

Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера.

М. Коновалова.

(M. Konowalow. Ueber nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigten Charakter besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Mitth. I. Nitrirung in offenen und geschlossenen Gefässen).

Сообщеніе I.

Нитрованіе въ запаянныхъ трубкахъ и въ открытыхъ сосудахъ.

Когда я печаталъ законченныя части своего изслѣдованія нитрующаго дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера въ 1893—1894 гг., мои работы были почти единственными на указанную тему; лишь весьма немногіе отдѣльные факты (наприм. Бейльштейна), близкіе къ полученнымъ тогда мною, я указалъ въ своихъ прежнихъ печатныхъ статьяхъ ¹⁾. Въ иномъ положеніи находится дѣло въ настоящее время. За послѣдніе годы вышло нѣсколько работъ, въ которыхъ описывается дѣйствіе азотной кислоты на объекты тѣхъ же типовъ, что и у меня. Въ однихъ случаяхъ изслѣдователи, какъ Вл. Вас. Марковниковъ ²⁾, Н. М. Кижнеръ ³⁾, Пилоти ⁴⁾, Рудевичъ, Бамбергеръ ⁵⁾, примѣняли тѣ приемы, которые были разработаны въ моихъ изслѣдованіяхъ, въ другихъ—вводили измѣненія, большею частью лишь намѣченныя тамъ, какъ Ворсталь ⁶⁾, Вл. В. Марковниковъ ²⁾, Асканъ ⁷⁾. Я съ своей стороны безъ перерыва также продолжалъ свои изслѣдованія, о чемъ и сообщалъ по временамъ въ короткихъ замѣткахъ, рассчитывая продолжать подроб-

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 1893 г. (1). 389, 472, 509; 1894 г. (1) 68, 421.

2) Ж. Р. Ф. Х. О. 1898 г. (1), 59, 151, 586.

3) Ж. Р. Ф. Х. О. 1897 г. 594 (1).

4) Berl. Ber. 31, 457.

5) Journ. für. prakt. Ch. 58, 338.

6) Amer. Ch. Journ. 1898 г. 202 и 664.

7) Berl. Ber. 31, 1803.

ное описание работы, когда она приметъ заоченный видъ. Хотя она еще и далека отъ желательной законченности, я нахожу возможнымъ изложить то, что уже болѣе или менѣе выяснилось и что можетъ быть, по моему мнѣнію, полезнымъ для работающихъ въ этой области, тѣмъ болѣе, что мои результаты не во всемъ согласны съ опубликованными результатами другихъ изслѣдователей

Къ тому, что мною сообщено было прежде о нитрованіи въ запаенныхъ трубкахъ, я могу теперь прибавить немного. Обращаю вниманіе во-первыхъ, на выводы, сдѣланные мною прежде относительно концентраціи азотной кислоты, потребной для нитрованія въ запаенныхъ трубкахъ: легкость образованія мононитро-соединенія и выходъ его для каждого углеводорода находятся въ полной зависимости отъ концентраціи кислоты и отъ температуры нагрѣванія. Когда требуется приготовить мононитропродуктъ въ большомъ количествѣ, слѣдуетъ всегда поставить рядъ предварительныхъ опытовъ съ кислотой различной концентраціи и при различныхъ температурахъ. Удобно начинать эти опыты съ кислоты уд. в. 1,075, температуры 110° и нагрѣваніе вести отъ 8 до 10 ч. Это — условія, которыя наиболѣе часто удовлетворяютъ разнообразнымъ углеводородамъ. Нерѣдки случаи съ жирными углеводородами, безъ третичныхъ углеводородныхъ группъ (СН), когда при такой температурѣ съ кислотой 1,075 реакція не идетъ; въ такомъ случаѣ слѣдуетъ температуру поднять. Выше 130° поднимать температуру однако не слѣдуетъ; лучше въ случаѣ надобности повысить концентрацію азотной кислоты. Когда въ углеводородѣ нѣтъ углеводородныхъ группъ СН и СН₂ жирнаго типа, а содержатся лишь группы СН₃; не связанные съ фениломъ, тогда требуется для нитрованія кислота значительно большей концентраціи. Наприм. третичный бутилбензолъ ¹⁾ нитруется энергично только кислотой уд. в. 1,2, при температурѣ выше 120°.

Нисколько не отрицая примѣненія болѣе концентрированной азотной кислоты для полученія мононитросоединеній въ запаенныхъ трубкахъ, напротивъ, рекомендуя ее, какъ и прежде, я все же повторяю: безъ надобности, указанной опытомъ, не слѣдуетъ повышать концентрацію азотной кислоты: чѣмъ концентрація выше, тѣмъ больше возможности полученія дву-и вообще полинитросоединеній, а также — продуктовъ окисленія и распаденія; въ случаѣ присутствія фенильной группы при высокой концентраціи кислоты, конечно, можетъ пойти нитрованіе и бензоловаго ядра. Повышеніе процента въ сыромъ тяжеломъ нитропродуктѣ выхода, такимъ образомъ, можетъ оказаться ошибочнымъ.

Конечно, работа въ запаенныхъ трубкахъ, когда требуется полу-

1) Ж. Р. Ф. О. 1895 г., 429.

чить много нитропродукта, мѣшкотна и, пожалуй, практически неудобна ¹⁾; но все зависитъ, очевидно, отъ того, какія печи для нагрѣванія имѣются въ распоряженіи у изслѣдователя. Въ воздушныя печи по В. Мейеру, обычнаго типа, укладывается трбка длиной въ 13 вершковъ и шириной (внутри. просвѣтъ) ок. 18 миллим. Въ такія трубки я кладу по 10 кубич. сант. углеводорода, для нагрѣванія до 125°, и если давленіе невелико во время реакціи, то безъ опасности можно брать и больше. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, когда я нагрѣвалъ не выше 100°, съ кислотой 1,075, я бралъ по 20 и по 30 гр. нитруемаго вещества. Наконецъ, какъ указано въ моихъ прежнихъ статьяхъ ²⁾, можно во многихъ случаяхъ пользоваться грушевидными сосудами, въ которые можно помѣщать по 50 и болѣе граммовъ нитруемаго вещества за разъ и производить нагрѣваніе въ водяной или масляной банѣ ³⁾.

Попытки нитровать углеводороды предѣльнаго характера въ открытыхъ сосудахъ мною были сдѣланы съ самого начала моего изслѣдованія.

Укажу на опыты, описанные въ статьѣ I-й съ нононафтенемъ, во II-й—съ гептаномъ; нитропродукты получались въ значительно меньшихъ количествахъ, чѣмъ въ запаянныхъ сосудахъ. Дальнѣйшіе опыты съ цѣлымъ рядомъ ароматическихъ углеводородовъ ⁴⁾ показали, что въ открытыхъ сосудахъ успѣшно нитруются азотной кислотой уд. в. 1,075, (или нѣсколько крѣпче) тѣ углеводороды, которые легко нитруются кислотой той же концентраціи въ запаянныхъ сосудахъ около 100°.

Для демонстраціи этого вывода и для представленія о выходахъ я приведу здѣсь опыты съ двумя ароматическими углеводородами, нитросоединенія которыхъ, полученные въ запаянныхъ сосудахъ, описаны уже были мною въ предыдущихъ статьяхъ, — съ этилбензоломъ и дифенилметаномъ. Опыты съ другими—новыми—углеводородами (толуоль, мезителенъ, мета-и параксилоль, бутилтолуоль и т. п.) будутъ описаны вмѣстѣ съ описаніемъ полученныхъ продуктовъ.

1) Марковниковъ, М. Р. Ф. Х. О. 1898, 88.

2) Наприм., Ж. Р. Ф. Х. О. 1893 (1) 509.

3) Еще практическое замѣчаніе о стекляннхъ трубкахъ. Я вполне присоединяюсь къ совѣту Вл. В. Марковникова (Ж. Р. Ф. Х. О. 1898, (1) 88) дѣлать тщательный выборъ трубокъ; заграничныя трубки, конечно, вообще говоря, надежнѣе; но я два года работаю исключительно съ русскими (легкоплавкими) трубками, которыя заказываю лично одному московскому кустарю. Онъ мнѣ поставляеть ихъ нарѣзанными и запаянными съ одного конца, опредѣленнаго діаметра и толщины, по цѣнѣ въ 1½ раза меньшей, чѣмъ нѣмецкія трубки не нарѣзанныя того же діаметра. Давленіе и повторную запайку онъ выдерживають не хуже нѣмецкихъ. Условія поставки такovy: если пробная трубка оказалась ниже требуемыхъ достоинствъ, я возвращаю обратно всю партію.

4) Часть ихъ опубликована кратко въ протоколахъ отдѣленія химіи Об. Л. Е. и въ Berl. Ber. 28, 1852 29, 2199.

Нитрование *этилбензола* въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ азотной кислотой уд. в. 1,075 при кипяченіи. Кислоты бралось 4 об. на 1 об. углеводорода.

№.	Количест. углеводор.	Продолж. кипяченія.	Конц. вкл. слот. послѣ кипяченія.	Сколько осталось непр. угл.	Сколько вошло въ реакцію.	Получен. кал. соли.	Выходъ NO ₂ соединен. въ % навеш. въ реакц. углев.
I.	8,6	13,5 ч.	—	4,5 гр.	4,1 гр.	1,2 гр.	16,4 %
II.	8,6	12 ч.	1,065	5,5 „	3,1 „	1,6 „	28,9 „
III.	10 гр.	16 „	1,048	5 „	5 „	3 „	33,7 „
IV.	40 гр.	14 „	1,050	27 „	13 „	5 „	21,72 „
V.	34,4 гр.	27 „	1,02	13 „	21,4 „	7,8 „	20,4 „
VI.	12,9 „	8 „	1,04	6 „	6,9 „	2 „	16,6 „
VII.	12,9 „	7 „	1,055	8 „	4,9 „	1,5 „	17,2 „
Средній вых.							22 %

Продуктъ реакціи обычнымъ порядкомъ промывался водой и содой; затѣмъ обрабатывался ѣдкимъ кали (1 ч. на 2 воды). Полученная твердая соль отдѣлялась отъ углеводорода, оттягивалась съ насосомъ, промывалась эфиромъ, отжималась подъ прессомъ и взвѣшивалась. По ея количеству вычислялся процентъ выхода нитропродукта. Соль эта имѣла совершенно тѣ же свойства, что и соль приготовленная изъ нитропродукта, полученнаго при нитровании въ запаянныхъ сосудахъ. Сравнивая найденные здѣсь выходы съ тѣми, которые получены были въ запаянныхъ трубкахъ ¹⁾, приходимъ къ такому заключенію. Наивысшій выходъ здѣсь (33,7%) значительно ниже средняго хорошаго выхода при реакціи въ запаянныхъ сосудахъ (около 63%). Средній выходъ (22%) нитропродукта въ открытыхъ сосудахъ еще значительно меньше, чѣмъ средній выходъ въ запаянныхъ трубкахъ (ок. 50%).

Съ *дифенилметаномъ* я сдѣлалъ два опыта:

Опытъ I. 28 гр. дифенилметана я кипятилъ съ 250 к. с. азотной кислоты уд. в. 1,075 въ теченіе 14 часовъ. Получилъ обычнымъ порядкомъ 11 гр. соли; оставшійся углеводородъ кипятилъ съ азотной кислотой 1,075 еще 8 час.: получилъ 6 гр. соли. Остатокъ содержалъ очень много бензофенона. 17 гр. соли изъ 28 гр. дифенилметана соотвѣствуютъ ок. 40% теоретич. выхода.

Опытъ II производился въ такихъ же условіяхъ, какъ и I-й. Изъ 51 гр. дифенилметана получено, послѣ 15 ч. кипяченія, 32 гр. соли;

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. Об. 1893 г., стр. 514.

оставшееся нейтральное масло содержало много бензофенона. 32 гр. соли изъ 51 гр. углеводорода соотвѣтствуютъ ок. 42% теоретич. выхода.

Въ запаянныхъ трубкахъ я получилъ, какъ въ опубликов. прежде сообщеніяхъ, выходъ около 44% против. теоріи. Выходы, какъ видно, очень близки. Я думаю, и для этилбензола можно получить выходы болѣе близкіе при обоихъ способахъ. Въ открытыхъ сосудахъ выходы для него, вѣроятно, отчасти оттого сильно понизились, что при продолжительномъ кипяченіи, даже съ капиллярами, происходятъ сильные толчки, при этомъ возможны потери въ летучемъ углеводородѣ чрезъ испареніе; быстро выбрасываемый паръ его недостаточно успѣваетъ охладиться въ холодильникѣ.

Чтобы избѣжать такого неровнаго кипѣнія, а также увеличить поверхность соприкосновенія углеводорода съ азотной кислотой, во всѣхъ дальнѣйшихъ опытахъ я пользовался постояннымъ взбалтываніемъ при помощи мѣшалки, пропущенной чрезъ холодильникъ, трубка котораго раздута въ шарики въ нѣсколькихъ мѣстахъ. Въ качествѣ двигателя можно пользоваться водяными турбинками Раббе; а такъ какъ онѣ скоро засариваются и во всякомъ случаѣ требуютъ равномѣрнаго тока воды, что не всегда можно имѣть въ лабораторіи, то еще удобнѣе работать съ воздушнымъ двигателемъ системы Генричи (я пользуюсь самой малой моделью безъ починки уже два года). Мѣшалка самая простая и удобная готовится безъ труда всякимъ. Это стеклянная палка съ загнутымъ на одномъ концѣ крючкомъ. На этомъ крючкѣ укрѣпляется (одной-двумя петлями) платиновая проволока различной длины, смотря по величинѣ колбы, гдѣ производится взбалтываніе. На концы этой проволоочки напаяны стеклянные шарики. Идею такой мѣшалки я взялъ у Шульце ²⁾). Для передачи вращенія на другой конецъ стеклянной палки, выходящей изъ холодильника, надѣвается при помощи каучуковаго колечка катушка послѣ нитокъ. Если кислота уд. в. не выше 1,1, холодильникъ можно вставлять на обыкновенной пробкѣ, въ противномъ случаѣ удобно дѣлать пробку изъ асбестовой бумаги. Если двигатель работаетъ исправно, кислота съ углеводородомъ даетъ полную эмульсію ³⁾.

На способность нафтеновъ нитроваться азотной кислотой въ открытыхъ сосудахъ указываетъ также Вл. В. Марковниковъ въ своихъ послѣднихъ статьяхъ ⁴⁾.

1) Ж. Р. Ф. Х. О. 1894 г., стр. 78.

2) Berl. Ber. 1896, 2883.

3) Такой аппаратъ я употребляю уже два года и демонстрировалъ его въ 1896 г. въ одномъ изъ засѣданій отдѣленія химич. Общ. Л. Ест. Недавно въ Chemiker Zeitung описанъ былъ подобный же аппаратъ.

4) 1, с.

Что касается гомологовъ метана, то нитрованію ихъ въ открытыхъ сосудахъ посвящено интересное изслѣдованіе Ворсталля ¹⁾. Въ заключительныхъ строкахъ своей второй статьи Ворсталь говоритъ, что изъ нонана получается до 70%, изъ октана до 55% и изъ гептана до 40% смѣси нитросоединеній. Эти результаты, по словамъ автора, вмѣстѣ съ его же данными о сульфированіи ²⁾, ниспровергаютъ положеніе, приводимое въ самыхъ полныхъ химическихъ учебникахъ, что жирные углеводороды отличаются отъ ароматическихъ углеводородовъ неспособностью нитроваться азотной кислотой, или сульфироваться сѣрной кислотой. Первая половина этого ниспроверженія лишь подтверждаетъ, въ моему удовольствію, тотъ выводъ, который вытекалъ изъ моихъ изслѣдованій; онъ, между прочимъ, изложенъ въ моей статьѣ на нѣмецкомъ языкѣ, которую по иному поводу цитируетъ Ворсталь. Въ новыхъ ³⁾ учебникахъ, даже не самыхъ большихъ, отношеніе къ азотной кислотѣ уже и не считается отличительной реакціей между жирнымъ и ароматическимъ рядомъ.

Нѣтъ новости принципиальной и въ томъ, что *кряжкая азотная кислота нитруетъ въ открытыхъ сосудахъ параффины при нагрѣваніи*; — мои давно опубликованныя данныя говорятъ то же самое. Принципиально я могъ бы сказать даже больше на основаніи одного моего опыта ⁴⁾: даже *при обыкновенной температурѣ кряжкая азотная кислота нитруетъ* параффины только чрезвычайно медленно; гептанъ съ кислотой уд. в. 1,41 въ теченіе мѣсяца далъ нитросоединеніе, хотя и въ очень маломъ количествѣ (я изслѣдовалъ лишь углеводородный слой; въ кислотѣ также могло содержаться нитросоединеніе ⁵⁾).

Интересъ въ изслѣдованіи Ворсталля представляютъ двѣ частности: во-1-хъ, хорошіе выходы нитросоединеній и во-2-хъ характеръ получающихся нитросоединеній.

О выходахъ могу сказать лишь слѣдующее:

Мнѣ ни прежде, ни теперь (при повтореніи) не удавалось правильно получать столь большіе выходы, какіе указываетъ Ворсталь, хотя я производилъ опыты въ совершенно тѣхъ же условіяхъ, что и Ворсталь, насколько можно выяснитъ его условія изъ краткой статьи.

¹⁾ l. c.

²⁾ Замѣчу кстати, что еще 5 л. тому назадъ также сдѣлалъ нѣсколько опытовъ сульфированія жирной цѣпи ароматич. углеводов. Опыты дали качественно положительный результатъ. Эти опыты я надѣюсь опубликовать, какъ только выяснится количественная сторона дѣла.

³⁾ Наприм. проф. Меншуткина, В. Мейера (II-й томъ).

⁴⁾ М. Р. Ф. Х. О. 1893, (1) 432.

⁵⁾ То же самое указалъ Вл. В. Марковниковъ въ своемъ сообщеніи (въ Отд. Х. Об. Л. Ест.) 26 ноября 1898 года относительно изопараффиновъ. При очисткѣ синтетическаго динпропила дымящей HNO_3 я также замѣчала энергичную реакцію.

Что касается характера нитросоединений, то хотя свои результаты Ворсталль называет предварительными, но они в этом отношеніи столь сильно расходятся съ результатами моего изслѣдованія, что я долженъ былъ повторить нѣкоторыя изъ своихъ прежде опубликованныхъ опытовъ, а потомъ и нѣкоторые изъ опытовъ Ворсталля.

Ворсталль говоритъ, что при дѣйстви крѣпкой азотной кислоты на нормальные углеводороды, въ продуктахъ не оказалось слѣда ни вторичныхъ, ни третичныхъ (?) нитросоединений.

«По Коновалову, говоритъ онъ, нормальные параффины даютъ *только вторичные* нитроуглеводороды, когда нитруются въ запаянныхъ трубкахъ; *только первичные* нитропараффины образуются при нитрованіи въ открытомъ сосудѣ» ¹⁾.

Въ эту редакцію относительно моихъ заключеній слѣдуетъ внести небольшую поправку: во-1-хъ я всегда смягчалъ свой выводъ словомъ *почти*, во-2-хъ, я тѣ же заключенія ставилъ и для нитрованія въ открытыхъ сосудахъ. Въ характерѣ нитропроизводныхъ при обоихъ способахъ я не находилъ принципиальной разницы. При своихъ опытахъ и въ запаянныхъ и въ открытыхъ сосудахъ я наблюдалъ тѣ же общія правильности; только при *крѣпкой кислотѣ* (дѣло не въ одномъ открытомъ или въ закрытомъ сосудѣ) эти правильности, повидимому, менѣе рѣзки. И въ запаянныхъ и въ открытыхъ сосудахъ по моимъ даннымъ одинаково могутъ образоваться первичныя нитросоединенія, если реакція происходитъ энергично и особенно если нѣтъ группъ CH_2 и CH , какъ въ упомянутомъ выше случаѣ съ третичнымъ бутилбензоломъ ²⁾.

Чтобы провѣрить себя, я повторилъ опыты нитрованія крѣпкой азотной кислотой въ открытыхъ сосудахъ слѣдующихъ углеводородовъ ³⁾: нормального гептана, октана и дїзобутила.

Октанъ при кипяченіи (съ мѣшалкой) съ азотной кислотой уд. в. 1,155 въ теченіе 10 часовъ нитровался крайне мало; такъ же мало шло нитрованіе съ кислотой уд. в. 1, 2 въ теченіе 10 часовъ. Замѣтно нитруется октанъ въ теченіе 10 ч. кислотой уд. в. 1,38. Изъ 41 гр. углеводорода при этомъ не прореагировало 36 гр. и получилось высококипящаго продукта 5 гр.

Еще энергичнѣе идетъ нитрованіе кислотой уд. в. 1,42. Черезъ 15 ч. я получилъ 11 гр. высококипящаго вещества. Углеводорода осталось очень мало.

¹⁾ Am. Ch. Journ. 1898, 216.

²⁾ Ворсталлю, вѣроятно, не пришлось познакомиться подробнѣе съ моими данными: они опубликованы на русскомъ языкѣ, хотя рефераты есть на нѣмецкомъ, французскомъ и (подробнѣе) на англійскомъ.

³⁾ Объ этихъ опытахъ я еще весной 1898 г., въ апрѣлѣ мѣсяцѣ сообщилъ въ отдѣленіи химіи О. Л. Е.

Также гептанъ и дивзобутилъ замѣтно нитруются въ теченіе 10 ч. при кипяченіи только съ азотной кислотой уд. в. около 1,38 и выше ¹⁾. Нитросоединенія получается немного сравнительно съ исчезающими углеводородами.

Полученные продукты во всѣхъ случаяхъ представляли смѣсь моно-, двунитросоединеній (б. м. и большаго замѣщенія нитросоединеній), а также содержали значительное количество органич. кислотъ,—все такъ, какъ я нашелъ прежде и какъ указывается у Ворсталля. При такой смѣси различнаго замѣщенія нитросоединеній я не нашелъ возможнымъ сдѣлать расчетъ выхода въ процентахъ противъ теоріи. Приходится и здѣсь повторить, что сказано выше при опытахъ съ этилбензоломъ: при оч. продолжительномъ кипяченіи не легко уберечься отъ значительнаго испаренія углеводородовъ, если они летучи. Не этимъ ли, между прочимъ, объясняется большая разница въ выходахъ у Ворсталля для нонана, октана и гептана? Выходы оказались тѣмъ меньше, чѣмъ летучѣе углеводородъ...

Какой характеръ имѣли мононитросоединенія?

Для того, чтобы рѣшить этотъ вопросъ для октана, я фракціонировкой выдѣлилъ изъ продуктовъ реакціи мононитрооктанъ. Онъ кипитъ совершенно такъ же, какъ и описанный мною прежде: съ нѣкоторымъ разложеніемъ 210°—212°; были фракціи начиная отъ 200°; конечно, благодаря разложенію, нельзя дать точно температуру кипѣнія. Ворсталль своему нитрооктану даетъ температуру кипѣнія 205°—210°—также съ разложеніемъ. Съ алкоголятомъ натрія всѣ порціи, особенно высшая, даютъ соль въ спиртовомъ растворѣ, слегка окрашенную въ красный цвѣтъ; водный растворъ соли лишь очень слабо окрашенъ въ оранжевый цвѣтъ; вѣроятно эта окраска зависятъ отъ примѣси небольшого количества соли двунитросоединенія, отъ котораго трудно избавиться одной фракціонировкой ²⁾.

Водный растворъ соли съ KNO_3 и сѣрной кислотой даетъ рѣзкую реакцію на *псевдонитроль*: эфиръ окрашивается въ сине-зеленый цвѣтъ и окраска эта не измѣняется отъ промывки ѣдкой щелочью, хотя растворъ щелочи слегка пріобрѣтаетъ оранжевую окраску, которая можетъ, конечно, зависѣтъ отъ небольшой примѣси первичнаго нитрооктана или даже отъ двунитросоединенія. Отчетливую реакцію на псевдонитроль я

¹⁾ Такое же наблюденіе я сдѣлалъ для порціи гексанафта 78°—80°. Опытовъ съ нимъ въ этомъ направленіи не продолжалъ, такъ какъ нужный для меня препаратъ мононитросоединенія я получилъ легко и въ запаянныхъ сосудахъ съ HNO_3 уд. в. 1,075 съ выходами около 30% противъ теоріи.

²⁾ Что щелочныя соли двунитросоединеній окрашены въ красный цвѣтъ, указано было давно мною (и другими) въ той же статьѣ (Berl. Ber. 29, 2199), которую цитируетъ Ворсталль.

наблюдалъ съ нитропродуктами октана, полученными во всѣхъ указанныхъ выше опытахъ съ кислотой различной концентраціи (1,15—1,41).

Чтобы еще лучше убѣдиться въ томъ, что я имѣю дѣло съ тѣмъ же вторичнымъ нитрооктаномъ, который описанъ былъ мною прежде, я во-1-хъ, возстановилъ его оловомъ и HCl, во-2-хъ, изъ соли приготовилъ бромнитросоединеніе, въ-3-хъ изъ соли же получилъ по своему способу ¹⁾ кѣтонъ.

Аминъ оказался съ той же температурой кипѣнія, что изъ прежняго нитрооктана. Бромнитросоединеніе приготовилъ я обычнымъ способомъ; оно не растворялось ни на холоду, ни при нагреваніи, ни въ слабой, ни въ концентрированной ѣдкой щелочи. Опредѣленіе брома дало слѣдующій результатъ:

Изъ 0,2023 гр. бромида получено Ag Br—0,1644 гр.

Найдено. Br 34,05%

Требуется для C₈H₁₆Br NO₂ 33,61%

„ C₈H₁₃Br₂NO₂ 45, 8%

Слѣдовательно, наше соединеніе есть монобромидъ, съ небольшою примѣсью дибромида, б. м. изъ первичнаго нитросоединенія, б. м. изъ дунитросоединенія.

Кѣтонъ полученный изъ нитрооктана по температурѣ кипѣнія и по отношенію къ NaHSO₃ оказался тотъ же, что и полученный мною прежде изъ нитрооктана ²⁾.

Словомъ, изслѣдуемый нитрооктанъ, въ главной массѣ есть тотъ же самый *вторичный* нитрооктанъ, который полученъ былъ мной при нитрованіи въ запаивныхъ трубкахъ.

Къ характеристикѣ, сдѣланной прежде для этого соединенія, прибавлю слѣдующее. Изъ щелочной соли вторичнаго нитрооктана легко получается желѣзная соль, растворимая въ эфирѣ, бензолѣ и т. д. съ яркочернымъ окрашиваніемъ, какъ и для другихъ нитросоединеній. Мѣдная соль—аморфна, нерастворима въ водѣ и легко растворяется въ бензолѣ. Изъ щелочной соли хлористый кальцій осаждаетъ нерастворимую или трудно растворимую въ холодной водѣ известковую соль. Калийная соль въ слабомъ водномъ растворѣ долго сохраняется безъ измѣненія (у меня она сохраняется уже нѣсколько мѣсяцевъ).

Мононитросоединеніе изъ гептана относится совершенно аналогично предыдущему: также даетъ рѣзкую реакцію на псевдонитроль и лишь слабую б. м. на нитролевуую кислоту; также по моему способу изъ соли этого нитросоединенія получается кѣтонъ.

¹⁾ См. мою статью въ этихъ извѣстіяхъ 1898, кн. 3.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1893, 496.

Дизобутилъ $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ въ указанныхъ выше опытахъ нитрования далъ, какъ и въ запаянныхъ трубкахъ, больше всего третичнаго мононитропродукта съ т. к. $203^\circ - 206^\circ$ (при быстрой перегонкѣ); затѣмъ немного кристаллическаго, также третичнаго дунитросоединенія съ т. пл. $124^\circ - 125^\circ$, какъ и въ запаянныхъ трубкахъ.

Затѣмъ получилось также значительное количество мононитропродукта, растворимаго въ ѣдкой щелочи. Щелочная соль этого соединенія дала рѣзкую реакцію на *нитролевою* кислоту и очень лишь слабо, не отчетливо на псевдонитроль. Аналогичные результаты я получилъ съ *дизоамиломъ*, который въ открытыхъ сосудахъ нитруется легче *дизобутила*.

Такимъ образомъ, въ общемъ и въ открытыхъ сосудахъ я вновь получилъ тѣ же результаты, что и въ запаянныхъ трубкахъ: нормальные углеводороды даютъ у меня преимущественно вторичныя нитросоединенія; а изо-углеводороды, въ которыхъ есть группы CH , даютъ третичныя нитросоединенія. Первичныя нитросоединенія и здѣсь получаются неисключительно.

Въ чемъ лежитъ причина разногласія между моими данными и данными Ворсталля, столь рѣзко подчеркивающаго разницу въ результатахъ нитрования въ запаянныхъ трубкахъ и въ открытыхъ сосудахъ, могутъ показать лишь дальнѣйшія изслѣдованія, которыя уже въ виду этого обстоятельства я не могу оставить. Быть можетъ, причина лежитъ въ предварительномъ характерѣ данныхъ Ворсталля, въ томъ, что при краткости его описанія я не могъ услѣдить существенной разницы въ условіяхъ нитрования... Во второй статьѣ Ворсталль добавляетъ лишь кратко, что данныя его первой статьи подтвердились новыми опытами и еще достигнуть прогрессъ въ выходѣ нитропродуктовъ; но ничего уже не говорится объ успѣхахъ дальнѣйшаго изслѣдованія этихъ нитропродуктовъ...

Чѣмъ энергичнѣе идетъ реакція углеводородовъ съ азотной кислотой, тѣмъ больше получается продуктовъ дальнѣйшаго замѣщенія нитрогруппой. Въ тѣхъ же условіяхъ, которыя указаны для полученія мононитросоединеній, получаютъ также и дунитросоединенія тѣмъ въ большемъ количествѣ, чѣмъ выше температура нагрѣванія, чѣмъ крѣпче кислота и чѣмъ дольше ведется реакція. Какъ показали опыты съ *дизобутиломъ* и *дизоамиломъ*¹⁾, можно направить, по желанію, реакцію въ сторону образованія дунитросоединеній прямо изъ углеводородовъ,

1) Эти опыты будто описаны при описаніи продуктовъ нитрования этихъ углеводородовъ.

или изъ полученныхъ уже мононитросоединеній. Для этого удобно вести реакцію съ кислотой той же концентраціи, только слѣдуетъ дальше нагрѣвать, подкрѣпляя по временамъ (напр., черезъ каждые 8 ч.) ослабѣвающую азотную кислоту до начальной концентраціи. Полезно для скорости поднять температуру градусовъ на 10 или увеличить концентрацію кислоты до 1,155 (для запаанныхъ трубокъ).

Отдѣленіе дунитросоединенія отъ мононитросоединенія можно произвести, сообразно съ ихъ свойствами, слѣдующими приемами:

1. Если мононитропродуктъ кипитъ совершенно не разлагаясь при обыкновенномъ давленіи (и не выше 180°), то отгонкой съ термометромъ и маленькимъ дефлегматоромъ можно удалить его отъ дунитропродукта. Разумѣется, еще надежнѣе будетъ производить эту фракціонировку подъ уменьшеннымъ давленіемъ. При очень маломъ давленіи можно перегонять и дунитропараффины, какъ показали опыты съ дунитрооктаномъ.

2. Еще удобнѣе отогнать съ водянымъ паромъ мононитропродуктъ отъ дунитропродукта. Въ случаѣ надобности водяной паръ можно нѣсколько перегрѣвать. Дунитропродукты обычно оч. мало летучи съ водянымъ паромъ.

3. Наконецъ можно пользоваться еще разницей въ растворимости моно- и дунитропродуктовъ въ органическихъ растворителяхъ. Дунитросоединенія, съ которыми я имѣлъ дѣло, растворимы въ этильномъ и особенно въ петролейномъ эфирѣ гораздо труднѣе, чѣмъ мононитросоединенія. Если они кристалличны, то осаждаются указанными растворителями изъ смѣси съ мононитропродуктами.

Первымъ способомъ, между прочимъ, я выдѣлилъ еще не вполне чистый дунитрооктанъ, образовавшійся въ значительномъ количествѣ при полученіи мононитрооктана въ моихъ прежнихъ опытахъ въ запаанныхъ трубкахъ, благодаря довольно высокой температурѣ.

Послѣ одной фракціонировки продуктовъ нитрованія при 16 мм. я получилъ фракцію 170° — 190° , составъ которой близокъ къ дунитрооктану.

Изъ 0,2098 гр. вещ. получено CO_2 0,3730 гр.; H_2O — 0,1514 гр.

Найдено.

Требуется для

C — 48,48%

$\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NO}_2)_2$

H — 8,01%

47,45%

7,84%

Это масло тяжелѣе воды. Оно будетъ изслѣдовано подробнѣе, когда накопится большее количество матеріала. Въ виду изложеннаго представляется интереснымъ изслѣдовать положеніе въ немъ нитрогруппъ.

М. Коноваловъ.

