgBr = 1,0285$ гр., или брома = 0,4376 гр.

Отсюда найдено:

Требуется для формуль:

I.	II.	$C_9H_{16}Br_2$.	$C_9H_{15}Br_3$.	$C_9H_{16}Br_4$.
$Br = 60,6\%$.	$61,2\%$.	$56,33\%$.	$66,1\%$.	$72,0\%$.

Полученный продуктъ, вѣроятно, представляетъ смѣсь двухъ первыхъ изъ приведенныхъ бромидовъ. Сначала получался, нужно думать, $C_9H_{16}Br_2$, но онъ выдѣлялъ HBr ; къ получающемуся бромиду $C_9H_{15}Br$ вновь присоединялся Br_2 . Во всякомъ случаѣ никакимъ образомъ не присоединялось Br_4 , т. е. до полного предѣла.

Другой опытъ присоединенія брома мною предѣланъ съ нононафтиленомъ C_9H_{16} , кип. $131^\circ - 133^\circ$. Къ углеводороду въ ко-

личествѣ около 3,5 граммъ приливался по каплямъ растворъ брома въ концентрированномъ растворѣ бромистаго калия; 10 гр. брома растворены были въ 83 к. ц. бромистаго калия. 40 к. ц. такого раствора сначала довольно быстро обезцвѣчивались при приливаніи ихъ къ углеводороду—даже съ саморазогрѣваніемъ; а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе шло обезцвѣчиваніе, т. е. подѣ конецъ пришлось слегка подогрѣвать смѣсь. Углеводородъ сначала плавалъ на поверхности воднаго прилитаго раствора, но скоро уналь на дно въ видѣ желтоватаго масла. Прибавленный послѣ 40 к. ц. еще 1 к. ц. уже не обезцвѣчивался, не смотря ни на взбалтываніе, ни на кратковременное нагрѣваніе.

Слѣдовательно къ 3,5 грамма углеводорода присоединилось 4,8 гр. брома, т. е. на одну частицу углеводорода, или 124 гр., пошло 170 граммъ брома вмѣсто 160 гр.,—1 част. брома.

Затѣмъ весь растворъ брома прилить къ углеводороду и смѣсь подвергнута нагрѣванію на водяной банѣ въ теченіе двухъ дней. Растворъ брома при этомъ не обезцвѣтился; слой бромиды оставался на днѣ не измѣненнымъ. Смѣсь по прибавленіи еще 5 гр. брома запаяна въ трубку и нагрѣта до 120°. Бромъ опять не обезцвѣтился, а слой бромиды видимо не измѣнился. Послѣ новаго нагрѣванія до 150° бромъ обезцвѣтился и бромидъ, превратился въ углетую смолу, изъ которой съ парами воды отогнался отчасти не измѣнившійся бромидъ; остатокъ извлеченъ легкимъ петролейнымъ эфиромъ. Въ вытяжкѣ никакихъ кристаллическихъ продуктовъ не оказалось.

Изложенный опытъ указываетъ: во 1), что продуктъ присоединенія $C_9H_{16}Br_2$ изъ углеводорода съ т. к. 131°—133° довольно постояненъ: можетъ быть перегнанъ съ парами воды, можетъ долго сохраняться, не измѣняясь, подѣ водой; во 2), что даже при 120° бромъ въ растворѣ бромистаго калия не реагируетъ съ $C_9H_{16}Br_2$; въ 3), что присоединить 4 брома, какъ это удалось Векетю и Вригту (см. ниже) съ ментеномъ, и затѣмъ, нагрѣваніемъ съ H_2O удалить изъ $C_9H_{16}Br_4$ — HBr , чтобы получить C_9H_{12} —исевдокумоль,—не удастся.

Ренаръ при титрованіи бромомъ въ эфирномъ растворѣ углеводородовъ C_7H_{12} и C_8H_{14} нашелъ также, что на одну молекулу

углеводорода приходится только одна молекула брома, т. е. Br_2 . При дѣйствіи брома на тѣже углеводороды безъ растворителя Ренару удалось получить кристаллическіе бромиды: $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_6$ и $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_3$.

Какъ вещества непредѣльныя, нафтилены вообще способны къ реакціямъ присоединенія; даже кислородъ воздуха жадно поглощается ими, при чемъ происходитъ побурѣніе и осмоленіе.

Ренаръ замѣтилъ, что углеводородъ C_7H_{12} , поглощая надъ ртутью O , образуетъ небольшое количество CO_2 .

Воду при весьма продолжительномъ (годъ напр.) стояніи при обыкновенной температурѣ, особенно въ присутствіи небольшихъ количествъ кислоты сѣрной, нафтилены присоединяютъ: ихъ непріятный скипидарный запахъ мало по малу пропадаетъ и получается въ замѣнъ слабый запахъ алкоголей нафтеновыхъ.

Углеводородъ Ренара C_7H_{12} съ водой образуетъ кристаллическій гидратъ: $\text{C}_7\text{H}_{12} + 2\text{H}_2\text{O}$, аналогичный гидрату терпена и тождественный по мнѣнію автора съ гидратомъ Колофонна Андерсона и Trichborn'a.

Гораздо легче идетъ присоединеніе воды, если прибавлять сѣрной кислоты больше и нагревать смѣсь.

При одномъ опытѣ окисленія нафтилена 135° — 138° хромовой смѣсью (на 14,5 гр. углеводорода взято 30 гр. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 50 гр. H_2SO_4 и 70 граммъ воды) я получилъ изъ 11 граммъ углеводорода около 5 граммъ нейтральнаго масла. Высушенное поташемъ, оно кипѣло при 136° — 140° , 140° — 180° , 190° — 200° , 200° — 208° . Начало кипѣнія было около 132° .

Фракція 140° — 180° реагируетъ съ Na и имѣетъ запахъ смѣшанный—нафтиленный и спиртовой. Фракціи выше 190° имѣли запахъ укусуныхъ эфировъ нафтеновыхъ спиртовъ. Онѣ легко омылились щелочью и дали спиртъ. Очевидно, нафтиленъ или подѣ влияніемъ окислительной смѣси, или одной H_2SO_4 присоединилъ воду, и полученный спиртъ отчасти далъ съ образовавшейся при окисленіи укусуной к. эфиръ подѣ влияніемъ H_2SO_4 .

Вотъ почему я имѣю въ виду излагать окисленіе спирта и нафтилена вмѣстѣ: нафтиленъ тоже сначала даетъ спиртъ; слѣдовательно, продукты окисленія будутъ, если не вполне тождественны, то, по крайней мѣрѣ, близки.

Чтобы выяснитъ, что было причиною образованія значительнаго количества спирта въ этомъ случаѣ—кислота-ли сѣрная довольно концентрированная, или вообще окислительная смѣсь, я испробовалъ дѣйствіе сѣрной кислоты той концентраціи, какая была при окисленіи, на нафтиленъ 131° — 133° , соблюдая точно условія, при коихъ велось окисленіе.

На 7 граммъ углеводорода нафтилена съ т. к. 131° — 133° взято 30 граммъ сѣрной кислоты и 42 грамма воды. Смѣсь при частомъ взбалтываніи стояла при обыкновенной температурѣ на свѣту 20 дней и 2 дня нагрѣвалась на водяной банѣ. Углеводородный слой нѣсколько побурѣлъ и отчасти осмолился. Смѣсь по разбавленіи водою перегнана съ водянымъ паромъ; слабо желтоватый маслянистый слой дистилята имѣлъ запахъ нафтилена, и только послѣ улетучиванія нафтилена при растираніи капель масла на рукахъ рѣзко проявлялся спиртовой запахъ. Оставшаяся въ колбѣ, не перегнаваемая вода имѣла сильный спиртовой запахъ.

Высушенный сплавленнымъ поташемъ и затѣмъ сплавленнымъ КОН, маслянистый слой подвергнуть перегонкѣ. Большая часть перешла отъ 131° до 135° ; затѣмъ меньше $\frac{1}{3}$ перешло отъ 135° — 140° , послѣ чего въ перегонной колбочкѣ еще оставались капли не перегнаннаго масла. Это масло, съ яснымъ запахомъ нафтеноваго алкоголя, даетъ кристаллическое соединеніе съ карбаниломъ и реагируетъ съ металлическимъ натріемъ, что указываетъ на присутствіе здѣсь вещества со спиртовой натурой.

И такъ, въ означенныхъ условіяхъ нафтиленъ 131° — 133° хотя несомнѣнно гидратируется, но въ малыхъ количествахъ: большая часть его остается неизмѣненной. Образованію спирта при окисленіи нафтилена 135° — 137° , слѣдовательно, способствуетъ не одна сѣрная кислота, но вся окислительная смѣсь и даже, быть можетъ, получающіеся продукты окисленія—органическія кислоты; на гидратирующее дѣйствіе органическихъ кис-

лотъ (щавелевой, муравьиной) указалъ недавно Миклашевскій ¹⁾. Возможно, впрочемъ, и другое объясненіе различія въ результатахъ дѣйствія сѣрной кислоты въ моихъ опытахъ: я имѣлъ дѣло оба раза не съ однимъ нафтиленомъ; возможно, что изомерные нафтилены въ различной степени способны къ гидратациі. На вѣроятность послѣдняго предположенія, кромѣ общезвѣстныхъ случаевъ въ ряду этиленовыхъ углеводородовъ, указываютъ опыты присоединенія соляной кислоты къ изомернымъ нафтиленамъ у Паутынскаго.

Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ по указанію Марковникова и Орлоблина нафтилены вполне растворяются съ разогрѣваніемъ. Я также нагрѣваніемъ нонафтена 131° — 133° въ запаянной трубкѣ до 100° съ избыткомъ сѣрной кислоты (1 ч. кислоты и 1 ч. воды) достигъ полного растворенія углеводорода. Продуктами реакціи при выдѣленіи ихъ водой являются отчасти смолистыя вещества, не летучія съ водянымъ паромъ, отчасти летучія, — одни съ камфарнымъ запахомъ, другія съ запахомъ сѣрнистыхъ соединеній. (У меня при вскрытіи трубки при указанной сейчасъ реакціи обнаружено выдѣленіе SO_2).

Вѣроятно, мы здѣсь имѣемъ дѣло съ образованіемъ полимеровъ. Нафтилены вообще проявляютъ значительную склонность къ полимеризаціи; даже подъ влияніемъ хлористаго кальція, которымъ ихъ сушили, они густѣютъ и иногда твердѣютъ.

Углеводороды Ренара C_7H_{12} и C_8H_{14} съ крѣпкой сѣрной кислотой разогрѣваются, выдѣляютъ SO_2 и даютъ полимеры ($C_{14}H_{24}$ и $C_{16}H_{28}$).

У Паутынскаго изооктонафтилены съ т. к. 118° — 122° и 122° — 124° послѣ двухнедѣльнаго взбалтыванія съ H_2SO_4 , разбавленной половиннымъ объемомъ воды, по словамъ автора, почти не измѣнились: объемъ ихъ остался тотъ-же, и только въ сѣрной кислотѣ, сильно побурѣвшей, обнаружено присутствіе спиртового запаха по разбавленіи водой.

¹⁾ Ж. XIX, 338.

Къ соляной кислотѣ по опытамъ Паутынскаго **изомерные** нафтилены относятся различно. **Изооктонафтиленъ** съ **низшей** температурой кипѣнія съ газообразной **HCl** на **холоду** соединяется **вполнѣ**, образуя прочный хлоридъ $C_8H_{15}Cl$. **Напротивъ**, **изооктонафтиленъ** съ **высшей** точкой кипѣнія или **вовсе** не соединяется съ **HCl**, или даетъ такіе непрочные продукты присоединенія, которые при перегонкѣ вновь **распадаются** на нафтиленъ и **HCl**.

Факты эти весьма любопытны и заслуживаютъ болѣе тщательнаго изученія въ примѣненіи ко **всѣмъ** извѣстнымъ нафтиленамъ. Отношеніе къ соляной кислотѣ во 1) можетъ быть средствомъ для раздѣленія **изомерныхъ** нафтиленовъ: углеводороды этиленоваго ряда иногда раздѣляются такимъ образомъ, **наприм.** гептилены у Шорлеммера; во 2) это отношеніе можетъ **отчасти** уяснить явленія **изомеріи** какъ **самыхъ** нафтиленовъ, такъ и хлоридовъ. При полученіи хлоридовъ замѣщеніемъ въ **нафтенахъ** водородовъ посредствомъ хлора постоянно приходится **встрѣчаться** съ **субститутами**, весьма легко разлагающимися не только при **перегонкѣ**, но, **повидимому**, уже при **самомъ** ихъ **полученіи**; въ этомъ, быть можетъ, кроется въ значительной степени **причина** **появленія** **продуктовъ** **осмоленія** при **хлорированіи** **нафтеновъ**.

Въ связи съ фактами Паутынскаго, быть можетъ, **находятся** и факты, указанные мною выше, относительно **различной** **стойкости** **продуктовъ** **присоединенія** **брома** къ **изомернымъ** **нононафтиленамъ**: и тамъ продуктъ **присоединенія** **брома** къ **нононафтилену** съ **низшей** **точкой** **кипѣнія** **оказывается** **болѣе** **стойкимъ**, чѣмъ продуктъ **присоединенія** **брома** къ **нононафтилену** съ **высшей** **точкой** **кипѣнія**.

Не здѣсь-ли, наконецъ, слѣдуетъ искать также **опорныхъ** **точекъ** для **сравненія** **терпеновъ** съ **нафтиленами**?

Ренаровскіе углеводороды C_7H_{12} и C_8H_{14} не даютъ **соединеній** съ соляной кислотой.

Осадковъ ни съ водными, ни со спиртовыми растворами **аммиачнаго** **серебра** нафтилены не даютъ (Марковниковъ и Облобинъ).

Гидрогенизація нафтиленовъ и другихъ производныхъ нафтеновъ.

Какъ соединенія непредѣльныя, нафтилены могутъ присоединить два водорода и таковое присоединеніе—гидрогенизація—происходить очень легко. Такъ, Яковкинъ ¹⁾ для превращенія хлорида 174°—176° въ іодуръ нагрѣвалъ его съ іодистымъ кальціемъ до 100° и при этомъ получилъ только слѣды іодюра; главнымъ продуктомъ реакціи оказался чистый октонафтенъ съ т. к. 119°—120°. Авторъ этому факту даетъ такое объясненіе: изъ іодюра получался нафтиленъ, на который и дѣйствовала редуцирующимъ образомъ іодистоводородная кислота. Мнѣ, затѣмъ, удалось прямымъ опытомъ доказать способность легкой гидрогенизаціи мононафтилена іодистоводородной кислотой.

Я мононафтиленъ,—135°—137°, уд. в. 0,8068(00), полученный изъ хлорида 182°—184° при обращеніи его въ искусный эфиръ, нагрѣвалъ въ запаянныхъ трубкахъ съ іодистоводородной кислотой, насыщенной при обыкновенной температурѣ, до 150°—200°, а подъ конецъ до 250° (въ сложности 49 часовъ) и получилъ начисто мононафтенъ съ т. к. 135°—137°.

Вотъ результаты анализа этого углеводорода:

Взято углеводорода 0,1997 грам. Получ.: $\text{CO}_2 = 0,6281$ грам.
или $\text{C} = 0,17132$ грам.; $\text{H}_2\text{O} = 0,2580$ грам., или $\text{H} = 0,02867$ грам.
Отсюда: $\text{C} = 85,78\%$. Требуется для C_9H_{16} $\text{C} = 85,71\%$.
 $\text{H} = 14,36\%$. $\text{H} = 14,29\%$.

Паутиньскій подвергъ гидрогенизаціи съ HJ (насыщенной при 0°) низшія фракціи отъ 126° до 134°, полученные при обращеніи хлорида въ іодуръ и обработанныя спиртовымъ KOH и Na .

Гидрогенизація при 200° въ теченіе 3 сутокъ вполне окончилась. Полученный продуктъ былъ почти одинъ чистый углеводородъ C_9H_{16} съ т. к. 122°—124° и удѣльнымъ вѣсомъ совершенно тождественнымъ съ исходнымъ изооктонафтеномъ.

¹⁾ Ж. XVI, 294 (2 отд.).

Этотъ фактъ Паутынскій по справедливости считаетъ важнымъ доказательствомъ индивидуальности своего изооктонафтена

Продѣлывая подобный опытъ съ остатками, полученными при обращеніи хлорида 185° — 188° въ іодюръ, я открылъ фактъ другого рода, интересный съ совершенно иной стороны.

Всѣ порціи, полученныя при фракціонировкѣ іодюра, переходящія ниже 100° при $20^{\text{мм}}$ (ихъ было, какъ указано выше, около 130 граммъ) и представляющія смѣсь хлорида, мононафтлена и іодюра, нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ съ тройнымъ объемомъ HJ , насыщенной при 0° , съ прибавленіемъ малыхъ количествъ краснаго фосфора.

Сначала въ теченіе 25 часовъ трубки нагрѣвались до 220° , подъ конецъ часа на 3-4 температура подымалась до 280° . Полученные продукты, промытые щелокомъ, брома не присоединяли. Реакція Вейльштейна указывала на присутствіе слѣдовъ галоида.

При перегонкѣ первые и послѣдніе дистилляты слабо разовѣли.

Послѣ новаго промыванія KOH дистилляты высушены и прокипчены съ натріемъ. Самую большую оказалась фракція 135° — 140° . Проба Густавсона ($\text{Br} + \text{AlBr}_3$) дала значительное количество кристалловъ.

При обработкѣ дымящейся сѣрной к. происходило значительное разогрѣваніе (сѣрной к. взято было полъ объема сравнительно съ углеводородомъ) и выдѣленіе SO_2 ; сѣрная к. сильно бурѣла, а углеводородъ вновь розовѣлъ. Обработка дымящейся H_2SO_4 повторена 3 раза и всякій разъ съ описанными явленіями. Углеводородный слой замѣтно уменьшился. Эти факты и навели меня на мысль произвести опыты дѣйствія H_2SO_4 на нафтену, описанные на страницѣ 19. Промытый и высушенный углеводородъ 135° — 140° вновь подвергнутъ 4 раза фракціонировкѣ надъ Na съ дефлематоромъ Винсингера. Получилась фракція: 132° — 135° —небольшая (гр. 3), 135° — 138° —наибольшая (гр. 8) и 138° — 141° —малая (гр. 3).

Удѣльный вѣсъ этихъ фракцій:

Вѣсъ углеводорода 132°—135° при 20° — 2,7493 грам.
 » » 135°—138° » — 2,7488 грам.
 » » 138°—141° » — 2,7654 грам.
 Вѣсъ воды при 20° . . . — 3,6645 грам.

Отсюда для: 132°—135°— $D_{20}^{20}=0,7502$.
 135°—138°— $D_{20}^{20}=0,7501$.
 138°—141°— $D_{20}^{20}=0,7546$.

Удѣльный вѣсъ всехъ фракцій слишкомъ низокъ для мононафтена. Анализъ привелъ къ неожиданнымъ результатамъ.

I. Взято углеводорода 135°—138° для анализа 0,2445 гр.
 Получено: $CO_2 = 0,7591$ грам., $H_2O = 0,3334$ грамма, или
 $C = 0,2070$ (27) гр., $H = 0,037044$ грам.

II. Взято углевод. 135°—138° — 0,2232 грам.
 Получено: $CO_2 = 0,6952$ гр., $H_2O = 0,3030$ грамма, или
 $C = 0,1896$, $H = 0,3366$.

Слѣдоват. найдено для фрак. 135°—138°:

		Требуется для формулы;	
I.	II.	C_9H_{18} .	C_9H_{20} .
$C = 84,67\%$.	84,94%.	85,71%.	84,38%.
$H = 15,15\%$.	15,08%.	15,29%.	15,62%.
<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
99,82%.	100,02%.	100,00%.	100,00%.

Цифры анализа ближе подходят къ формулѣ C_9H_{20} , чѣмъ къ C_9H_{18} . По удѣльному вѣсу—0,7501—фракція 135°—138° находится на срединѣ между мононафтенемъ 135°—137° и нонаномъ изъ американской нефти 135°—137° (Lemoine).

И такъ, факты приведенные сейчасъ указываютъ, что мы имѣемъ дѣло скорѣе не съ нафтенемъ, а съ нонаномъ, къ коему примѣшанъ мононафтенъ. Спрашивается, откуда взялся нонанъ? Можно сдѣлать два предложенія.

1) Углеводородъ мононафтеневъ содержитъ предѣльный углеводородъ, такъ что полученный млоридъ 185°—188° тоже представляетъ смѣсь нафтеноваго хлорида съ предѣльнымъ.

При полученіи іодюра преимущественно іодюръ получался изъ нафтеноваго хлорида; а хлоридъ предѣльнаго углеводорода перешелъ преимущественно въ непредѣльный углеводородъ, въ нонанъ, или остался не измѣнившимся.

2) Быть можетъ сами нафтены, или ихъ производныя, способны при дѣйствіи крѣпкой HJ кислоты при температурѣ выше 220° переходить въ предѣльные углеводороды.

Для рѣшенія вопроса и былъ предпринятъ рядъ опытовъ гидрогенизаціи нононафтена посредствомъ HJ, описанныхъ въ первой главѣ настоящей работы.

На сколько можно считать рѣшительными результаты тѣхъ опытовъ, слѣдуетъ думать, что первое предположеніе болѣе вѣроятно. Въ такомъ случаѣ можно сдѣлать приблизительный расчетъ, сколько въ хлоридѣ 185°—188° находилось предѣльнаго хлорида.

Принимая, что всѣ 14 граммъ фракцій 132°—135°, 135°—138° и 138°—141° представляютъ чистый нонанъ C_9H_{20} , окажется, что въ хлоридѣ 185°—188° заключалось около 4% предѣльнаго хлорида.

Чтобы окончательно рѣшить вопросъ, слѣдуетъ гидрогенизировать и іодюръ, полученный изъ хлорида 185°—188°. Этой задачи я пока не могу выполнить за неимѣніемъ въ рукахъ достаточныхъ количествъ іодюра.

Перехожу къ описанію послѣднихъ производныхъ нафтенонъ, правда еще не полученныхъ до сихъ поръ прямо изъ нихъ, — къ описанію *нафтенонныхъ кислотъ*.

Нафтенонныя кислоты.

Нафтенонныя кислоты еще до сихъ поръ непосредственно изъ нафтенонъ не получены и потому имѣютъ мало отношенія къ нимъ и почти ничего не прибавляютъ къ уразумѣнію природы ихъ.

Эйхлеръ, производя изслѣдованія ¹⁾ надъ сураханскою нефтью, даетъ указанія, довольно краткія, о нахожденіи въ не-

¹⁾ Bul. de la société des Nat. de Moscou T. 46, 274.

регионахъ керосина кислотъ ряда $C_nH_{2n}O_2$. Число всёхъ кислотъ доходитъ до 12. Онѣ различаются по свойствамъ этильныхъ эфировъ и магнезіальныхъ солей. Марковниковъ и Оглоблинъ, Гель и Медингеръ, Креммеръ доказываютъ болѣе точными данными, именно анализами самихъ кислотъ, ихъ эфировъ, амидовъ и серебрянныхъ солей, что кислоты, находяшіяся въ нефти не принадлежатъ къ ряду $C_nH_{2n}O_2$, а къ ряду $C_nH_{2n-2}O_2$. Въ виду того, что кислоты эти обладаютъ весьма слабою кислотностью Гель и Медингеръ ¹⁾ кислотѣ $C_{11}H_{20}O_2$ —петролейной (изъ тяжелой валахской нефти) приписываютъ одну изъ слѣдующихъ формулъ: $C_8H_{15}COCH(OH)CH_3$ или



Марковниковъ и Оглоблинъ однако изъ нефтяныхъ кислотъ легко получали обыкновеннымъ путемъ хлорангидриды и амиды; а это, по мнѣнію авторовъ, достаточно говорить за присутствіе карбоксильной группы. Кислоты эти предѣльны: бромной воды не обезцвѣчиваютъ. Марковниковъ и Оглоблинъ, какъ и Креммеръ, считаютъ ихъ производными нафтеновъ. Это подтверждается между прочимъ предварительными опытами В. В. Марковникова показавшими, что нафтеновыя к. возстановляются въ нафтены ²⁾.

Получить нафтены перегонкой известковыхъ солей кислотъ съ натронной известью не удалось ³⁾.

Получить вполне чистые индивидуумы нафтеновыхъ к. ни Марковникову, ни Креммеру не удалось, или удалось только на столько, на сколько вообще чисти всё пзмерные до сихъ поръ нафтены и ихъ производныя.

Нафтеновыя к., по описанію упомянутыхъ авторовъ, преимущественно Марковникова и Оглоблина, представляютъ безцвѣтныя масла, не растворимыя въ водѣ, со слабымъ но своеобразнымъ запахомъ, напоминающимъ діэтилкритоновую кислоту; перегоняются подъ обыкновеннымъ давленіемъ безъ замѣтнаго разложенія; не застываютъ даже при -15° (Марковниковъ и Оглоб-

¹⁾ В. 7, 1216 и В. 10, 455.

²⁾ ЗК. XIX, 157 (2 отд.)

³⁾ В. 20, 599.

линь); растворяютъ углекислыя соли землистыхъ металловъ, но и сами вытѣняются избыткомъ угольной к., при чемъ растворъ мутится отъ выдѣлившейся кислоты и осадка соли, но чрезъ нѣсколько времени становится опять прозрачнымъ и капли масла исчезаютъ (Марковниковъ и Оглоблинъ). Соли ихъ рѣзко отличаются отъ солей извѣстныхъ жирныхъ кислотъ. Натровое мыло весьма легко растворимо и не затвердѣваетъ даже послѣ продолжительной сушки; а изъ раствора выдѣляются растворимыми минеральными солями подобно мылу жирныхъ солей.

Баритовыя соли довольно трудно растворимы въ водѣ какъ въ горячей такъ и холодной, и, повидимому, растворимость падаетъ съ увеличеніемъ частичнаго вѣса: додеканафтенный барій растворимъ труднѣе, чѣмъ ундеканафтенный.

При выпариваніи баритовыя соли не кристаллизуются, даютъ тягучую массу на подобіе пластиря, который при высушиваніи даетъ порошокъ. Известковыя и магнезійныя соли довольно легко растворимы. Свинцовыя соли представляютъ бѣлыя осадки, не растворимыя въ горячей водѣ, но сплавливающіяся въ пластирь. Мѣдныя соли—зеленые осадки. Серебряныя соли—творожистые осадки, отчасти растворимыя въ кипящей водѣ и по охлажденіи выдѣляющіяся хлопьями. Приведенныя здѣсь данныя о соляхъ относятся преимущественно къ ундека — и додеканафтен. кислотамъ. Метильные эфиры, кипящіе, конечно, ниже кислотъ, пріятнаго фруктоваго запаха маслянистыя жидкости; изъ нихъ кипящіе до 240° безцвѣтны, а перегоняющіяся выше отчасти разлагаются. Въ разведенномъ состояніи напоминаютъ запахъ деревяннаго масла.

Амиды очень трудно растворимы въ холодной водѣ и гораздо легче въ горячей, изъ которой при охлажденіи выдѣляются въ очень тонкихъ и короткихъ пластинчатыхъ блестящихъ призмахъ. Въ эфирѣ, алкогольѣ, хлороформѣ, бензинѣ растворяются легко. Водныя щелочи не измѣняютъ ихъ замѣтно при кипяченіи; но крѣпкія щелочи въ запаянныхъ трубкахъ при 100° гр. и соляная к. разлагаютъ амиды. Получаются они довольно легко нагрѣваніемъ эфировъ съ крѣпкимъ нашатырнымъ спиртомъ до 150° (Марковниковъ ¹⁾).

¹⁾ Ж. XIX, 157. (2 отд.)

Хлорангидриды—тяжелыя масла, не растворимыя въ водѣ, получающіяся при обработкѣ сухихъ натровыхъ солей хлористымъ фосфоромъ и съ крѣпкимъ амміакомъ легко дающія амиды.

Вотъ извѣстныя кислоты съ ихъ производными.

Кислоты.		Эфиры.		Амиды.		Авторы.
Част. в.	Тем. к.	Част. в.	Т. к.	Част. в.	Т. пл.	
$C_8H_{14}O_2$	238° (б. п.)	$C_8H_{13}O_2CH_3$	во фрак. 185°—190° и 190°—195°	—	—	Марковн. и Орлобт.
—	—	$C_9H_{15}O_2CH_3$	205°—215°	$C_9H_{17}ONH_2$	128°—130°	— » —
$C_{10}H_{18}O_2$	265°	$C_{10}H_{17}O_2CH_3$	225°—228°	$C_{10}H_{19}ONH_2$	101°—105°	Марковниковъ.
—	—	$C_{11}H_{19}O_2CH_3$	205°—210°	$C_{11}H_{21}ONH_2$	126°—129°	— » —
—	—	$C_{11}H_{19}O_2C_2H_5$	236°—240°	—	—	Рейль и Медингеръ.
—	—	$C_{12}H_{21}O_2CH_3$	226°—229°	—	—	Марковн. и Орлобт.
$C_{15}H_{28}O_2$	300°—310°	$C_{15}H_{27}O_2CH_3$	280°—290°	—	—	Крелеръ и Вегхеръ.
У. в. 0,951. (15°)	240°—250° и при 140 мм.	—	—	—	—	—

Вѣроятно, потому, что и производныя и сами кислоты не достаточно чисты, физическія свойства гомологовъ не вездѣ правильно измѣняются; но, быть можетъ, дѣло имѣетъ съ изомерными рядами.

Отъ жирныхъ к. нафтеновыя к. рѣзко отличаются помимо состава (отъ предѣльныхъ), какъ видно, и своими физическими свойствами: особенно способностью оставаться жидкими и перегоняться безъ разложенія при своемъ высокомъ частичномъ вѣсѣ; характерно также для ихъ солей отличие отъ жирныхъ солей—неспособность кристаллизоваться.

Эти особенности нафтенowych кислотъ Марковниковъ и Оглоблинъ объясняютъ присутствіемъ въ нихъ нафтенной группировки C_nH_{2n-1} , къ которой присоединены карбоксильныя группы.

Происхожденіемъ своимъ нафтеновыя к. по мнѣнію Марковникова и Оглоблина обязаны медленному дѣйствию окислителей на нафтенy. До сихъ поръ однако еще не удалось реализовать подобное окисленіе нафтеновъ или ихъ производныхъ съ полученіемъ нафтенowych кислотъ; но вѣроятно, способъ будетъ найденъ, и я думаю не близкая азотная к. между окислителями, ведущими къ образованію нафтенowych к., прежде всего заслуживаетъ вниманія.

Опыты окисленія нонанафтилена и ноннафтеноваго алкоголя.

По предварительнымъ опытамъ, произведеннымъ мною подъ руководствомъ Вл.В. Марковникова, различные окислители на нонанафтиленъ дѣйствуютъ гораздо легче, чѣмъ на самыя нафтенy, подобно тому, какъ тетрагидроароматическіе углеводороды по наблюденіямъ Вредена гораздо легче окисляются, чѣмъ гексагидроароматическіе. Подъ вліяніемъ хромовой смѣси нонанафтиленъ даетъ спиртъ, какъ выше сказано; слѣдовательно продукты окисленія должны быть близкими у спирта и нафтилена, а потому я и буду излагать опыты надъ окисленіемъ ихъ параллельно.

Окисленіе нафтилена. Для окисл. 24 грам. углеводорода взято 50 грам. $K_2Cr_2O_7$, 80 гр. H_2SO_4 и 110 граммъ воды. Въ немного теплую еще смѣсь влить сразу весь углеводородъ; тотчасъ-же цвѣтъ окислителя потемнѣлъ. Смѣсь оставлена при обыкновенной температурѣ, причемъ часть двухромокислаго калия выдѣлялась изъ раствора. Черезъ 13 дней стоянія при обыкновенной температурѣ (производилось ежедневно 3—4 раза взбалтываніе) запахъ углеводорода былъ слабо уже слышенъ; на мѣсто его появился запахъ, напоминающій куминолъ. Углеводородный слой немного уменьшился; окислитель измѣнился сильно; при открытіи пробки замѣчалось постоянно нѣкоторое давленіе; выдѣляющійся газъ сильно мутитъ баритовую воду.

Колба со смѣсью, затѣмъ, поставлена на водяную баню и нагревалась 2 сутокъ до 50° — 60° и часа 2 до 80° . Окислитель совершенно позеленѣлъ, а маслообразный слой все еще оставался, мало уменьшившись и имѣлъ запахъ отчасти нафтиленный. Смѣсь разбавлялась затѣмъ $1\frac{1}{2}$ -нымъ объемомъ воды и отгонялась съ парами воды. Сначала отогналось масло. Отдѣленное и промытое щелокомъ оно вѣсило 18,1 грамма. Перегонка съ водянымъ паромъ продолжалась до тѣхъ поръ, пока капли перегона потеряли совершенно кислую реакцію. Всѣ кислые перегоны вмѣстѣ съ промывными щелочными водами насыщены до слабо щелочной реакціи содой и выпарены до суха. Нейтральное масло состояло главнымъ образомъ изъ фракціи 135° — 138° , представляющей очевидно не измѣнившійся углеводородъ. Весьма мало перешло ниже 135° и именно ниже 100° ; эта часть напоминала по запаху ацетонъ, но ни съ фенилгидразиномъ, ни съ двуэфринистокислою щелочью никакихъ кристаллическихъ продуктовъ не удалось получить. Также мала была фракція 138° — 140° ; она имѣла пріятный ароматическій запахъ и тоже реакціи съ фенилгидразиномъ и двуэфринистокислою щелочью не дала. Еще раньше при пробныхъ опытахъ окисленія нононафтилена 135° — 137° въ низко кипящихъ продуктахъ окисленія, повидимому, полученъ былъ этилметилкетонъ, судя по точкѣ кипѣнія (56°) и по растворенію въ двуэфринистокислой щелочи.

Всѣ фракціи масла вновь были смѣшаны и подвергнуты предъидущимъ порядкомъ окисленію хромовой смѣсью съ тою

только разницею, что при обыкновенной температурѣ смѣсь держалась только одинъ день и, затѣмъ, нагревалась на водяной банѣ до 50°—60° въ теченіе недѣли. Когда окислитель по-зеленѣлъ совершенно, съ продуктами реакціи я поступалъ, какъ и прежде, при чемъ нейтральное масло еще оставалось.

Соли всѣ соединены вмѣстѣ. Оставшіеся послѣ отгонки съ водянымъ паромъ водный растворъ въ обоихъ случаяхъ тща-тельно извлеченъ эфиромъ свѣженережаннымъ надъ известью. Эфирная вытяжка, оказалось, содержишь густое масло; она по-ставлена подъ эксикаторъ надъ H_2SO_4 .

Растворъ солей немного желтѣлъ тотчасъ, какъ производи-лась нейтрализація. При выпариваніи на водяной банѣ пары пахли кислотами, хотя въ растворѣ былъ избытокъ щелочи. Изъ концентрированнаго раствора выдѣлились кристаллы, похожіе на уксуснокислый натрій.

При выдѣленіи изъ солей свободныхъ кислотъ посредствомъ слабой H_2SO_4 получился незначительный только слой кислотъ. Кислый растворъ вновь подвергнуть перегонкѣ съ водянымъ паромъ: водные дистилляты по порядку перегонки раздѣлены на три фракціи: А, В и С.

Всѣ онѣ отдѣльно насыщены содой и подвергнуты дроб-ному осажденію $AgNO_3$ въ такомъ порядкѣ. Соли фракціи А осаждены недостаточнымъ кол-вомъ $AgNO_3$. Полученный обильный бѣлый, клочковатый осадокъ вновь растворенъ въ горячей водѣ и отсюда выкрансталлизовалась серебряная соль № 1. Маточный растворъ присоединенъ къ остатку отъ А и здѣсь вновь оса-женъ $AgNO_3$. Осадокъ вновь растворенъ въ горячей водѣ; выдѣ-лились изъ раствора кристаллы, представляющіе соль № 2. Маточный растворъ присоединенъ къ В. Отсюда такимъ-же по-рядкомъ получены кристаллическія соли № 3 и № 4. Маточный растворъ вмѣстѣ съ С далъ соль № 5.

При всѣхъ этихъ операціяхъ большое количество соли раз-лагалось: растворы серебряныхъ солей при нагреваніи быстро бурлили и выдѣляли черную пленку. Во избѣжаніе дальнѣйшихъ потерь я остановился на изложенныхъ перекристаллизовкахъ.

Кристаллы выдѣлялись то шарообразными агрегатами, то въ видѣ толстыхъ короткихъ иголокъ, то въ видѣ тоненькихъ иголокъ и чешуекъ.

Всѣ соли промыты холодной водой, отжаты тщательно и высушены въ теченіе двухъ недѣль въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 .

Произведено опредѣленіе серебра въ слѣдующихъ номерахъ.

Опредѣленіе производилось просто сжиганіемъ соли въ фарфор. тиглѣ.

№ 1.

Взято серебряной соли 0,0726 грам.

Получено серебра . 0,0362 грам.

№ 2.

а) Взято соли серебряной 0,1265 грам.

Получено серебра . 0,0777 грам.

в) Взято для полного анализа 0,1787 грам. серебрянсей соли.

П о л у ч е н о:

$CO_2 = 0,1176$ гр., или $C = 0,032074$ гр. Отсюда: $C = 17,94\%$.

$H_2O = 0,0431$ гр. или $H = 0,00479$ гр. $H = 2,668\%$.

$Ag = 0,1098$ гр. $Ag = 61,44$.

№ 3.

Взято серебряной соли 0,1981 грам.

Получено серебра . 0,1279 грам.

№ 4.

Взято серебряной соли 0,2236 грам.

Получено серебра . 0,1418 грам.

№ 5.

Взято серебряной соли 0,2345 грам,

Получено серебра . 0,1485 грам.

Отсюда соодержать серебра:

Требуется для

№ 1-49,85 ^o /.	}	$C_6H_9O_2Ag$ серебра	48,87 ^o /.
№ 2-61,41 ^o /.		$C_6H_{11}O_2Ag$	„ 48,43 ^o /.
№ 3- 64,56 ^o /.		$C_4H_7O_2Ag$	„ 55,3 ^o /.
№ 4- 63,41 ^o /.		$C_2H_3AgO_2$	„ 64,67 ^o /.
№ 5- 63,32 ^o /.		$C_3H_5AgO_2$	„ 59,7 ^o /.

Принятый методъ раздѣленія кислотъ, очевидно, не достигаетъ своей цѣли. Можно только съ увѣренностью сказать, что въ числѣ солей № 3 содержитъ почти чистую уксусную кислоту, а № 4 и № 5 близки къ уксусной к. по своему содержанию серебра. Высшая кислота, быть можетъ, содержитъ 6 углеродовъ; но будетъ-ли она относиться къ жирному ряду—вопросъ. Проба раздѣлить кислоты фракціонировкой свободныхъ к. окончилась при предварительныхъ опытахъ неудачей: кислоты разложились значительно при нагреваніи ихъ съ P_2O_5 . Я имѣю въ виду инымъ путемъ раздѣлить к. и съ этою цѣлію заготовилъ новымъ окисленіемъ углев. 135^o—138^o порядочное кол. натровыхъ солей. Вотъ при этомъ опытѣ я и встрѣтился съ интереснымъ для меня фактомъ полученія стирта и эфира, о чемъ я говорилъ выше.

Изъ густаго масла, упомянутаго выше, при стояніи въ эксикаторѣ выдѣлилось кристаллическое вещество въ видѣ крупиннокъ и ключевъ. Налитый въ чашечку съ масломъ и кристаллами спиртъ по немногу растворилъ все масло; и часть кристалловъ; кристаллы отфильтрованы, отжаты и еще разъ перекристаллизованы изъ воды. Получились прозрачныя пластинки, весьма слабо окрашенныя. Въ водѣ растворяются онѣ трудно, чѣмъ въ спиртѣ, въ эфирѣ—еще трудно.

Плавятся кристаллы при 180^o—181^o и застываютъ вновь въ прозрачныя кристаллы. При нагреваніи въ пробирочкѣ получается возгонъ съ маленькимъ туманомъ, быть можетъ, воды.

Маслообразная кислота вмѣстѣ съ остаткомъ кристаллической подвергнута (предварит., конечно, высушенная) перегонкѣ подъ давленіемъ 160^{мм}. Въ приемникѣ получилась вода, жидкое масло съ кристаллами ниже 120^o, далѣе, масло 146^o—150^o, по-

чти сплона застывающее въ кристаллы; еще выше при 225°—235° опять перешло масло съ кристаллами.

Выше нагреваніе было опасно: масло сильно побурѣло и началось разлагаться.

Отжатые и высушенные кристаллы всѣ плавилсь 120°—126°. Приведенныхъ данныхъ еще не достаточно, чтобы вполне увѣренно сказать о природѣ кристаллическихъ продуктовъ, но съ большею вѣроятностью можно заключить, что кристаллы выдѣлившіеся изъ масла при стояніи, плавящіяся 180°—181°, принадлежатъ кислотѣ янтарной, а кристаллы полученныя при перегонкѣ — ея нечистый (вѣр. съ кислотой) ангидридъ, плавящійся при 119°.

При полученіи баритовой соли для анализа первые кристаллы своб. кислотъ, къ сожалѣнію, были утрачены и потому не могли быть изслѣдованы далѣе. Съ хлористымъ баріемъ и Fe_2Cl_6 нейтральный растворъ ангидрида въ амміакѣ даетъ характерные осадки на янтарную к.

Маслообразная к., насыщенная углекислымъ цинкомъ, даетъ цинковую соль, которая при самоиспареніи выдѣляется въ видѣ густой, неподвижной, не кристаллизующейся массы.

Вновь выдѣленная отсюда кислота (безъ всякаго запаха густое масло) посредствомъ H_2S насыщеніемъ углекислымъ баріемъ (и кипяченіемъ съ баритовой водой) переведена въ баритовую соль. Эта соль при выпариваніи не кристаллизуется: выдѣляется въ видѣ пластыря, который при высушиваніи обращается въ бѣлый порошокъ (немного желтоватый). Закристаллизовать эту соль никакими способами не удалось. Растворяется въ водѣ баритовая соль легко довольно.

Для опредѣленія Ва взято, высушенной подъ эксик. надъ H_2SO_4 и нагр. до 110°,

баритовой соли:	Получено BaSO_4 :	Барія:
I. 0,3236 гр.	0,24450 гр.	0,14333 гр.
II. 0,4713 гр.	0,3484 гр.	0,20485 гр.
III. 0,3323 гр.	0,2480 гр.	0,14582 гр.
IV. 0,8254 гр.	0,6056 гр.	0,35608 гр.

Отсюда процентное содержаніе барія:

- I. 44,42%.
- II. 43,46%.
- III. 43,91%.
- IV. 44,45%.

Соль для втораго анализа сушилась очень мало: вѣроятно, она содержала воду, чѣмъ и объясняется значительная разница между анализомъ II и всѣми остальными тремя, которые между собой близки.

Изъ баритовой соли отъ AgNO_3 осаждается хлопчатый осадокъ серебряной соли. Онъ очень трудно растворимъ въ холодной и горячей водѣ. Изъ горячаго раствора выдѣляется въ видѣ чешуекъ. Соль влажная быстро на свѣтѣ темнѣетъ: бѣлый цвѣтъ сейчасъ же пріобрѣтаетъ розовый и фіолетовый оттѣнокъ; сухая соль долго сохраняетъ свой бѣлый цвѣтъ.

Въ отжатой и высушенной подъ экзигаторомъ соли определено содержаніе серебра простымъ сожиганіемъ соли въ фарфоровомъ тиглѣ.

I. Взято соли 0,0265 грам. Получено Ag = 0,0152 грам.
II. „ „ 0,1332 грам. „ „ 0,0765 грам.

Отсюда I— 57,35% Ag.
„ II—57,43% Ag.

Первая соль взята при первомъ недостаточномъ осажденіи баритовой соли, вторая—при дальнѣйшемъ осажденіи.

Для полнаго анализа вновь приготовлены серебряныя соли.

I. Взято серебряной соли 0,2290 грам.
Получено: $\text{CO}_2=0,1704$ грам., $\text{H}_2\text{O}=0,0637$ грам., Ag=0,1314 гр.

II Взято серебряной соли другаго приготовления 0,2725 гр.
Получено: $\text{CO}_2=0,2214$ гр., $\text{H}_2\text{O}=0,0713$ гр., Ag=0,1565 грам.

Отсюда: Для формулы $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$

	I.	II.	требуется:
C =	20,29 %.	22,16 %.	22,45 %.
H =	3,09 %.	2,91 %.	2,66 %.
Ag =	57,38 %.	57,42 %.	57,75 %.
O =	19,18 %.	17,51 %.	

Цифры 2-го анализа близко подходят къ формулы $C_7H_{10}O_4Ag_2$; изъ извѣстныхъ до сихъ поръ кислотъ 7-го ряда ни одна по свойствамъ не подходитъ къ нашей кислотѣ. Характерна для нея слѣдующая особенность: онъ растворяется въ холодной водѣ сполна, а затѣмъ при нагреваніи растворъ слегка мутится, потомъ уже вновь сполна растворяется при дальнѣйшемъ нагреваніи. Пытался я приготовить изъ нея другія соли, надѣясь найти кристаллическія, но безуспѣшно. Между прочимъ свинцовая соль трудно растворяется — выдѣляется изъ нагрѣтаго раствора въ видѣ липкой пластyreобразной пленки. Гарантій за индивидуальность этой кислоты, очевидно, никакихъ не имѣется.

Окисленіе спирта нонафтеноваго. Чтобы рѣшить вопросъ, съ какимъ спиртомъ имѣемъ дѣло, естественно было прибѣгнуть къ его окисленію, при чемъ желательно было получить первые продукты окисленія — нейтральные. Съ этой цѣлью я сначала попробовалъ осторожно окислять одну изъ побочныхъ фракцій спирта 192° — 195° такъ, какъ это дѣлалъ Шорлеммеръ ¹⁾ при окисленіи октильнаго спирта. Именно, къ охлажденному (въ льду) спирту по каплямъ изъ бюретки спускалась смѣсь хромовая (20 гр. $K_2Cr_2O_7$ +30 гр. H_2SO_4 +100 грам. H_2O) въ количествѣ, потребномъ для образованія первыхъ продуктовъ окисленія. Окислитель при этомъ быстро зеленѣлъ. Черезъ день еще остался маслянистый слой; отогнанный съ парами воды, онъ имѣлъ запахъ спирта и не давалъ соединенія ни съ двуэфирнокислымъ натріемъ ни съ фенилгидразиномъ (даже при продолжительномъ нагреваніи на водяной банѣ). Или ожидаемый продуктъ окисленія не обладаетъ свойствами обыкновенныхъ альдегидовъ и кѣтоновъ, или, образовавшись, онъ тотчасъ-же при дальнѣйшемъ дѣйствіи окислителя, который и при избыткѣ спирта направляется не на спиртъ, окисляется далѣе.

Точно также безуспѣшна была попытка фиксировать первый продуктъ окисленія и десяти-процентнымъ растворомъ хамелеона въ щелочномъ растворѣ. Окислитель въ небольшомъ избыткѣ по предъидущему прилавался по каплямъ въ спиртъ (охлажденный

¹⁾ А. 152, 152.

²⁾ А. 150, 118.

сначала, а подь конець подогрѣтый). Хамелеонъ быстро реагировалъ. Отогнанное масло вновь не реагировало ни съ фенилгидразинемъ, ни съ двуэфринистокислымъ натріемъ.

Оставивъ пока вопросъ о полученіи перваго нейтральнаго продукта окисленія, я остановился на изслѣдованіи кислыхъ продуктовъ. Съ этой цѣлью я окислялъ 15 граммовъ спирта хромовой смѣсью, состоящею изъ 45 граммовъ $K_2Cr_2O_7$, 55 грам. H_2SO_4 и 450 граммъ воды. Окисленіе велось по способу Либена ¹⁾ и затѣмъ Зайцева ²⁾. Къ спирту была прилита сразу $\frac{1}{2}$ раствора двухромокислаго калия; а другая половина, смѣшанная съ сѣрной кислотой, вводилась по немногу черезъ воронку съ краномъ. Сначала смѣсь держалась при обыкновенной температурѣ, а затѣмъ, когда весь окислитель былъ введенъ, нагрѣта была на водяной банѣ до 80° . При введеніи сѣрной кислоты съ окислителемъ тотчасъ-же замѣчалось измѣненіе цвѣта окислителя и выдѣленіе осадка плавающего на поверхности въ маслѣ. Этотъ осадокъ до окончанія окисленія былъ отдѣленъ отъ жидкости; онъ представлялъ массу зеленоватую, липкую, не растворимую ни въ щелочахъ, ни въ кислотахъ, ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ; но послѣ кипяченія съ ѣдкимъ щелокомъ, осадокъ сплона растворялся въ сѣрной кислотѣ съ зеленымъ цвѣтомъ хромовыхъ солей; изъ этого раствора эфиръ извлекъ густую, кислую жидкость, перегоняющуюся съ трудомъ около 280° . Въ колбочкѣ перегонной осталось еще сильно бурое, густое масло.

Послѣ двухъ-дневнаго нагрѣванія на водяной банѣ надъ окислителемъ еще плавалъ слой масла. Это масло (по температурѣ кипѣнія преимущественно еще не окислившійся спиртъ) вновь подвергнуто окисленію свѣжимъ растворомъ хромовой смѣси; и послѣ втораго окисленія еще осталось масло нейтральное; оно отдѣлено перегонкой съ водянымъ паромъ и промывкой дистиллята известковой водой отъ кислыхъ растворимыхъ продуктовъ и при перегонкѣ дало фракціи: 185° — 189° , 195° — 200° , 220° — 280° ; въ перегонной колбочкѣ осталось еще бурое масло.

¹⁾ А. 150, 118.

²⁾ А. 175, 168.

Всѣ кислые дистилляты, перешедшіе съ водянымъ паромъ, насыщены известью. Известковыя соли способны при нагрѣваніи выдѣляться изъ раствора и вновь растворяются при дальнѣйшемъ нагрѣваніи. То, что не перешло съ водянымъ паромъ, тщательнo извлечено эфиромъ, перегнаннымъ надъ известью. Густое, мало подвижное масло, оставшееся по удаленіи эфира изъ экстракта, при стояннн въ эксикаторѣ выдѣлило кристаллы. Оно присоединено для дальнѣйшаго изслѣдованія къ подобному же маслу, полученному при окисленіи нононафтилена.

Известковыя соли переведены кипяченіемъ съ содой въ натровыя соли. Изъ натровыхъ солей сѣрной кислотой выдѣлены свободныя кислоты; при этомъ часть кислотъ въ видѣ маслянистаго слоя сверху осталась не растворенною въ водѣ. При перегонкѣ съ водянымъ паромъ этотъ слой не растворялся и при кипяченіи; въ нерастворенномъ же видѣ онъ получился и въ приемникѣ, хотя на 0,5сс. этого слоя приходилось воды около 40сс. Какъ растворъ водный дистиллята такъ и нерастворенное масло насыщены отдѣльно каждый баритовой водой. При нейтрализаціи нераствореннаго масла между прочимъ получилось очень немного тѣстообразнаго липкаго осадка, нерастворимаго въ водѣ; онъ отдѣленъ фильтрованіемъ.

Баритовыя соли изъ не раствореннаго слоя, выпаренныя почти до суха, обработаны крѣпкимъ алкоголемъ въ теченіе двухъ часовъ при частомъ помѣшиваніи. Спиртовой растворъ при выпариваніи кристаловъ не далъ: образовалась сверху пленка и все, затѣмъ, загустѣло въ мутный сиропъ. При дальнѣйшемъ выпариваніи на водяной банѣ при постоянномъ помѣшиваніи получилась тѣстообразная, бѣлая, мучнистая масса, которая, затѣмъ, обратилась въ порошокъ. Высушенный въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 , порошокъ этотъ при новомъ высушиваніи при 100° потерялъ въ вѣсѣ; далѣе опять слѣдовала потеря въ вѣсѣ послѣ сушки при 100° — 105° . Высушенная при этой температурѣ соль при стояннн въ эксикаторѣ около часу получила привѣсъ. Я объясняю себѣ этотъ фактъ разложеніемъ баритовой соли при температурѣ 100° — 105° , съ выдѣленіемъ окиси барія; окись-же барія при стояннн поглощаетъ CO_2 .

Такъ или иначе, но фактъ тотъ, что этимъ путемъ высушить баритовыя соли не удалось; во избѣжаніе дальнѣйшаго разложенія я прекратилъ сушку и опредѣлилъ содержаніе барія. Растворъ получился слабо мутный и едва замѣтно щелочной (на лакмусъ).

Взято соли баритовой 1,0415 грам.

Получено BaSO_4 —0,752 грам., или Ba—0,44241 грамма, что соотвѣтствуетъ 42,4 % Ba.

Для бутириновокислаго барія требуется	—	44 %	Ba.
„ уксуснокислаго	„	53 %	Ba.
„ капроновокислаго	„	40,41 %	Ba.

Кислый фильтратъ отъ BaSO_4 нейтрализованъ содой и дробно осажденъ AgNO_3 . 1-й осадокъ былъ совершенно бѣлъ и не мѣнялъ своего цвѣта.

Онъ высушенъ до постояннаго вѣса въ эксикаторѣ надъ H_2SO_4 .

Полный анализъ его далъ слѣдующія цифры.

Взято серебряной соли— 0,2894 грамма.

Получилось CO_2 = 0,3370 гр., или C = 0,0919 гр.

H_2O = 0,1206 гр., или H = 0,0134 гр.

Ag = — — 0,1410 гр.

Требуется для формулы:

Слѣдов. получено:	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$.
-------------------	---	--

C = 31,76 %.	C = 32,5 %.	32,28 %.
--------------	-------------	----------

H = 4,63 %.	H = 4,07 %.	4,93 %.
-------------	-------------	---------

Ag = 48,12 %.	Ag = 48,87 %.	48,43 %.
---------------	---------------	----------

2-й осадокъ серебряной соли содержалъ серебра 53,4%.

3-й осадокъ „ „ „ „ 60,6%.

Судя по элементарному составу серебряная соль, вышавшаяся первой, представляетъ серебряную соль одной изъ капроновыхъ кислотъ. Серебряныя соли 2-го и 3-го осадковъ представляютъ

очевидно смѣси солей высшей кислоты съ уксусной или б. м. жирныхъ кислотъ съ C_4 , C_5 , C_3

Часть баритовой соли, не растворившейся въ спиртѣ, изъ воднаго раствора выкристаллизовалась въ лучисто расположенныхъ длинныхъ, плоскихъ призмахъ. При ея высушиваніи повторялись тѣже явленія, что и при высушиваніи баритовой соли растворимой въ спиртѣ.

Растворъ сухой соли опять оказался слабо мутнымъ и едва замѣтно щелочнымъ; соль трудно сначала смачивалась водой и плавала на ней, растворялась затѣмъ, хотя не сразу, легко.

Для опредѣленія содержанія барія взято соли 0,7570 грам. Получилось $BaSO_4 = 0,6662$ гр., или $Ba = 0,3916$ гр., что соотвѣтствуетъ 51,7 %.

Кислый фильтратъ нейтрализованъ содой и мелко осажденъ $AgNO_3$.

Первые два осадка были слишкомъ малы для анализа; 3-го взято для анализа = 0,0530 гр., получилось 0,0348 серебра, что отвѣчаетъ 65,6%... Для уксусной кислоты требуется 64,6 % Ag ; для муравьиной—70,6 % Ag .

Баритова: соль воднаго раствора кислотъ, полученныхъ при перегонкѣ съ водянымъ паромъ, осажденная $AgNO_3$, дала серебряную соль, кристаллизующуюся изъ горячаго воднаго раствора въ длинныхъ иглахъ, которыя скоро съ поверхности слегка почернѣли.

Этой соли взято для анализа 0,1135 гр.; получено $Ag = 0,0735$ гр., что соотвѣтствуетъ 64,7% Ag ., т. е. какъ разъ содержанію серебра въ уксусной кислотѣ.

Нейтральныя вышеупомянутыя фракціи 185°—189° и 195°—200°, полученные при окисленіи спирта, оказалось, не даютъ характерныхъ соединеній ни съ двуфтористоокислымъ натріемъ, ни съ фенилгидразиномъ.

Съ гидроксидомъ, какъ указываютъ предварительныя пробы, часть смѣси этихъ фракцій даетъ оксимъ, растворяющій—

ся въ соляной кислотѣ и извлекаемый изъ нея эфиромъ въ видѣ капель масла. Опытъ производился совершенно такъ, какъ описано въ статьѣ Бекмана ¹⁾ о ментонѣ.

Всѣ произведенные здѣсь мною опыты окисленія нононафтеноваго алкоголя и нафтилена указываютъ прежде всего на то, что для полученія болѣе или менѣе прочныхъ результатовъ необходимы весьма большія количества матеріала. ²⁾ Мои-же опыты пока могутъ быть названы только предварительными, и изъ нихъ только съ крайней осторожностью можно сдѣлать такіе выводы.

1) Первые нейтральные продукты окисленія трудно фиксировать; если они и получаются, то они не будутъ альдегидами, а всего скорѣе кѣтонами, аналогичными ментону (см. ниже).

2) Въ числѣ кислыхъ продуктовъ не находится кислотъ съ тѣмъ числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, что и въ спиртѣ; а въ связи съ 1-мъ выводомъ это говоритъ въ пользу того, что нононафтенный алкоголь есть вторичный спиртъ, аналогичный ментолу.

3) Кислота съ наивысшимъ содержаніемъ углерода въ частицѣ будетъ 7-го ряда — двуосновная.

4) Въ числѣ дальнѣйшихъ продуктовъ распада частицы спирта можно указать на кислоту $C_6H_{12}O_2$ или $C_6H_{10}O_2$, на кислоты — янтарную и уксусную.

Присутствіе уксусной кислоты въ продуктахъ окисленія говоритъ за то, что въ нононафтенѣ и его производныхъ есть метильныя группы.

5) Одновременно съ полученіемъ кислыхъ продуктовъ изъ нафтилена образуется спиртъ и идетъ этерификація его на счетъ образующихся кислотъ; этимъ объясняется присутствіе высококипящихъ нейтральныхъ продуктовъ окисленія.

Ренаръ, окисляя углеводородъ C_7H_{12} азотной к. (уд. в. 1,15), замѣтилъ выдѣленіе CO_2 и CO . Получились кислоты: уксусная, муравьиная, щавелевая и янтарная.

¹⁾ А. 250, 322.

²⁾ Артъ, напр., для изученія продуктовъ окисленія ментола переработалъ послѣдняго 3 килограмма.

Г Л А В А III.

Гексагидробензолы.

Бензолъ и его гомологи съ своими производными способны при извѣстныхъ условіяхъ присоединить нѣсколько паръ водородовъ; полученныя такимъ образомъ соединенія называются гидроароматическими соединеніями. Всѣ извѣстныя до сихъ поръ такія соединенія— а ихъ пока немного и изучены они еще меньше — можно разсматривать какъ производныя гексагидробензола. Сюда-же относятся продукты присоединенія водородовъ къ веществамъ, содержащимъ нѣсколько бензоловыхъ ядеръ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи я преимущественно буду описывать только продукты гидрогенизаціи веществъ съ однимъ бензоловымъ ядромъ— гексагидробензолы и ихъ производныя: только они пока имѣютъ наиболѣе близкое отношеніе къ нафтенамъ.

Между извѣстными гексагидробензолами и ихъ производными не всѣ получены изъ соотвѣтствующихъ ароматическихъ соединеній: такъ, во 1) очень немногія изъ этихъ веществъ получены синтетически изъ жирныхъ соединеній; во 2) гораздо большее число добывается изъ различныхъ природныхъ веществъ. Въ томъ и другомъ случаѣ полученныя вещества принято считать за производныя гексагидробензола потому, что они отчасти своимъ характеромъ похожи на производныя гексагидробензола, отчасти при различныхъ обработкахъ даютъ производныя бензола.

Методы полученія гидроароматическихъ соединеній изъ соотвѣтствующихъ ароматическихъ.

Въ общемъ два пути представляются для присоединенія водородовъ къ веществамъ способнымъ къ этому:

1) можно сначала присоединить какія либо одно-атомныя группы (въ парномъ числѣ) и затѣмъ замѣнить ихъ водородомъ; въ качествѣ такихъ одноатомныхъ группъ чаще всего являются галоиды;

2) можно непосредственно присоединить водородъ.

Первый путь, весьма употребительный въ жирномъ ряду, для полученія гидроароматическихъ соединений имѣетъ весьма ограниченное приложение; вотъ нѣсколько подобныхъ случаевъ. Бензолтрихлоргидринъ $C_6H_6Cl_3(OH)_3$ Каріуса съ HJ даетъ по его же указанію вторичный іодистый гексилъ, какъ и его феноза; но и эта реакція и самыя исходныя соединенія требуютъ подтвержденія. Гексабромфлороглюциндибромидъ съ Zn и HCl даетъ гексагидротрихлорфлороглюцинъ— $C_6H_6Cl_3(OH)_3+3H_2O$ (Nazuga, Venedikt). Тартрофталева кислота Байера— $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$ съ HJ переходитъ въ гексагидрофталевою кислоту. О всѣхъ этихъ случаяхъ еще будетъ упомянуто ниже при соответствующихъ соединеніяхъ.

Второй путь имѣетъ гораздо больше примѣненія для полученія интересующихъ насъ соединеній.

Непосредственное присоединеніе водорода къ частицамъ въ собственномъ смыслѣ непредѣльнымъ, т. е. содержащимъ двойныя связи такія, какія въ этиленѣ, съ большею или меньшею легкостью можетъ быть произведено различными способами. Легкость присоединенія водорода обуславливается здѣсь нерѣдко присутствіемъ въ соединеніи тѣхъ или другихъ группъ. Вотъ эти способы.

Въ 1860 году Берто 1) нашелъ, что ацетиленъ въ кислотомъ растворѣ съ Zn вовсе не присоединяетъ водорода; иное дѣло, если дѣйствовать на ацетиленистую мѣдь амміакомъ съ Zn ; въ этомъ случаѣ получается этиленъ. Этиленъ по опытамъ Берто, сначала въ 1866 году, а за тѣмъ въ 1882 2), при пропусканіи его съ водородомъ чрезъ трубки, накалиныя до темнокра-

1) J. 1860, 427.

2) J. 1866, 518; 1882, 398.

снаго каленія, даетъ этанъ. Реакція эта обусловлена предѣломъ, ибо при температурѣ 550° уже самъ этанъ разлагается на водородъ и этиленъ; въ этомъ случаѣ только 51% этилена переходитъ въ этанъ.

Если нагревать трубку слабѣе и пропускать медленнѣе (часа 3) смѣсь газовъ, то удается до 70% этилена безъ всякихъ побочныхъ продуктовъ перевести въ этанъ. Wilde ¹⁾ позднѣе показалъ, что водородъ въ присутствіи губчатой платины уже безъ нагреванія соединяется съ этиленомъ и ацетиленомъ, образуя этанъ. Будутъ-ли въ такихъ условіяхъ и другіе непредѣльные углеводороды присоединять водородъ, по недостатку данныхъ сказать нельзя.

Значительно легче, чѣмъ къ углеводородамъ, присоединяется водородъ *in statu nascendi* къ непредѣльнымъ спиртамъ.

Такъ, напр., уже аллильный спиртъ съ Zn и сѣрной кислотой даетъ слѣды пропиловаго спирта, хотя ни съ амальгамой натрія, ни съ Zn и HCl не замѣчается присоединенія водорода (Linnemann ²⁾; коричный спиртъ довольно легко гидрогенизуется амальгамой натрія съ большимъ количествомъ воды при нагреваніи на водяной банѣ ³⁾.

Еще легче присоединяютъ водородъ *in statu nascendi* непредѣльныя кислоты ⁴⁾; въ этомъ случаѣ чаще употребляется амальгама натрія, чѣмъ Zn съ H_2SO_4 или HBr ⁵⁾; можно также дѣйствовать натріемъ на кипящій спиртовой растворъ непредѣльной кислоты ⁶⁾.

1) В. 7, 354.

2) В. 7, 856.

3) Rügheimer, A. 172, 123; Hatton и Hodgkinson. J. 1881, 516.

4) Не излагая всей литературы, я ограничусь только указаніемъ на главнѣйшія работы: Kekule A. Spl. 1, 133 (фумаровая кислота), 342 (иттаконовая кислота); A. Spl. 2, 95 (цитраконовая кислота); Fittig В. 9, 1189 (различныя непредѣльныя кислоты); Conrad и Bischoff. A. 204, 194 (фенилкротоновая кислота); Conrad и Guthzeit. A. 222, 256 (глютаконовая кислота); Linnemann A. 125, 317 (акриловая кислота) и т. д.

5) Lieben, Zeisel. M. 4, 70.

6) Aronstein В. 22, 1181.

Гораздо съ большими затрудненіями сопряжено присоединеніе водорода къ бензолвому ядру; и здѣсь, впрочемъ, большая или меньшая легкость присоединенія водорода обуславливается присутствіемъ отрицательныхъ группъ, напр. карбоксильныхъ; съ такихъ болѣ легкихъ случаевъ и начнемъ.

Кольбе ¹⁾ въ 1864 году показалъ, что бензойная кислота при дѣйствіи амальгамы натрія въ кислотъ растворѣ присоединяетъ водородъ.

Эта реакція была подробнѣе изслѣдована, затѣмъ, Германомъ. ²⁾ Вводя по частямъ амальгаму натрія въ нагрѣваемый растворъ бензойной к. и пропуская отъ времени до времени HCl, Германъ нашелъ, что часть бензойной к. восстанавливается до гидробензоина, бензойнаго альдегида и бензиловаго спирта, а другая часть присоединяетъ къ бензолному ядру 4 водорода (быть можетъ и 6?) и даетъ бензолеиновую кислоту— $C_6H_5CO_2H$. Далѣе, Отто ³⁾ въ 1866 г., дѣйствуя на гипсуровую кислоту амальгамой натрія въ кислотъ же растворѣ, присоединеніемъ сначала 6, а затѣмъ 8 водородовъ получилъ въ конечныхъ продуктахъ ту же бензолеиновую к., что и Германъ.

Гребэ и Борнъ ⁴⁾ (въ 1867 г.) отдають предпочтеніе дѣйствію амальгамы натрія на фталевую кислоту въ щелочномъ растворѣ; хотя реакція идетъ и въ слабыхъ растворахъ, но выходы лучше съ концентрированными. Продолжительнымъ дѣйствіемъ имъ удалось получить дигидрофталевую к. $C_6H_6(CO_2H)_2$. Въ 1867 г. Mohs ⁵⁾ такимъ-же способомъ въ довольно концентриров. щелоч. растворѣ послѣ многодневнаго веденія реакціи получилъ гидротерефталевую кислоту.

Пробы дальнѣйшей гидрагенизаціи гидрофталевой к. амальгамой натрія въ кислотъ растворѣ оказались безуспѣшными.

¹⁾ А. 118,122.

²⁾ А. 132,75.

³⁾ А. 134,303.

⁴⁾ А. 142,330.

⁵⁾ J. 1867,741.

Способность фталевой к. присоединять только 2 водорода. Гребэ и Борнэ считают характерным свойством этой кислоты.

Байэр¹⁾ въ 1870 году въ своей работѣ надъ меллитовой к. описываетъ рядъ гидромеллитовыхъ кислотъ, полученныхъ пмѣ гидрогенизацій соответственныхъ кислотъ. Гидрогенизацію онѣ велъ въ щелочномъ растворѣ посредствомъ амальгамы натрія.

Вотъ какія указанія Байэръ дѣлаетъ относительно метода гидрогенизаціи.

1) Гидрогенизація успѣшнѣе идетъ въ присутствіи амміака. 2) Сначала идетъ реакція энергично при обыкновенной температурѣ; подъ конецъ требуется подогреваніе. 3) Чѣмъ концентрированнѣе растворъ соли тѣмъ успѣшнѣе гидрогенизація. 4) Чѣмъ больше карбокселовъ, тѣмъ легче идетъ гидрогенизація, тѣмъ постояннѣе получающіяся гидрокислоты и тѣмъ съ большимъ содержаніемъ водорода онѣ получаютъ.*)

Послѣднее обстоятельство заставляеть Байэра предпринять новый рядъ опытовъ надъ гидрогенизаціей углеводородовъ ароматическихъ съ различнымъ содержаніемъ боковыхъ цѣпей. Объ этомъ рѣчь ниже; а теперь остановимся подробнѣе на универсальномъ методѣ гидрогенизаціи Берглю²⁾.

Всѣ предъидущія изслѣдованія по вопросу о гидрогенизаціи какъ жирныхъ такъ и ароматическихъ соединений имѣли по преимуществу цѣлью *только* получить тѣ или другія гидросоединенія; рядъ работъ Берглю, предпринятыхъ имъ съ 1877 по 1869 годъ, имѣетъ своею главною цѣлью установить *методъ гидрогенизаціи*, примѣнимый во всѣхъ случаяхъ. Найденный имъ теперь методъ гидрогенизаціи — дѣйствіе *йодистоводородной к.*

¹⁾ А. Spl. 7, 15, 26, 38, 43, 52.

^{*)} Въ послѣдніе два года Байэромъ предприняты работы надъ гидрогенизаціей терефталевой кислоты; онѣ для метода гидрогенизаціи не даютъ ничего новаго и потому я здѣсь ихъ опускаю.

²⁾ Bul. t. 7, 8, 9, 10, 11.

при высокой температурѣ есть несомнѣнно развитіе отчасти его же попытокъ, отчасти указаній другихъ изслѣдователей ¹⁾. Теперь Бергто не только испыталъ гидрогенизирующее дѣйствіе НІ на различныхъ представителяхъ всѣхъ главныхъ химическихъ группъ, но, что главное, точно указалъ условія, необходимыя, по его мнѣнію, для успѣшной гидрогенизаціи и далъ возможное теоретическое объясненіе какъ необходимости этихъ условий такъ и явленій происходящихъ при гидрогенизаціи.

Вотъ эти необходимыя условія ²⁾.

1. *Нужно употреблять іодистоводородную кислоту, плотность которой вдвое больше плотности воды.* Самъ Бергто пользовался кислотой уд. вѣса—2,026 при 14°. 10 гр. такой кислоты заключаютъ 6,71 гр. чистой НІ, а 10 КЦ.—13,6 грам. кислоты чистой.

2. *Количество НІ, взятой въ реакцію, должно въ 80—100 разъ превышать вѣсъ соединенія, подвергаемаго гидрогенизаціи.*

3. *Нужна температура отъ 275°—280°.*

4. *Продолжительность нагрѣванія не меньше 24 часовъ.*

5. *Наконецъ, нагрѣваніе слѣдуетъ производить не въ воздушныхъ, а въ масляныхъ баняхъ.* Въ первыхъ бываютъ разницы температур. на 40°—50° въ точкахъ, расположенныхъ въ нѣсколькихъ сантиметрахъ одна отъ другой.

Трубки слѣдуетъ употреблять въ высшей степени прочныя, ибо развивается громадное давленіе.

Только при точномъ соблюденіи всѣхъ указанныхъ условий происходитъ полная гидрогенизація до предѣльныхъ углеводородовъ; въ противномъ случаѣ, будутъ образоваться промежуточные соединенія.

¹⁾ Бергто. А. ch. (3) t: 43 и 51 (1855 и 1857 гг.). Lautemann. А. 113, 217 (1860 г.). Schmidt. А. 114, 106. Dessaigne А. 117, 134. Kekule А. 131, 233 (1864 г.). Wanklyn. Erlenmeyer. De Luyene А. ch, (4), 12, 389 (1864 г.).

²⁾ Bul. X. 435.

Необходимость перечисленныхъ условий, добытыхъ рядомъ опытовъ, Бертелло подкрѣпляетъ слѣдующими теоретическими соображеніями ³⁾.

Іодистоводородная кислота должна для гидрогенизаціи разложиться на I и водородъ. Этотъ процессъ, т. е. разложеніе газообразной HI на газообразный H и твердый I , совершается съ выдѣленіемъ 3600 кал.; но приходится употреблять не газообразную кислоту, а ея водный растворъ, изъ коего и должна сначала выдѣляться HI ; на выдѣленіе одной частицы HI изъ весьма слабаго раствора требуется затратить тепла 18,600 кал. Чѣмъ крѣпче растворъ, тѣмъ меньше становится эта цифра, тѣмъ слѣдовательно, успѣшнѣе происходитъ разложеніе HI .

При своемъ разложеніи газообразная іодистоводородная кислота обнаруживаетъ явленія диссоціаціи. Между іодомъ, водородомъ и іодистоводородной кислотой устанавливается извѣстное равновѣсіе, зависящее отъ температуры и отъ различныхъ иныхъ условий. Это равновѣсіе съ одной стороны прекращаетъ дальнѣйшее разложеніе кислоты, съ другой—ограничиваетъ соединеніе водорода и іода. Равновѣсіе при равныхъ прочихъ условіяхъ нарушается, благодаря присутствію 3-го тѣла—гидрогенизируемаго, способнаго поглощать водородъ, который, слѣдовательно, уходитъ со сцены дѣйствія; такимъ образомъ, разложеніе HI можетъ идти гораздо дальше, пока будетъ поглощаться водородъ. Но въ тоже время остающійся свободнымъ іодъ будетъ дѣйствовать на органическое гидрогенизуемое соединеніе, отнимая отъ него водородъ для образованія HI . Въ общемъ, реакція между іодистоводородной кислотой и органическимъ веществомъ должна остановиться, если нѣтъ извѣстнаго избытка въ іодистоводородной кислотѣ. Эта остановка произойдетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ ближе отношеніе количествъ HI и гидронизруемаго тѣла къ тому отношенію, которое требуется по уравненію гидрогенизаціи даннаго органическаго тѣла. Вотъ почему прежде всего необходимо брать избытокъ HI и чѣмъ большій, тѣмъ лучше. Кромѣ того избытокъ кислоты имѣетъ еще и другой резонъ. Но мѣръ разложенія HI

³⁾ Bul. IX, 104.

концентрація кислоти уменьшается, а это влечетъ за собой увеличеніе затраты тепла на разложеніе. Чѣмъ больше будетъ взятъ избытокъ кислоты сравнительно съ потребнымъ количествомъ, тѣмъ, конечно, слабѣе отзовется разложеніе кислоты на концентраціи.

Избытокъ кислоты не во всѣхъ случаяхъ можетъ быть одинаковъ—величина его обусловливается опять термодимическими соображеніями: чѣмъ больше тепла выдѣляется при реакціи гидрогенизаціи органическаго тѣла (при равныхъ прочихъ условіяхъ), тѣмъ меньшимъ можетъ быть этотъ избытокъ.

Необходимость высокой температуры вытекаетъ изъ того, что іодистоводородная кислота въ гідномъ растворѣ до 270° только начинаетъ разлагаться; лишь около этой точки разложеніе дѣлается значительнымъ ¹⁾.

Не приводя здѣсь фактическаго матеріала Бергло, я ограничусь его выводомъ: въ указанныхъ условіяхъ всѣ органическія вещества конечнымъ продуктомъ даютъ углеводороды ряда метана, т. е. формулы C_nH_{2n+2} , въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ тѣмъ-же содержаніемъ углерода въ частицѣ, въ другихъ — съ меньшимъ его содержаніемъ.

Такъ, углеводороды бензоловаго ряда при употребленіи 80 ч. НІ на 1 часть углеводорода переходятъ: бензолъ—въ C_6H_{14} , толуолъ C_7H_8 въ C_7H_{16} , кумоль (изъ каменноугольнаго дегтя) C_9H_{12} — въ C_9H_{20} , цимоль (изъ каменноугольнаго-же дегтя) $C_{10}H_{14}$ —въ $C_{10}H_{22}$. Насколько справедливо такое заключеніе Бергло, мы увидимъ далѣе; теперь-же укажемъ на позднѣйшія работы по гидрогенизаціи, вызванныя отчасти выводами Бергло и представляющія водоизмѣненія его метода.

Ближайшею по времени за Бергло по гидрогенизаціи ароматическихъ углеводородовъ слѣдуетъ работа Гребэ и Либермана ²⁾. Авторы нагрѣвали антраценъ съ НІ (т. к. 127°) и амор-

¹⁾ Присутствіе органическаго вещества и крѣпость кислоты, вѣроятно, способствуютъ значительному разложенію кислоты и при болѣе низкой температурѣ.

²⁾ А. Spl. 7, 265.

фнымъ фосфоромъ до 150° — 160° , причемъ получили $C_{14}H_{12}$; дальнѣйшимъ нагрѣваніемъ до 200° съ HJ и Rh имъ удалось къ этому углеводороду присоединить еще $2H$, т. е. получить $C_{14}H_{14}$. Эти факты Гребэ считаетъ противорѣчащими съ указаннымъ выше выводомъ Бертло, на что Бертло вполне правильно отвѣчаетъ ¹⁾: „условія опытовъ у меня и Гребэ весьма различны“. Для насъ пока интересно только нововведеніе Гребэ—слабая сравнительно кислота и прибавленіе аморфнаго фосфора. Въ этой-же работѣ Гребэ и Либерманъ указываютъ, что антраценъ можетъ присоединить 2 водорода, если его обрабатывать амальгамой натрія въ алкогольномъ растворѣ, но тотъ-же антраценъ не присоединяетъ вовсе водорода ни въ спиртовомъ, ни въ водномъ растворѣ съ Zn и KOH , съ Zn и HCl .

Позднѣе Гребэ ²⁾, именно въ 1883 г., изслѣдуя редукицію фенантрена нашель, что онъ въ противоположность антрацену, который присоединяетъ только 2 водорода, напоминаетъ по своему отношенію къ гидрогенизаціи бензолъ, нафталинъ: онъ способенъ присоединить 4 водорода при нагрѣваніи съ HJ (к. 127°)+ Rh до 200° ; но получаютъ и болѣе богатые водородомъ продукты, если нагрѣвать выше 240° и съ большимъ количествомъ фосфора (наприм. $C_{14}H_{10}+8H$).

Байэръ ³⁾ въ 1870 г. „повторилъ опытъ Бертло въ нѣсколько измѣненныхъ условіяхъ“, которыя по его мнѣнію еще благоприятнѣе для редукиціи. При редукиціи посредств. HJ выдѣляется во 1) J , который производитъ побочныя реакціи при высокой температурѣ, во 2) по мѣрѣ разложенія HJ концентрація раствора HJ уменьшается, а это, конечно, отвѣчается на успешности редукиціи и требуетъ большихъ количествъ HJ . Чтобы устранить то и другое невыгодное обстоятельство, Байэръ вмѣсто HJ рѣшилъ испробовать іодистый фосфоній, который разлагается съ выдѣленіемъ водорода. Для такого разло-

¹⁾ Vol. X, 483.

²⁾ А. 167, 154.

³⁾ А. 155, 266.

женія нужна высокая температура, выше 300° . Чтобы избѣжать разрывовъ трубокъ, Байеръ совѣтуетъ во 1) наполнять трубки предъ запайкой угольной к., во 2) брать трубки съ толстыми стѣнками и не широкія, въ 3) брать избытокъ углеводорода передъ PH_4J и повторять реакцію нѣсколько разъ. Нагрѣвая съ PH_4J бензолъ до 350° , Байеръ хотя и нашелъ, что PH_4J вполне разложился, но бензолъ остался почти неизмѣненнымъ. При нагрѣваніи съ PH_4J до 240° до 310° и даже до 350° толуолъ присоединилъ только 2 водорода. Смѣсь кеполовъ при подобной обработкѣ дали углеводородъ C_8H_{14} . Мезитилень далъ, гексагидромезитилень C_9H_{18} , нафталинъ—углеводородъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Опыты Байера съ PH_4J привели его къ такому заключенію: водороды присоединяются къ ароматическимъ соединеніямъ съ легкостью, зависящею отъ количества боковыхъ цѣпей и отъ взаимнаго расположенія этихъ цѣпей также, какъ это наблюдалось и при редукиціи ароматическихъ кислотъ амальгамой натрія. Йодистый фосфоній по опытамъ Байера ¹⁾ совместно съ Людвигомъ редуцируетъ кислоты (съ побочными сложными реакціями) и эфиры. Еще легче онъ гидрогенизуетъ терпентинное масло до $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$.

Вреденъ ²⁾ въ 1877 году получилъ цѣлый рядъ гидроароматическихъ углеводородовъ, пользуясь отчасти методомъ Вертлю, отчасти своимъ собственнымъ; его методъ, впрочемъ, составляетъ комбинацію метода Вертлю и метода, которымъ ранѣе пользовался Гребѣ и Либерманъ для гидрогенизаціи антрацена: Вреденъ бралъ 10 с. с. HJ (наивысшей крѣпости при 0°) на 3 с. с. углеводорода, прибавлялъ полграмма Ph аморфнаго и нагрѣвалъ въ теченіи 2-хъ сутокъ до 150° — 250° . Въ этихъ условіяхъ онъ доходилъ только до ряда C_nH_{2n} и замѣтилъ тоже, что и Байеръ: способность къ гидрогенизаціи уменьшается съ уменьшеніемъ боковыхъ цѣпей, хотя находить возможнымъ съ HJ гидрогенизовать всегда до C_nH_{2n} .

Съ приложеніемъ HJ къ гидрогенизаціи ароматическихъ соединеній можно покончить, если упомянуть еще объ опытахъ Либермана, Екстранда и Шульца.

¹⁾ Ibidem.

²⁾ Ж. IX, (1877),--242.

Либерманъ ¹⁾ нагреваніемъ въ открытыхъ сосудахъ антрахинона съ HJ (уд. в. 1,7—1,8) получилъ $C_{14}H_{12}$.

Екстранду ²⁾ не удалось къ ретену присоединить водородъ ни при кипяченіи его въ алкогольномъ растворѣ съ амальгамой натрія, ни при нагреваніи до 200° (часа 4—5) съ HJ уд. в. 1,68 въ запаянныхъ трубкахъ.

Также Шульцу ³⁾ не удалось присоединить водорода къ дифенилу при нагреваніи его продолжительное время до 280° въ запаянныхъ трубкахъ съ HJ+Ph.

Какъ на попытку присоединить свободный водородъ къ бензолу еще можно указать на опыты Берто, описанные въ статьѣ его: «Absorption de l'Hydrogène libre par l'influence de l'effluve». ⁴⁾

Подъ влияніемъ тихаго разряда бензолъ поглотилъ около двухъ эквивалентовъ водорода, при чемъ получился полимеръ— $(C_6H_8)_n$ —въ видѣ твердаго, смолообразнаго вещества, съ сильнымъ неприятнымъ запахомъ.

Наконецъ, въ 1887 году Бамбергеръ примѣнилъ для гидрогенизаціи ароматическихъ соединенийъ методъ, употребленный въ первый разъ Вышнеградскимъ и выработанный затѣмъ Ладенбургомъ совершенно въ другой области.

Именно, Вышнеградскому удалось превратить этилпиридинъ въ этилпигеридинъ возстановленіемъ при посредствѣ Na въ алкогольномъ растворѣ; а Ладенбургъ ⁵⁾ въ 1884 и 1885 годахъ, послѣ неудачной попытки редуцировать пиридинъ посредствомъ Zn и HCl, весьма успѣшно (съ теоретическими выходами) редуцировалъ пиридинъ и его гомологи (этилпиридинъ, пропилипиридинъ) съ металлическимъ натріемъ въ кипящемъ алкогольномъ растворѣ.

Сначала Бамбергеръ ⁶⁾ съ Лодтеромъ и Бегманомъ возстановляли такимъ путемъ ароматическіе нитрилы, далѣе, пирри-

1) А. 212, 5.

2) Пб. 185, 81.

3) Пб. 174, 205.

4) А. ch. (5), 10, 66.

5) В. 17, 156, 388, 772; 18, 47.

6) В. 20, 1702, 1703, 1761, 2915.

диновья и бензолыя основанія. Здѣсь уже при востановленіи α -нафтонитрила между продуктами реакціи оказался дигидро-нафталинъ. Въ томъ-же 1887 году Вамбергеръ ¹⁾ и Лодтеръ опубликовали работу надъ гидрогенизаціей нѣсколькихъ ароматическихкихъ углеводородовъ.

Вмѣсто этильнаго алкоголя пришлось въ большинствѣ случаевъ употребить амилный алкоголь, такъ какъ при температурѣ кипѣнія этильнаго алкоголя гидрогенизація не происходила. Далѣе, вмѣсто того, чтобы вводить въ кипящій алкогольный растворъ металлическій натрій, авторъ ²⁾ нашелъ существенно необходимымъ для увеличенія выхода сразу ко всему металлическому натрію приливать кипящій алкогольный растворъ гидрогенизуемаго вещества.

Въ общихъ чертахъ опыты ведутся такимъ образомъ: гидрогенизуемое тѣло растворяется въ 10 частяхъ амилнаго алкоголя; кипящій растворъ быстро вливается на металлическій натрій въ количествѣ, превышающемъ въ $1\frac{1}{2}$ —2 раза требуемое по теоріи. Когда натрій совершенно расторгнется на что нужно минутъ 30, еще теплый растворъ обрабатывается водой. Маслообразный слой сушится прокаленнымъ поташемъ и очищается фракціонировкой или кристаллизацией (конечно, предварительно отгоняется съ дефлегматоромъ оставшійся амилный спиртъ). Выходы до 50° — 80° и даже теоретическіе. Этотъ методъ по быстротѣ и простотѣ выполненія гораздо выгоднѣе всѣхъ предъидущихъ методовъ и въ нѣкоторыхъ случаяхъ даетъ продукты присоединенія водорода тамъ, гдѣ съ HJ не удавалось ихъ получить. Именно, ретенъ по опытамъ Екстранда не гидрогенизуется по средствомъ HJ даже при 200° , а съ Na и амилowymъ алко-големъ присоединяетъ 4H; тоже къ дифенилу Шульцъ не могъ присоединить водорода, нагревая его до 180° съ HJ и Ph, а съ Na и амилowymъ спиртомъ дифениль даетъ тетрагидродифе-ниль. Къ сожалѣнію, методъ Вамбергера пока имѣетъ ограни-

¹⁾ В. 20, 3073,

²⁾ В. 20, 2916.

ченное примѣненіе во 1) потому, что при его посредствѣ, какъ видно изъ нижеслѣдующей таблички, не удастся достигнуть предѣла насыщенія водородомъ, во 2) потому, что онъ даетъ возможность съ успѣхомъ гидрогенизировать только ароматическіе углеводороды съ нѣсколькими бензоловыми ядрами. Бамбергеръ надѣется достигнуть лучшихъ результатовъ, замѣнивъ амплійный алкоголь еще выше кипящимъ—октиловымъ спиртомъ. Пока ему удалось гидрогенизировать слѣдующіе углеводороды:

- 1) Дифениль въ тетрагидродифениль.
- 2) Нафталинъ » дигидронафталинъ.
- 3) Антраценъ » дигидроантраценъ.
- 4) Фенацтренъ » тетрагидрофенацтренъ.
- 5) Аценафтенъ » тетрагидроаценафтенъ.
- 6) Ретенъ » тетрагидроретенъ.

Вотъ все, что извѣстно до сихъ поръ въ литературѣ относительно методовъ присоединенія водородовъ къ неопредѣленнымъ въ собственномъ смыслѣ соединеніямъ и къ ароматическимъ (т. е. бензоловымъ ядрамъ).

Подведемъ итогъ. 1) Непосредственно свободный водородъ удалось присоединить только къ ацетилену и этилену и то въ особыхъ условіяхъ—съ губчатой платиной (Wilde), или при пропусканіи чрезъ накаленные трубки (Бертло), или, наконецъ, къ бензолу даже подъ вліяніемъ тихаго ряда съ одновременнымъ уплотненіемъ (Бертло).

2) Водородъ *in statu nascendi* (въ щелочномъ или кислотномъ растворѣ), выделяемый металлами, въ общемъ гораздо легче присоединяется къ соединеніямъ, содержащимъ отрицательныя группы, или содержащимъ нѣсколько бензольныхъ ядеръ. Здѣсь умѣстнымъ считаю упомянуть о собственныхъ опытахъ, давшихъ отрицательные результаты надъ гидрогенизаціей псевдокумола въ щелочномъ и кислотномъ растворѣ Zn , Al и амальгамой натрія, о чемъ будетъ ниже при описаніи гексагидропсевдокумола.

3) Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ водородъ *in statu nascendi*, выделяемый металлами, присоединяется къ углеводородамъ, болѣе благоприятнымъ является щелочной растворъ.

4) Изъ вѣхъ существующихъ способовъ гидрогенизаціи только одинъ имѣеть всеобщее примѣненіе—это методъ Бергло въ томъ видѣ, какъ его рекомендуетъ авторъ. Въ частности для бензола и его гомологовъ, это—единственный, дающій возможность гидрогенизовать до предѣла.

5) Этотъ единственный методъ Бергло имѣеть на практикѣ много неудобствъ: требуется много матеріала—крѣпкой іодистой водородной к.; тратится много времени; работа съ запаянными трубками съ такимъ давленіемъ, какъ здѣсь, подвержена многимъ случайностямъ, нерѣдко опаснымъ для работающаго.

Вотъ почему такъ мало изслѣдованы гидроароматическіе углеводороды: до сихъ поръ нѣтъ удобнаго метода для ихъ полученія.

При описаніи гидроароматическихъ соединеній я буду держаться въ общихъ чертахъ того порядка, который принятъ мною въ описаніи нафтенговъ; начну съ гексагидробензоловъ.

Гексагидробензолы извѣстные въ настоящее время.

1. Гексагидробензолъ C_6H_{12} . Въ чистомъ видѣ до сихъ поръ не извѣстенъ. Его получилъ Вреденъ и, вѣроятно, Бергло вмѣстѣ съ C_6H_{14} . Вреденъ ¹⁾ получилъ C_6H_{12} , какъ онъ думаетъ по неудачному, впрочемъ, анализу, гидрогенизаціей фенола, нагрѣвая $\frac{1}{2}$ к. ц. его съ 20 с.с. HJ , дымящейся при 0° , 40 час. до 260° — 270° . То, что кипѣло ниже 100° , онъ обработалъ дымящейся HNO_3 при охлажденіи. Удѣльный вѣсъ высушеннаго остатка, не обработаннаго Na и содержащаго, повидному галондъ, оказался $0,768 (D_{20}^0)$. Въ табличкѣ у Вредена для гексагидробензола поставлена точка к. 69° , хотя при выдѣленіи нѣтъ вовсе указаній на предѣлы, въ какихъ перегонялся продуктъ, коего сдѣланъ анализъ и опредѣленъ удѣльный вѣсъ. У Бергло ²⁾ порція, содержащая гексагидробензолъ, обозначена къ предѣлахъ $68,5^\circ$ — 72° . Выдѣленъ онъ изъ продуктовъ дѣйствія HJ на бензолъ.

¹⁾ Ж. IX, 252

²⁾ С. г. 85, 831.

2. Гексагидротолуоль C_7H_{14} . Получилъ его Вреденъ ¹⁾, обрабатывая толуоль по методу Берто. Полученный углеводородъ очищенъ сначала дымящейся HNO_3 , затѣмъ азотносѣрною к., которая впрочемъ ничего не растворила изъ углеводороднаго слоя; высушенный продуктъ нагрѣтъ до 150° съ Na. Точка кипѣнія C_7H_{14} — 97° , уд. вѣсъ— D_0° —0,772 D^{30} —0,758.

Такимъ-же способомъ приготовленный гексагидротолуоль Лоссеномъ и Цандеромъ ²⁾ кипитъ— 96° — 97° и имѣетъ уд. в. 0,7587 (19°) и 0,7741 (0°).

3. Гексагидроксилолы C_8H_{16} .

а) Гексагидрооксилолъ полученъ Вреденомъ ³⁾ редуціей камфарной кислоты и метаксилола по методу Берто и самого Вредена. Очищенъ бромомъ, сѣрною кислотой при комнатной температурѣ, нагрѣтъ съ Na до 160° . Кипитъ при 118° (все перегоняется при 116° — 120°). Уд. в.: D_0° —0,781; D_0^{30} —0,765.

Гексагидроксилолъ Лоссена и Цандера изъ камфарной кис. (нагр. до 200° съ HJ уд. в. 1,7) кипитъ $117, 5^{\circ}$, $D_0^{19,5}$ —0,7665, D_0° —0,7814.

в) Гексагидропараксилолъ получается по указанію Шиффа ⁴⁾ при нагрѣваніи бромокамфоры съ $ZnCl_2$ до 150° — 160° . Кипитъ при $137^{\circ}, 6$ (кор); D_4° —0,7957. Въ видѣ доказательства, что это гексагидропараксилолъ, проводится, что онъ съ нитрующей смѣсью дастъ тринитропараксилолъ.

4) Гексагидробензолы формулы C_9H_{12} .

а) Гексагидромезитилень. Полученъ Байеромъ ⁵⁾ при нагрѣваніи мезитилена съ RH_4J . Мезитилень взятъ съ темп. к. 163° — 165° , судя по бѣглому указанію въ статьѣ Байера. Нагрѣваніе сначала велось 3 дня до 280° , затѣмъ съ новыми порціями RH_4J тоже 3 дня до 250° — 320° и еще 2 раза до той же температуры въ

1) I. c.

2) A. 225, 109.

3) I. c. и Ж. VI, 55

4) B. 13, 1407.

5) A. 155, 156.

течение многих дней. После 4-го нагревания продукт, переходящий 138° — 142° , обработанъ на холоду дымящейся HN_3 . Оставшееся отъ обработки масло кипитъ 135° — 137° . Въ немъ и заключается гексагидрометилтенъ съ т. к. 136° (анализъ).

б) Гексагидропсевдокумоль былъ приготовленъ мной для сравненія его свойствъ съ нонафтенемъ, о чемъ уже было сдѣлано мною краткое сообщеніе ¹⁾. Опишу подробно свой методъ полученія. Материаломъ для первыхъ опытовъ гидрогенизаціи мнѣ послужилъ препаратъ псевдокумола, полученный изъ Ростока отъ Langfeld'a и Reuter'a. Весь этотъ препаратъ переходилъ при первой перегонкѣ съ дефлегматоромъ Винсингера въ предѣлахъ отъ 164° до 170° . Отсюда я выдѣлилъ фракцію $168\frac{1}{2}^{\circ}$ — 170° , руководясь указаніями Варрена, который для псевдокумола изъ каменноугольнаго дегтя даетъ т. к. $169,8^{\circ}$ (сorig). Удѣльный вѣсъ ея оказался — $D_0^{\circ} = 0,8944$; а Варренъ указываетъ уд. вѣсъ 0,864.

Фракція 167° — $168\frac{1}{2}^{\circ}$ имѣла уд. в. 0,8882. Разница въ удѣльномъ вѣсѣ заставила меня подвергнуть еще разъ фракціонировкѣ весь препаратъ 4 раза и взять для работы фракцію 165° — 166° . Такую точку кипѣнія даютъ Бейльштейнъ и Фиттигъ для синтетическаго псевдокумола. Удѣльный вѣсъ этой фракціи $D_0^{\circ} = 0,8858$. Не будучи увѣренъ въ чистотѣ выдѣленнаго фракціонировкой псевдокумола (мнѣ не было извѣстно, какъ полученъ былъ этотъ псевдокумоль у Langfeld'a и Reuter'a), я высшей фракціей 169° — 170° воспользовался только для установки метода гидрогенизаціи и получилъ еще новый препаратъ псевдокумола отъ Кальбаума. Этотъ препаратъ, по указанію фирмы, приготовленъ по способу Якобсена изъ каменноугольнаго масла. При фракціонировкѣ съ 3 шар. дефлегм. онъ далъ порціи: 162° — 164° , 164° — 166° , 166° — 167° (выше ничего не остается). Порція, 164° — 166° наибольшая, и изъ нея при вторичной фракціонировкѣ выдѣлилась часть 165° — 166° . Ея удѣльный вѣсъ оказался $D_0^{\circ} = 0,89159$. Она соединена съ фракціей 165° — 166° , указанной выше, и после новой фракціонировки получена порція, кипящая при 165° — 166° , съ удѣл. вѣс. — $D_0^{\circ} = 0,8901$, которая и взята для работы. Она обла-

1) Ж. XIX, 255.

даетъ всеми реакціями псевдокумола: быстро даетъ массу кристаллическаго моноброміда; съ бромомъ въ присутствіи $AlBr_3$ даетъ $C_9H_9Br_3$, съ H_2SO_4 — кристаллич. сульфокислоту.

Желая избѣжать весьма хлопотнаго способа гидрогенизаціи посредствомъ HJ , я произвелъ рядъ опытовъ съ другими извѣстными возстановителями.

1. Растворъ псевдокумола въ слабомъ спиртѣ я обрабатывалъ амальгамою натрія сначала при обыкновенной температурѣ, затѣмъ при нагреваніи до кипѣнія спирта. По временамъ для нейтрализаціи образующейся щелочи пропускалъ хлористоводородный газъ. Выдѣленный углеводородъ по всемъ признакамъ нисколько не измѣнился.

2. Продолжительное время я кипятилъ псевдокумоль со спирто-воднымъ растворомъ ѣдкаго кали и съ алюминіемъ. Углеводородъ кипѣлъ при той-же температурѣ, что и до обработки; измѣненія не замѣчено никакого.

3. Смоченный растворомъ палладіевой соли асбестъ я прокалилъ на паяльномъ столѣ. Этимъ асбестомъ наполнилъ трубку, длиной въ Эрленмейеровскую печь съ 22 горѣлками для сожженія, и чрезъ нее одновременно медленнымъ токомъ пропускалъ пары псевдокумола и сухой водородъ. Трубка сначала нагревалась до 150° , затѣмъ до 200° и наконецъ 280° и выше 300° . Скоонденсировавшійся по выходѣ изъ трубки углеводородъ оказался вновь не измѣненнымъ псевдокумолемъ.

4. Пять граммовъ псевдокумола 165° — 166° растворялись въ бутириновой к. (25 гр.). Растворъ нагревался до кипѣнія или до 140° , и понемногу въ него вводилась цинковая пыль. Последняя при обыкновенной температурѣ почти не реагируетъ съ кислотой бутириновой; но уже при легкомъ нагреваніи начинается дѣйствіе; а при кипѣніи водородъ выдѣляется весьма энергично. Цинковой пыли введено было въ $1\frac{1}{2}$ раза болѣе, чѣмъ это нужно-бы было для полной гидрогенизаціи псевдокумола. Однако, отдѣленный отъ цинковой соли, свободной кислоты и цинка, углеводородъ вновь имѣлъ совершенно тѣ же свойства, что и до реакціи.

Несколько не помогали гидрогенизаціи посредствомъ цинковой пыли и прибавки небольшихъ количествъ J , или Al_2Cl_6 .

Итакъ, всё эти опыты дали совершенно отрицательные результаты. Пришлось обратиться къ Н₂. Еще прежде, изучая методъ гидрогенизаціи съ Н₂, я пробовалъ гидрогенизовать мезитиленъ газообразной іодистоводородной к., пропуская ее въ кипящій углеводородъ. Выдѣленіе іода происходило, но измѣненія въ составѣ углеводорода не замѣчено; нисколько не помогло, затѣмъ, и прибавленіе цинковой пыли къ углеводороду. Далѣе, я пропускалъ пары углеводорода и Н₂ черезъ трубку съ углемъ. Успѣха однако и въ этомъ случаѣ не было. Пришлось обратиться по неволѣ къ запаиванью въ трубки, не испытывая уже метода Бамбергера, ибо самому Бамбергеру не удалось этимъ способомъ гидрогенизировать цимола.

Я помѣщалъ въ каждую трубку 2 к.с. псевдокумола 165°—166°, уд. в. 0,8901, полграмма краснаго фосфора и 20 к. с. Н₂ насыщенной при 0°, уд. в. выше 2 (при 0°). Трубки употреблялись тугоплавкія и нагрѣвались въ воздушной банѣ Мейера. Сначала я нагрѣвалъ 12 часовъ при 150°—200°; при этой температурѣ чаще всего лопались трубки; охлажденные трубки вскрывалъ для выпуска газоваго (давленіе сильное; не рѣдко воспламененіе выходящихъ газоваго). Запаиванія трубки вновь нагрѣвались отъ 200° до 280° часовъ 12. Крайняя температура держалась часа 2 или 1 часъ. Слой углеводорода оказывался послѣ этого сильно окрашеннымъ іодомъ. Отдѣленная Н₂ кисл. перегонялась съ Rh аморфнымъ и перегонъ насыщался газообразной Н₂. Этимъ значительно сберегалась іодистоводородная к. съ небольшою тратой времени.

Промытый водой и воднымъ КОН, углеводородъ сушился сплавленнымъ КОН и перегонялся надъ Na съ дефлегматоромъ. Все, перегонявшееся ниже 140°, отдѣлялось для изслѣдованія; а все, кипѣвшее выше, вновь подвергалось въ прежнемъ порядкѣ, гидрогенизаціи.

Когда набралось достаточное количество (около 20 гр.) низко кипящихъ продуктовъ, т. е. ниже 140°, они обработаны дымящей сѣрной кислотой ¹⁾. При взбалтываніи замѣчалось значи-

1) Кислоты бралось $\frac{1}{2}$ объема на объемъ углеводорода.

тельное повышение температуры и выделение SO_2 ; кисл. H_2SO_4 сильно бурѣла; а углеводородъ принималъ розово-фіолетовую окраску. Разогрѣваніе происходило только въ первый моментъ, тотчасъ по прилитіи свѣжей кислоты. Я трижды обработывалъ дымящею кислотой. Объемъ углеводорода значительно уменьшился и продолжалъ уменьшаться.

Промытый растворомъ KOH , высушенный, онъ четыре раза фракціонировался надъ Na съ дефлегматоромъ Винсингера. Кипѣніе началось ниже 80° . Собраны отдѣльно фракціи 80° — 133° , 133° — 135° , 135° — 138° и 138° — 141° . Последняя и первая фракціи очень малы. Всѣ вмѣстѣ фракціи, кромѣ 135° — 138° , составляли не болѣе $\frac{2}{3}$ большой фракціи 135° — 138° .

Элементарный анализъ фракціи 135° — 138°

далъ слѣдующіе результаты.

I. Взято углеводорода 0,1374 грам.

Получено CO_2 — 0,4305 грамма, т. е. C — 0,117409 грамма.

» H_2O — 0,1777 грамма, т. е. H — 0,019744 грамма.

II. Взято углеводорода 0,2016 грамма.

Получено CO_2 — 0,6330 грамма, т. е. C — 0, 172635 гр.

» H_2O — 0,2606 грамма, т. е. H — 0, 02895 гр.

И такъ найдено:

Требуется для формулъ:

	I.	II.	C_nH_{2n} (C_9H_{18})	C_9H_{20}
$\text{C} =$	85,45%	85,63%	$\text{C} = 85,71\%$	84,38%
$\text{H} =$	14,36%	14,36%	$\text{H} = 14,29\%$	15,62%

Эти цифры анализа ясно говорятъ за формулу C_9H_{18} , а не C_9H_{20} .

Опредѣлена плотность пара по способу В. Мейера въ атмосферѣ азота, въ парахъ анилина.

Опытъ I.

Взято углеводорода (S) — 0,0300 грам.

Полученъ объемъ газа (V) — 5,7 се.

Атмосферные давл. (H) — 744, 4^{мм}.

(привед. къ 0°)

Температура, при коей отсчитывали, — 23°.

Упругость водяного пара при 23° (h) — 20,9^{мм}.

Опытъ II.

Взято углеводорода (S) 0,0300 грам.

Полученъ объемъ (Y) газа 5,6 сс.

Атмосферное давленіе, привед. ко 0°(H), 774^{мм}.

Температура при отсчитываніи (t) 20°.

Упругость водяного пара (h) 17,4^{мм}

Отсюда по формулѣ плотность пара — $D = \frac{S.(1+0,00367t)}{V.0,0012932}$ (H-h)

въ I. опытѣ D = 4,63. Для C₉H₁₈ требуется 4,37

II. » D = 4,65. » C₉H₂₀ » 4,41

Плотность пара, конечно, не рѣшаетъ выбора между формулами C₉H₁₈ и C₉H₂₀, но во всякомъ случаѣ говорить за часть съ 9 углеродами.

Опрѣделение удѣльнаго вѣса:

Углеводородъ вѣситъ при 20° 2,8148 грамма.

» » при 30° 2,7874 грамма.

Вода вѣситъ въ томъ же объемѣ

при 20° 3,6645 грамма.

при 0° 3,6710 грамма,

Углеводородъ вѣситъ при 0° = 2,2484 грам.

Вода въ томъ-же объемѣ при 0° = 2,8780 грам.

$D_{20}^{20} = 0,7681.$ $D_0^{30} = 0,7593.$

$D_0^{20} = 0,7667.$ $D_0^0 = 0,7812.$

Относительно химическихъ свойствъ этотъ углеводородъ совершенно сходенъ со всеми извѣстными гексагидроароматическими углеводородами.

По точкѣ кипѣнія онъ является тождественнымъ съ гексагидромезитиленомъ Байера. Мезитиленъ и псевдокумоль имѣютъ

также очень близкія точки кипѣнія; потому нечего удивляться, что и гексагидросоединенія ихъ, особенно собранныя въ такнхъ предѣлахъ, какъ три градуса, являются не различными по точкѣ кипѣнія; къ тому-же Байеръ ничего не говоритъ касательно чистоты мезитилена, который онъ употреблялъ для гидрогенизаціи. Къ сожалѣнію у Байера не сдѣлано опредѣленія удѣльнаго вѣса гексагидромезитилена.

Нѣкоторыя отношенія гексагидропсевдокумола, изслѣдованныя мною, будутъ указаны ниже при описаніи вообще свойствъ гексагидроароматическихъ углеводородовъ.

5) Гексагидроцимоль $C_{10}H_{20}$. Настоящаго гексагидроцимола, соответствующаго дѣйствительно по полученію цимолу, не извѣстно. Углеводородъ съ т. к. 155° — 160° , полученный Берглю¹⁾ гидрогенизаціей цимолу, авторъ считаетъ за деканъ— $C_{10}H_{22}$.

Орловъ²⁾ пришелъ къ заключенію, что цимоль при гидрогенизаціи съ H_2 распадается, при чемъ главнымъ образомъ получается гексагидротолуоль.

Гидроароматическій углеводородъ формулы $C_{10}H_{20}$ полученъ Вреденомъ гидрогенизаціей нафталина³⁾ посредствомъ H_2 (насыщ. при 0°) при нагреваніи до 180° въ теченіе 48 часовъ. Кипитъ онъ при 153° — 158° ; уд. в. его $D_0^{\circ} = 0,802$; $D_0^{23} = 0,788$.

До сихъ поръ мы перечисляли насыщенные углеводороды уже по своему происхожденію несомнѣнно гидроароматическіе и притомъ, кромѣ послѣдняго, гексагидробензолы. Есть еще нѣсколько углеводородовъ предѣльныхъ формулы C_nH_{2n} , относительно которыхъ только можно предполагать, что они тоже суть гидроароматическіе углеводороды. Вотъ они.

1. Рядъ углеводородовъ, полученныхъ Ренаромъ при сухой перегонкѣ канифоли, о которыхъ уже выше упомянуто въ перечисленіи нафтеновъ. Ихъ самъ Ренаръ называетъ гидроароматическими углеводородами.

1) *Bul.* IX, 102.

2) *Ж.* 15, 51.

3) *A.* 187, 164.

2. Углеводородъ $C_{10}H_{20}$ полученъ Байеромъ ¹⁾ возстановленіемъ французскаго терпентиннаго масла посредствомъ RH_4J съ нагрѣваніемъ до 300° . Кипитъ 160° . Также $C_{10}H_{20}$ получилъ Бертло ²⁾ гидрогенизаціей терпентиннаго-же масла посредствомъ HJ . Кипитъ 170° — 175° . Наконецъ, гидрогенизаціей того-же французскаго терпентиннаго масла Орловъ ³⁾ по методу Вредена получилъ углеводороды: 155° — 160° , 160° — 162° и 162° — 167° —все въ одной формулы $C_{10}H_{20}$. Удѣльные вѣса ихъ:

	при 0°	при 20° .
155° — 160°	= 0,800	= 0,785.
160° — 162°	= 0,802	= 0,788.
162° — 167°	= 0,806	= 0,793.

Любопытна близость физическихъ свойствъ 2 углеводородовъ Орлова къ свойствамъ углеводорода $C_{10}H_{20}$, полученнаго Вреденомъ гидрогенизаціей нафталина.

3. Одинъ и тотъ-же углеводородъ формулы $C_{10}H_{20}$, насыщенный—псевдопарафинъ—получается съ особенною легкостью по словамъ Armstrong'a ⁴⁾ изъ терпеновъ и имъ сродныхъ веществъ. Такъ, его получили Armstrong и Gaskell ⁵⁾ при перегонкѣ камфоры съ іодомъ; далѣе, Armstrong и Miller ⁶⁾ при перегонкѣ камфоры-же съ $ZnCl_2$, также при обработкѣ камфоры P_2S_5 . Armstrong-же получилъ этотъ углеводородъ изъ терпентинныхъ маселъ—русскаго, французскаго и американскаго, изъ чистаго терпентъ-гидрата ($C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$), обрабатывая эти вещества сѣрною кислотой; Gilden и самъ Armstrong выдѣлили этотъ углеводородъ изъ продуктовъ разложенія сырой канифоли; а Mongolfier ⁷⁾ получилъ его нагрѣваніемъ дихлоръ-гидрата терпена $C_{10}H_{16}$. 2 HCl съ Na .

Онъ кипитъ при 170° ; уд. в. при 0° = 0,8179 и при

¹⁾ А. 155, 276.

²⁾ J. 1869, 332.

³⁾ Ж. 15, 45

⁴⁾ В. 12, 1759—1761.

⁵⁾ I. 1878, 639 или В. 11, 151.

⁶⁾ В. 16, 2255.

⁷⁾ А. ch. (5), 19, 153.

$17,5^{\circ} = 0,8060$. Не растворяется въ дымящейся H_2SO_4 , не реагируетъ на холоду съ Br и HNO_3 .

Дѣйствительно-ли во всѣхъ перечисленныхъ случаяхъ получается одинъ и тотъ-же углеводородъ, нельзя считать доказаннымъ. Неизвѣстно и то, содержитъ-ли этотъ углеводородъ бензолное ядро и въ какомъ отношеніи находится онъ къ предъидущимъ углеводородамъ $C_{10}H_{20}$

4. Вейль ¹⁾ гидрогенизовалъ камфарную к. $C_{10}H_{16}O_{14}$ и камфору посредствомъ H (к. 127°) при 200° и получилъ углеводородъ съ т. к. 115° — 118° . Анализъ его соответствуетъ формулѣ C_nH_{2n} , а молекулярный вѣсъ по Вейлю C_9H_{18} ,—вѣроятно не C_9H_{18} , а C_9H_{16} , какъ уже показали Вреденъ; сверхъ того, между другими углеводородами получается также не чистый $C_{10}H_{20}$ (гидрогениз. камфоры).

5. При кипяченіи ментола съ HJ уд. в. 1,7 между другими углеводородами получается $C_{10}H_{20}$ (Аткинсонъ и Йошида ²⁾).

Физическія свойства гексагидробензоловъ.

Всѣ извѣстные гексагидробензолы суть жидкости съ запахомъ нефтяныхъ углеводородовъ.

Температуры кипѣнія ихъ близки къ температурамъ кипѣнія предѣльныхъ углеводородовъ изъ американской нефти и совершенно совпадаютъ съ температурами кипѣнія нафтеновъ.

Удѣльные вѣса извѣстны для немногихъ гексагидробензоловъ; тѣ, которые извѣстны, выше уд. в. соответствующихъ предѣльныхъ углеводородовъ и близки къ уд. в. нафтеновъ.

Измѣненіе удѣльнаго вѣса съ температурой $-\frac{dD}{dt}$ для большинства гексагидробензоловъ колеблется между 0,0007 и 0,0008; только для додекагидронафталина $\frac{dD}{dt} = 0,00060$.

¹⁾ В. 1, 94.

²⁾ Soc. 41, 50.

Удѣльные объемы. Не лишены интереса опредѣленія удѣльных объемовъ нѣсколькихъ гидроароматическихъ углеводовъ, позволившія Лоссену и Цандеру сдѣлать выводы о вліяніи на удѣльные объемы строенія углеводовъ.

Для гексагидротолуола и гексагидроизоксилола Цандеръ и Лоссенъ ¹⁾ изъ ряда опытовъ нашли такую эмпирическую формулу для объема въ зависимости отъ температуры.

$$\text{Для 1-го } V_t = 1 + 0,0011436t + 0,00000943104t^2 + 0,000000016551t^3.$$

$$\text{» 2-го } V_t = 1 + 0,0010672t + 0,0000010061t^2 + 0,0000000075268t^3.$$

При помощи этихъ формулъ по уд. в. при 0° находится удѣльный вѣсъ для гексагидротолуола при тем.кпш. 96,5°—0,6896

» » для гексагидроизоксилола » » 118°—0,6781

Слѣдовательно удѣльные объемы при температурѣ кипѣнія:

для гексагидротолуола — 141,8.

для гексагидроизоксилола — 164,8.

Пользуясь формулами Менделѣева ¹⁾: $d = d_0 - k \cdot t$, $k = \frac{d - d_1}{dt_1 - d_1 t}$ и выведенной изъ первой формулы $k = \frac{d_0 - d}{dot}$, я хотя приблизительно рѣшился опредѣлить удѣльный объемъ при т. к. полученнаго мною гексагидропсевдокумола, — приблизительно потому, что для вычисленія К нужно сдѣлать довольно много опредѣленій удѣльныхъ вѣсовъ при различныхъ температурахъ. У меня-же сдѣланы опредѣленія только для 3 температуръ: для 0°, 20° и 30°. Тѣмъ болѣе цифра полученная мною будетъ далека отъ истинной, что по словамъ Д. Менделѣева К съ приближеніемъ къ т. к. жидкости можетъ претерпѣвать значительныя измѣненія.

Однако, какъ увидимъ сейчасъ, и такая грубая цифра не слишкомъ расходится съ цифрами полученными Лоссеномъ и Цандеромъ.

¹⁾ Ж. XVI, 10.

²⁾ А. 225, 109.

Принимаю за точку кипѣнія моего углеводорода 136°.

$$d_0^{136} = 0,7812 - K. 0,7812. 136.$$

К вычисляю изъ двухъ паръ опредѣленій удѣльныхъ въ-совъ: между 0° и 20°, и между 20° и 30°.

$$I. K = \frac{0,7812 - 0,7667}{0,7812.20} = 0,00092.$$

$$II. K = \frac{0,7667 - 0,7593}{0,7667.30 - 0,7593.20} = 0,00094.$$

Принимая для К среднюю величину—0,00093, получаемъ:

$$d_0^{136} = 0,7812 + 0,00093. 0,7812.136 = 0,6824.$$

$$\text{Отсюда удѣльный объемъ } \left(\frac{M}{d}\right) = 184,5.$$

Сравнивая удѣльные объемы гексагидротолуола и гексагидроизоксилола съ удѣльными объемами метамерныхъ соединений—олефиновъ C_7H_{14} и C_8H_{16} , Лоссенъ и Цандеръ нашли, что разница въ обонхъ случаяхъ почти одинакова (между 12 и 13). Я не могу сравнить удѣльнаго объема гексагидропсевдокумола съ удѣльн. объемомъ метамерныхъ олефиновъ, потому что ни для одного изъ нихъ не сдѣлано подобнаго опредѣленія

Такъ-же довольно постоянно оказывается разница удѣльныхъ объемовъ гексагидротолуола и гексагидроизоксилола относительно соответствующихъ ароматическихъ углеводородовъ: на каждую пару лишнихъ водородовъ удѣльный объемъ прибавляется на 7,9 или 8,3.

Удѣльный объемъ псевдокумола не извѣстенъ; но такъ какъ разница въ удѣльныхъ объемахъ метамеровъ одного и того-же ряда (если число связей одиночныхъ и двойныхъ одинаково) незначительна, ¹⁾ то можно сравнить удѣльный объемъ гексагидропсевдокумола съ удѣльнымъ объемомъ мезитилена, цифры удѣльнаго объема для котораго беру у Шиффа ²⁾

¹⁾ Лоссенъ и Цандеръ. А. 225, 116.

²⁾ А. 220, 291.

	уд. о.
гексагидропсевдокумоль	184,5.
мезитилент	162,41.

$$22,09 = 37,36 \text{ (на каж. атому водорода)}$$

Такъ какъ удѣльный вѣсъ псевдокумола, изъ коего я исходилъ, выше удѣльнаго вѣса мезитилена, съ которымъ я теперь сравниваю, то разница удѣльныхъ объемовъ между нимъ и гексагидропсевдокумолемъ еще ближе будетъ подходить къ разницѣмъ, приведеннымъ у Лоссена и Цандера:

Гексагидротолуоль C_7H_{14} - 141,8	Гексагидроиз. C_8H_{16} - 164,8
толуоль C_7H_8 - 117,9	изоксиллъ C_8H_{10} - 139,67
<u>23,83 = 3.7,9</u>	<u>25,13 = 3. 8,3.</u>

Гомологическія разницы. “Между отдѣльными членами ряда гексагидробензоловъ замѣчается таже правильность, какая доказана для другихъ болѣе изученныхъ гомологическихъ рядовъ,, говоритъ Вреденъ. Это будетъ такъ, когда большее число хорошо изученныхъ гидробензоловъ мы будемъ знать. Температуры кипѣнія, начиная съ C_7H_{14} , до $C_{10}H_{20}$ правда довольно правильно поднимаются приблизительно на 20° , но углеводородъ $C_{10}H_{20}$ не представляетъ по происхожденію своему гомолога съ C_9H_{18} . Что касается удѣльнаго вѣса, то вывести правильность въ его повышеніи, какъ это дѣлаетъ Вреденъ, еще менѣе возможно. Собственно, у него въ рукахъ только удѣльные вѣса двухъ углеводородовъ вполне сравнимы: гексагидротолуола и гексагидроизоксилла: у нихъ разница въ удѣльномъ вѣсѣ 0,01. Для гексагидробензола полученную цифру 0,868. ($\frac{9}{10}$) Вреденъ считаетъ слишкомъ высокою и произвольно беретъ 0,76. Въ этомъ произвольномъ видѣ она удовлетворяетъ правилу. Выводимый удѣльный вѣсъ для гексагидромезитилена 0,79 весьма вѣроятенъ; но мнѣ кажется, вывести его, какъ средній между $C_{10}H_{20}$ и C_8H_{16} , которые не представляютъ настоящей гомологii, едва ли слѣдуетъ. Совершенно пная цифра найдена мною для другого гомолога гексагидроизоксилла, т. е. для моего гексагидропсевдокумола. Эта цифра вообще низка сравнительно съ цифрами удѣльныхъ вѣсовъ гексагидроароматическихъ углеводородовъ: удѣльный вѣсъ

моего гексагидропсевдокумола совершенно тождественъ съ удѣльнымъ вѣсомъ гексагидроизокумола, полученнаго Вреденомъ. это тѣмъ болѣе странно, что я свой гексагидропсевдокумоль получилъ изъ псевдокумола съ удѣльнымъ вѣсомъ болѣе даже высокимъ, чѣмъ его даетъ Варрентъ (см. выше). Словомъ—слишкомъ еще мало точныхъ данныхъ, чтобы вывести даже приблизительную гомологическую разницу, и пользоваться ею для исправления неточнаго удѣльнаго вѣса, а равно и для вычисленія уд. в., не опредѣленнаго вовсе.

Гомологическая разница въ удѣльномъ объемѣ между C_7H_{14} и C_8H_{16} по даннымъ Лоссена и Цандера = 23,0, а между C_8H_{16} и C_9H_{18} будетъ $184,5 - 164,8 = 19,7$. Шиффъ для настоящихъ гомологовъ полагаетъ разницу на каждую группу CH_2 — 19 — 23. Въ этомъ смыслѣ моя цифра 19,7 удовлетворяетъ требованію.

Химическія свойства гексагидробензоловъ.

Гексагидроароматическіе углеводороды формулы C_nH_{2n} представляютъ, какъ говоритъ Вреденъ, рядъ углеводородовъ, который по своимъ свойствамъ (постоянство, неспособность къ прямымъ присоединеніямъ и т. д.) весьма близко примыкаетъ къ углеводородамъ метановаго ряда, т. е. къ параффинамъ. Нужно однако замѣтить, что отношеніе этихъ углеводородовъ къ различнымъ реагентамъ весьма мало изслѣдовано и то, что прежде говорилось съ болѣею рѣшительностію относительно нѣкоторыхъ реакцій, то теперь оказалось не вполне точнымъ. Любопытно, что, тогда какъ Вреденъ гексагидробензолы приближаетъ по свойствамъ къ параффинамъ, Байеръ ¹⁾ о гексагидрометиленѣ говоритъ: "...относится къ окислителямъ подобно мезитилену, только труднѣе подвергается ихъ дѣйствию," т. е. приближаетъ его къ углеводородамъ ароматическимъ ²⁾ Это впрочемъ

¹⁾ А. 187, 165.

²⁾ Тотъ-же Байеръ въ своей послѣдней статьѣ о конституціи бензола (А. 251, 257) говоритъ, что ненасыщенные гидроароматич. кислоты принадлежатъ къ ароматическому, а къ не жирному ряду.

и понятно. Если взглянуть на вопросъ съ точки зрѣнія изученія продуктовъ получающихся при различныхъ обработкахъ, то конечно придется сказать, что гидроароматическіе углеводороды подобны ароматическимъ; если-же принять во вниманіе трудность, съ которой они вступаютъ въ реакціи съ различными реагентами, тогда нельзя не замѣтить значительнаго сходства съ парафинами. Въ общемъ, какъ уже замѣтилъ Вреденъ, постоянство этихъ углеводородовъ, относительно, по крайней мѣрѣ, нѣкоторыхъ реагентовъ, направляющихъ свое дѣйствіе на присоединенные водороды, растетъ съ увеличеніемъ частичнаго вѣса углеводорода, или скорѣе съ увеличеніемъ числа боковыхъ цѣпей.

Отношеніе къ сѣрной кислотѣ. По словамъ Вредена дымящаяся сѣрная к. на гексагидропиксоллъ не дѣйствуетъ при обыкновенной температурѣ; медленное дѣйствіе проявляется только при нагреваніи, при чемъ выдѣляется сѣрнистый ангидридъ и ближе не изслѣдованная, не ясно кристаллическая сульфокислота.

Концентрированная сѣрная к. на гексагидроцимолъ, полученный гидрогенизаціей нафталина, при комнатной температурѣ не дѣйствуетъ и только послѣ 25 часоваго стоянія съ дымящейся сѣрной к. (Вреденъ) послѣдняя окрашивается въ болѣе бурый цвѣтъ и появляется запахъ сѣрнистаго ангидрида. Такъ же индифферентно относятся и другіе гексагидробензолы къ сѣрной к., на сколько по крайней мѣрѣ можно судить о томъ изъ существующихъ косвенныхъ указаній.

Нѣсколько инныя явленія я замѣтилъ при очисткѣ дымящейся сѣрной к. гексагидропсевдокумола. Для этой цѣли я прибавлялъ къ сырому гидропродукту, кипящему ниже 141° , около $\frac{1}{2}$ объема дымящейся сѣрной к. Этого количества несомнѣнно должно было хватить для удаленія всѣхъ продуктовъ неполной гидрогенизаціи; а между тѣмъ, при новой обработкѣ отдѣленнаго углеводороднаго слоя свѣжей дымящей кислотой въ прежнемъ количествѣ происходило опять въ первый моментъ сильное разогрѣваніе, выдѣленіе SO_2 и побурѣніе кислоты. Даже послѣ 3-кратной подобной обработки (съ продолжительнымъ стояніемъ

и взбалтываніемъ) все таки явленія оставались одинаковыми: при прилигнн свѣжей кислоты углеводородный слой убывалъ. Очевидно дымящая сѣрная к. даже при обыкновенной температурѣ дѣйствуетъ на гексагидроуглеводороды, особенно въ избыткѣ, при взбалтыванн и частой перемѣнѣ ея.

Бромъ не соединяется съ гексагидроароматическими углеводородами. Они вообще, какъ замѣчено выше, обладаютъ вполне предѣльнымъ характеромъ и слѣдовательно не способны ни къ какому реакціямъ прямого присоединенія. Въ этомъ согласны всѣ изслѣдователи гексагидробензоловъ. На гексагидрометиленъ бромъ дѣйствуетъ при нагреванн съ выдѣленіемъ HBr (Байеръ). На гексагидроизокемполь «при смѣшенн болѣе значительныхъ количествахъ» ¹⁾ бромъ дѣйствуетъ съ самонагреваніемъ и обильнымъ выдѣленіемъ HBr ; тоже и съ гексагидроцимоломъ изъ нафталина (Вреденъ).

Продукты дѣйствія брома, т. е. бромосубституты, не изучены: но Вредену для гексагидроизокемпола, обработаннаго при нагреванн выше 100° избыткомъ брома до прекращенія HBr , эти бромосубституты представляютъ непостоянныя маслянистыя вещества, чернѣющія отъ алкогольнаго жѣдкаго калп, съ выдѣленіемъ обильныхъ количествъ бромистаго калия; какихъ-либо определенныхъ — кристаллическихъ продуктовъ наблюдать здѣсь не удалось.

Я для сравненія съ мононафтеномъ испробовалъ дѣйствіе Br на гексагидропсевдокумоль въ присутствн небольшого количества бромистаго алюминія.

Въ пробирку влито было брому нѣсколько болѣе, чѣмъ нужно для переведенія 0,7 гр. гексагидропсевдокумола въ трибромпсевдокумоль, прибавлено Al около 0,1 грамма; пробирка охлаждена смѣсомъ съ солью. Въ эту охлажденную смѣсь я прилил 0,7 грамма гексагидропсевдокумола 135° — 138° .

Реакція пошла сначала очень медленно и только, когда пробирка вынута изъ смѣга, началось болѣе энергичное выдѣленіе

¹⁾ Вреденъ. Ж. 9, 249.

НВг. Послѣ 3-дневнаго стоянія на холоду большая часть брома осталась еще не прореагировавшею. Опытъ неудалось сдѣлать такъ, какъ онъ шелъ при мононафтенѣ: содержимое пробирки не было достаточно защищено отъ влажности и, вѣроятно, весь, или большая часть бромистаго алюминія раньше разложилась. Продуктъ реакціи—густое масло—промыть щелокомъ, отъ коего отдѣлеть эфиромъ. Изъ этого масла при продолжительномъ стояніи вовсе не выдѣлилось кристалловъ; оно сильно побурѣло приняло видъ смолы и при нагреваніи на водяной банѣ выдѣлило нѣсколько НВг. Въ немъ однако, вѣроятно, были и кристаллическіе продукты, выдѣленію которыхъ мѣшала смола.

Съ нитрующей смѣсью эта смолистая масса быстро растворяется при нагреваніи на водяной банѣ. Вода отсюда выдѣлила немного кристаллическаго вещества. Оно послѣ перекристаллизовки изъ бензола (кристаллизація неясная) и спирта оставалось желтоватымъ и плавилось 185° — 192° съ сильнымъ побурѣніемъ. Тринитропсевдокумоль плавится при 185° .

Для повторенія опыта взято около 0,3 грамма углеводорода рядомъ стоящей фракціи 133° — 135° . Углеводородъ влить въ небольшомъ количествѣ Вг съ $AlBr_3$, и черезъ нѣсколько секундъ, послѣ бурнаго выдѣленія НВг, смѣсь вылита на часовое стеклышко. Оно быстро по удаленіи Вг и не прореагировавшаго углеводорода покрылось игольчатыми кристаллами. Отжатые и возогнаные кристаллы плавилсь 227° — 229° .

Трибромпсевдокумоль плавится— 225° — 226° и имѣетъ такіе же свойства, какъ и эти кристаллы.

Въ такихъ-же точно условіяхъ и изъ порціи 135° — 138° удалось получить игольчатые кристаллы съ т. п. 227° — 228°

Мнѣ и съ мононафтеномъ въ первой формѣ опыта не всегда удавалось получать кристаллическаго бромида: повидимому влажность способствуетъ образованію смолистыхъ продуктовъ мѣшающихъ выдѣленію кристалловъ.

На дѣйствіе іода указываетъ только Вреденъ, хотя оно представляетъ несомнѣнный интересъ. При методѣ полученія гид-

роароматических углеводородов съ HJ выдѣляется J и его стараются такъ или иначе удалить изъ сферы дѣйствія, или по крайней мѣрѣ ослабить его дѣйствіе.

При гидрогенизаціи какого-либо ароматическаго углеводорода получается рядомъ съ гексагидроуглеводородомъ того-же содержанія углерода рядъ насыщенныхъ-же продуктовъ съ болѣе низкой температурой кипѣнія, что указываетъ на распадѣніе частицы взятаго ароматическаго углеводорода. Такъ оказалось у меня при гидрогенизаціи псевдокумола. Рядомъ съ углеводородомъ C_9H_{18} съ т. к. 135° — 138° я получилъ, какъ указалъ выше, фракцію 80° — 133° , въ которой могутъ содержаться гексагидробензолъ, гексагидротолуолъ и гексагидроксилолъ. Между другими дѣятелями, вызвавшими распадѣніе частицы псевдокумола или гексагидропсевдокумола, іоду, вѣроятно, принадлежитъ первое мѣсто, что высказалъ уже Бертло и чего никто не опровергаетъ. Далѣе, аналогично дѣйствію іода на терпены іодъ могъ-бы служить средствомъ для дегидрогенизаціи гидроароматическихъ углеводородовъ. Однако эта очевидно важная реакція почти здѣсь не изучена и конечно по той простой причинѣ, что никто не имѣлъ для этой цѣли достаточнаго количества чистыхъ гексагидроароматическихъ углеводородовъ фор. C_nH_{2n} . Вотъ что только сообщаетъ Вреденъ о дѣйствіи іода на гексагидроизоксилолъ. ¹⁾

Іодъ дѣйствуетъ на гексагидроизоксилолъ при нагрѣваніи съ постояннымъ выдѣленіемъ іодистаго водорода. Въ одномъ опытѣ было израсходовано 6 частей іода на одну часть углеводорода. Къ концу реакціи выдѣленіе іодоворода слабое. Главнымъ продуктомъ является бурое смолистое вещество, содержащее іодъ; сверхъ того—масло, кипящее 90° — 120° и 120° — 140° . Въ первой фракціи окисленіемъ хамелеономъ въ щелочномъ растворѣ не удалось доказать присутствія какихъ-либо нерастворимыхъ въ водѣ кислотъ. Вторая фракція съ бромомъ даетъ бѣлый кристаллическій продуктъ, съ выдѣленіемъ HBr; кристаллы плавятся при 220° и нитровались въ кристаллическое нитротѣло.

1) Ж. IX, 249,

Больше никаких указаний на природу полученных продуктов у Вредена нетъ.

Относительно дѣйствія хлора никаких указаний не имѣется; вѣроятно, происходитъ болѣе или менѣе энергичное замѣщеніе.

Отношеніе къ азотной кислотѣ. Наиболѣе изученнымъ, хотя всетаки не достаточно, наиболѣе интереснымъ и важнымъ является отношеніе гексагидробензоловъ къ азотной к. и къ смѣси серной и азотной кислотъ. Важна эта реакція больше всего потому, что это была до моего ук. на отн. къ Vg съ $AlVg_3$ единственная реакція, указывающая на возможность вновь перейти отъ гексагидробензоловъ къ соответствующимъ ароматическимъ продуктамъ.

Въ виду этого на реакціи нитрованія гидроароматическихъ углеводородовъ я остановлюсь подробнѣе.

Всѣ извѣстные гидроароматическіе углеводороды испытывались на отношеніе ихъ или къ дымящейся азотной к., или къ нитрующей смѣси; но существенный недостатокъ всѣхъ изслѣдованій тотъ, что вовсе не указыв. количественный выходъ получающихся нитроароматическихъ продуктовъ; только Байеръ по поводу гексагидромезитилена дѣлаетъ категорическое замѣчаніе о количествѣ полученнаго тринитромезитилена; а этотъ пунктъ я считаю важнымъ и по отношенію къ только что указанному значенію нитрованія гексагидроароматическихъ углеводородовъ и по отношенію къ выводамъ о природѣ нафеновъ, которые дѣлались на основаніи данныхъ нитрованія.

Начну съ гексагидробензола. Вреденъ говоритъ: ¹⁾ “На чистый гексагидробензолъ, охлаждаемый льдомъ при реакціи, дымящаяся кислота не дѣйствуетъ; но когда за тѣмъ смѣсь была оставлена стоять при комнатной температурѣ, то черезъ сутки появились слабо красные пары, при дальнейшемъ стояніи начиналъ выдѣляться газъ, реакція постоянно ускорялась, а въ продуктѣ былъ полученъ нитробензолъ., Къ сожалѣнію, не ука-

¹⁾ Ж. IX, 252.

зывается, сколько получается нитробензола, хотя по смыслу фразы, особенно принимая во внимание слѣдующій за тѣмъ выводъ о большой легкости перехода гидробензола въ бензольныя производныя, можно думать, что нитробензола получается не такое ничтожное количество, которое можно-бы принять образовавшимся на счетъ примѣси къ гексагидробензолу продуктовъ не полной гидрогенизаціи бензола, или самого бензола ¹⁾.

Бертло ²⁾ при гидрогенизаціи бензола послѣ нѣсколько разъ повторенныхъ нагрѣваній съ HJ получилъ, какъ онъ думаетъ, смѣсь C_6H_2 и C_6H_{14} . Эта смѣсь противостоитъ непродолжительному дѣйствию дымящей азотной кислоты.

Чистый гексагидротолуолъ съ сѣрноазотной смѣсью при обыкновенной температурѣ не измѣняется, а при нагрѣваніи вполне сжигается въ CO_2 и H_2O (Вреденъ), ³⁾. Изъ не вполне очищенного гексагидротолуола въ теченіе одного дня въ дымящей HNO_3 только слѣды растворились съ едва замѣтнымъ выдѣленіемъ газа. При болѣе подходящихъ условіяхъ, вѣроятно, этотъ углеводородъ, подобно предъидущему и послѣдующему углеводороду, можетъ дать соответствующіе нитропродукты.

Гексагидропиксололъ при нитрованіи сѣрноазотной кислотой даетъ тринитропиксололъ (Вреденъ) ⁴⁾.

Гексагидропарапиксололъ Шиффа ⁵⁾ съ сѣрноазотной кислотой даетъ тринитропарапиксололъ.

Изъ своихъ опытовъ Вреденъ дѣлаетъ выводъ, что водородъ гидроароматическихъ углеводородовъ держится тѣмъ прочнѣе, чѣмъ болѣе боковыхъ цѣпей, — выводъ согласный и съ выше указанною способностью съ большей или меньшей легкостью присоединять водородъ. Однако, выводъ этотъ, какъ онъ ни вѣроя-

¹⁾ Слѣдуетъ оговориться: у Вредена слишкомъ мало гаранцій за чистоту этого гексагидробензола; возможно, что въ немъ значительное количество бензола.

²⁾ С. г. 85, 834.

³⁾ А. 187, 162.

⁴⁾ Ж. IX, 248.

⁵⁾ В. 13, 1408.

тѣнь а priori, фактически изъ опытовъ Вредена не особенно ясно выходитъ: правда, тогда какъ гексагидробензолъ уже при обыкновенной температурѣ отдаетъ свои водороды азотной кислотѣ, гексагидротолуолъ не далъ ароматическаго нитропродукта; но гексагидроизоксилолъ вновь даетъ тринитроизоксилолъ. Еще болѣе противорѣчитъ тому-же категорическое заявленіе Байера о гексагидромезитиленѣ: «Особенно гладко идетъ дѣйствіе дымящейся азотной кислоты: если нагревать съ ней осторожно долгое время углеводородъ, то онъ до послѣдней капли превращается въ тринитромезитиленъ». Принимая во вниманіе этотъ фактъ, можно какъ разъ обратное заключеніе вывести: способность гексагидробензоловъ давать ароматическіе нитропродукты, т. е. отдавать свои водороды съ переходомъ въ соотвѣтствующіе ароматическіе продукты—возрастаетъ, а не падаетъ съ увеличеніемъ частицы. Такое именно заключеніе вывели Марковниковъ и Шпади въ своей статьѣ «О химическомъ характерѣ нафтеноевъ»¹⁾.

Уже по этой только причинѣ является интереснымъ, какъ отнесется къ нитрованію мой гексагидропсевдокумолъ, не говоря уже о тѣхъ выводахъ, которые дѣлались на основаніи нитрованія о природѣ нафтеноевъ.

Съ этой цѣлью я 3 грамма гексагидропсевдокумола прилил къ 50 сс. смѣси азотной кислоты съ сѣрной. Смѣсь въ ретортчкѣ съ обратнымъ холодильникомъ оставлена стоять при комнатной температурѣ въ теченіе ночи; при этомъ не было замѣчено никакихъ признаковъ реакціи. Затѣмъ, реторта нагревалась на водяной банѣ до 85°—90°. Черезъ 8 часовъ, при частомъ взбалтываніи, еще оставался замѣтнымъ слой углеводорода; въ теченіе ночи потомъ все прореагировало. Прозрачный продуктъ реакціи былъ влитъ въ стаканъ съ ледяной водой, при этомъ тотчасъ-же выдѣлился хлопчатый осадокъ. Промытый и отжатый онъ вѣсилъ 0,06 грамма; растворился легко въ бензолѣ и изъ него выкристаллизовался въ видѣ иголь. Постоянной точки плавленія получить не удалось: для очистки вещества было слишкомъ мало. Все расплавилось отъ 185° до 210°, причѣмъ больше половины плавилось около 185°—точки плавленія тринитропсевдокумола.

¹⁾ Ж. XIX, 516.

Такое ничтожное количество получающагося тринитропсевдокумола стоитъ очевидно въ противорѣчїи съ фактомъ, указаннымъ выше по поводу гексагидромезитилена. Это заставило меня повторить опытъ Байера въ его условїяхъ и притомъ съ гексагидромезитиленомъ.

Я приготовилъ небольшое количество гексагидромезитилена тѣмъ-же точно способомъ, какъ и гексагидропсевдокумоль, исходя изъ чистаго мезитилена съ т. к. 163° — 164° . Около 2 граммъ гексагидромезитилена съ т. к. 135° — 140° , очищеннаго предварительно дымящейся сѣрной кислотой и перегнаннаго надъ металлическимъ натріемъ, я слабо нагрѣвалъ на водяной банѣ съ дымящейся азотной кислотой до исчезновенія углеводороднаго слоя. При разбавленїи водой выдѣлились только капли масла тяжелѣе воды: тринитромезитилена не оказалось. Другая маленькая порція того-же гексагидромезитилена, обработанная нитрующей смѣсью, дала весьма незначительное количество кристаллическаго продукта, точки плавленїя котораго я даже не рѣшился опредѣлять. Итакъ, результаты всѣхъ моихъ трехъ опытовъ стоятъ въ рѣзкомъ противорѣчїи съ заявленїемъ Байера. Я не могу рѣшить, какова причина этого страннаго несогласїя: то-ли, что у меня и у Байера были совершенно различные гексагидромезитилены, или я не могъ, благодаря краткости указанїй Байера, соблюсти его условїй реакціи. За то мои опыты прекрасно согласуются съ данными Вредена о нитрованїи гексагидробензоловъ и вполне подтверждаютъ его заключенїе о зависимости между способностью отдавать водороды и величиной частицы изслѣдуемаго углеводорода.

Основываясь на указанїи главнымъ образомъ Байера-же, и Орловъ ¹⁾ тетрагидротерпень вышеупомянутый $C_{10}H_{20}$ считаетъ *рѣзко отличнымъ* отъ гидробензоловъ по своей неспособности давать соотвѣтствующїй нитросубститутъ ароматическїй. Я думаю, мои опыты устраняютъ это *рѣзкое отлїчїе*.

Отношенїе къ окислителямъ. Вредену какъ указано выше, не удалось при посредствѣ брома и іода перейти отъ гексагидропизокилола къ производнымъ изоксилола. Съ той же цѣлью

¹⁾ Ж. XV, 50.

онъ ¹⁾ дѣйствовалъ на гексагидроизооксиполъ слабо накаленной окисью свинца. Однако, результатовъ и здѣсь желаемыхъ не получилъ: реакція происходитъ сложная и изооксипола констатировать не удалось.

Продажная азотная кислота, разбавленная 2 объемами воды (болѣе слабая не дѣйствуетъ), окисляетъ гексагидроизооксиполъ; происходитъ однако полное распаденіе частицы съ образованіемъ воды и угольной кислоты и какой то маслянистой кислоты, напоминающей по запаху кислоту масляную; ароматическихъ кислотъ не констатировано. Оставшееся не раствореннымъ масло оказалось не измѣненнымъ гексагидроизооксиполомъ, дававшимъ при нитрованіи чистый тринитроизооксиполъ.

На столько-же безуспѣшно, говорить Вреденъ, было окисленіе гексагидроизооксипола хромовою окислительною смѣсью и хромовою кислотою въ водномъ или уксусн. растворѣ. Слабые растворы не дѣйствовали, а въ крѣпкихъ происходило полное разрушеніе частицы углеводорода.

Этимъ нечерпываются все, что извѣстно объ отношеніи гексагидроароматическихъ углеводородовъ къ окислителямъ: матеріалъ весьма бѣдный, и дѣлать изъ него выводы какіе бы то ни было—воплнѣ преждевременно. Я не рѣшился-бы даже утверждать вывода Вредена, что гексагидроизооксиполъ подобенъ, по отношенію къ окислителямъ, парафиновымъ углеводородамъ.

Можно только сказать, что въ тѣхъ условіяхъ, какія указываетъ Вреденъ, окисленіе *не приводитъ къ ароматическимъ продуктамъ.*

¹⁾ Ж. IX, 250.

Г Л А В А I V.

Производныя гексагидробензоловъ.

Вещества въ тѣсномъ смыслѣ слова производнаго (т. е. полученнаго) отъ гексагидробензоловъ мы не знаемъ ни одного, и понятно почему. Всѣ гексагидробензолы получены были въ такихъ малыхъ количествахъ, что ихъ даже не хватало на маломальски обстоятельныя изученія ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ, а получать изъ нихъ производныя—нечего было и думать.

Извѣстно однако не мало соединенийъ полученныхъ отчасти изъ ароматическихъ соединенийъ, отчасти изъ жирныхъ, отчасти найденныхъ въ готовомъ состояннн въ природѣ, которыя или по способу полученія, или по своимъ свойствамъ могутъ считаться съ большою вѣроятностью производными гексагидробензоловъ.

Въ числѣ такихъ веществъ я долженъ былъ-бы описать терпены и группу камфоры; но литература по этимъ соединеніямъ столь обширна, что разсмотрѣніе ея заняло-бы мѣста болѣе, чѣмъ весь настоящій мой трудъ, по этому я принужденъ эти группы опустить, тѣмъ болѣе, что я въ этой области не имѣю собственныхъ работъ; ограничусь только краткимъ описаніемъ ментола и его производныхъ, такъ какъ онъ по моему мнѣнію, близко стоитъ къ нафтеновымъ алкоголямъ.

Галоидныя и спиртовыя производныя *).

А) Полученныя изъ ароматическихъ углеводовъ.

1) **Шестихлористый бензолъ** $C_6H_2Cl_6$. Его получили сначала Митчерлихъ ¹⁾, Пелиго ²⁾ и Лоранъ ³⁾, выставляя на солнечный свѣтъ бензолъ въ большой склянкѣ наполненной хлоромъ. Lesimple и Heys ⁴⁾ указываетъ, что шестихлористый бензолъ получается также, если пропускать хлоръ въ кипящій бензолъ, или дѣйствовать на бензолъ соляной кислотой и двухромовымъ кали (Юнгфлейшъ ⁵⁾).

Удобнѣ всего получается шестихлористый бензолъ по Leeds'у и Everhat'у при пропусканіи хлора на поверхность бензола, заключеннаго въ большихъ колбахъ, на солнечномъ свѣтѣ. Полученное соединеніе перекристаллизовывается изъ теплаго бензола. Оно представляетъ большіе моноклиническіе кристаллы, плавящіеся при 157° , кипятъ при 288° съ отщепленіемъ соляной кислоты. Алкогольное ѣдкое кали разлагаетъ его вполне на соляную кислоту и не симметричный трихлорбензолъ. Азотная кислота на него не дѣйствуетъ даже при нагреваніи, между тѣмъ какъ цинкъ въ алкогольномъ растворѣ редуцируетъ въ бензолъ ⁶⁾ (Зининъ).

При пропусканіи хлора въ кипящій бензолъ на солнечномъ свѣтѣ получается еще изомерный шестихлористый бензолъ, который кристаллизуется въ правильныхъ октадрахъ, тетрадрахъ

*) Свѣдѣнія объ этихъ производныхъ, приведенныя ниже, почерпнуты мною отчасти изъ: 1) *Handbuch der organischen chemie* von Beilstein, 2-те Aufl., 2) *Ausführliches Lehrbuch der Chemie* von H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, отчасти изъ оригинальныхъ статей, на которыя указаны ссылки, отчасти изъ *Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate* von. Dr. V. Tollens.

1) P. 35, 370.

2) A. ch. (2) 56, 66.

3) A. 23, 68.

4) A. 137, 123; Z. 1871, 239.

5) J. 1868, 355.

6) Z. 1871, 284.

и т. д. Плавится при 300° и возгоняется. Спиртовымъ ѣдкимъ кали кипящимъ измѣняется медленно; не измѣняется при кипяченіи съ спиртовымъ цианистымъ калиемъ; эти реакціи и служатъ для отдѣленія его отъ вышеописаннаго шестихлористаго бензола (Messier). 1) Schürhaus 2) предполагаетъ, что послѣднее соединеніе не изомеръ шестихлористаго бензола, а двѣнадцатихлористый дифенилъ — $C_{12}H_{10}Cl_{12}$.

2. Однохлоренный шестихлористый бензолъ $C_6H_5Cl_7$ получается при обработкѣ хлоромъ на солнечномъ свѣтѣ бензолсульфона. Кристаллизуется изъ теплаго спирта въ маленькихъ квадратныхъ призмахъ, которыя плавятся при 255° — 257° (Otto) 3).

3. Двухлоренный шестихлористый бензолъ $C_6H_4Cl_8$ полученъ Юнгфлейшемъ 4) при обработкѣ бензола хлоромъ на солнечномъ свѣтѣ. Плавится при 250° , кристаллиз. въ ромбическихъ призмахъ.

4) Шестибромистый бензолъ $C_6H_5Br_6$ полученъ Митчерлихомъ при дѣйствіи брома на бензолъ на солнечномъ свѣтѣ 5). Кристаллизуется изъ эфирнаго раствора въ косыхъ ромбическихъ призмахъ и распадается съ алкогольнымъ ѣдкимъ кали на трибромбензолъ и HBr . Если на него въ бензольномъ растворѣ дѣйствовать Zn (C_2H_5)₂ и продуктъ за тѣмъ обработать хромовой смѣсью, то получаютъ бензойная дибромбензойная, изо-и терефталевая кислоты 6).

5. Двухлоренный шестихлористый толуолъ $C_6H_4Cl_2CH_3Cl_6$ получается при продолжительномъ дѣйствіи хлора на толуолъ на холоду. 7) Кристаллизуется изъ сѣрнистаго углерода въ большихъ призмахъ, плавящихся 150° . При нагреваніи съ алкоголь-

1) С. г. 98, 436.

2) В. 17, 2256.

3) А. 141, 101.

4) Z. 1868, 486.

5) А. 16, 173.

6) Ador, Rilliet. Bul. 24, 485.

7) А. 142, 304.

нымъ ѣдк. кали до 110° распадается на HCl и $\text{C}_6\text{HCl}_4\text{CN}_3$, — жидкость, кипящая при 280° — 290° (Pierer).

Слѣдующія два соединенія по методу полученія должны быть отнесены сюда; но ихъ существованіе и свойства пока сомнительны. Оба они получены Каріусомъ. По своему отношенію съ одной стороны къ гидроароматическимъ соединеніямъ, съ другой — къ углеводамъ эти соединенія заслуживаютъ вниманія, а работа Каріуса повторенія.

6. Бензолтрихлоргидринъ $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_3$.

По Каріусу ¹⁾ получается при дѣйствіи воднаго раствора хлорноватистой кислоты на бензолъ при охлажденіи; лучше не на прямомъ свѣтѣ. Трудно растворима въ водѣ легко въ эфирѣ алкоголь. Представляетъ тонкіе листочки, плавающіеся при 10° . Щелочи отнимаютъ весь хлоръ, ѣдкія — съ полнымъ разложеніемъ. При нагрѣваніи съ HJ даетъ іодистый гексилъ; съ содой даетъ фенозу. Странно, что изъ бензола получается такое нестойкое тѣло, не дающее вновь бензоловыхъ производныхъ. Wehmerу ²⁾ не удалось получить препарата, могущаго служить для изслѣдованія.

7. Феноза Каріуса $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$. Для ея полученія Каріусъ ³⁾ рекомендуетъ 1 молекулу предъидущаго соединенія растворить въ алкоголь, разбавить водой до 1%-го раствора и, прибавивъ 3 молекулы соды, нагрѣвать на водяной банѣ часовъ 6 — 8., затѣмъ, извлечь изъ нейтрализованнаго воднаго раствора фенозу эфиромъ.

Она аморфна, расплывается на воздухѣ, легко растворяется въ водѣ, алкоголь, не растворима въ эфирѣ, сладка на вкусъ. Разлагается уже выше 100° ; отъ щелочей и кислотъ бурѣетъ и даетъ гуминовыя вещества. Растворяетъ известь, баритъ, углекислый кальцій. Редуцируетъ феллингову жидкость съ дрожжами не бродитъ. Азотная кислота окисляетъ ее въ щавелевую кислоту. При перегонкѣ съ HJ даетъ іодистый гексилъ. Препятет-

¹⁾ А. 126, 324, 140, 20

²⁾ Kurses Handbuch der Rohlenhydrate vno Tollens; 1888 г. стр. 253.

³⁾ А. 136, 323.

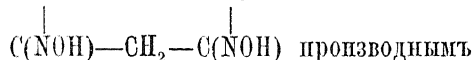
вуететь осажденію окиси мѣди щелочами. Даеть хлопчатый осадокъ съ амміачнымъ растворомъ свинцоваго сахара. Съ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при нагрѣваніи даеть кислоту подобную глицериновой. Всѣ свойства этого соединенія напоминаютъ глюкозы. Каріусъ ее называеть изомеромъ глюкозы.

Этоже соединеніе Renard, ¹⁾ думаеть, получилъ при электролизѣ толуола съ спиртомъ и слабой H_2SO_4 .

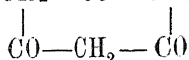
8. Гексагидротрихлорфлороглюцинь $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Это тѣло Nasuga и Benedikt получили, редуцируя тѣло $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OBr})_3\text{Br}_2$ (гексабромфлороглюцидибромидъ) посредствомъ олова и соляной кислоты. Оно представляетъ длинная иглы, плавящіяся при 125° .

9. Здѣсь-же упомяну о триоксимъ флороглюцина. Байеръ ²⁾ показалъ, что флороглюцинь $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ реагируетъ съ гидроксидаминомъ, образуя соединеніе $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$. Ему Байеръ приписываетъ такое строеніе:

$\text{CH}_2 - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_2$. Въ этомъ видѣ представляется оно



гексагидробензола и соотвѣтствуетъ псевдоформѣ флороглюцина:



Въ общемъ можно замѣтить, что перечисленныя производныя гексагидробензоловъ во 1) способны при той или другой обработкѣ переходить въ ароматическія соединенія; во 2) галонды въ галондныхъ производныхъ отнимаются спиртовой ѣдкой щелочью въ видѣ галондородныхъ кислотъ, но не всѣ: отщепленіе галондородода идетъ до тѣхъ поръ, пока частица не будетъ соотвѣтствовать формулѣ $\text{C}_n \text{X}_{2n} - 6$, т. е. пока не получится ароматическое производное. 3) Замѣтить галонды въ галондныхъ производныхъ, напр. ацетильной группой, или водородомъ не удастся въ указанныхъ условіяхъ. 4) Количество присоединенныхъ одноатомныхъ группъ не превышаетъ 6. Только

¹⁾ J. 1881, 353.

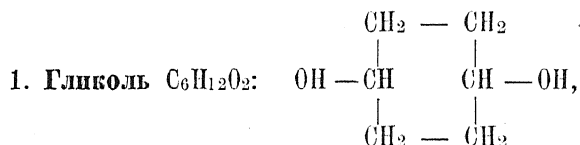
²⁾ B. 19. 159.

Кариусу удалось (если только это вѣрно) перейти отъ гидроароматическаго соединенія къ жирному предѣльному.

Такъ какъ присоединеніе галоида къ бензолу и толуолу идетъ довольно легко, интересно было-бы изъ этихъ галоидныхъ производныхъ испробовать получить въ другихъ условіяхъ гексагидроуглеводороды, замѣщая галоидъ водородомъ: не будетъ-ли это болѣе легкимъ способомъ полученія гексагидробензоловъ?

В. Галоидныя и спиртовыя производныя гидроароматическихъ углеводородовъ по формулѣ и по свойствамъ, но не полученныя изъ ароматическихъ соединеній.

Я считаю умѣстнымъ упомянуть здѣсь о нѣкоторыхъ подобныхъ производныхъ: ихъ въ скоромъ времени, вѣроятно, удастся связать съ гексагидроароматическими углеводородами. Таковы:



полученный Hübner'омъ и Müller'омъ¹⁾ изъ эпихлоргидрина при дѣйствіи на него въ эфирномъ растворѣ металлическаго натрія и затѣмъ обработкой полученнаго продукта водой; кипитъ 218° — 225° , не летучъ съ парами воды.

Приведенная формула гадательна: никакихъ доказательствъ за нее не имѣется у авторовъ.

2. Кверцитъ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$. Этотъ изомеръ, по формулѣ, изодульцита, обладающаго нѣсколькими реакціями глюкозы, быть можетъ пятнатомный спиртъ гексагидробензола, т. е. $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_5$. Онъ уже давно полученъ былъ изъ желудей Brasconnot²⁾ и Dessaignes³⁾, изслѣдованъ въ недавнее время точнѣе Nomann'омъ⁴⁾ и Grünier⁵⁾. Его извлекаютъ водой изъ желудей, кипятятъ экстрактъ съ известью,

¹⁾ А. 159, 186.

²⁾ А. ch. (3), 37, стъ 392.

³⁾ А. 81, 103, 251.

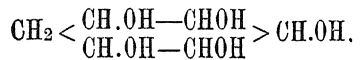
⁴⁾ А. 190, 282.

⁵⁾ А. ch. (5), 15, 1; Bul. (2), 29, 312; 32, 22.

Фильтруют, нейтрализуют, для удаленія сахаристыхъ веществъ подвергаютъ броженію съ дрожжами, выпариваютъ и кристаллизуютъ. Кристаллы пл. при 222°, растворяются въ 8—10 частяхъ воды, меньше въ алкогольѣ, эфирѣ. бензолѣ. (а) D = +24, При нагреваніи въ безвоздушномъ пространствѣ онъ даетъ сначала эфиръ кверцита—C₁₂H₂₂O₉, затѣмъ кверцитанъ C₆H₁₀O₄ и, наконецъ, перегоняются—хинонъ, гидрохинонъ, пирогаллолъ и пр. Также при сплавленіи съ КОН онъ образуетъ гидрохинонъ, хинонъ, вмѣстѣ со щавелевою и малоною кислотою. Съ іодистымъ водородомъ (к. 127°) кверцитъ при продолжительномъ кипяченіи даетъ бензолъ, фенолъ, пирогаллолъ, далѣе іодистый гексилъ, гексиленъ и наконецъ гексанъ. Также съ НВг получаютъ ароматическія производныя. Съ перекисью марганца и сѣрной кислоты получается хинонъ.

Все указанныя реакціи заставляютъ думать, что въ кверцитѣ присутствуетъ бензоловое ядро; впрочемъ, образованіе производныхъ бензола наблюдается и въ настоящихъ углеводахъ: такъ, при 200° тростниковый сахаръ съ водой даетъ пирокатехинъ и пр.; однако никто еще не высказалъ взгляда на углеводы, какъ на производныя гидроароматическихъ углеводовъ.

Канонниковъ¹⁾, на основаніи величины частичнаго преломленія кверцита, считаетъ его не содержащимъ двойныхъ связей и приписываетъ ему формулу:



Противъ этой формулы говорятъ недавно указанные Kiliani и Scheibler'омъ²⁾ факты; именно, кверцитъ при окисленіи HNO₃ даетъ кислоту слизевую и тригидроксенглютаровую.

Получить при окисленіи ароматическіе продукты, аналогичныя продуктамъ изъ инозита (см. ниже), имъ не удалось пока.

Если вѣрно то, что кверцитъ 5 атомный спиртъ гексагидробензола, то его отношеніе къ НГ интересно для насъ при рѣше-

1) Ж. XV, 460,

2) В. 22, 517.

ни вопроса о томъ, далеко-ли можетъ пойти гидрогенизація бензола безъ распаденія частицы: кверцитъ въ числѣ прочихъ производныхъ даетъ іодистый гексанъ, гексенъ, гексанъ и съ замѣчательной легкостью.

А вотъ факты (Номанн), говоряшіе за присутствіе въ кверцитѣ 5- гидроксильныхъ. Съ азотной кислотой онъ даетъ $C_6H_7(NO_3)_5$, съ соляной к. $C_6H_{11}O_4Cl$, $C_6H_9O_2Cl_3$ и, након., $C_6H_7Cl_5$. Съ укусуемымъ ангидридомъ получаются: ди-, тетра- и пента-ацетаты; тоже и съ другими органическими кислотами.

Отличіе его отъ настоящихъ углеводовъ состоитъ въ томъ, что онъ индифферентно относится къ воднымъ щелочамъ и фелинговому раствору и левулиновой кислоты не даетъ.

3. **Пинитъ** полученъ изъ калифорнской *Pinus Lambertiana* Бертло¹⁾; по реакціи этеризаціи укусуемымъ ангидридомъ, есть также 5-атомный спиртъ. Онъ съ іодистымъ фосфоромъ даетъ феноль и друг. ближе не опредѣленные вещества. Соляная кислота даже при 100° на него не дѣйствуетъ; фелинговой жидкости ни редуцируетъ, даже послѣ кипяченія съ кислотами. Съ дрожжами не бродитъ. Плавится выше 150° .

Еще менѣе изслѣдованъ сенинитъ, изомеръ предыдущихъ спиртовъ.

Для пятиатомнаго спирта гексагидробензола, если онъ гексаметиленъ, изомеровъ не должно-бы существовать.

4. Изомеромъ по формулѣ выше упомянутой фенозы является **Инозитъ** $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Будучи весьма распространенъ въ растительномъ царствѣ, быть можетъ, на столько-же и въ животномъ, инозитъ первыми изслѣдователями принимался за углеводъ по своему составу; но свойства его давно заставляли подозревать, что здѣсь ему не мѣсто; это и высказали уже въ 1850 году Marchand²⁾, затѣмъ Wehmer³⁾ и Толленсъ; наконецъ, Maquenne окончательно блестящимъ образомъ подтвердилъ это,

1) A. ch. (3), 46, 76 и 54, 83.

2) | Kurz. Hand. d. Kohl. von

3) | Tollens. 1888, стр. 233.

при чемъ указаль, что инозитъ принадлежить, вѣроятно, къ продуктамъ присоединенія къ бензолу. Добываютъ его изъ бычачьихъ почекъ, изъ сердечной мышцы быка, изъ зеленыхъ стручковъ бобовъ, изъ листьевъ различныхъ растений (напр. изъ листьевъ орѣшника Макуеппе ¹⁾ получилъ около $\frac{3}{10}$ ‰ инозита). Воду терять всю при 100°. Вывѣтривается уже на воздухѣ (Макуеппе). Хорошо растворимъ въ водѣ, трудно въ алкогольѣ.

По Vohl'ю плавится 150°—160°, по Шереру—210°. Болѣе чистымъ его имѣль Макуеппе — съ т. пл. 218°, уд. в. 1,524 при 15°.

Ни одной изъ характерныхъ реакцій углеводовъ онъ не даетъ: съ дрожжами не бродить, къ кислотамъ слабымъ и щелочамъ индифферентен; щелочной растворъ мѣднаго купороса не возстановляетъ; оптически недѣятеленъ.

За то даетъ по Макуеппе'ю рядъ ароматическихкихъ производныхъ: съ HJ при 170° получается бензолъ, феноль, триодофениль, съ HNO₃—тетраоксипхионъ, перхпионъ, трихпионбензолъ, родизоновая к. C₆H₂O₆, и наконецъ кроконовая—C₅H₂O₅ ²⁾.

Съ нитрующей смѣсью, съ ангидридами органическихкихъ кислотъ онъ даетъ производныя шестнатомнаго спирта. Однако съ PCl₅ не удалось получить шестихлористаго бензола—C₆H₆Cl₆.

Обращаю вниманіе на то, что какъ при кверцитѣ такъ и инозитѣ HJ приводитъ къ бензоловымъ производнымъ или къ производнымъ жирнаго ряда (у кверцита), а не къ гексагидробензоловымъ производнымъ...

На основаніи приведенныхъ фактовъ инозитъ можно считать шестнатомнымъ спиртомъ гексагидробензола.

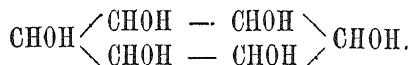
Макуеппе въ послѣднее время снова высказывается противъ принадлежности инозита къ производнымъ гексагидробензола, потому что ему не удалось получить C₆H₆Cl₆, а отъ известнаго

¹⁾ Bul. (2) 47, 291, Ver. Refer. 20, 108.

²⁾ Рядъ этихъ веществъ былъ полученъ также Nietzki и Benkiser'омъ окисленіемъ гексаоксипбензола. В. 18, 499, 1833 и 1842.

шестихлорпетаго бензола не удалось перейти къ уксуному эфиру $C_6H_6(CO_2CH_3)_6$. Онъ считаетъ его маннитомъ съ замкнутой группировкой, т. е. производнымъ гексаметиленя. Maquenne, очевидно, гексагидробензолъ не считаетъ гексаметиленомъ.

Вѣроятная формула инозита будетъ во всякомъ случаѣ:



Въ группѣ терпеновъ и родственныхъ съ ними камфоръ есть нѣсколько соединений, которыя по своей формулѣ могутъ быть отнесены къ числу производныхъ гидроароматическихъ углеводовъ. Между ними я останавливаюсь только на ментолѣ. Онъ, по моему мнѣнію, и по своимъ химическимъ свойствамъ, и по своимъ производнымъ имѣетъ не мало сходства съ нафтеновыми алкоголями; это — единственная причина, которая заставляетъ меня сдѣлать небольшую экскурсію въ весьма интересную и обширную группу соединений.

Ментолъ или **мятная камфора** ($C_{10}H_{20}O$), находящійся въ маслѣ перечной мяты (изъ *Mentha piperita*), тѣло кристаллич.; плавится оно по болѣе точнымъ даннымъ Atkinson'a и Yoschida ¹⁾, Beckett'a и Wright'a ²⁾ при 42°, кипитъ при 210°, (по Arth'у ментолъ кипитъ 211,5° при 736^{мм} (съ поправкой); уд. в. его при 15° = 0,890 (Moriya) ³⁾; вращаетъ влѣво: $(\alpha)_D$ для 10% алкогол. раствора при 18° = 50,1°, и для 5% при 22° $(\alpha)_D = 49,4°$ (Arth) ⁴⁾. Теплота сгорания (1 молекула въ граммахъ) = 1509,1 кал. (Лугининъ ⁵⁾). Мало растворимъ въ водѣ, весьма легко въ алкоголѣ, эфирѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, уксуной кие., петролейномъ эфирѣ, концентрированной HCl и HNO₃.

Послѣ цѣлаго ряда изслѣдованій (Дюма, Вальтера, Оппенгейма) ⁶⁾ ментолъ признанъ алкоголемъ (даетъ алкоголятъ,

¹⁾ Soc. 41, 51.

²⁾ J. 1876, 504.

³⁾ Soc. 39, 77.

⁴⁾ A. ch. (6), 7, 438.

⁵⁾ A. ch. (5), 23, 387.

⁶⁾ A. 6, 252; A. 28, 312; 32, 288; A. 120, 351; 130, 176.

эфир), слѣдовательно его формула будетъ $C_{10}H_{19}OH$. Меншуткинъ ¹⁾, на основаніи начальной скорости и предѣла этерификаціи, считаетъ ментолъ вторичнымъ спиртомъ.

Этому не противорѣчатъ, а скорѣе подтверждаютъ тоже и остальные свойства ментола, какъ спирта; при окисленіи халеономъ онъ не даетъ одноосновной, одноатомной кислоты съ 10 атомами углерода: получается съ 10 угл. только кислота оксиментиловая $C_{10}H_{18}O_3$ (или б. м. кэтонокислота); затѣмъ слѣдуетъ уже распаденіе съ образованіемъ кислотъ жирныхъ: муравьиной, пропионовой, бутирриновой, щавелевой, γ -пимелиновой (Arth) ²⁾. При окисленіи хромовой смѣсью или хромовой кислотой въ искусномъ растворѣ получается тѣло $C_{10}H_{18}O$ —ментонъ.

Ментонъ есть (Moriya, ³⁾ Atkinson и Yoschida ⁴⁾ жидкость, не кристаллизующаяся даже при охлажденіи смѣсомъ съ солью (Atkinson и Yoschida), кип. при $206,3^\circ$ (Atkinson), 207° и 208° (Бекманъ ⁵⁾; получается въ трехъ видоизмѣненіяхъ: въ видѣ право-вращающаго, лѣво-вращающаго и недѣтельнаго (смѣсь первыхъ двухъ); $(a)_D = -28,14^\circ$, или $= +28,18^\circ$.

Эти два видоизмѣненія обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ переходить одно въ другое при низкихъ температурахъ подъ вліяніемъ кислотъ или оснований и воды (Бекманъ). Подобнаго явленія до сихъ поръ не приходилось наблюдать ни при одномъ изъ существующихъ соединенийъ. Ментонъ въ обоихъ изъ своихъ видоизмѣненій не соединяется съ кислыми эфирнокислыми щелочами. За то даетъ характерные для кэтоновъ съ гидроксиламимомъ — ментоноксими $C_{10}H_{18}NH_2O$: правый ментоноксимъ жидкій, лѣвый—кристаллическій (плавящ. при 58°); первый имѣетъ вращеніе $(a)_D = -4,85$; второй — $(a)_D = -41,97$. Оба оксима растворяются безъ измѣненія въ соляной кислотѣ.

1) Ж. XIII, 569.

2) A. ch. (6), 7, 440.

3) Soc. 1881, Trans. 77.

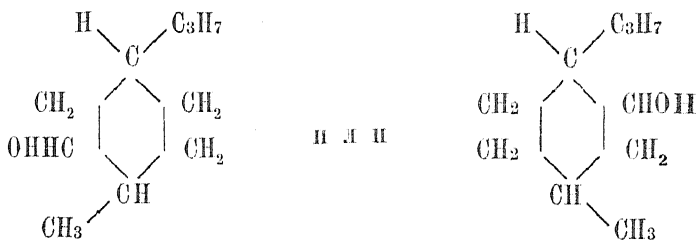
4) Ibid. 1882, Trans. 50.

5) A. 250, 332.

При обработкѣ ментола водоотнимающими веществами (H_2SO_4 , $ZnCl_2$, P_2O_5) получается ментенъ $C_{10}H_{18}$ (Walter, Oppenheim, Moriya, Atkinson и Yoschida). Этотъ ментенъ съ бромомъ даетъ тетрабромидъ $C_{10}H_{18}Br_4$ (б. м. $C_{10}H_{18}Br_2 \cdot Br_2$), который при нагреваніи съ водой и рѣдк. натромъ разлагается съ выдѣленіемъ 4 HBr и цимола (Beckett и Wright ¹⁾). Последний фактъ даетъ право предполагать въ ментолѣ присутствіе бензоловаго ядра съ двумя боковыми цѣпями въ положеніи пара.

Такъ какъ эти боковыя группы при предъидущемъ выдѣленіи изъ ментола воды остаются не тронутыми, нужно думать, что гидроксилъ находится въ бензоловомъ ядрѣ. Далѣе, ментолъ представляетъ насыщенное соединеніе, такъ какъ во 1) онъ не присоединяетъ брома, во 2) его преломляющая способность указываетъ на присутствіе только простыхъ связей (Канонниковъ ²⁾), въ 3) ментенъ присоединяетъ только одну частицу HCl .

На основаніи всѣхъ приведенныхъ фактовъ ментолъ можно принять за спиртъ гексагидроцимола съ гидроксломъ въ ядрѣ. Вотъ его вѣроятная формула ³⁾



Я думаю, однако, нельзя еще считать окончательно рѣшеннымъ, что дѣйствительно въ ментолѣ есть цимоловая (пара) группировка: ментенъ, изъ коего Beckett и Wright получили цимолъ, былъ полученъ дѣйствіемъ такихъ реагентовъ, которые легко могли произвести изомеризацію природнаго мен-

¹⁾ Soc. 1876, I, 1; Bul. 26, 86.

²⁾ Ж. ХИ, 278.

³⁾ Mehrländer; Brühl--B. 21, 457; Beckmann--A. 250, 360.

тола: всё эти вещества природы терпеной и камфорной группы весьма легко измѣняются, какъ извѣстно, подѣ влияніемъ такихъ сильныхъ реагентовъ. Для рѣшенія вопроса интересно было-бы изъ ментена, а также изъ хлористаго ментила получить ментолъ (извѣстенъ переходъ отъ ментона къ ментолу).

Галондныя производныя ментола $C_{10}H_{19}Cl$, $C_{10}H_{19}Br$, $C_{10}H_{19}J$ получены, но плохо изучены.

Хлористый ментилъ $C_{10}H_{19}Cl$ получилъ Оппенгеймъ нагреваніемъ ментола съ HCl ; полученное соединеніе не постоянно: разлагается при перегонкѣ. Къ нему близокъ (или даже тождественъ съ нимъ по мнѣнію авторовъ) хлоридъ $C_{10}H_{19}Cl$, полученный не давно Bouchardat и Lafont присоединеніемъ HCl къ углеводороду $C_{10}H_{18}$ -изомерному, или тождественному съ ментеномъ.

Вальтеръ дѣйствиемъ PCl_5 на ментолъ получилъ хлористый ментилъ, кипящій при 204° , весьма постоянный, не разлагающійся даже съ концентрированнымъ алкогольнымъ KOH ; ему Вальтеръ приписываетъ формулу $C_{10}H_{17}Cl$; вѣрнѣе, что ему принадлежитъ формула $C_{10}H_{19}Cl$. Въ такомъ случаѣ онъ будетъ тождественъ съ хлористымъ ментиломъ Оппенгейма, или скорѣе — изомеренъ: возможно, что при дѣйствіи HCl или PCl_5 происходитъ изомеризація получающагося продукта *).

$C_{10}H_{19}Br$ —жидкость (Оппенгеймъ).

$C_{10}H_{19}J$ —жидкость тяжелая, распадающаяся съ алкогольнымъ K_2S на HJ и ментенъ (Оппенгеймъ). Bouchardat изъ $C_{10}H_{16}+3H_2O$ дѣйствиемъ HJ получилъ $C_{10}H_{19}J$ —близкій іодистому ментилу.

Этотъ іодюръ своими свойствами напоминаетъ, какъ и предъидущія соединенія, производныя нафтенонъ: легко распадается на J , HJ и углеводороды различныя.

1) Bul. 51, 9.

*) Въ нашей лабораторіи Беркенгеймомъ полученъ хлористый ментилъ, близкій къ хлориду Вальтера.

Ментенъ также походитъ и по темп. кип. и по химическимъ свойствамъ на нафтилены. При гидрогенизаціи ментола получается насыщенный углеводородъ $C_{10}H_{20}$ (Atkinson и Yoschida), аналогичный нафтенамъ.

Свойства производныхъ, близость химическихъ свойствъ, какъ напр. отношеніе къ окислителю, даетъ мнѣ нѣкоторое право думать и о сходствѣ въ строеніи ментола съ нафтеновыми спиртами, напр. съ мононафтеновымъ. Последний также не даетъ при окисленіи одноосновной кислоты съ 9 углеродами, не даетъ альдегида, а даетъ, повидному, кетонъ, соответствующій ментону. Это вмѣстѣ съ другими фактами, о которыхъ рѣчь будетъ ниже (въ V гл) говоритъ за то, что и мононафтеновый спиртъ — вторичный. (Смотри выводы и сопоставленія.)

Продукты не полной гидрогенизаціи ароматическихъ углеводородовъ.

Такихъ производныхъ, дѣйствительно происшедшихъ изъ ароматическихъ углеводородовъ, извѣстно очень мало. Здѣсь-же кромѣ нихъ упомяну и о тѣхъ, которыя близки къ гидроар. углев., хотя не получены изъ бензоловыхъ углеводородовъ.

Бертло въ своей статьѣ „къ гидрогенизаціи бензола“¹⁾ указываетъ послѣдовательный рядъ продуктовъ присоединенія водородовъ къ бензолу; но онъ не выдѣляетъ ихъ въ чистомъ видѣ.

За то гидрогалуоловъ есть нѣсколько.

1. Дигидрогалуоль C_7H_{10} полученъ Байеромъ при нагреваніи толуола съ RH_4J до 350° ; кип. при 105° — 108° .

2. О гептинѣ изъ канифоли упомянуто при описаніи нафтиленовъ.

Также существуетъ нѣсколько неполныхъ продуктовъ гидрогенизаціи и для слѣдующихъ рядовъ.

¹⁾ С. г. 85, 831.

3. Кантаренъ C_8H_{12} , — вѣроятно, дигидроортоксилоль полученъ Pissard'омъ ¹⁾ при накаливаніи кантаровой к. $C_{10}H_{12}O_4$ съ известью, такъ-же при кипяченіи съ концентрированнымъ растворомъ фдкого кали соединенія $C_{10}H_{12}J_2O_3$ (изъ Кантаридина+HJ). Кип. 134° — 135° ; пахнетъ терпентиномъ и камфорой. Окисляется и осмоляется весьма быстро на воздухѣ; поглощаетъ въ эфирномъ растворѣ хлористоводородный газъ, даетъ при окисленіи слабой азотной кислотой ортотолуловую и фталевую кислоты.

4. Дигидро-метаксилоль C_8H_{12} . Изъ ксилола съ т. к. 139° этотъ углеводородъ получилъ Байеръ ²⁾, нагревая его съ RH_4J (съ недостаточнымъ количествомъ) 3 дня до 350° . Полученный продуктъ кипѣлъ большею частію 130° — 134° . Порція, кипящая при 133° , имѣла составъ C_8H_{12} по анализу.

5. Тетрагидро-метаксилоль C_8H_{14} полученъ былъ изъ ксилола к. 139° Байеромъ по его методу при нагреваніи ксилола съ 2 частями RH_4J сначала до 280° , а затѣмъ до 320° . Порція продукта, кипящаго около 125° , имѣла составъ C_8H_{14} по анализу. Порція углеводорода 122° — 130° при повторномъ окисленіи хромовой смѣсью дала терефталевую и изофталевую кислоты. Все выше указанная вещества Байера очевидно не представляютъ чистыхъ индивидуумовъ.

6. Въ чистомъ видѣ тетрагидрометаксилоль C_8H_{14} получилъ Вреденъ ³⁾ при нагреваніи камфарной кислоты съ HJ (на 8 гр. кислоты 12 к. ц. HJ, уд. в. 1,7) до 200° . Кипитъ онъ при 119° , уд. в. при 0 — $0,814$, при 14° — $0,794$. Хромовой смѣсью окисляется въ уксусную, толуиловую, изофталевую и терефталевую кислоты. Со смѣсью $HN0_3+H_2SO_4$ даетъ тринитрометаксилоль. Этотъ же углеводородъ получается при нагреваніи оксикамфарнаго ангидрида $C_{10}H_{14}O_4$ съ водой до 180° или съ HJ до 150° , при перегонкѣ известковой соли оксикамфарнаго ангидрида, какъ указываетъ Вреденъ. ⁴⁾ Далѣе, по Gille'у получается

¹⁾ А. 155, 271, 273.

²⁾ В. 11, 2122; 12,278

³⁾ А. 187, 168; также Ж. IV, 256; V, 88—93.

⁴⁾ А. 163, 336.

при нагреваніи камфарной кислоты съ сиропообразной фосфорной кислотой до 195° — 200° — C_9H_{16} съ т. к. 121° ; по справедливому мнѣнію Берглю и Вредена*) это навѣрное тоже тетрагидроизоксилоль — C_8H_{14} .

Наконецъ, Vallo¹⁾ получилъ тотъ-же углеводородъ при перегонкѣ камфарной кислоты или ея амміачной соли съ $ZnCl_2$.

Moitessier²⁾ при нагреваніи камфорнокислой мѣди до 200° получилъ C_8H_{14} —изомерный съ предъидущимъ, к. 105° съ уд. в. 0,793; по Вредену онъ кипитъ 104° — 107° и им. уд. в. 0,800 (при 0°).

Въ девятомъ ряду нѣтъ ни одного неполнаго продукта гидрогенизаціи, полученнаго изъ C_9H_{12} . Есть нѣсколько номинновъ C_9H_{16} , полученныхъ разными путями; всѣ они очень мало изслѣдованы.

6. а) 0 номинѣ Ренара сказано выше.

б) Камфолень C_9H_{16} выдѣленъ Delalande'омъ³⁾ при перегонкѣ камфоловой кислоты съ P_2O_5 и Kachler'омъ⁴⁾ при перегонкѣ камфоловокислаго калия съ натронъ-калькѣ. К. 135° — 137° . Сходенъ съ ноноафтиленомъ.

в) Weyl⁵⁾ получилъ при нагреваніи камфоры съ HJ (т. к. 127°) до 200° между другими углеводор. углеводородъ, кип. 135° — 140° , обладающій по анализу составомъ C_9H_{16} ; онъ присоединяетъ Br и легко окисляется хромовой смѣсью; продуктовъ окисленія Weyl не описываетъ.

7. Дигидро-этиль-толуоль C_9H_{14} Weidel и Ciamician⁶⁾ нашли въ животномъ маслѣ; это—жидкость, кипящая при 153° при $748,7^{mm}$. За то, что это дигидроэтильтолуоль, говорятъ только его эмпирическій составъ и реакція окисленія съ HNO_3 или хромовой смѣсью, при чемъ получается изофталеваая кислота.

*) Примѣчаніе въ статьѣ Вредена А. 187, 172.

1) А. 197, 322.

2) J. 1866, 410; А. 187, 168.

3) А. 38, 340.

4) А. 162, 266.

5) В. 1, 94.

6) В. 13, 72.

8. Быть может къ неполнымъ продуктамъ гидрогенизаціи относится карпенъ C_9H_{14} , полученный при перегонкѣ подокарпиновой кислоты (Oudemans ⁷); — жадно поглощаетъ кислородъ и осмоляется; съ Br даетъ $C_9H_{13}Br$ и $C_9H_{12}Br_2$.

Въ ряду C_{10} также нѣтъ продуктовъ неполнаго присоединенія водорода къ настоящимъ ароматическимъ углеводородамъ. Громадное число углеводородовъ съ 10 углеродами, по формулѣ гидроароматическихъ, представляютъ терпены, камфены и ихъ продукты гидрогенизаціи. Описывать ихъ я воздерживаюсь по указанной выше причинѣ. Кромѣ терпеновъ сюда-же принадлежить нѣсколько углеводородовъ изъ разныхъ источниковъ; ихъ я здѣсь перечислю.

Таковы.

9. $C_{10}H_{16}$ —углеводороды, выдѣленные ¹⁾ Вейделемъ и Циампианомъ изъ животнаго масла. Одинъ изъ нихъ (а),—кипящій при $175,5^{\circ}$ при $748,8^{mm}$, авторы называютъ гидро-мета-метилъ-кумолемъ. При окисленіи онъ даетъ изофталевую кислоту; съ Br и потомъ анилиномъ при продолжительномъ кипяченіи и даже нагрѣв. въ зап. тр. до 180° переходитъ въ цимоль—не пара, а мета— $C_{10}H_{14}$; не дѣятеленъ; не соединяется съ соляной кислотой и не даетъ гидратовъ.

Другой (б) к. $172,5^{\circ}$ при $748,5^{mm}$. При окисленіи даетъ тоже изофталевую кислоту. Изомерія не выяснена.

10. Углеводороды $C_{10}H_{18}$. а) Камфиномъ Клаусъ ²⁾ называетъ углеводородъ, полученный при перегонкѣ равныхъ частей камфоры и іода. Кип. 167° — 170° , уд. в. $0,827$ при 25° . Cl и Br дѣйствуютъ, какъ замѣстители.

б) Weyl при нагрѣваніи камфоры съ HJ (т. к. 127°) до 100° получилъ углеводородъ $C_{10}H_{18}$, кипящій при 163° . Онъ прямо соединяется съ бромомъ, а при окисленіи хромовой смѣсью даетъ к.

⁷⁾ А. 170, 252.

¹⁾ В. 13, 73.

²⁾ Jour. für pr. Ch. 25, 264.

уксусную, увитиновую и еще другія двѣ кристаллическія кислоты, похожія по виду на ароматическія. Не будетъ-ли онъ тождественъ съ ментеномъ Вальтера?

с) Ментенъ. Вальтеръ ¹⁾ получилъ его изъ ментола $C_{10}H_{20}O$ съ сѣрной к., или P_2O_5 . Точ. кип. 163° ; уд. в. $0,851$ при 21° по Вальтеру. Болѣе чистый по Аткинсону и Йошида ²⁾ кип. при $167,4^\circ$ (корр.), уд. в. при $0^\circ—0,8226$, при $10^\circ—0,8145$, при $20^\circ—0,8073$, при $60^\circ—0,7761$ (въ водѣ при 4°) $(\alpha)_D = +13,25$. Частичное преломленіе— $74,0^\circ$. Нѣсколько растворимъ въ алкоголь, эфиръ, легче въ бензолѣ, лигроиалѣ и терпентинномъ маслѣ. Съ HJ даетъ непостоянный продуктъ присоединенія; съ $Cl—C_{10}H_{18}Cl_2$; съ бромомъ соединяется по Beckett'у и Wright'у ³⁾ въ бромидъ $C_{10}H_{18}Br_4$, который при нагрѣваніи, затѣмъ по прибавленіи $NaOH$ распадается на обыкновенный пара-цимолъ $C_{10}H_{14}$ и HBr . Соединеніе $C_{10}H_{18}Br_4$ является весьма интереснымъ: оно указываетъ на возможность прямого перехода отъ гидроароматическихъ углеводовъ къ предѣльнымъ; но едва-ли его имѣли упомянутые авторы: они не выдѣляли его изъ продуктовъ реакціи, не опредѣляли элементарнаго состава; судятъ-же о составѣ по количеству прибавленнаго брома къ ментену. При нагрѣваніи ментена съ дымящейся HCl получается (Atkinson и Yoschida) $C_{10}H_{19}Cl$ —желтое масло. При окисленіи HNO_3 даетъ ту-же двусосновную кислоту, что и ментоль (Moriga).

Недавно Bouschardat и Lafont ⁴⁾ изъ терпенгидрата $C_{10}H_{16}$. $3H_2O$ послѣдовательной обработкой HJ (насыщ. при 0°) и алкогольнимъ уксуснокислымъ натріемъ получили углеводородъ $C_{10}H_{18}$, который они считаютъ или тождественнымъ, или изомернымъ ментену; кип. онъ $167^\circ—170^\circ$; уд. в. при $0^\circ = 0,837$.

Этимъ по мнѣнію авторовъ устанавливается связь терпеновъ съ мятной камфорой. Съ нимъ близокъ очевидно и камфинъ Клауса.

Съ концентрированной H_2SO_4 изъ ментола Монгольфе ⁵⁾ полу-

¹⁾ А. 32, 289.

²⁾ Soc. 41, 53, 54

³⁾ Bul. 26, 86.

⁴⁾ Bul. 51, 8. (1889 г.)

⁵⁾ Bul. 31, 530.

члѣдъ диментенъ $C_{20}H_{36}$, кипящ. при 320° , съ уд. в. 0,804; не дѣятеленъ.

Рядъ другихъ углеводородовъ $C_{10}H_{18}$, полученныхъ изъ камфоры, борнеола, терпентиннаго масла (Бертло), на мой взглядъ не такъ близокъ къ обыкновеннымъ гидроароматическимъ углеводородамъ.

Всѣ вышеописанные гидроароматическіе углеводороды, какъ полученные изъ ароматическихъ углеводородовъ такъ и остальные, являются соединениями непредѣльными, способными присоединять бромъ, а нѣкоторые изъ нихъ—и галогеноводородныя кислоты съ большою или меньшею легкостью. Число присоединенныхъ частицъ опредѣляется предѣломъ $C_n H_{2n}$; фактъ, указанный Beckett'омъ и Wright'омъ относительно присоединенія ментеномъ 4 бромовъ, недостаточно убѣдительно и требуетъ подтвержденія. Далѣе, важно то, что всѣ они гораздо легче окисляются (относительно многихъ изъ нихъ даже наблюдается прямое присоединеніе O), чѣмъ соответствующіе имъ гексагидроароматическіе углеводороды, на что указалъ уже Вреденъ по поводу тетрагидропроксилола. Въ члѣдѣ продуктовъ окисленія хромовой смѣсью и азотной кислотой большею частью присутствуютъ соответствующія ароматическія кислоты.

Во многихъ случаяхъ, наконецъ, различными способами, разрушая углеродной связи, удается отъ этихъ углеводородовъ перейти къ ароматическимъ соответствующимъ углеводородамъ или ихъ производнымъ.

Последніе два факта характеризуютъ ихъ, какъ продукты гидрогенизаціи ароматическихъ углеводородовъ.

Гидроароматическія кислоты.

Такъ какъ такихъ кислотъ вообще немного, то я опишу ихъ всѣ вмѣстѣ какъ съ 6-ю присоединенными водородами такъ и менѣе, одноосновныя и многоосновныя, полученные изъ ароматическихъ кислотъ и инымъ путемъ.

1. Бензолепшовая к.—тетрагидро-бензойная к.— $C_6H_6CO_2H$ ¹⁾. Получена Негмап'омъ возстановленіемъ бензойной к. посредствомъ амальгамы натрія въ кипящемъ водномъ растворѣ съ пропусканіемъ HCl. Пахнетъ весьма противно, жидкая, тяжелѣе воды и въ ней немного растворяется. Кислота—слабая; натровая и калийная соли гигроскопичны и быстро разлагаются на воздухѣ. Этильный эфиръ маслообразный.

Авторъ не говоритъ, присоединяетъ-ли его кислота Br. Быть можетъ у него въ рукахъ была гексагидробензойная кислота.

Въ числѣ производныхъ гексагидробензола слѣдуетъ помѣстить еще одну одноосновную—5 атомную кислоту—т. н. хинную.

2. Хинная кислота $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, получаемая обработкой водой и известью въ видѣ известковой соли изъ хинной корки и изъ нѣкоторыхъ другихъ растительныхъ веществъ, представляетъ моноклиническія призмы, плавящ. при $161,6^{\circ}$ (кор.), уд. в. 1,637; довольно хорошо растворима въ водѣ (въ 2,57. при 90°), гораздо труднѣе—въ крѣпкомъ алкогольѣ и почти совсѣмъ не растворима въ эфирѣ; вращаетъ влѣво на— $43,9^{\circ}$.

Частичное преломленіе указываетъ на отсутствіе двойныхъ связей ($68,12$ вм. $68,0$.—Канонниковъ). Присутствіе 4 спиртовыхъ гидроксильныхъ доказано существованіемъ 4 ацетильнаго эфира ($C_6H_7(C_2H_3O_2)_4CO_2H$, Fittig и Hillebrand, Hesse ²⁾). Какъ производное гексагидробензола, ее характеризуютъ слѣдующія реакціи. 1) Переходы въ производныя ароматическія: при сухой перегонкѣ ея получается феноль, бензойная кислота, салциловый альдегидъ и гидрохинонъ (Wöhler); при кипяченіи съ водой и PbO—гидрохинонъ, а при перегонкѣ съ перекисью марганца и H_2SO_4 —хинонъ; съ бромомъ получается протокатеховая кислота; при сплавленіи съ фдкимъ натромъ или кали (Graebe)—таже протокатеховая кислота; при нагреваніи съ концентрированной HCl до 140° — 150° —гидрохинонъ и оксибензойная кислота (пара); съ дымящей HBr при 130° —протокатеховая и бензойная кислоты;

¹⁾ А. 132, 75.

²⁾ А. 200, 232; А. 193, 194.

съ концентрированной HJ—кислота бензойная и проч. 1) 2) Скорость и передѣлъ этерификаціи изобутиловымъ алкоголемъ и уксусной кислотой и предѣлъ образованія внутренняго ангидрида указываютъ по Меншуткину 2) на то, что это кислота первичная или вторичная и что она не феноло- а спирто-кислота.

Обращаю вниманіе на то, что, какъ и при кверцитѣ, инозитѣ, іодистоводородная кислота не даетъ гексагидробензола или гексагидробензойной кислоты, а кислоту—бензойную, или бензолъ. Это еще разъ подтверждаетъ легкую способность гексагидробензола переходить въ бензолъ.

Для хинной кислоты извѣстенъ цѣлый рядъ большею частью хорошо кристаллизующихся солей.

Внутренній ангидридъ ея—хинидъ— $C_7H_{10}O_5$ легко образуется при нагреваніи до 220° — 250° (Hesse); онъ съ основаніями переходитъ въ хинную кислоту.

3. Дигидрофталеваая к. $C_6H_6(CO_2H)_2$ получается по Гребэ и Борну 3) при обработкѣ раствора фталевой к. (1 часть въ 8 ч. воды) съ одной частью соды посредствомъ амальгамы натрія. Байеръ 4) рекомендуетъ для ускоренія реакціи нагревать. Полученная т. об. кислота—моноклиническія таблицы, довольно мало растворимыя въ холодной водѣ и больше—въ горячей; хорошо растворяется въ алкогольѣ, труднѣе въ эфирѣ; плавится выше 200° съ образованіемъ фталеваго ангидрида. Азотной кислотой окисляется, какъ и хромовой смѣсью, въ бензойную и фталевую кислоты. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали даетъ бензойную к., H и CO_2 , съ натристой известью—бензолъ, CO_2 и H. Сухая—присоединяетъ 2 брома; при нагреваніи съ Br—распадается на CO_2 , HBr и бензойную кислоту.

Съ купороснымъ масломъ получается бензойная к., ортофталеваая, CO_2 , SO_2 . PCl_3 даетъ хлористый бензолъ. При пропусканіи

1) Смотри относительно вѣхъ этихъ реакцій вышеуказанныя работы: Fittig и Hillebrand, Hesse, а также Lautemann. А. 125, 9.

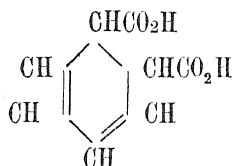
2) Ж. XIV, 74 и 75. А. 193, 194.

3) А. 142, 344.

4) В. 9, 1807.

НСI въ алкогольній ея растворъ получается эфиръ бензойной кислоты.

Гребэ полагаетъ, что оба водорода стоятъ при тѣхъ углеродахъ, при которыхъ стоятъ карбоксилы. Такое предположеніе оправдывается между прочимъ величиной нач. скорости и предѣла этерификаціи съ изобутиловымъ алкоголемъ. Меншуткинъ ¹⁾ опредѣлилъ ихъ въ 21,86 и 73,44. Такія величины свойственны только кислотамъ, у которыхъ оба карбоксилы стоятъ при вторичныхъ группахъ, или одинъ при первичной, а другой при третичной. Последній случай однакоже не возможенъ безъ разрыва бензоловаго кольца; а этого нѣтъ, ибо все реакціи этой кислоты ведутъ къ легкому образованію соединеній съ бензоловымъ кольцомъ; слѣдовательно предположеніе Гребэ — вѣрно, и строеніе этой кислоты будетъ



Соли: известковая трудно растворима въ водѣ, не растворяется въ алкогольѣ; ей подобна баритовая; свинцовая—почти нерастворима въ водѣ, легко въ уксусной к., чѣмъ отличается отъ свинцовой соли фталевой кислоты.

По недавнимъ изслѣдованіямъ въ лабораторіи Байера ²⁾ оказывается, что эта кислота Гребэ и Борна есть смѣсь различныхъ веществъ. Астіе показали, что эта смѣсь при обработкѣ амальгамою натрія даетъ кристаллическую *тетрагидрофталевою кислоту*, которую и описалъ Байеръ подъ именемъ дигидрофталевой. (Сообщеніе краткое).

4. Тетрагидрофталева кислота $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$. По прежнему указанію Байера дигидрофталева кислота не способна къ дальнѣйшей гидрогенизаціи; однако, по видимому, существуетъ и тетрагидрофталева кислота; по крайней мѣрѣ кислоту съ эмпирич. составомъ $\text{C}_6\text{H}_8(\text{COH}_2)_2$ или ея ангидридъ

¹⁾ Ж. 13, 530.

²⁾ В 21, 2271.

Байеръ ¹⁾ получилъ при перегонкѣ гидропроемеллитовой кислоты. Какъ увидимъ ниже, она отлична отъ тетрагидроизо- и тетрогоидропара-кислоты. Ангидридъ кристаллизуется изъ эфира въ листочкахъ, плавящихся при 18° и легко сублимирующихся; въ водѣ не растворимъ въ холодной, въ теплой растворяется, переходя въ кислоту, которая кристаллизуется также въ листочкахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, и около 100° вновь переходитъ въ ангидридъ. Легкая способность переходить въ ангидридъ, по моему, указываетъ на то, что карбоксильныя группы находятся въ орто-положеніи. Мизерскій ²⁾ при гидрогенизаціи дигидрофталевої кислоты посредствомъ Н₂ между прочимъ получилъ кислоту съ т. пл. 165°—167°, которую онъ считаетъ за тетрагидрофталевою, изомерную съ этой.

5. Гексагидрофталевая кислота образуется при нагреваніи дигидрофталевої кислоты съ Н₂ до 240°—250° (Мизерскій). Еще она-же получается при обработкѣ тетрагидрокислоты или іодистоводородной кислотой, или амальгамой натрія въ водномъ растворѣ (Байеръ ³⁾). Она трудно растворяется въ холодной водѣ, легче въ горячей; кристаллизуется въ малыхъ призмахъ или листочкахъ, плавящихся при 203°—205°, не переходя въ ангидридъ; по Мизерскому точка ея плавленія 207°.

Для этой кислоты существуютъ два производныхъ: броммалофталевая кислота $C_6H_3Br(OH)(CO_2H)_2$ и тартрофталевая кислота $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$.

Та и другая получена Байеромъ ¹⁾. Первая — при обработкѣ тетрагидрофталевої кислоты бромомъ въ водномъ растворѣ. Вторая — нагреваніемъ съ баритовой водой первой. Обѣ кристаллическія. Последняя съ Н₂ переходитъ въ гексагидрофталевою кислоту.

Для изофталевої кислоты извѣстенъ только одинъ продуктъ присоединен. водорода:

¹⁾ А. 166, 344.

²⁾ В. 4, 538.

³⁾ А. 166, 354, 350

6. Тетрагидроизофталевая кислота $C_6H_8(CO_2H)_2$, полученная Байером¹⁾ обработкой изофталевой кислоты амальгамой натрия, при кипячении в течение 2—3 дней. Кристаллизуется в иглах; довольно легко растворима в холодной и теплой воде. Плавится при 190°. Серебряная соль — аморфный белый осадок; диметиловый эфир — масло.

Подробно изучены продукты присоединения водородов к терефталевой кислоте и некоторые их производные, так как она гораздо легче сравнительно с предыдущими присоединяет водород. Продукты присоединения к терефталевой кислоте имеют существенное значение для вопроса о строении бензола: одно из производных ее получено, как увидим ниже, синтетически даже. Работы здесь принадлежали преимущественно Байеру.

7. Дигидротерефталевые кислоты $C_6H_6(CO_2H)_2$. Еще Mohs, как указано выше, гидрогенизуя терефталевую кислоту амальгамой натрия на холоду, получил по его мнению дигидротерефталевую кислоту, редуцирующую аммиачный раствор серебра. Байер²⁾ счел это наблюдение неверным. По его опытам терефталевая кислота на холоду вовсе не гидрогенизуется. Вероятно, говорит он, Mohs имел нечистую кислоту в руках. При нагревании же с амальгамой натрия терефталевая кислота переходит легко вся в тетрагидротерефталевую кислоту.

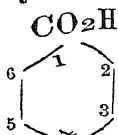
Позднее Байер нашел, что Mohs был прав: на холоду терефталевая кислота легко присоединяет 2 водорода. Исследование получающихся при этом продуктов, как и вообще продуктов гидрогенизации терефталевой кислоты в связи со строением бензола, составляет предмет двух обширных статей Байера в *Libieg's Annalen*³⁾. Я постараюсь кратко изложить результаты этих исследований. Объясню прежде условные знаки, употребляемые Байером для отличия изомерных кислот по положению остающихся двойных связей.

1) В. 19, 1806.

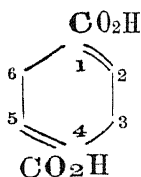
2) *ibidem*.

3) А. 245, 142; 251, 257.

Напишемъ обычную формулу кислоты терефталевой въ видѣ шестиугол. Кекуле:



CO_2H Гидрокислоты Байеръ обозначаетъ греческой буквой дельтой Δ . Къ этой дельтѣ ставится цифра, означающая, съ какого углерода начинается двойная связь; если двойныхъ связей двѣ, ставятся двѣ цифры. Напр. $\Delta^{1,4}$ обозначаетъ кислоту, у которой двѣ двойныхъ связи: одна между углеродами 1 и 2, другая—4 и 5, т. е. это будетъ:



Кромѣ изомеровъ, зависящихъ отъ положенія двойныхъ связей, для каждой кислоты Байеръ еще указываетъ по 2 изомера, зависящіе по его мнѣнію отъ расположенія атомовъ въ пространствѣ; это будутъ геометрическіе изомеры (одинъ аналогичный кислотѣ фумаровой, другой—малешовой); одинъ изъ этихъ изомеровъ Байеръ изображаетъ знакомъ Γ cistrans, другой Γ cis.

Не входя въ довольно туманныя разсужденія по поводу причинъ этихъ геометрическихъ изомеровъ, я буду ограничиваться только указаніемъ на ихъ существованіе, гдѣ они найдены Байеромъ.

1. Первый продуктъ гидрогенизаціи терефталевой кислоты амальгамой натрія при охлажденіи и удаленіи избытка ѣдкой щелочи пропусканіемъ CO_2 —есть кислота $\Delta^{2,5}$ въ двухъ геометрич. изомерахъ, отличающихся только физическими свойствами. Форма Γ cis болѣе растворима и ниже плавится. Уже при нагреваніи съ водою на водяной банѣ она переходитъ въ кислоту $\Delta^{1,5}$, а съ ѣдкой щелочью—въ $\Delta^{1,4}$. $\Delta^{2,5}$ довольно растворима въ водѣ—1 ч. въ 310 ч. воды,—а въ теплой уже легко; четы-

рехстороннія призмы, не плавящ. еще при 270° . При быстромъ нагрѣваніи дѣлается жидкою, но тотчасъ твердѣетъ, превращаясь въ кислоту терефталевую. Соли Ba, Cd, Ag — кристалличны. При нагрѣваніи легко возстановляетъ серебро изъ AgNO_3 даже безъ амміака, чѣмъ рѣзко отличается отъ своихъ изомеровъ. KMnO_4 моментально ее окисляетъ въ терефталевую кислоту. Съ бромомъ соединяется съ разогрѣваніемъ. Бромидъ уже не окисляется хамелеономъ; съ цинкомъ и уксусной кислотой вновь получается $\Delta^{2,5}$; а съ KOH (алкогольнымъ)—кислота терефталевая.

Съ HBr даетъ монобромидъ (еще не изслѣдованъ), не реагирующій съ KMnO_4 . Съ амальгамой натрія далѣе не редуцируется.

Ей соотвѣтствуетъ метильный эфиръ, плав. при 77° , переходящ. съ H_2O на водяной банѣ въ терефталевый эфиръ.

2. $\Delta^{1,5}$ Получается нагрѣваніемъ раствора предъидущей. Раствор. 1 ч. въ 2400 ч. воды холодной и въ 130 ч. кипящей. Плавится высоко и разлагается за тѣмъ на газы и кислоту терефталевую. Соли по растворимости близки къ кислотѣ Δ^1 , какъ и сама кислота.

KMnO_4 окисляетъ моментально; получ. только слѣды кислоты терефталевой.

Серебро возстановляетъ безъ амміака медленно, а съ нимъ легко. При нагрѣваніи и стояніи съ NaOH — переход. въ $\Delta^{1,4}$. Ея метил. эфиръ плав. 41° — 43° .

Съ Br соединяется въ дибромидъ, разрушаемый KMnO_4 ; а съ HBr соединяется въ дигидробромидъ, на который мало дѣйствуетъ KMnO_4 ; Zn съ уксусной кислотой возстановляетъ его въ гексагидротерефталевую кислоту. Этимъ свойствомъ не обладаютъ бромиды, имѣющіе бромъ въ орто-положеніи; съ другой стороны, дигидробромидъ этотъ отличенъ отъ дибромгексагидротерефталевой кислоты, описанной ниже.

Кислота $\Delta^{1,5}$ съ амальгамой натрія возстановляется въ Δ^2 .

3. $\Delta^{1,3}$. Получается изъ дибромгексагидротерефталевой кислоты съ полож. бромовъ 1,4, и 2,3, а также изъ дибромиды кислоты Δ^2 .

Раствор. 1 ч. въ 19,000 воды. Характерна ея баритовая соль. $KMnO_4$ моментально окисляетъ, но безъ образованія кислоты терефталевой.

Съ амальгамой натрія возстановл. въ Δ_2 еще легче, чѣмъ $\Delta^{1,5}$.

Метилловый эфиръ ея плав. $+85^\circ$.

Съ HBr — 2,3 — дибромгексагидрокислота, которая съ Zn и уксусной кислотой даетъ Δ^2 , а съ алкогольн. KOH — $\Delta^{1,3}$; этимъ она отличается отъ кислоты $\Delta^{1,4}$, дигидробромидъ которой переходитъ съ Zn и укс. к. въ гексагидротерефталевую кислоту; этимъ-же опредѣляется ея строеніе.

4. $\Delta^{1,4}$. Получается изъ $\Delta^{2,5}$ и $\Delta^{1,5}$, какъ указано выше, или прямо дѣйствіемъ амальгамы натрія на терефталевую кислоту. Раствор. 1 ч. въ 17,000; похожа на терефталевую кислоту; отличіе: 1) точка плавленія метильнаго эфира и его кристаллическая форма — толстыя таблички, плавящіяся при 130° (на 10° ниже терефталеваго эфира) и легко сублимирующіяся; 2) отношеніе къ $KMnO_4$, который ее окисляетъ. Кислота сублимируется, не плавясь, при чемъ переходитъ отчасти въ кислоту терефталевую такъ-же, какъ при кипяченіи съ желѣзосинеродистымъ калиемъ. Присоединяетъ 2 молекулы HBr , при чемъ бромъ становится въ положеніи пара. Дигидробромидъ $C_8H_{10}Br_2O_4$ съ Zn и уксусной кислотой возстановляется въ кислоту гексагидротерефталевую; а съ алкогольн. KOH даетъ кислоту дигидротерефталевую. Съ окисью серебра оксикислота не получается, а выдѣляется CO_2 .

Въ видѣ этильнаго эфира присоединяетъ сначала 1 молекулу брома, а со второй молекулой происходитъ образованіе трибромлактоноваго эфира кислоты гексагидротерефталевой. Съ амальгамой натрія при нагрѣваніи легко редуцируется въ Δ^2 .

Дигидротерефталевая кислота Mohr'a по мнѣнію Байера смѣсь $\Delta^{1,4}$ $\Delta^{1,5}$ и $\Delta^{2,5}$.

8. Тетрагидротерефталевыя кислоты. 1. Δ^2 получается 1) редуkcіей кислоты $\Delta^{1,3}$ съ амальг. натрія, 2) редуkcіей $\Delta^{1,5}$, 3) редуkcіей Zn съ уксусной 2,3—дибромгексагидротерефталевой кислоты. Ей отвѣчаютъ двѣ формы.

Форма *Cis*trans раств. 1 ч. въ 588 ч. воды; въ теплой легко; плав. 220° .

Соли растворимѣе, чѣмъ соли Δ^1 . Извѣстны: ея амидъ, метильный эфиръ, плавающ. немного выше 0° .

Cis—раствор. 1 ч. въ 37 ч.; плавит. 150° - 155° . Въ химическомъ отношеніи обѣ одинаковы.

Съ *KOH* переходятъ въ Δ^1 , какъ и съ концентриров. *HCl* при 180° . $KMnO_4$ окисляетъ ихъ быстро безъ образованія кислоты терефталевой.

Съ *Br* соединяются въ 2,3—дибромгексагидротерефталевую кислоту, дающую съ *Zn* и уксусной кислотой Δ^2 , а съ алкогольнымъ *KOH*— $\Delta^1, 3$.

2. Δ^1 получается кипяченіемъ съ 4% амальгамой натрія кислоты терефталевой, растворенной въ возможно меньшемъ количествѣ *NaOH*; вмѣсто кислоты лучше брать ея эфиръ, или кислоту гидротерефталевую. ¹⁾ Редукцію можно произвести и цинковой пылью съ *HCl*, но гораздо медленнѣе. Раствор. 1 ч. въ 4066 ч. H_2O ; плавится выше 300° и сублимируется. Съ *HBr* и *Br* соединяется легче, чѣмъ дигидрофталевая кислота. Ея диметильный эфиръ плав. при 39° .

Ея дибромидъ $C_6H_8Br_2(CO_2H)_2$ съ алкогольн. *KOH* даетъ дигидрофталевую кислоту $\Delta^2, 3$, а съ *Zn* и уксусной кислотой — тетрагидрофталевую кислоту.

Гидробромидъ ея даетъ съ *KOH* (алкогольн.) тетрагидрофталевую кислоту, а съ *Zn* и уксусной кислотой—гексагидрофталевую кислоту.

Гидробромидовъ—2 формы.

Сужденіе о строеніи всѣхъ перечисленныхъ кислотъ, т. е. о положеніи ихъ двойныхъ связей, Байеръ основываетъ: въ 1) на способности или неспособности къ дальнѣйшей гидрогенизаціи, пользуясь аналогіей въ жирномъ ряду; во 2) на большей или меньшей энергіи въ присоединеніи брома; въ 3) на прочности при-

¹⁾ А. 245, 159.

соединенныхъ водородовъ; въ 4) на способности къ перегруппировкамъ (опять аналогіи изъ жирнаго непредѣльнаго ряда кислотъ); въ 5) на продуктахъ дальнѣйшей гидрогенизаціи; въ 6) на положеніи присоединившихся бромовъ, что особенно опредѣляется отношеніемъ ихъ къ алкогольному КОН и Zn съ уксусной кислотой.

Въ физическихъ свойствахъ Байеръ замѣтилъ нѣкоторую правильность въ зависяности отъ положенія двойной связи относительно карбоксила. Именно: 1) растворимость кислотъ увеличивается отъ β положенія и уменьшается отъ α ; 2) точки плавленія эфировъ отъ α —повышаются, отъ β —понижаются.

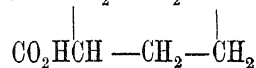
9. Гексагидротерефталевая кислота $C_6H_{10}(C^1_2H)_2$. Для полученія этой кислоты Байеръ нагревалъ кислоту тетрагидротерефталевую съ HJ (127°) 6 часовъ до 240°, или редуцировалъ цинкомъ съ уксусной кислотой гидробромидъ тетрагидротерефталевой кислоты. Полученная кислота растворяется 1 ч. въ 1,000 ч. воды (Δ^2 въ 600, а Δ^1 —въ 4,000) и не окисляется щелочнымъ $KMnO_4$. Она получается въ двухъ формахъ—фумарондной и маленондной. Изомеры эти способны переходить одинъ въ другой. 1-я форма плавится при 295°; а ея диметильный эфиръ—при 58°.

Бромъ легко замѣщаетъ водороды въ хлорангидридѣ кислоты, при чемъ останавливается въ α —положеніи съ CO_2H . Моно-и ди-бромиды эти отличны отъ соответствующихъ гидробромидовъ кислоты Δ^1 и дибромидовъ ея-же.

Монобромидъ даетъ съ алкогольнымъ КОН кислоту Δ^1 , выше описанную.

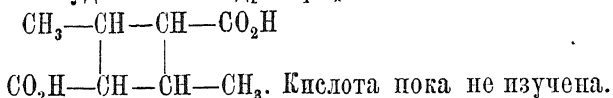
10. Марковниковъ и Крестовниковъ ¹⁾ при обработкѣ α —бромбутириноваго эфира алкоголятомъ натрія получили эфиръ двухосновной кислоты $C_8H_{12}O_4$. Эф. к. 250°—253°.

Если реакція здѣсь идетъ въ томъ-же направленіи, какъ предполагаютъ авторы для подобной реакціи съ α —Cl—пропіонов. эфиромъ, то кислота эта будетъ имѣть строеніе: $CH_2-CH_2-CHCO_2H$,



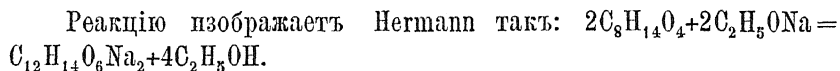
¹⁾ А. 208, 248.

т. е. будетъ гексагидротерефталевой кислотой; но можетъ быть также:

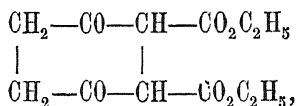


Въ связи съ гексагидротерефталевой кислотой находятся весьма интересныя и важныя соединенія, полученныя синтетически сначала уплотненіемъ янтарнаго эфира. Байеръ эти соединенія рѣшительно признаетъ за производныя гексагидротерефталевой кислоты и на этомъ основаніи заключаетъ о тождествѣ гексагидробензола съ гексаметиленомъ.

11. **Сукцинилоянтарный эфиръ** $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Первый Феллингъ испробовалъ дѣйствіе металлич. Na на янтарный эфиръ. Geuther сблизилъ получающійся продуктъ съ ацетоуксуснымъ эфиромъ; но изслѣдовалъ это соединеніе первый Нерманн ¹⁾, получивъ его дѣйствіемъ металлическаго натрія (въ видѣ мелкихъ шариковъ) на янтарный эфиръ. Реакція эта по прибавленіи нѣсколькихъ капель спирта идетъ сначала бурно, но оканчивается только черезъ нѣсколько недѣль.



Полученному эфиру Нерманн сначала приписывалъ такое строеніе:



т. е. карбоксильныя группы предполагалъ въ орто-положеніи.

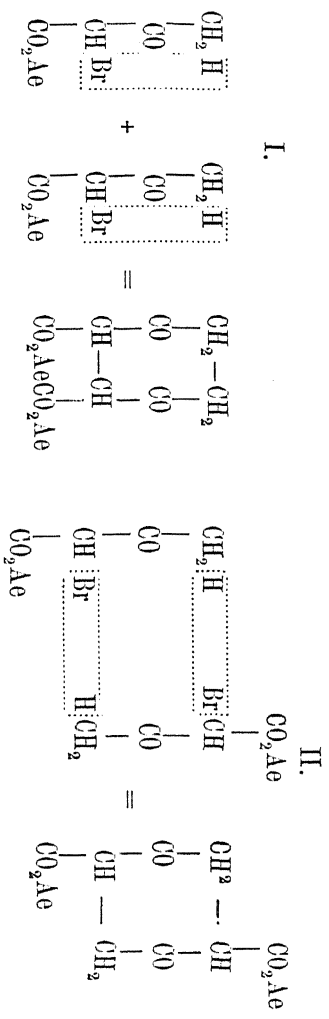
Почти одновременно съ Германомъ Duisberg ²⁾ получилъ ту же сукцинилоянтарную кислоту, назвавъ ее сначала окситетроловой, при обработкѣ монобромацетоуксуснаго эфира посредствомъ алкогольнаго амміака, или металлическаго натрія. Позднѣе Duisberg, ³⁾ убѣдившись въ тождествѣ своей кислоты съ кислотой Германа, изображаетъ схему образованія ея изъ моно-

¹⁾ А. 211, 306—343.

²⁾ А. 213, 149.

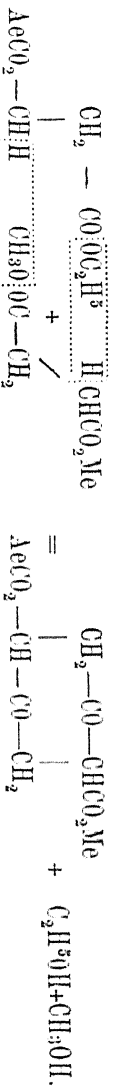
³⁾ В. 16, 133

бромцеточукуеуаного эфира. Видѣніе НВг можетъ идти или по 1-й схемѣ или по 2-й, принямая для ацеточукуеуаного эфира формулу Франкеланда и Дюпа:



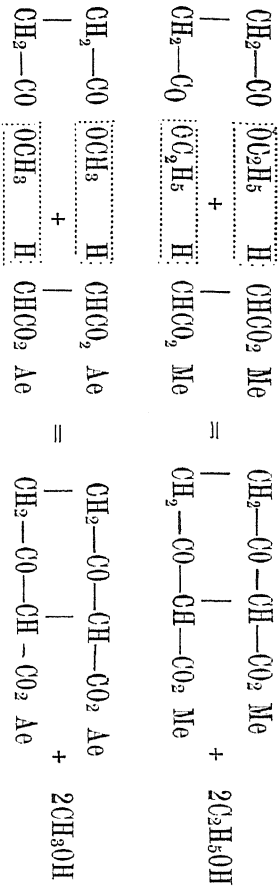
Въ первомъ случаѣ получается орто-соединеніе, во второмъ—пара.

Терманъ¹⁾ высказываетъ послѣ этого указанія за пара—положеніе карбокселтовъ въ виду того, что не дается нѣз суммированнаго эфира получить вновь кислоты антарной. Это предположеніе Ewert²⁾ страдаетъ доказывать положительнымъ даннымъ. Дѣйствуя метилцисскимъ натріемъ на смесь этильнаго и метильнаго ацирровъ антарной кислоты, онъ ожидаетъ получить суммированный эфиръ суммированнаго этирроу, если реакція должна идти съ образованіемъ пара-соединенія, и только однихъ простѣихъ метильнаго и этильнаго ацирровъ, если реакція идетъ съ образованіемъ орто-соединеній. Именно, въ 1-мъ случаѣ реакція идетъ такъ:

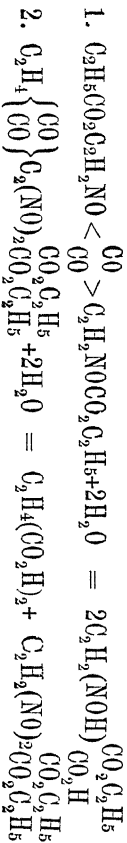


1) В. 16, 1411.
2) А. 229, 45.

В0 ВПР0МЛЪ:



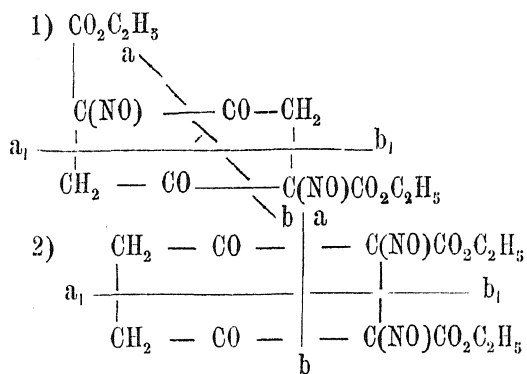
Этпмъ путемъ однако Еберт'у не удалось рѣшить вопросъ: получающуюся съмѣсь продуктовъ окисляебъ, очень трудно было раздѣлпть: въ первомъ случаѣ еще сверху сълшаннаго эфира мол-ли получить и простомъ, если въ реакцію будутъ вступать двѣ частицы не различныхъ эфировъ, а одинаковыхъ. Другой способъ—не синтезъ, а распадаенія суццинилнитратнаго эфира — по мнѣ-нiю Еберт'а рѣшилъ вопросъ въ пользу нара—положенiя. Именно, съ азотистой кислотою суцци-нитратнаго эфира даетъ динитрозосоединенiе, которое распадается при дѣйствii воды на 2 частицы кнслато оксимидонитратнаго эфира. Беллпбг карбоксилн находилъ въ положенii орто, тогда получилъ-бы при дѣйствii на нитрозосоединенiе воды одна частица янтарной кислоты и одна частица среднего эфира оксимидосоединенiя.



Беллпбг 1) не считаебъ приведенный фактъ Еберт'а доказательствомъ. Кислый эфиръ можетъ

1) А. 224, 199.

получиться и изъ орто—соединенія; только распаденіе произойдетъ не такъ, какъ предполагаетъ Ebert.



По Ebert'у распаденіе идетъ по линіи ab, а по Geuther'у возможно и по a₁ b₁. Въ послѣднемъ случаѣ, впрочемъ, требуется перестановка водорода и кислорода; слѣдовательно объясненіе Ebert'a гораздо проще, а потому и вѣроятнѣе. Позднѣе за пара—положеніе приведены еще слѣдующіе факты.

1. Байеръ ¹⁾ отъ хинондигидродикарбонового эфира, полученнаго Германомъ изъ сукциниллянтарнаго эфира простымъ отнятіемъ 2-хъ водородовъ посредствомъ Br, перешелъ чрезъ діамидо-, діазо-, дихлоро-соединеніе къ терефталевой кислотѣ.

2. Pergmann и Königs, ²⁾ окисляя фосфорный эфиръ дигидротимохинона хамелеономъ, получили парадіоксигтерефталевый эфиръ, тождественный съ хинондигидродикарбоновымъ эфиромъ Германа; тоже соединеніе получается и при окисленіи парадіокси-паракислота. Съ Zn и HCl оно переходитъ, какъ уже раньше показавъ Байеръ ³⁾, въ сукциниллянтарный эфиръ.

Послѣдними фактами устанавливается не только пара-положеніе карбоксилловъ но, что еще важнѣе,—связь сукциниллянтарнаго эфира съ ароматическими кислотами.

1) В. 19, 428.

2) В. 20, 2393

3) В. 19, 432.

Что въ немъ есть бензоловое ядро, на это еще раньше указалъ Германъ въ своей первой статьѣ: 1) при обработкѣ сукцинилоянтарнаго эфира, обработаннаго предварительно ѣдкой щелочью, получаютъ — броманиль и броманиловая кислота; азотная (красная — дымящаяся) кислота съ хинондигидродикарбоновою кислотою даетъ нитраниловую кислоту.

Въ хинондигидродикарбоновомъ эфирѣ, какъ сейчасъ видѣли, оказывается присутствіе двухъ гидроксильныхъ группъ. Есть-ли они въ сукцинилоянтарномъ эфирѣ? Герману не удалось при дѣйствіи на него уксуснаго ангидрида при 140° получить ацетильнаго производнаго; Wedel ²⁾ при дѣйствіи хлористаго ацетила какъ на хинондигидродикарбиновый эфиръ такъ и на сукцинилоянтарный получилъ съ выдѣленіемъ HCl соответствующіе уксусные эфиры; вмѣстѣ съ тѣмъ сукцинилоянтарный эфиръ въ противоположность съ хинондигидродикарбоновымъ эфиромъ реагируетъ, какъ кэтонъ, съ фенилгидразиномъ, гидроксиметиномъ и даетъ динимидъ съ уксуснокислымъ аммоніемъ.

Вѣроятно, что сукцинилоянтарный эфиръ, аналогично, напр., флороглюцину, въ извѣстныхъ условіяхъ изомеризируется: кэтонныя группы превращаются въ спиртовыя, замѣствуя водородъ отъ соседнихъ углеродовъ. Geuther ³⁾ однако настаиваетъ на томъ, что сукцинилоянтарный эфиръ въ своемъ обыкновенномъ свободномъ состояніи содержитъ два гидроксильныхъ, кромѣ кислотныхъ, хотя вѣснхъ за это доказательствъ, кромѣ дѣйствія хлористаго ацетила, не представляетъ.

Вотъ состояніе вопроса о строеніи сукцинилоянтарнаго эфира. Опишу теперь вкратцѣ его съ производными.

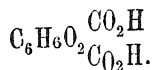
Сукцинилоянтарный эфиръ образуетъ свѣтложелтые триклинической системы кристаллы съ т. п. 126° — 127° , нерастворимые въ водѣ, растворимые (съ свѣтлосиней флуоресценціей) въ алкогольѣ, эфирѣ, бензолѣ.

Кристаллы съ разбавленнымъ NaOH окрашиваются въ oran-

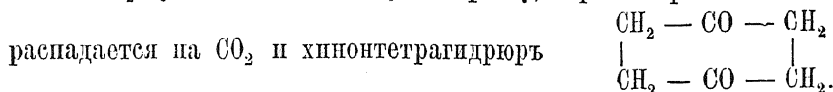
²⁾ А. 219,71.

³⁾ А. 244,190.

жевограсный цвѣтъ; алкогольный растворъ ихъ съ Fe_2Cl_6 окрашивается въ малиновый цвѣтъ. Самъ эфиръ является слабой двуосновной кислотой, соли которой разлагаются угольной кислотой. Въ щелочномъ растворѣ наступаетъ постепенное омыленіе, сначала въ кислый эфиръ, а затѣмъ и въ кислоту

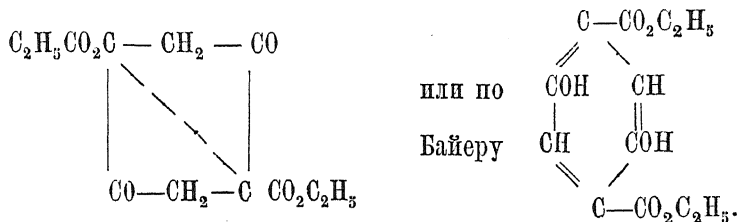


Свободная к.— желтоватобѣлый порошокъ; спиртовой растворъ ея съ Fe_2Cl_6 даетъ фіолетовую окраску; при нагреваніи она

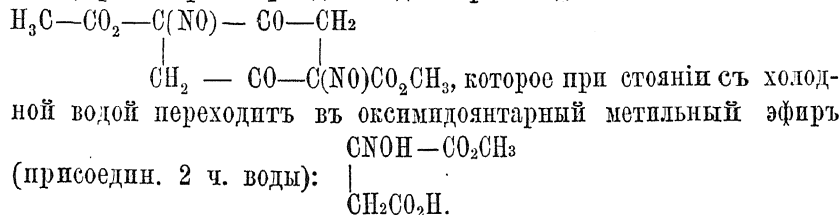


Соответственно этильному эфиму получается и метильный эфиръ, плавящійся 152° .

Этильный эфиръ при продолжительной обработкѣ щелочью, подкисленіи сѣрной кислотой и послѣдующемъ затѣмъ дѣйствіи брома даетъ трибромхинонъ и броманиль. Въ эфирномъ растворѣ бромъ даетъ съ эфиромъ—хинондигидродикарбоновую кислоту или пара-діокситерефталевый эфиръ:



Съ азотистой кислотой сукцинилоянтарный метильный эфиръ въ эфирномъ растворѣ даетъ динитрозосоединеніе:



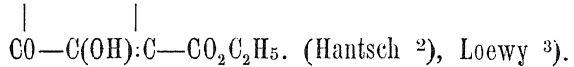
При нагреваніи съ сухимъ углекислымъ аммоніемъ сук-

цинилоянтарный эфиръ даетъ динимдосукцинилоянтарный эфиръ:
 $C_2H_5CO_2CH - CNH - CH_2$

$\begin{array}{c} | \qquad \qquad | \\ CH_2 - CNH - CHCO_2C_2H_5; \end{array}$

желтые кристаллы, пл. 181°. Рас-
 твор. въ алкогольѣ и эфирѣ трудно (съ зеленой флуорес-
 ценціей), въ хлороформѣ легко. Изъ него при дѣйствіи брома
 на растворъ въ концентрированной H_2SO_4 получается пара-
 діамидотерефталевая кислота.

Выше упомянутый **парадіоксентерефталевый этильный эфиръ**
 или хинондигидропарадикварбоновый эфиръ, полученный Герма-
 номъ, вновь по Байеру ¹⁾ кислыми редуцирующими веществами
 переводится въ сукцинилоянтарный эфиръ. Съ хлористымъ аце-
 тиломъ даетъ діацетильное производное. Сухимъ азотистымъ
 ангидридомъ въ эфирномъ растворѣ онъ окисляется въ параді-
 оксенкэотерефталевый эфиръ, или въ парадіоксихионотерефталев-
 ый эфиръ: $C_2H_5O_2C. C: C(OH)CO$



Одновременно Лоеву замѣтилъ образованіе еще антрапильовой
 кислоты: $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$. Эфиръ полученный Гамчемъ и Леви те-
 ряетъ CO_2 , переходя въ діоксихионъ: $C_6O_2(OH)_2H_2$.

Какъ уже и выше указано, всѣ факты переходовъ отъ сук-
 цинилоянтарнаго эфира къ производнымъ терефталевой кислоты
 и хинона говорятъ за вышеописанное строеніе его, какъ **хинон-
 тетрагидротерефталеваго** эфира. Интересно было бы попробовать
 дѣйствіе восстановителей на этотъ эфиръ.

Аналогиченъ по происхожденію съ вышеописаннымъ сукци-
 нилоянтарнымъ эфиромъ — эфиръ **флороглюцитрикарбоновый**.
 Байеръ ⁴⁾ его получилъ дѣйствіемъ Na на малоновый эфиръ при

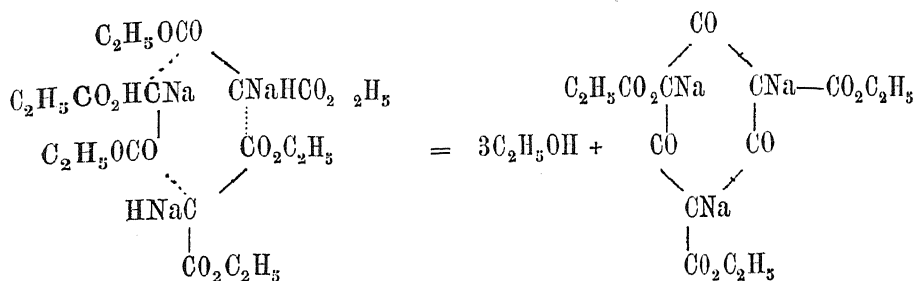
¹⁾ В. 19, 418.

²⁾ В. 19, 27.

³⁾ В. 19, 2385.

⁴⁾ В. 18, 3454.

нагрѣваніи до 145° въ теченіи 4-хъ часовъ. Ходъ реакціи Байеръ изображаетъ такой схемой:



Сѣрной кислотой затѣмъ разлагается натровое производное и получается свободный эфиръ, представляющій короткія, блестящія иглы, нерастворимыя въ водѣ, легко растворимыя въ эфирѣ, хлороформѣ (со слабой зеленой флуоресценціей), трудно въ алкогольѣ. При сплавленіи съ КОН получается флороглюцинъ.

Этотъ фактъ и принимаетъ Байеръ въ основаніе своего взгляда на строеніе полученнаго соединенія.

Этимъ покончу съ синтетическими гидроароматическими кислотами. Перехожу къ извѣстнымъ гидроароматическимъ кислотамъ съ большимъ числомъ карбоксильовъ.

Такъ какъ всѣ нижеописанныя кислоты имѣютъ отношеніе посредственное или непосредственное къ кислотѣ меллитовой, т. е. получаютъ изъ нея посредственно или непосредственно, то я и начну съ продуктовъ гидрогенизаціи кислоты меллитовой.

1. Гексагидромеллитовая кислота $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$. Байеръ ¹⁾ получилъ ее, обрабатывая меллитовую кислоту 4%—5% амальгамой натрія. Реакція значительно ускоряется, если къ меллитовой кислотѣ прибавить предварительно амміака; чѣмъ концентрированнѣе будетъ растворъ меллитовой кислоты, тѣмъ усиленнѣе идетъ реакція. Подогрѣваніе возобновляетъ прекратившееся дѣйствіе амальгамы до извѣстнаго предѣла. Свободная кислота пред-

¹⁾ А. Spl. 7, 15.

ставляет гигроскопичные кристаллы, похожие на виноградный сахар. Плавится съ выдѣленіемъ воды въ бурюю жидкость. Обладаетъ свойствами кислоты шестисосновой. Соли щелочныхъ металловъ растворимы легко въ водѣ (амміачная не кристаллична—отличіе отъ кислоты меллитовой). Соли земель и тяжелыхъ металловъ отчасти растворимы, отчасти нерастворимы. Многія изъ нихъ обладаютъ свойствомъ выдѣляться изъ раствора при нагрѣваніи и вновь растворяются при охлажденіи. Эфировъ получить Байеру не удалось.

Съ PCl_5 получается желтоватая густая масса, повидному, хлорангидридъ кислоты. Окислители—хамелеонъ въ щелочномъ растворѣ и азотная кислота—даже при кипяченіи дѣйствуютъ весьма слабо.

Въ смѣси концентрированной сѣрной съ дымящейся HNO_3 при нагрѣваніи кислота растворяется, повидному, безъ измѣненія.

При нагрѣваніи съ HBr и HCl превращается въ изогидромеллитовую кислоту. Br на холоду не дѣйствуетъ; при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ бромъ исчезаетъ, часть кислоты разлагается и обромляется, часть остается безъ измѣненія, и часть на счетъ образующагося HBr переходитъ въ изогидромеллитовую кислоту.

При нагрѣваніи гидромеллитовой кислоты съ 5-ернымъ количествомъ концентрированной сѣрной к. выдѣляется SO_2 , CO_2 ; въ продуктахъ реакціи остаются изопримеллитовая и тримезиновая кислоты, т. е. четырехосновная и трехосновная кислоты ароматическія.

2. **Изогидромеллитовая** ¹⁾ к. $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$. Уже при продолжительномъ стояніи сама по себѣ предъидущая кислота переходитъ въ изогидромеллитовую кислоту. Гораздо скорѣе и полнѣе совершается превращеніе при нагрѣваніи съ равнымъ объемомъ крѣпкой HCl до 180° , для чего нужно всетаки нѣсколько часовъ.

¹⁾ Spl. 7, 43.

Въ водѣ кислота легко растворима. Изъ воднаго раствора осаждается соляной кислотой въ видѣ шголь; безъ HCl кристаллизуется изъ воды сразу, не переходя въ спонжъ, въ видѣ большихъ четырехстороннихъ призмъ. Плавится съ разложеніемъ. Съ соляной кислотой даже при 300° не измѣняется; около 350° при продолжительномъ нагрѣваніи тоже большая часть кислоты остается не измѣненной. Въ смѣсѣхъ сѣрной съ азотной кислотой растворяется безъ измѣненія.

Хамелеонъ разлагаетъ кислоту медленно. Гораздо быстрее, даже на водяной банѣ, дѣйствуетъ хромовая смѣсь. Получается CO_2 , уксусная кислота и б. м. тримезиновая.

Серебряная соль съ іодистымъ метиломъ даетъ эфиръ: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{NH}_3)_6$. Съ концентр. сѣрной кислотой при нагрѣваніи получаютъ тѣже продукты, что и изъ гидромеллитовой кислоты. Съ Br почти не измѣняется и только при нагрѣваніи до 180° часть даетъ бромъ содержащіе продукты. Въ общемъ кислота эта отличается большимъ постоянствомъ.

3. Гидропиромеллитовая кислота $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ получается (Байеръ 1. с.) дѣйствіемъ амальгамы натрія на пиромеллитовую кислоту. Реакція идетъ нѣсколько медленно, чѣмъ съ меллитовой кислотой. Оканчивается редуція недѣли въ 3 или 4, при слабомъ нагрѣваніи къ концу. Кислота выдѣляется въ видѣ спона и постепенно застываетъ въ кристаллы; гигроскопична, но не расплывается, легко растворима въ водѣ. Плавится съ разложеніемъ; расплавленное масло вновь застываетъ въ кристаллы, весьма легко вновь плавящіеся; часть не расплавившаяся обугливается.

“Вообще, говоритъ Байеръ, содержится гидропиро — совершенно такъ, какъ гидромеллитовая кислота; только соли послѣдней нѣсколько легче растворимы“ (1. с. 39).

При нагрѣваніи кислоты съ 5 ч. концентр. сѣрной кислоты въ большомъ количествѣ выдѣляется CO_2 , SO_2 , мало бензойной кислоты и ни слѣда фталеваго ангидрида.

²⁾ А. Spl. 7,38 и А. 166, 137.

4. **Гидроизопримеллитовая кислота** $C_6H_6(CO_2H)_4$. Получается вполне аналогично гидромеллитовой кислотѣ. Выдѣлившійся послѣ очистки сиропъ медленно въ эксикаторѣ застываетъ въ аморфную массу. При нагреваніи плавится въ безцвѣтную жидкость, которая при дальнѣйшемъ нагреваніи даетъ съ выдѣленіемъ газовъ маслообразный дистиллятъ, не растворимый въ водѣ, растворимый въ КОН, имѣющій запахъ гидробензойной кислоты. Въ общемъ и эта кислота, особенно по солямъ, относится весьма аналогично гидромеллитовой кислотѣ. Эфиръ ея не перег. безъ разложенія.

При нагреваніи съ 5 ч. концентрированной H_2SO_4 получаются газы— CO_2, SO_2 ,—бензойная кислота, фталевый ангидридъ и изопримеллитовая кислота.

Байеромъ¹⁾ же получены гидрогензаціей посред. амальг. натрія соответственныхъ кислотъ слѣдующія кислоты, плохо изученныя:

1) **Гидрофренитовая** $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$? —Сиропъ; высушивается въ гумминообр. массу. Легко растворима въ водѣ; съ H_2SO_4 даетъ (при нагреваніи съ 5 ч.) H_2O, CO_2 , изофталевую к. и френитовую

2) **Гидромелофановая к.** $C_6H_6(CO_2CH)_4$?

Въ общемъ относительно всѣхъ гидрокислотъ группы меллитовой кислоты нужно замѣтить слѣдующее: во 1) соли ихъ гораздо растворимѣе и труднѣе кристаллизуются, чѣмъ соли соответственныхъ кислотъ ароматическихъ; во 2) получаютъ онѣ весьма продолжительнымъ (нѣсколько недѣль) дѣйствіемъ амальгамы натрія въ щелочномъ растворѣ(самомъ концентрированномъ), лучше въ присутствіи амміака; въ 3) способны при обработкѣ окислителями и концентрированной H_2SO_4 переходить въ ароматическія кислоты; въ 4) странное обстоятельство—кислоты, какъ гидропримеллитовая и гидроизопримеллитовая, не смотря на то, что только 4 водорода присоединены къ бензольному ядру, являются какъ-бы предѣльными (не присоединяютъ брома?). Остается сказать еще о двухъ кислотахъ, находящихся въ свя-

1) А. 166, 333, 337.

зи съ меллитовыми, но имѣющими кромѣ карбоксильныхъ еще иныя группы, замѣщающія водороды бензольнаго ядра. Это суть:

1) **Френомалева кислота** $C_6H_3(CO_2H)_4$, по своему составу—дигидрооксифренитовая. Получается одновременно съ френитовой кислотой при нагрѣваніи гидро- или пзогидромеллитовой кислоты съ H_2SO_4 только короткое время ¹⁾ (Байеръ). При 100° она теряетъ воду, переходя въ ангидридъ, который плавится при 210° . Легко превращается въ кислоту френитовую—при нагрѣваніи съ купороснымъ масломъ, съ воднымъ бромомъ. При нагрѣваніи серебряной соли съ іодистымъ метиломъ образуется эфиръ френитовой кислоты.

2) **Парадикетометилентетракарбоновая кислота** $C_{10}H_8O_{10}$ — $CO_2H \cdot \overset{OH}{C}H-CO-\overset{OH}{C}H \cdot CO_2H$. Эфиръ этой кислоты Nef ²⁾ получилъ возстановленіемъ алкогольнаго раствора эфира гидрохинонтетракарбоновой кислоты (діоксипромеллитовой ³⁾)— $C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$ посредствомъ цинговой пыли съ концентрированной соляной кислотой. Кристаллизуется сначала съ водой, которую теряетъ при 110° и затѣмъ плавится при $142^\circ-144^\circ$. Безводный эфиръ растворяется въ алкогольѣ, эфирѣ, съроуглеролѣ, водный—въ алкоголь и эфирѣ. Растворы слабо флуоресцируютъ синнимъ цвѣтомъ. Алкогольный растворъ окрашивается хлорнымъ желѣзомъ въ вишневокрасный цвѣтъ. Бромъ окисляетъ ее въ своего генератора—въ гидрохинонтетракарбоновую кислоту. Соединяется съ гидроксиламиномъ и фенилгидразиномъ.

Въ рядѣ полиметиленовыхъ производныхъ недавно (въ прошломъ году) Перршинымъ (млад.) и Фриромъ ⁴⁾ были получены

¹⁾ В. 4, 275. А. 166, 325.

²⁾ А. 237, 35.

³⁾ Онъ образуется при возстановленіи Zn -пылью эфира хинонтетракарбоновой кислоты $CO_2H-C-CO-C-CO_2H$. А этотъ послѣдній получается окисленіемъ HNO_3 эфира кислоты диамидопиромеллитовой.

⁴⁾ В. 21, 735 и Soc. 51, 708.

производныя и гексаметиленя. По своей формулѣ эмпирической и по своему предѣльному характеру они заслуживаютъ быть упомянутыми здѣсь-же въ ряду гексагидроароматическихъ производныхъ, хотя авторы не указываютъ ни одной реакціи, которая могла-бы обнаружить принадлежность ихъ къ гидроароматическимъ производнымъ, и обходятъ полнымъ молчаніемъ вопросъ объ отношеніи ихъ къ послѣднимъ.



получили Перкинъ и Фрееръ, дѣйствуя на натрій-малоновый эфиръ бромистымъ метилпентаметиленомъ— $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$. Эфиръ к. 260°—265°.

Свободная кислота кристаллизуется изъ воды въ безцвѣтныхъ, непрозрачныхъ кристаллахъ, плав. при 147°. При 200° она съ выдѣленіемъ CO_2 даетъ метилгексаметиленкарбоновую кислоту — $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Последняя представляетъ безцвѣтную жидкость съ противнымъ запахомъ и кипитъ при 235°—236°. Своими свойствами напоминаетъ метилпентаметиленкарбоновую кислоту.

Туже кислоту авторы получаютъ дѣйствіемъ метилпентаметиленбромида на Na—ацетоуксусный эфиръ и разложениемъ образующейся кетоно—кислоты ѣдкой щелочью. Получается въ послѣднемъ случаѣ ея очень мало, съ т. к. 234°—237°.

Кислота — $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ по своему эмпирическому составу и по формулѣ строенія (если только строеніе бензола принимать въ видѣ шестиугольника) можетъ быть названа гексагидроортогидроулиловой кислотой.

Въ заключеніе, по поводу свойствъ гидроароматическихъ кислотъ, укажу на характерное отношеніе ихъ къ щелочному хамелеону. Этимъ отношеніемъ Байеръ ²⁾ рекомендуетъ пользо-

²⁾ А. 245, 148.

атся для рѣшенія вопроса, на сколько насыщена водородомъ та или другая кислота. Вотъ его таблички.

Хамелеономъ моментально окисляются.

Ненасыщенные продукты присоединенія водородовъ къ бензолкарбонovýmъ кислотамъ, напр. ди- и тетрагидротерефталевая кислота, ди- и тетрагидрофталева́я кислота. Дибромидъ дигидротерефталевой кислоты.

Хамелеономъ не моментально окисляются.

Бензол-, нафталин-карбонovia кислоты.

Насыщенные водородомъ бензолкарбонovia кислоты, напр. гексагидрофталева́я и терефталевая кислоты, далѣе, дибромидъ тетрагидротерефталевой кислоты, дигидробромидъ ея-же.

Въ числѣ гидроароматическихъ кислотъ слѣдовало-бы описать кислоты—камфарную, камфороновую и камфоловую; но о нихъ, какъ о производныхъ камфоры еще съ невыясненнымъ строеніемъ, я ограничусь только упоминаніемъ.

Г Л А В А V.

Сопоставленія и выводы.

Предъидущія четыре главы представляютъ, я думаю, достаточно полную картину современныхъ фактическихъ свѣдѣній о нафтенахъ, гексагидробензолахъ и ихъ производныхъ. Въ настоящей послѣдней главѣ мнѣ предстоитъ воспользоваться изложеннымъ фактическимъ матеріаломъ: изъ сопоставленій химическихъ и физическихъ свойствъ приведенныхъ соединений, изъ реакцій и переходовъ ихъ сдѣлать возможные выводы.

I. Остановлюсь прежде всего на главномъ вопросѣ, около котораго, какъ около центра, будутъ уже группироваться всѣ остальные, — что такое *нафтенъ*, т. е. какое положеніе занимаютъ они въ ряду органическихъ соединений?

Весьма не длинная исторія этого, теперь уже, кажется, рѣшеннаго, вопроса такова.

Я пропускаю первыя указанія на свойства п эмпирической составъ кавказской нефти, не касающіяся природы углеводородовъ ее составляющихъ. — Эйхлеръ ¹⁾ — первый (1874) изъ химиковъ занялся изслѣдованіемъ преимущественно кислотъ, перегоняющихся съ керосиномъ изъ бакинской нефти.

Эти кислоты онъ считаетъ гомологами кислоты уксусной. Относительно углеводородовъ ограничивается указаніемъ: „главная часть (нефти), конечно, состоитъ изъ углеводородовъ группъ общей формулы $C_n H_{2n+2}$, уже выдѣленныхъ и изслѣдованныхъ Пелузомъ и Кагуромъ, а затѣмъ Шорлеммеромъ. Затѣмъ въ

¹⁾ Bul. des Natur. de Moscou. T. 46 (1874 г.), стр. 273 (II).

большемъ или въ меньшемъ количествѣ есть углеводороды другого ряда, которые отличаются отъ сейчасъ указанныхъ тѣмъ, что при обработкѣ HNO_3 даютъ нитросоединенія.“

И такъ, въ главной массѣ бакинская нефть состоитъ по мнѣнію Эйхлера изъ тѣхъ-же углеводородовъ, что и американская. Между тѣмъ Лисенко ¹⁾ въ 1878 году нашелъ, что смѣсь углеводородовъ, которые составляютъ кавказскій керосинъ, имѣетъ высшій удѣльный вѣсъ, чѣмъ смѣсь углеводородовъ американскаго керосина; далѣе, Вильмъ и Биль ²⁾ опытами доказали въ томъ-же 1878 г., что при равныхъ прочихъ условіяхъ кавказскіе сорта керосина даютъ большую силу свѣта, нежели американскіе. Эти особенности русскаго керосина въ связи съ массой другихъ особенностей нашей нефти, вызвавшихъ по почину Рагозина совершенно новую важную отрасль техническаго производства, оказывались съ точки зрѣнія Эйхлера необъяснимыми, пока рядъ работъ въ началѣ восьмидесятыхъ годовъ надъ бакинской нефтью не показалъ ошибочность мнѣнія Эйхлера о глав-ней составной части этой нефти.

Надобно замѣтить, что въ самой пенсильванской нефти Варренъ ³⁾ уже въ 1865 г. указалъ кромѣ углеводородовъ форм.— $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ въ вышнихъ порціяхъ углеводороды ряда — C_nH_{2n} . Въ другихъ горныхъ маслахъ болѣе ранніе изслѣдователи, чѣмъ Кагуръ и Шелузь, также или признавали прямо присутствіе углеводородовъ C_nH_{2n} съ предѣльнымъ характеромъ, или не рѣшались дать предпочтенія формулѣ $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ или C_nH_{2n} . Укажу для примѣра на изслѣдованія ганноверской нефти Эйзенштюка ⁴⁾, галлиційской—Небаля и Фрейнда, ⁵⁾ индійской—Варрена Деларю и Гуго Миллера ⁶⁾ и позднѣе—Варрена и Шторера ⁷⁾.

¹⁾ Dingl's Journ. 227, 80.

²⁾ Записки Русск. Техн. Общ. 1878 г., 277.

³⁾ Z. 1865, 668.

⁴⁾ A. 113, 169 (1860 г.).

⁵⁾ A. 115, 19 (1860 г.).

⁶⁾ J. 1856, 606.

⁷⁾ J. 1868, 332. или Z. 1868, 231.

Вотъ въ какомъ положеніи находился вопросъ о составѣ вообще различныхъ горныхъ маселъ, когда Бейльштейнъ и Курбатовъ ⁶⁾, изслѣдуя легкіе продукты перегонки бакинской нефти, доставленные съ завода гг. Бенкендорфъ, пришли къ несомнѣнному заключенію, что углеводороды, входящіе въ изслѣдуемые ими порціи нефти, имѣютъ составъ C_nH_{2n} ; но, будучи бѣднѣе двумя водородами сравнительно съ углеводородами американской нефти, они въ то-же время не представляютъ гомологовъ этилена, такъ какъ обладаютъ замѣчательнымъ постоянствомъ по отношенію къ реагентамъ и прежде всего — не соединяются съ бромомъ.

Въ литературѣ уже извѣстны были тогда гексагидроароматическіе углеводороды Вредена. Удѣльные вѣса и темпер. кипѣнія этихъ углеводородовъ оказались весьма близкими къ уд. в. и темп. кип. выдѣленныхъ Бейльштейномъ и Курбатовымъ углеводородовъ. Естественно было сблизить ихъ. По имѣвшимся тогда даннымъ въ литературѣ гидроароматическіе углеводороды съ крѣпкой азотной кислотой переходятъ въ нитропродукты ароматическаго ряда. Слѣдовало испытать отношеніе полученныхъ В. и Е. углеводородовъ нефти къ нитрующей смѣси. Порція 115° — 120° , оказалось, съ нитрующей смѣсью даетъ тринитрозокислотъ. Этими данными—температурами кип., удѣльными вѣсами и отношеніемъ къ нитрующей смѣси одной изъ фракцій—Бейльштейнъ и Курбатовъ удовлетворились, чтобы вывести съ увѣренностью заключеніе: „углеводороды кавказской нефти тождественны съ продуктами присоединенія водорода къ ароматическимъ углеводородамъ“, которые „обстоятельно изслѣдованы Вреденомъ“. Тоже подтверждается отчасти и тѣмъ, что углеводороды бакинской нефти при высокой температурѣ легко лишаются своего водорода, переходя въ ароматическіе углеводороды (Лѣтній ⁷⁾, Бейльштейнъ и Курбатовъ). Остальные, перечисленные Бейльштейномъ и Курбатовымъ, свойства не могутъ идти въ счетъ: они

⁶⁾ Работа сначала появилась въ Извѣстіяхъ С.-Петер. Прак. Технол. Института за 1880 и 1881, стр 217; а въ законченномъ видѣ—въ Ж. Р. Ф. X. O. за 1883 г., стр. 5.

⁷⁾ Dingl's Journ. 229, 353.

больше являются отрицательными какъ у углеводородовъ бакинской нефти такъ и у гексагидробензоловъ и сближаютъ тѣ и другіе съ углеводородами ряда метана.

Мнѣніе Бейльштейна и Курбатова объ углеводородахъ кавказской нефти вполне подтверждаютъ короткимъ сообщеніемъ Шютценбергеръ и Юннигъ, изслѣдовавшіе нефть съ Кавказа въ Парижѣ. Они предлагаютъ между прочимъ называть эти углеводороды парафенами ¹⁾.

Почти одновременно съ предыдущими работами опубликовано "Изслѣдованіе Кавказской нефти," Марковникова и Оглоблина. Авторы на основаніи своихъ наблюденій пришли къ совершенно обратному заключенію относительно углеводородовъ C_nH_{2n} , составляющихъ около 80% всей массы углеводородовъ кавказской нефти. По мнѣнію авторовъ углеводороды эти отличны отъ гексагидробензоловъ Вредена и Байера и заслуживаютъ по сему новаго названія по своему происхожденію изъ нефти — **нафтеновъ**. Вотъ тѣ доводы, которыми Марковниковъ и Оглоблинъ опровергаютъ мнѣніе Бейльштейна и Курбатова. Я привожу почти дословно аргументацію Марковникова и Оглоблина ²⁾. Мнѣніе Бейльштейна и Курбатова было основано на сходствѣ у. в. двухъ фракцій и ихъ точекъ кипѣнія, именно 95° — 100° и 115° — 120° , и на полученіи тринитронитроксилола изъ послѣдняго дистиллята; но эти углеводороды, какъ можно заключить изъ изслѣдованій М. и О., не представляли чистыхъ веществъ: они не имѣли постоянной температуры кипѣнія, не очищались сѣрной кислотой и не давали, слѣдовательно, существенныхъ гарантій за чистоту для сравненія. Очистку сѣрной кислотой М. и О. считаютъ безусловно необходимой: имъ, вмѣстѣ съ послѣдущ. изслѣд. учениковъ Марковникова, почти во всѣхъ фракціяхъ нефти, которыя были изслѣдованы, удалось констатировать присутствіе ароматическихъ углеводородовъ.

Отношеніе нефтяныхъ углеводородовъ къ окислителямъ, приводимое Б. и К. какъ доказательство сходства ихъ съ гексагид-

¹⁾ С. г. 91, 823.

²⁾ Ж. XV, 350.

роароматическими углеводородами, может служить съ одинаковымъ основаніемъ для сопоставленія ихъ съ предѣльными углеводородами

Дѣйствительно, насколько извѣстны даже до сихъ поръ реакціи окисленія гексагидрогенизпрованныхъ аромат. углеводородовъ, они въ этомъ отношеніи мало отличаются отъ предѣльныхъ углеводородовъ. Типичныхъ продуктовъ окисленія — ароматическихъ соединеній—получить не удалось изъ нихъ.

Самымъ важнымъ пунктомъ доказательства у В. К. служатъ нитрованіе и переходъ при этомъ нефтяныхъ углеводородовъ въ нитроароматическіе продукты. Но этотъ пунктъ значительно теряетъ въ силѣ своей доказательности уже прежде всего по тому, что порція 115°—120°, давшая тринитроизоксенолъ, не была очищена отъ ароматическихъ углеводородовъ сѣрной кислотой, по крайней мѣрѣ объ этомъ не упоминаютъ В. и К.: они, впрочемъ, не думаютъ, чтобы въ этой фракціи содержался изоксенолъ во 1) по тому, что онъ кипитъ гораздо выше; во 2) потому, что даже тамъ гдѣ онъ долженъ быть — въ порціи 135°—140°, по мнѣнію В. и К. его не оказалось на основаніи опыта нитрованія: В. и К. получили нитропродуктъ, пл. 170°, между тѣмъ какъ тринитроизоксенолъ плавится 176°. Этотъ фактъ, какъ совершенно справедливо замѣчаютъ М. и О., указываетъ однако не на отсутствіе изоксенола, а скорѣе на присутствіе, ибо прод. съ т. пл. 170° всего скорѣе можно принять за нечистый тринитроизоксенолъ.

Порція 115°—120°, изъ нефти царскихъ колодезевъ, обработанная H_2SO_4 , дала однако при нитрованіи тоже паранитроизоксенолъ. Этотъ фактъ уже говоритъ болѣе за предположеніе В. и К.; но по мнѣнію М. и О. реакція нитрованія вообще у Бейльштейна и Курб. служитъ скорѣе доказательствомъ ошибочности ихъ взглядовъ на природу нефтяныхъ углеводородовъ; ибо, по словамъ М. и О., всѣ извѣстные гидроароматическіе углеводороды даютъ легко соответствующіе нитропродукты (напр., гексагидромезитилень до послѣдней капли переходитъ въ тринитромезитилень). Бейльштейнъ и Курбатовъ не приводятъ выхода нитроароматическихъ продуктовъ. Опыты-же Марковникова и Ог-

Оглоблина показали, что количество образующихся нитропродуктов так ничтожно, что может соответствовать только 0,5% углеводорода, перешедшего въ нихъ.

По мнѣнію М. и О., нефтены въ этомъ, по крайней мѣрѣ, отношеніи скорѣе сходны съ тетрагидрогенизированными терпенами, которые, какъ показали П. Орловъ, не образуютъ нитросубститутовъ. Ничтожное количество получающихся нитропродуктовъ ароматическихъ М. и О. относятъ на счетъ примѣси ароматическихъ углеводородовъ, трудно вполне удаляемыхъ даже продолжительной обработкой дымящейся H_2SO_4 . “Во всякомъ случаѣ, допуская полную свободу предположеніямъ, если уже отнести образованіе нитропродукта на счетъ гексагидрогенизированнаго углеводорода, то никоимъ образомъ нельзя сказать, что эти углеводороды составляютъ главную часть нефти., Вотъ окончательное заключеніе Марковникова и Оглоблина.

Въ томъ-же году (1883 г.) въ двухъ небольшихъ замѣткахъ, помѣщенныхъ одна въ протоколахъ засѣданій Р. Ф. Х. О., другая въ отвѣтъ Марковникову и Оглоблину, Менделѣевъ ¹⁾ высказываетъ свой взглядъ на составъ Кавказской нефти. Авторъ задался цѣлью отдѣлить составныя части нефти, не пользуясь тѣми сильными реагентами, какими пользовались и пользуются другіе химики, какъ-то— H_2SO_4 , Na, HNO_3 и т. д... Онъ стремится раздѣлить только фракціонированной перегонкой по выработанному имъ способу; указываетъ такъ-же на возможность раздѣленія посредствомъ дробнаго растворенія. Вотъ результаты его опытовъ.

1. Кривая, указывающая измѣненіе удѣльнаго вѣса отъ т. к. взятаго дистиллята (отъ 30° — 150°), имѣетъ нѣсколько перегибовъ (отъ 30° до 120° три перегиба). Мѣста перегибовъ обыкновенно соответствуютъ наибольшимъ фракціямъ и, вѣроятно, указываютъ на отдѣльные химическіе индивидуумы.

2. Величина измѣненія удѣльныхъ вѣсовъ съ температурой $\frac{dD}{dt}$ для отдѣльныхъ фракцій мѣняется съ направлениемъ кривой.

¹⁾ Ж. XV, 189 и 379.

Около 80° — $\frac{dD}{dt} = 0,00093$, потомъ сначала быстро уменьшается, доходить до $0,00079$ при т. к. 114° и, затѣмъ, уже медленно опускается вмѣстѣ съ увеличеніемъ плотности дистиллята.

3. Въ общемъ, сравненіе кривыхъ нефтей американской и кавказской, а также анализъ и плотность пара низкихъ фракцій указываютъ на содержаніе въ кавказской нефти углеводородовъ C_5H_{12} и C_6H_{14} , хотя при 55° есть уже вещество съ высшею плотностью, чѣмъ гексанъ, не содержащееся, повидимому, въ американской нефти и по общему характеру непредѣльное.

4. Начиная отъ 65° является очевидная разница въ составѣ обѣихъ нефтей; особенно это касается веществъ, выдѣляющихся по своей плотности и кип. около 80° и 100° . Здѣсь свойства, составъ и реакціи указываютъ на непредѣльность состава и содержаніе кислородныхъ соединений.

4. Хотя по удѣльному вѣсу вещества эти приближаются къ ги-роароматич. углевод. Вредена, но ни по реакціямъ,¹⁾ ни по $\frac{dD}{dt}$ совершенно не подходятъ къ нимъ.

У Вредена наприм., углеводородъ C_7H_{14} , к. 94° — 100° , имѣетъ $\frac{dD}{dt} = 0,0007$; соответствующая порція у Менделѣева 94° — 100° имѣетъ $\frac{dD}{dt} =$ отъ $0,00086$ до $0,00083$, переходя чрезъ $0,0008$.

„По сему, говоритъ Менделѣевъ, даже для такихъ тяжелыхъ фракцій, какъ 80° — 100° , утвержденіе Бейльштейна и Курбатова съ Шютценбергеромъ и Ионинымъ невѣрно.“

7. Вся совокупность данныхъ показываетъ несомнѣнно содержаніе въ Вак. нефти предѣльныхъ углеводородовъ, смѣшанныхъ съ непредѣльными, глубоко отличными отъ ароматическихъ; присутствіе-же послѣднихъ еще не доказано выдѣленіемъ

¹⁾ По какимъ именно, авторъ не указываетъ.

ихъ безъ особыхъ реагентовъ. Главная масса углеводовъ, кромѣ предѣльныхъ, вѣроятно, составляютъ углеводороды C_nH_{2n} . Кромѣ нихъ еще содержатся здѣсь, по реакціямъ съ Bg , $HgCl_2$, $KMnO_4$, HNO_3 и по измѣненіямъ удѣльныхъ вѣсовъ съ температурой, углеводороды ацетиленоваго ряда.

Въ другомъ мѣстѣ ²⁾ Менделѣевъ, говоря вообще о составѣ нефтей, замѣчаетъ: “Между представителями непредѣльныхъ рядовъ нефти, все заставляетъ думать, имѣются въ 1-хъ одни стойкіе при перегонкѣ, другіе измѣняющіеся раньше перегонки, и во 2) есть вещества съ такою группировкой элементовъ, что они легко превращаются въ болѣе прочныя группировки — ароматическую и жирную. Можно даже думать, судя по даннымъ опубликованнымъ Г. Густавсономъ, что ядро, если можно такъ выразиться, у многихъ, если не у всѣхъ, составляющихъ нефти однообразно и содержитъ четыре углерода.,,

Наконецъ, для полноты исторіи вопроса о природѣ нафтеновъ можно привести еще сопоставленіе Кремера ³⁾. Изслѣдуя главнымъ образомъ нафтеновыя кислоты, авторъ предполагаетъ возможнымъ сблизить ихъ съ полиметиленкарбоновыми кислотами Перкина: быть можетъ, эти послѣднія представляютъ низшіе гомологи петрольныхъ кислотъ. Единственное пока сходство между тѣми и другими, на которое онъ указываетъ, это—отношеніе ихъ известковыхъ солей къ сухой перегонкѣ: ни тѣ, ни другія не даютъ при этомъ углеводовъ C_nH_{2n} съ предѣльнымъ характеромъ, чего слѣдовало-бы ожидать по аналогіи съ кисл. друг. рядовъ. Впрочемъ, это сопоставленіе Кремеръ дѣлаетъ только съцѣлію обратить вниманіе химиковъ на существованіе нафтеновъ, съ которымъ связано существованіе такихъ оснований, какъ пиперидинъ, конинъ, далѣе—существованіе терпеновъ, камфоръ.

Не считая доказательства Марковникова на столько рѣшительными (stichhaltig), чтобы отдѣлить нафтены отъ гексагид-

²⁾ Ж. XV, 379.

³⁾ В. 20, 596.

робензоловъ, Кремеръ во всякомъ случаѣ рекомендуетъ удержатъ названіе **нафтеновъ** за соединеніями изомерными съ олефинами, но по свойствамъ сходными съ парафинами.

Съ тѣхъ поръ какъ были высказаны взгляды на природу нафтеновъ Марковниковымъ и Оглоблинымъ съ одной стороны и Бейльштейномъ и Курбатовымъ съ другой, прошло до настоящаго времени 5 лѣтъ, не оставшихся вполне безплодными по отношенію къ выясненію этого вопроса. Въ нашей лабораторіи продолжались изслѣдованія какъ Вл. В. Марковниковымъ такъ и его учениками; они дали рядъ фактовъ заставляющихъ возвратиться къ мнѣнію, высказанному Бейльштейномъ и Курбатовымъ.

Въ самомъ дѣлѣ. При описаніи нафтеновъ я подчеркнул случаи ихъ перехода въ ароматическія производныя. Повторю ихъ теперь.

1. Послѣ обработки сѣрой октонафтенъ съ нитрующей смѣсью даетъ тринитроизооксенолъ. Уже одинъ этотъ фактъ заставляеть Вл. В. Марковникова и Шнади въ предварительномъ сообщеніи предположить или присутствіе примѣси гексагидроизооксенола къ нафтену, или изомеризацію послѣдняго при высокой температурѣ въ гексагидроизооксенолъ. Но еще проще, какъ позднѣе и высказали Марковниковъ и Шнади, объясняется этотъ фактъ вмѣстѣ съ послѣдующими, если предположить, что октонафтенъ есть гексагидроизооксенолъ.

2. Съ избыткомъ дымящейся H_2SO_4 октонафтенъ, нононафтенъ и гексанафтенъ даютъ сульфокислоты ароматическія.

3. Бромъ въ присутствіи небольшихъ количествъ бромистаго алюминія переводитъ нононафтенъ въ трибромисевокумоль въ количествѣ 8%, причемъ, не смотря на трехкратную повторенную операцію, остающійся углеводородъ все еще даетъ кристаллы броміда. Трудно предположить, чтобы эти кристаллы образовались на счетъ примѣси ароматическаго углеводорода.

4. Нононафтенъ при окисленіи азотной кислотой между прочимъ даетъ терефталевую кислоту.

Всѣ эти переходы въ соответствующіе ароматическіе продук-

ты легко объясняются, если принять нафтенны за гексагидробензолы. Это тѣмъ болѣе вѣроятно, что по отношенію къ послѣднимъ двумъ реакціямъ сходство между нафтенами и гидроароматическими углеводородами фактически засвидѣтельствовано: мой гексагидропсевдокумоль даетъ съ Br и AlBr_3 трибромпсевдокумоль; тетрагидропзоксиполъ при окисленіи даетъ изофталевою кислоту. Гексагидропсевдокумоль сверхъ того и съ дымящей H_2SO_4 постепенно растворяется съ выдѣленіемъ SO_2 .

Самымъ важнымъ пунктомъ въ сужденіи о природѣ нафтенновъ служило ихъ отношеніе къ нитрующей смѣси, ибо на основаніи этой реакціи преимущественно и основывались сужденія Марковникова и Оглобина, какъ и Бейльштейна и Курбатова.

5. Мои опыты нитрованія гексагидропсевдокумола и гексагидромезитилена вполне убѣждаютъ меня въ томъ, что въ тѣхъ условіяхъ, въ какихъ производилось нитрованіе нафтенновъ, получаются только слѣды нитроароматическихъ продуктовъ, т. е. въ этомъ отношеніи нафтенны нисколько не отличаются отъ извѣстныхъ гексагидроароматическихъ углеводородовъ. Дальнѣйшія изслѣдованія низкихъ гомологовъ нафтенновъ навѣрное покажутъ, что прочность водородовъ присоединенныхъ къ ядру и здѣсь уменьшается съ уменьшеніемъ числа боковыхъ цѣпей, какъ и у гидроароматическихъ углеводородовъ.

Быть можетъ, однако, по физическимъ свойствамъ нафтенны рѣзко отличаются отъ гексагидробензоловъ, что и было высказано, какъ мы видѣли, Д. И. Менделѣевымъ?

Посмотримъ на приложенную таблицу.

1. Точки кипѣнія или очень близки, или тождественны. Это, впрочемъ, ничего не доказываетъ: на той-же таблицѣ мы видимъ, и точки кипѣнія предѣльныхъ углеводородовъ такъ-же близки или тождественны съ точками кипѣнія нафтенновъ.

2. Удѣльные вѣса нафтенновъ или очень близки, или даже совсѣмъ тождественны съ удѣльными вѣсами извѣстныхъ нынѣ гексагидробензоловъ. Разницы болышею частью касаются только третьей десятич. цифры, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ даже и чет-

вертой только (такъ для гексагидропсевдокумола и нононафтена), т. е. разницы проявляются въ тѣхъ цифрахъ, которыя нерѣдко колеблются въ значительныхъ предѣлахъ и для одного и того-же нафтена разнаго приготовленія. (Это на таблицѣ видно напр. для октонафтена). На третью цифру, даже и при достаточной чистотѣ вещества, много вліяетъ, какъ показываетъ Брюль, поправка на расширеніе стекла пикнометра и на взвѣшивание въ безвоздушномъ пространствѣ; между тѣмъ все опредѣленія удѣльныхъ вѣсовъ нафтенонъ и гексагидробензоловъ приведены безъ этихъ поправокъ; уже поэтому одному малыя разницы въ третьихъ цифрахъ не существенны; но, конечно, есть еще и болѣе важная причина уклоненій въ удѣльныхъ вѣсахъ, это—далеко не абсолютная чистота извѣстныхъ до сихъ поръ нафтенонъ и гидроароматическихъ углеводородовъ. Эта причина больше всего, конечно, и отзывается въ измѣненіи удѣльныхъ вѣсовъ одного и того-же нафтена разныхъ приготовленій. Кстати замѣчу, большая близость удѣльныхъ вѣсовъ нафтенонъ къ гексагидроароматическимъ углеводородамъ говоритъ за то, что примѣсь предѣльныхъ углеводородовъ къ высшимъ нафтенамъ, начиная отъ C_7H_{14} , во всякомъ случаѣ должна быть не велика, такъ какъ уд. вѣса предѣльныхъ углеводородовъ значительно отличаются отъ нафтенонъ (разница во 2-й десятичн. цифрѣ—смотри таблицу).

Необходимо отмѣтить еще то, что, между тѣмъ какъ разницы предѣльныхъ углеводородовъ отъ нафтенонъ все время остаются съ однимъ знакомъ, т. е. идутъ для всехъ отдѣльныхъ углеводородовъ въ одну сторону, напротивъ, разницы въ удѣльныхъ вѣсахъ нафтенонъ и гексагидроароматическихъ углеводородовъ для разныхъ членовъ имѣютъ различные знаки: то удѣльный вѣсъ нафтена выше (напр. для C_7), то, наоборотъ, удѣльный вѣсъ гидроароматического углеводорода выше (напр. у C_8 и C_9).

Такъ какъ удѣльные вѣса при 0° у нафтенонъ и гексагидроароматическихъ углеводородовъ близки, то естественно ожидать близкаго совпаденія и удѣльныхъ объемовъ, вычисленныхъ мною для температуры 0° ; это и видно на таблицѣ. Удѣльные объемы, вычисленные для температуры кипѣнія, конечно, зависятъ отъ величины измѣненія удѣльнаго вѣса съ температурой, ибо непосред-

ственныхъ отдѣльныхъ опредѣленій удѣльныхъ вѣсовъ при точкѣ кип. для нафтенонъ не сдѣлано. А потому сначала объ величинѣ этихъ измѣненій.

4. Какъ указано выше, Д. И. Менделѣевъ, основываясь на разницѣ $\frac{dD}{dt}$ у нафтена C_7H_{14} съ гексагидротолуоломъ Вредена, отрицаетъ мнѣнiе Бейльштейна и Курбатова. Дѣйствительно:— $\frac{dD}{dt}$ для C_7H_{14} —гексагидротолуола Вредена и нафтена, выдѣленнаго Менделѣевымъ, Бейльштейномъ и зат. Мильковскимъ,—значительно отличны: для нафтена—0,00088, или 0,00086, или 0,00083, какъ даетъ Менделѣевъ, или какъ можно вычислить изъ данныхъ Мильковскаго; для гексагидротолуола Вредена—0,0007. Однако, для гексагидротолуола, полученнаго тѣмъ-же методомъ, что и у Вредена, Лоссенъ и Цандеръ даютъ удѣльные вѣса при 0° и 19° , изъ которыхъ $\frac{dD}{dt}$ въ предѣлахъ отъ 0° до 19° будетъ равно—0,00081; эта цифра уже значительно близка къ цифрѣ Менделѣева. Это обстоятельство, я думаю, говоритъ весьма противъ заключенiя Менделѣева. Далѣе, въ таблицѣ приведены цифры $\frac{dD}{dt}$, вычисленныя мной и для другихъ нафтенонъ и гексагидроароматическихъ углеводородовъ.

Для C_8H_{18} опять цифры $\frac{dD}{dt}$ у нафтенонъ нѣсколько отличаются отъ цифры для гексагидроноксилола Вредена,—и правда, уже гораздо меньше, чѣмъ это было для C_7H_{14} , и притомъ—разница съ обратнымъ знакомъ. $\frac{dD}{dt}$ для гексагидроноксилола Лоссена и Цандера съ одной стороны и $\frac{dD}{dt}$ для одного изъ октонафтенонъ съ другой—почти тождественны; именно: для октонафтена имѣемъ—0,000777, для гексагидроноксилола съ той-же точкой к.—0,000771. $\frac{dD}{dt}$ у октонафтенонъ разныхъ приготовленiй съ одной и той-же точкой кипѣнiя отличаются между собой

гораздо болѣе, хотя это, конечно, не можетъ повести къ заключенію, что эти октонафтены принадлежатъ къ совершенно различнымъ рядамъ!

У мононафтена М. и О., какъ и выдѣленнаго мной затѣмъ,
 $\frac{dD}{dt} = 0,00078$; гексагидропсевдокумоль, полученный мной, имѣеть
 $\frac{dD}{dt} = 0,000725$, т. е. цифру близкую къ 0,00078.

Словомъ, нафтены и гексагидробензолы вовсе не различаются уже такъ рѣзко по измѣненію удѣльнаго вѣса съ температурой, какъ это было высказано Д. И. Менделѣевымъ. На мой взглядъ, напротивъ, и въ этомъ отношеніи тѣ и другіе сходны; замѣчаемыя же разницы обусловливаются нечистотой самихъ препаратовъ.

Удѣльные объемы при температурахъ кип. извѣстны только для нѣкоторыхъ гексагидробензоловъ; для нафтеновъ ихъ вычислить за недостаткомъ данныхъ нельзя; но судя по $\frac{dD}{dt}$, вѣроятно, и удѣльные объемы при температурѣ кипѣнія будутъ близки.

Итакъ, до сихъ поръ нѣтъ ни одного свойства—химическаго или физическаго,—которое рѣзко отличало-бы нафтены отъ гексагидробензоловъ; вся сумма извѣстныхъ—правда, быть можетъ, еще въ довольно ограниченномъ числѣ—фактовъ говоритъ за то, что *между нафтенами и гексагидробензолами нѣтъ никакой разницы.*

II. Если нафтены признать дѣйствительно за гексагидроароматическіе углеводороды, то естественно попытаться приурочить каждый отдѣльный нафтенъ къ опредѣленному гомологу гексагидробензола. Въ настоящее время для этого имѣются и факты, хотя немногіе. Гексанафтенъ Марковникова и Шпади, въ силу уже существующихъ взглядовъ на строеніе бензола, ничѣмъ инымъ и быть не можетъ, какъ гексагидробензоломъ Вредена: другого гексагидробензола быть не можетъ. Въ пользу этого говорятъ во 1) способность его при обработкѣ дымящейся сѣрной кислотой

давать сульфобензоловую кислоту, во 2) и физическія свойства, весьма сходныя съ свойствами гексагидробензола Вредена, правда—исключеніе чистаго Гептаафтагенъ Мильковского въ силу тѣхъ-же взглядовъ на строеніе бензола, вѣроятно, будетъ ничѣмъ инымъ, какъ гексагидротолуоломъ, что уже и высказано Бейльштейномъ и Курбатовымъ; этому не противорѣчатъ и физическія свойства разсматриваемаго нафтена.

Октоафтагенъ Марковникова и Оглоблина и затѣмъ Яковкина всего естественнѣе признать за гексагидроизоксаптолъ, во 1) потому что его физическія свойства почти тождественны со свойствами указанного углеводорода Вредена, во 2) потому что при нитровании, какъ послѣ обработки сѣрой, или дымящ. сѣрной кислотой, такъ и безъ всякихъ предварительныхъ обработокъ, онъ даетъ тринитроизоксаптолъ. Такой взглядъ уже и высказанъ былъ Бейльштейномъ и Курбатовымъ. Возможно, что къ нему примѣшанъ и гексагидропараксаптолъ. Курбатовъ, какъ указано выше, получилъ изъ порціи, соответствующей октоафтагену, трихлорпараксаптолъ.

Кромѣ этого октоафтена описанъ сначала Путохинымъ, а затѣмъ подтвержденъ и болѣе изученъ Паутинымъ другой—такъ называемый изоктоафтагенъ. А priori существованіе изомерныхъ нафтеновъ нельзя было и прежде отрицать; ихъ Марковниковъ и Оглоблинъ предполагали еще въ первыхъ своихъ работахъ; теперь-же, признавая нафтены за гомологи гексагидробензола, нужно считать существованіе изомеровъ, начиная съ восьмага ряда, вполне законнымъ: гексагидроуглеводородовъ въ 8-мъ ряду *) можетъ быть быть 4: 3 для трехъ ксилоловъ и одинъ для этилбензола. Итакъ, а priori существованіе изоктоафтагеновъ вообще вполне законно, а стало быть и существованіе углеводорода Путохина, какъ индивидуума, также законно, хотя, миѣ кажется, трудно быть увереннымъ въ полной индивидуальности углеводорода, выдѣленнаго фракціонировкой отъ изомернаго углеводорода, кипящаго всего на 2 градуса ниже, что имѣеть мѣ-

*) Не опускаю еще возможные изомеры, если двѣ метильныя группы будутъ находиться при одномъ углеродѣ.

то для рассматриваемого изооктонафтена. Въ пользу его индивидуальности приводится рядъ производныхъ также отличныхъ отъ производныхъ октонафтена М. и О.; особенно же то, что гидрогенизаціей его нафтлена получается углеводородъ, по точкѣ кип. и удѣльному вѣсу, почти тождественный съ исходнымъ нафтеномъ. Несомнѣнно, эти данныя говорятъ за его отличие отъ октонафтена М. и О.; но будущему еще предстоитъ окончательно установить его индивидуальность. Во всякомъ случаѣ интересно было-бы и для него найти соответственный гексагидроксиполъ; къ сожалѣнію, сдѣлать это теперь не представляется возможнымъ. Между гексагидроксиполами только одинъ пока гексагидропексиполъ вполне установленъ; гексагидроортоксипола не извѣстно вовсе; гексагидропараксиполъ, полученный Шиффомъ изъ монобромкамфоры, хотя и даетъ при нитровании тринитропараксиполъ, является довольно сомнительнымъ и прежде всего— по своей точкѣ кипѣнія: точка кипѣнія его $137,6^{\circ}$ равна почти точкѣ кипѣнія самого параксипола (136° — 137° или 138°). Страннымъ кажется такое ничтожное вліяніе на точку кипѣнія 6 присоединяющихся водородовъ. Если уже изооктонафтенъ признавать за дѣйствительный индивидуумъ, я думаю, онъ всего скорѣе будетъ гексагидроортоксиполомъ: темпер. кипѣнія ортоксипола выше темпер. кипѣнія остальныхъ ксиполовъ; естественно ожидать такого-же отношенія и для гексагидроксиполовъ по точкамъ кипѣнія.

Нононафтенъ, указанный первоначально М. и О. и подробно изслѣдованный мною, по своимъ физическимъ свойствамъ является тождественнымъ съ полученнымъ мною-же гексагидропсевдокумолемъ. Въ пользу тождества его съ гексагидропсевдокумолемъ говорятъ и его переходы. При обработкѣ бромомъ съ бромистымъ алюминіемъ онъ даетъ трибромпсевдокумолъ; съ дымящейся сѣрной кислотой онъ образуетъ кристаллическую сульфокислоту, по вѣсмъ признакамъ тождественную съ сульфопсевдокумоловою;*) при окисленіи слабой азотной кислотой получаетъ

*) Не лишнимъ считаю здѣсь указать, что сульфопсевдокумоловая кислота найдена была, какъ указано въ статьѣ Мар. и Огл., и при очисткѣ дымящей H_2SO_4 погоня съ уд. в. 0,777 при 17° , изъ коего и выдѣляется нононафтенъ.

ся, повидимому, кислота терефталевая. Однако, при нитровании нафталина, какъ указано у М. и О., получаются ничтожныя количества и тринитромезитилена. Гексагидромезитилентъ Байера и мой гексагидропсевдокумоль имѣютъ одну и ту-же точку кипѣнія; а потому нѣтъ ничего удивительнаго, что и нафталинъ содержитъ въ смѣси оба углеводорода. И только думаю, что главная масса моего нафталина состоитъ изъ гексагидропсевдокумола.

Рядъ производныхъ, полученныхъ мною изъ нафталина, достаточно, мнѣ кажется, говорить за полную индивидуальность этого углеводорода. Родство между всеми производными его доказывается мною не только переходомъ отъ углеводорода къ хлориду, отъ хлорида — къ йоду и далѣе — къ эфиру и спирту, но и обратнымъ переходомъ: отъ спирта къ хлориду, отъ хлорида чрезъ нафтиленъ — къ исходному углеводороду.

Что касается нафтеновъ слѣдующихъ рядовъ, т. е. деканафтена, ундеканафтена и т. д., а также и нафтеновыхъ кислотъ, то по недостатку критеріума, я не нахожу возможнымъ даже предположительно причислить ихъ къ тому или другому гомологу гексагидробензола, или къ той или другой гексагидроароматической кислотѣ. Впрочемъ, если терпены представляютъ производныя цимола, то можно думать, что деканафтенъ будетъ гексагидроцимолемъ, ибо по своимъ физическимъ свойствамъ онъ весьма близокъ къ тетрагидротерпену П. Орлова (смотри таблицу).

III. При рѣшеніи вопроса, что такое нафтены, особенное вниманіе было обращено на способность ихъ давать ароматическія производныя: очевидно, при этомъ имѣлось въ виду, что гидробензолы и ихъ производныя способны переходить въ ароматическія соединенія.

Въ дѣйствительности весь фактическій матеріалъ, собранный мною, подтверждаетъ возможность перехода отъ всѣхъ гидроароматическихъ соединеній — какъ отъ углеводородовъ и отъ спиртовъ такъ равно и отъ кислотъ — въ ароматическія соединенія. Однако этотъ переходъ совершается не съ одинаковою легкостью для всѣхъ извѣстныхъ соединеній. Въ общемъ, мнѣ кажется,

можно сказать, что, чѣмъ менѣе ароматическое соединеніе гидрогенизировано, тѣмъ оно легче отдастъ свой присоединившійся водородъ. При одинаковой степени гидрогенизаціи, повидимому, отъ тѣхъ соединеній труднѣе отнимается водородъ съ образованіемъ ароматическихъ производныхъ, у которыхъ больше въ частицѣ углеводовъ. Въ частности, относительно нитрованія гексагидроароматическихъ углеводовъ мои опыты приводятъ къ такому заключенію: гексагидропсевдокумоль и гексагидромезитилень въ описанныхъ условіяхъ даютъ ничтожное количество нитроароматическихъ продуктовъ. Это заключеніе стоитъ въ прямомъ противорѣчій съ указаніемъ Байера.

Я однако далекъ отъ мысли, чтобы указанные сейчасть углеводороды нельзя было перевести въ нитроароматическія соединенія; я только утверждаю, что для этой цѣли нужно выработать другія условія, чѣмъ употреблявшіеся до сихъ поръ.

IV. Другой частный случай перехода отъ гексагидробензоловъ къ ароматическимъ соединеніямъ, при помощи брома въ присутствіи минимальныхъ количествъ бромистаго алюминія, указанный мною, заставляетъ принять, что реакція Густавсона на ароматическіе углеводороды не можетъ имѣть всеобщаго примѣненія, такъ какъ не одни ароматическіе углеводороды, но и гидроароматическіе — способны въ описанныхъ имъ условіяхъ давать кристаллическіе бромиды.

V. Признавая нафтенны тождественными съ гексагидробензолами, мы не рѣшили еще окончательно поставленнаго вопроса, *что такое нафтенны*, мы только перевели этотъ вопросъ въ новую сферу, къ новому вопросу: *что такое гексагидробензолы?* Рѣшеніе этого вопроса, казалось-бы, просто: гексагидробензолы получаютъ изъ гомологовъ бензола и переходятъ вновь при различныхъ обработкахъ безъ распада частицы въ производныя бензоловъ. Естественно по этому думать, что они образуются изъ ароматическихъ соединеній безъ измѣненія взаимныхъ углеродныхъ связей и слѣдовательно содержатъ ядро съ той-же группировкой атомовъ, что и бензолъ. Такъ и высказывались въ первые изслѣдователи гидроароматическихъ соединеній: Гребэ,

Байеръ, Вреденъ. Вотъ слова послѣдняго ¹⁾: «Мы должны допустить существованіе втораго ряда предѣльныхъ углеводородовъ, заключающихъ на два водорода менѣе сравнительно съ предѣльными гомологами метана. Члены этого втораго ряда заключаютъ замкнутое бензолное ядро въ частицѣ». Даже Берглю, отрицавшій сначала ²⁾ вовсе существованіе этого втораго ряда, однимъ годомъ позднѣе, ³⁾ повторяя свои опыты гидрогенизаціи бензола, призналъ въ образующихся гидрогенизаціей углеводородахъ, все болѣе и болѣе стойкихъ по мѣрѣ увеличенія числа водородовъ, присутствіе ядра (carbure fondamentale) тождественнаго съ ядромъ въ бензолѣ—правда, въ иной формѣ, чѣмъ предъидущіе исследователи (Theorie des saturations relatives ⁴⁾).

Слѣдовательно, строеніе гидроароматическихъ углеводородовъ сводится на строеніе бензола; а это уже вовсе не просто.

Я не могу въ подробности разбирать этотъ весьма сложный вопросъ; скажу только, что не смотря на цѣлый рядъ синтезовъ бензола, или его гомологовъ, на цѣлый рядъ оригинальныхъ продуктовъ распадений ихъ, не удалось до настоящаго времени окончательно остановиться на какой-либо структурной формулѣ бензола. Изъ нихъ двѣ—одна Кекуле съ тремя двойными связями въ видѣ шестигульника, другая Ладенбурга безъ двойныхъ связей въ видѣ призмы проектированной на плоскости—наиболѣе распространены. Все химическія превращенія бензола и его синтезы однаково объясняются обѣими.

Поштыки воспользоваться физическими свойствами бензола для этой цѣли не привели также къ опредѣленнымъ результатамъ: тогда какъ свѣтопреломляющая способность (Брюль) говорить за присутствіе трехъ двойныхъ связей, слѣдовательно за формулу Кекуле, теплота образованія (Томсент) допускаетъ только простыя связи, слѣд. формулу Ладенбурга; а на основаніи изученія удѣльныхъ объемовъ, съ одной стороны Шиффъ, съ дру-

¹⁾ Ж. IX, 253.

²⁾ Bul. 26, 146.

³⁾ С. г. 85, 831.

⁴⁾ Bul. 7, 315.

гой—Лоссенъ и Пандеръ пришли совершенно къ противоположнымъ заключеніямъ.

При всемъ своемъ удобствѣ (б. м. отъ привычки) шестигульная формула Кекуле имѣетъ существенные недостатки. Прежде всего—она заставила ея творца придумать еще вспомогательную гипотезу о постоянно движущихся водородахъ отъ одного углерода къ другому, чтобы объяснить существованіе только 3-хъ дисубститутовъ. Довольно проблематично и присутствіе 3-хъ двойныхъ связей въ бензолѣ. Съ двойными связями въ органической химіи связывается понятіе о связяхъ этилена. Въ бензолѣ между тѣмъ вовсе не замѣтно этиленовыхъ связей. Конечно, можно и здѣсь найти оправданіе: по мѣрѣ накопленія числа двойныхъ связей утрачивается ихъ способность къ проявленію,—т. е.: способность присоединять бромъ весьма энергично, способность при окисленіи распадаться по мѣсту двойной связи, способность къ конденсаціи, къ легкому окисленію, способность присоединять гидроксилы при окисленіи по способу Вагнера. Во всякомъ случаѣ придется признать, что именемъ двойныхъ связей здѣсь обозначается нѣчто иное, чѣмъ въ этиленовыхъ углеводородахъ, или ихъ производныхъ.

За то формула Кекуле легко объясняетъ строеніе нафталина, антрацена и способность бензоловыхъ углеводородовъ къ гидрогенизаціи. Въ ди- и тетрагидросоединеніяхъ уже ясно присутствіе двойныхъ связей съ этиленовыми свойствами. Въ своей послѣдней статьѣ ¹⁾ о конституціи бензола, основываясь на способности ди- и тетрагидросоединеній присоединять бромъ, НВг и на свойствахъ получающихся продуктовъ, Байеръ считаетъ доказаннымъ отсутствіе пара-связей въ бензолѣ.

И такъ, обѣ формулы структурныя—Кекуле и Ладенбурга—имѣютъ свои достоинства и свои недостатки; отдать предпочтеніе той или другой пока нельзя. А между тѣмъ, принимая ту или другую формулу, при гидрогенизаціи мы можемъ придти къ различнымъ продуктамъ.

1) А. 251, 257.

По формулѣ Кекуле гексагидробензолъ можетъ быть только гексаметиленомъ. Изъ формулы Ладенбурга гексаметиленъ также можно вывести; но кромѣ его могутъ получиться еще: метилпентаметиленъ, (1,2) и (1,3)диметилтетраметиленъ, триметилтриметиленъ, пропилтриметиленъ, изопропилтриметиленъ и этилтетраметиленъ. Слѣдовательно, исходя изъ формулы бензола, мы не можемъ установить строеніе гексагидроароматическихъ соединенийъ.

Утѣшительно одно: изъ какой бы формулы ни исходили, мы приходимъ къ замкнутому кольцу изъ большаго или меньшаго числа метиленныхъ группъ. Право гражданства въ органической химіи соединенія съ замкнутой группировкой изъ любого числа углеродныхъ атомовъ приобретаютъ только въ послѣднее время: по почину Кекуле въ химіи утвердился взглядъ, что замкнутое кольцо можетъ быть только шестигольнымъ. Первое соединеніе, которому пришлось приписать замкнутое строеніе не съ шестью углами, было получено Фрейдомъ, — это триметиленъ, въ существованіи котораго долго сомнѣвались, но который теперь уже вѣтъ всякаго сомнѣнія послѣ работы надъ нимъ Густавсона. Въ настоящее время, благодаря главнымъ образомъ Перкинну, Герману, Вл. В. Марковникову, а также въ самое послѣднее время Густавсону и Демьянову, мы имѣемъ уже порядочное число синтезированныхъ соединеній съ 3, 4, 5 и 6-атомнымъ кольцомъ. На сколько все-таки прочно еще держится взглядъ Кекуле между химиками, видно изъ страннаго предположенія, которое сдѣлано тѣмъ-же Перкиннымъ и Фриромъ ¹⁾ въ одной изъ работъ надъ полученіемъ гентаметиленоваго кольца: будто кольцо изъ 7 атомовъ углерода неспособно существовать, когда они-же нашли кольца изъ 3, 4, 5 и 6 атомовъ!

Гексагидроароматическія соединенія, а слѣдовательно и нафтены, входятъ такимъ образомъ въ классъ *полиметиленовыхъ соединенийъ*. Эта мысль не нова: мы видѣли выше, что Кремеръ

¹⁾ В. 21, 739.

и Бетхеръ сближали нафтенковыя кислоты съ кислотами Перкина; а Меншуткинъ въ своихъ лекціяхъ органической химіи (1884 г.) еще раннѣе триметиленъ Фрейнда и гексагидробензолы Вредена помѣщаетъ въ одинъ классъ—полиметиленовыхъ углеводовъ (стр. 131).

Къ этому-же классу соединенийъ, все болѣе расширяющему свои предѣлы, примкнуть и гидротерпены. Уже Вл. В. Марковниковъ въ изслѣдованіи кавказской нефти ²⁾ указываетъ на сходство тетрагидротерпеновъ Орлова съ нафтенами. Последнія работы въ нашей лабораторіи, сдѣланныя подъ руководствомъ Вл. В. Марковникова, прекрасно подтверждаютъ эту мысль. Черезъ гидротерпены и богатый классъ терпеновъ и камфоръ такъ же естественно примкнетъ сюда-же.

Не лишено интереса въ этомъ отношеніи и то обстоятельство, что *Renard* и нафены, и терпены, и нафтилены нашель вмѣстѣ. Въ кавказской нефти также весьма вѣроятно нахожденіе углеводовъ менѣе гидрогенизированныхъ, чѣмъ нафены,—б. м. близкихъ къ терпенамъ: изъ сѣрной кислоты, которою очистили нефтяные погонь, Марковниковъ и Оглоблинъ ³⁾ выдѣлили, напр., соединеніе состава $C_{15}H_{24}O$.

Терпены, камфоры, впрочемъ, и другимъ путемъ приближаются сюда—черезъ гидроароматическія соединенія. Идея, что терпены—гидроцимолы, высказанная впервые Оппенгеймомъ ⁴⁾ и поддержанная Кекуле ⁵⁾, теперь сдѣлалась весьма распространенною. Укажу какъ на новѣйшихъ выразителей этой идеи—Валлаха ⁶⁾ и Брюля ⁷⁾. Однако, не слѣдуетъ забывать и фактовъ, которые отчасти противорѣчатъ этой идее. Не перечисляя ихъ, я сошлюсь на статью Тильдена ⁸⁾, которая, по моему мнѣнію, вѣрно выражаетъ современное состояніе вопроса о строеніи терпеновъ.

²⁾ Ж. XV, 351.

³⁾ Ж. XV, 262.

⁴⁾ В. 5, 94 и 628.

⁵⁾ В. 6, 438.

⁶⁾ А. 239, 46.

⁷⁾ В. 21, 145.

⁸⁾ Soc. 54, 879.

Наконецъ, съ нафтенами Кремеръ и Бетхеръ сближали еще пиперидиновыя основанія. Возможно, что и эти соединенія войдутъ въ группу полиметиленовыхъ соединеній *).

VI. Въ виду послѣдняго сближенія реакція, начало изученію которой сдѣлано мною,—именно дѣйствіе слабой HNO_3 на нафтены—пріобрѣтаетъ особый интересъ: изслѣдованіе основанія $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NH}_2$, полученнаго мною, можетъ показать, на сколько близки гидропиридины къ нафтенамъ. Этому-же изслѣдованію предстоитъ выяснитъ, не будетъ-ли мое основаніе гораздо ближе къ полученнымъ въ послѣдніе годы основаніямъ: къ борниламину Баха и Лейкарта ¹⁾ и къ тетрагидронафтиламину Бамбергера ²⁾.

Во всякомъ случаѣ, способность къ нитрованію такой слабой HNO_3 , какой я пользовался, является характерною для нафтеновъ такъ-же, какъ и способность ихъ при этомъ отдѣлять углеводородныя группы (вѣроятно CH_3).

VII. Строепіе гексагидробензоловъ, какъ мы сейчасъ видѣли, не представляется возможнымъ вывести изъ строепія бензола. Нужно думать, на оборотъ, изученіе гексагидробензола и вообще полиметиленовыхъ соединеній прольетъ свѣтъ на строепіе бензола.

Для рѣшенія вопроса нужно такое количество гексагидробензола, при которомъ можно было-бы его очистить совершенно отъ примѣсей, строго установить его индивидуальность и затѣмъ уже подвергнуть ряду химическихъ превращеній, изъ коихъ окисленіе и дальнѣйшая гидрогенизація наиболѣе желательны для рѣшенія вопроса. Окисленіе могло-бы привести къ опредѣленнымъ жирнымъ кислотамъ, гидрогенизація—также къ опредѣленнымъ жирнымъ углеводородамъ. Благопріятны въ этомъ смы-

*) Только слегка набросанныя здѣсь мысли объ обширномъ новомъ классѣ соединеній, обнимающемъ нафтены, гидроароматическія соединенія, полиметилены, терпены, камфоры и гидропиридины, мнѣ пришлось слышать позднѣе въ собраніи физико-химической комисіи Общ. Любит. Ест. въ прекрасномъ изложеніи Вл. В. Марковникова.

¹⁾ В. 20, 104.

²⁾ В. 20, 2915; 21, 1786 a, 1892 a, 847 a, 1112 a; В. 22, 1295, 1311.

слѣ результаты были недавно получены Бамбергеромъ, Мюллеромъ и Альтгаусомъ съ тетрагидронафталиномъ. При окисленіи посредствомъ $KMnO_4$ этотъ послѣдній между другими продуктами даетъ адипиновую кислоту. Адипиновая кислота могла образоваться изъ тетрагидронафталина только въ томъ случаѣ, если въ немъ было гексаметиленовое кольцо, какъ полагаютъ авторы.

Получить однако въ большихъ количествахъ и чистымъ гексагидробензолъ изъ бензола при существующихъ методахъ представляется дѣломъ весьма труднымъ. Задача для будущихъ изслѣдованій въ этомъ случаѣ сводится слѣдовательно на отысканіе удобнаго метода гидрогенизаціи бензола. Эту задачу отчасти и выполняетъ Байеръ въ своей работѣ надъ гидрогенизаціей кислоты терефталевой. Я выше указалъ, къ какому выводу пришелъ Байеръ, изучая продукты присоединенія водорода къ кислотѣ терефталевой. Въ сущности его статья о конституціи бензола ³⁾, содержащая много интересныхъ данныхъ по отношенію къ гидротерефталевымъ кислотамъ, весьма мало прибавляетъ къ пониманію собственно строенія бензола. Представленія Байера о формулѣ бензола, какъ о геометрическомъ тѣлѣ, съ пространственнымъ расположеніемъ атомовъ, для насъ, воспитанныхъ на структурныхъ понятіяхъ А. М. Бутлерова, кажутся фантастичными и во всякомъ случаѣ преждевременными, а его схема строенія бензола (центрическая) мало понятною; за нее, впрочемъ, во второй своей статьѣ ¹⁾ Байеръ и самъ не стоитъ.

Второй путь—синтетическій—мнѣ кажется болѣе вѣрнымъ. Между синтезированными гексагидроароматическими соединеніями мы теперь имѣемъ болѣе изученнымъ только сукцинилони-тарный эфиръ. Мною указаны выше его отношенія къ кислотѣ терефталевой и взгляды на его строеніе.

Реакція образованія и переходы этого соединенія приводятъ Байера ²⁾ къ слѣдующимъ теоретическимъ заключеніямъ, находящимся въ связи со строеніемъ бензола.

³⁾ А. 245, 106.

¹⁾ А. 251, 257.

²⁾ В. 19. 1797.

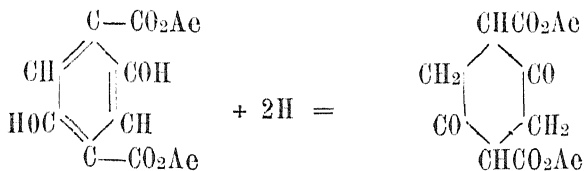
I. Гексагидробензолъ тождественъ съ гексаметиленомъ.

II. При гидрогенизаціи группы, находящіяся въ орто-, мета- и пара-положеніи, переходятъ въ гидрогенизированное тѣло въ тѣхъ-же 1:2, 1:3 и 1:4 положеніяхъ.

III. При призматической формулѣ строенія бензола II положеніе не осуществимо.

Посмотримъ, насколько являются доказанными эти положенія.

Тождественность гексагидробензола съ гексаметиленомъ доказываетъ Байеръ тѣмъ, что діокситерефталевый эфиръ при гидрогенизаціи даетъ сукциниллянтарный эфиръ, по слѣдующему уравненію:



Въ этой реакціи, очевидно, происходитъ перемѣщеніе водородовъ отъ одной пары углеродовъ къ другой. При условіи такого перемѣщенія и изъ формулы Ладенбурга можно вывести полученіе здѣсь сукциниллянтарнаго эфира, на что уже и указалъ Ладенбургъ³⁾.

Едва-ли можно въ установленіи строенія основываться на такихъ реакціяхъ, которыя сопровождаются перегруппировками атомовъ водорода.

Второе положеніе основывается опять на этой-же реакціи и, слѣдовательно, оно опять является недостаточно доказаннымъ. III вытекаетъ изъ втораго, а о немъ мы уже сказали.

Итакъ, вопросъ о строеніи гексагидробензола и слѣдовательно бензола остается и послѣ разсужденій Байера на старомъ мѣстѣ.

Не будетъ-ли больше благоприятныхъ результатовъ, если

³⁾ В. 20. 62.

произвести синтез гексаметиленов из жирных бромидов, аналогично получению триметиленов?

Такой гексаметилен можно было бы сравнить с гексагидробензолом и с другими полиметиленовыми углеводородами формулы C_6H_{12} . Эти последние также можно получить из жирных бромидов. Вопрос о получении соответствующих бромидов решается в положительном смысле последними работами Густавсона и Демьянова (через диамин). Предварительные опыты, о которых я воздержусь говорить, указали мне и другой путь получения желаемых бромидов.

Словом, так или иначе, хотя вопрос о строении бензола пока остается открытым, но исследование цикла ряда полиметиленовых соединений может привести к выяснению этого важного вопроса.

VIII. Гексагидроароматические углеводороды, отличаясь 6-ю водородами от ароматических и 2-мя от жирных, представляют естественно промежуточную стадию при переходе от ароматических углеводородов к жирным. В первые они и переходят. Существенно важным является вопрос: переходят ли гидроароматические углеводороды в предельные, т. е. в гомологи метана, иначе сказать, — до какого предельно способны ароматические углеводороды присоединять водород?

Вот современное состояние этого вопроса.

Первые исследователи гидрогенизации ароматических углеводородов — Гребэ, Байер — поставили предель насыщения ароматических соединений водородом в зависимость от числа карбоксильных групп, или вообще от числа боковых цепей в углеводородах. Вреден доказал, что при надлежащих условиях и надлежащем гидрогенизаторе всякий из ароматических углеводородов можно гидрогенизировать до предель C_nH_{2n} , т. е. до насыщения всех трех связей в бензольном кольце Кекуле.

Дальнейшее присоединение водорода должно уже произвести разрыв этого кольца. Такого разрыва кольца Байер и Вреден не могут допустить без распада частицы.

Бертло рядомъ многочисленныхъ опытовъ доказываетъ, что при его условіяхъ гидрогенизаціи (какъ они изложены выше) въ ароматическіе углеводороды, какъ и вообще представители всѣхъ другихъ группъ органическихъ соединеній, могутъ переходить въ гомологи метана безъ предварительнаго распада (т. е. съ тѣмъ же числомъ углеродовъ въ частицѣ). Къ сожалѣнію, Бертло большею частію не подтверждаетъ своихъ выводовъ анализомъ и вообще изслѣдованіемъ получающихся гомологовъ метана.

Мои опыты гидрогенизаціи нафталина іодистымъ водородомъ въ описанныхъ условіяхъ не привели къ результатамъ Бертло. Нафталинъ не измѣняется ощутительно при гидрогенизаціи въ описанныхъ выше условіяхъ.

Однако, а priori выводъ Бертло вполне вѣроятенъ. Хотя Вредень и отрицаетъ возможность разрыва бензоловаго кольца, безъ распада частицы, но онъ самъ имѣетъ подобный разрывъ при гидрогенизаціи нафталина. Какъ иначе объяснить, исходя изъ общепринятой формулы нафталина, получение углеводорода $C_{10}H_{12}$? Кверинтъ даетъ съ H_2 іодистый гексилъ (Pinsiel), тоже — феноза Каріуса. Во всякомъ случаѣ вопросъ слѣдуетъ считать открытымъ.

Опытъ изученіе полиметиленовыхъ углеводородовъ, для которыхъ приходится писать такіа-же замкнутыя группировки, какъ и для гексагидробензоловъ, вѣроятно, рѣшитъ вопросъ. Триметилденъ Фрейнда соединяется съ бромомъ и іодистымъ водородомъ, хотя далеко не такъ легко, ¹⁾ какъ углеводороды этиленоваго ряда; при этомъ, конечно, происходитъ разрывъ кольца. Недавно полученный Перкінымъ и Фреємъ ²⁾ метилтетраметилденъ съ іодистымъ водородомъ уже не соединяется при обыкновенной температурѣ. Весьма возможно, что разрывъ полиметиленовыхъ колецъ и переходъ въ рядъ метана затрудняется болѣе и болѣе съ увеличеніемъ числа метиленовъ.

IX. Чтобы закончить съ моею работою, мнѣ остается сказать еще о замѣщенныхъ производныхъ нафтоленовъ, а именно о томъ: въ

¹⁾ *ib.* XIX. 84 — 85.

²⁾ *ib.* 53, 202.

какомъ отношеніи находится замѣщающая группа къ остающимся въ соединеніи элементамъ, или, выражаясь современнымъ структурнымъ языкомъ, гдѣ становится эта замѣщающая группа? Хотя строеніе гексагидробензола пока не выяснено, но предположительно его можно считать за гексаметиленъ, а слѣдовательно гомологи гексагидробензола за замѣщенные гексаметилены; въ такомъ случаѣ вопросъ о строеніи производныхъ можно задать въ такой формѣ: находится ли замѣщающій Cl, или J, или OH и т. д. въ ядрѣ, т. е. гексаметиленномъ или иномъ какомъ кольцѣ, или—въ боковой цѣпи?

На этотъ вопросъ можно отвѣтить, хотя предположительно. Такъ какъ пеходнымъ матеріаломъ для полученія производныхъ нафтенонъ служили во всѣхъ случаяхъ хлориды, то на нихъ и останавливаюсь.

При описаніи хлоридовъ было обращено вниманіе на то, что всегда получается нѣсколько фракцій хлоридовъ, кнпнщихъ большею частью близко другъ къ другу; естественно думать, что при охлаженіи получается сразу нѣсколько изомерныхъ замѣщеній; а потому принимаю во вниманіе только тѣ фракціи хлоридовъ, которыя оказывались наибольшими и подвергались дальнѣйшему изученію.

Вторичный характеръ главной массы хлоридовъ наводитъ на мысль, что замѣщеніе происходитъ въ ядрѣ; въ противномъ случаѣ слѣдовало-бы ожидать первичныхъ хлоридовъ. Въ пользу этого предположенія я могу привести еще слѣдующія соображенія.

1) Хлоридъ моего мононафтена $C_{10}H_{17}Cl$ (съ т. к. 185,5°) съ бромомъ въ присутствіи бромистаго алюминія даетъ трибром-исевдокумоль (на сколько можно судить по физическимъ свойствамъ); этого факта трудно было-бы ожидать, если-бы Cl находился въ боковой цѣпи.

2) Мононафтенонвый спиртъ, полученный изъ хлорида, при окисленіи не даетъ ни альдегида, ни одноосновной кислоты съ 9 углеродами и вообще имѣетъ характеръ вторичнаго или третичнаго спирта.

Такъ какъ въ продуктахъ окисленія найдено—хотя и малое— количество вещества съ кэтоннымъ характеромъ, способнаго соединяться съ гидроксиламинномъ, то по всей вѣроятности мой спиртъ вторичный. По своимъ химическимъ отношеніямъ онъ напоминаетъ ментолъ. Это служитъ указаніемъ на то, что гидроксилъ и метильная группа находятся при различныхъ углеродахъ.)

Въ вопросѣ о строеніи ментола важную роль играетъ переходъ отъ него чрезъ ментенъ въ цимолъ. Весьма было-бы любопытно осуществить подобный-же переходъ изъ нононафтадена въ псевдокумоль, или его производныя.

Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ выразить глубочайшую благодарность моему многоуважаемому учителю Владиміру Васильевичу Марковникову за его многочисленныя совѣты и указанія въ продолженіе всей моей работы.

С О Д Е Р Ж А Н И Е:

	Стран.
Предисловіе	III.
Обьясненіе сокращеній, находящихся въ цитатахъ.	IV.
Важнѣйшія замѣченныя опечатки	—
Глава I. Нафтены	1—40.
Источники нафтеноевъ	1.
Методы выдѣленія нафтеноевъ.	3.
Нафтены, извѣстныя до сихъ поръ	6.
Гексанафтенъ. Гептанафтенъ. Октанафтенъ. Нонанафтенъ. Деканафтенъ. Ундеканафтенъ. Дудеканафтенъ. Тридеканафтенъ. Тетрадеканафтенъ. Пентадеканафтенъ.	
Физическія свойства нафтеноевъ	12.
Температуры кипѣнія. Удельныя вѣса. Измѣненіе удельнаго вѣса съ температурой. Гомологическія разницы. Оптическія свойства. Теплоты горѣнія. Диффузионная способность. Растворимость и способность растворять.	
Отношеніе нафтеноевъ къ высокой температурѣ	16.
Отношеніе нафтеноевъ къ химическимъ реагентамъ	17.
Отношеніе къ в. ширинной, къ к. сѣрной. Дѣйствіе сѣры, $SbCl_3$, $SbCl_5$, бромистаго алюминія, галоидовъ, брома съ бромистымъ алюминіемъ. Отношеніе къ азотной кислотѣ. Нитрооктанафтенъ и амидооктанафтенъ. Дѣйствіе окислителей. Гидрогенизація нафтеноевъ.	
Глава II. Производныя нафтеноевъ	41—100.
Хлориды нафтеноевъ	41.
Методы полученія. Извѣстныя хлориды нафтеноевъ. Хлориды нонанафтена. Физическія свойства хлоридовъ. Химическія отношенія ихъ. Отношеніе къ KOH , H_2O , CaI_2 , HI , къ укусуемымъ солямъ калия и серебра, къ Bg съ Al_2Br_3 , къ Na , къ окислителямъ, къ азидину.	
Іодюры нафтеноевъ	50.
Методы полученія. Извѣстныя іодюры. Іодюрь $C_8H_{17}I$. Отношеніе іодюровъ къ H_2O , къ Ag_2O , къ укусуем. серебру, къ Na .	

Уксусные эфиры	56.
Методы получения. Известные эфиры. Уксусные эфиры $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_9\text{H}_{17}$.	
Нафтеновые алкоголи	62.
Методы получения. Нононафтенный алкоголь $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OH}$. Отношение его къ H_2O , къ Na , къ BaO , къ Ag_2O . Дѣйствіе на спиртъ PCl_5 . Отношение къ карбанилу, къ ангидридамъ органическихъ кислотъ.	
Простые эфиры нафтеновыхъ алкоголей: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$ и $(\text{C}_9\text{H}_{17})_2\text{O}$	69.
Нафтилены	71.
Случаи получения. Известные нафтилены. Нононафтилены Отношение къ Br , къ O , къ H_2O , къ крѣпкой сѣрной кислотѣ, къ соляной кислотѣ.	
Гидрогенизація нафтиленовъ и другихъ производныхъ нафтеновъ	81.
Нафтеновыя кислоты	84.
Опыты окисленія нононафтилена и нононафтеноваго спирта	88.
Глава III. Гексагидробензолы.	101—136.
Методы получения гидроароматическихъ соединений изъ соответствующихъ ароматическихъ. 101.	
Присоединеніе водорода вообще къ органическимъ непредѣльнымъ соединениямъ. Гидрогенизація ароматическихъ соединений.	
Гексагидробензолы, пзвѣстные въ настоящее время.	114.
Гексагидробензолъ. Гексагидротолуоль. Гексагидроксиды. Гексагидробензолы формулы C_6H_{12} . Гексагидроцимоль. Различныя предѣльныя углеводороды формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$.	
Физическія свойства гексагидробензоловъ	123.
Температуры кипѣнія, Удѣльные вѣса. Измѣненіе удѣльнаго вѣса съ температурой. Удѣльные объемы. Гомологическія разницы.	
Химическія свойства гексагидробензоловъ.	127.
Отношеніе къ сѣрной кислотѣ, къ брому, къ брому съ бромистымъ алюминіемъ, къ іоду, къ азотной кислотѣ, къ окислителямъ.	
Глава IV. Производныя гексагидробензоловъ	137—179.

Галогидныя и спиртовыя производныя.

А) Полученныя изъ ароматическихъ соединений 138.

Шестихлористый бензолъ. Однохлоренный шестихлористый бензолъ. Двухлоренный шестихлористый бензолъ. Шестибромистый бензолъ. Двухлоренный шестихлористый бензолъ. Бензолтрихлоридный. Фенола. Гексагидротрихлорфторолединъ. Триоксимъ фторолефина.

В) Галогидныя и спиртовыя производныя гексагидро-
ароматическихъ углеводовъ по формулѣ и по
свойствамъ, но не полученныя изъ ароматиче-
скихъ соединений 142.

Гликоль С₆H₁₂O. Кверцитъ. Ницитъ. Сеницитъ. Нисцитъ. Менцитъ. Галогидныя про-
изводныя его. Ментонъ.

Продукты неполной гидрогенизаціи ароматическихъ
углеводородовъ. 150.

Гидробензолъ. Дигидрофуодлъ. Каптаренъ. Дигидрометаксанолъ. Тетрагидрометакса-
нола. Камфолень. Углев. С₁₀H₁₆ Вейля. Дигидрогиль-тодуолъ. Карленъ. Гидрометакса-
тилкумоль. Камфанъ. Углев. С₁₀H₁₆ Вейля. Ментенъ.

Гидроароматическія кислоты 155.

Бензоленивая к. Хинная к. Дигидрофталевая. Тетрагидрофталевая. Гексагидрофталевая.
Тетрагидрофталевая к. Дигидротерфталевая кислоты. Тетрагидротерфталевая
кислоты. Гексагидротерфталевая к. Эфиръ кислоты С₆H₄(O) Марьовникова. Сул-
фонилантарный эфиръ и его производныя. Фторолединтрикарбонный эфиръ. Гидро-
меллитовая кислоты. Гидрофенитола к. Гидроолефанова к. Френомалева к. На-
радидикометилентетракарбонная к. Метиль-гексаметилдидикарбонный эфиръ. Отно-
шеніе къ мезену.

Глава V. Сопоставленія и выводы 180—207.

I. Что такое нафтенъ? 180.

Исторія вопроса. Сравненіе химическихъ и физическихъ свойствъ нафтеновъ и гекса-
гидробензоловъ.

II. Какому гексагидробензолу соответствуетъ тотъ
или другой извѣстный нафтенъ? 192.

III. Способность гидроароматическихъ соединений пе-
реходить въ ароматическія 195.

IV. Реакція Густавсона на бензолы открываетъ не од-
ни эти углеводороды 196.

V. Гексагидробензолы и полиметилени 197.

VI. Значеніе реакціи слабой HNO_3 на мононафтенъ	201.
VII. Вопросъ о строеніи бензола	—
VIII. Предѣлы гидрогенизаціи ароматическихъ соединенийъ	204.
IX. Какое положеніе занимаютъ замѣщающія группы въ замѣщенныхъ производныхъ мононафтена?	205.
Таблица углеводородовъ для сравненія физическихъ свойствъ.	
