

Объ изонитросоединеніяхъ.

М. Коновалова [M. Konowalow, Ueber Isonitroverbindungen].

Занимаясь изслѣдованіемъ продуктовъ дѣйствія азотной кислоты на ароматическіе углеводороды, я всякій разъ замѣчалъ, что «сильныя» и «слабыя» кислоты относятся различно къ солямъ нитросоединеній. Слабыя кислоты—какъ угольная, борная, сѣроводородъ—давали мнѣ возможность получать изъ солей прямо чистыя нитросоединенія. Съ сильными кислотами, напротивъ, я всегда получалъ смѣсь нитросоединеній съ альдегидами, или кетонами и иными неизслѣдованными мною веществами. Иногда, если реакція велась безъ охлажденія, въ результатѣ совершенно не оказывалось нитросоединеній. Если же реакція производилась при охлажденіи, я замѣчалъ часто, что при дѣйствіи такихъ кислотъ, какъ сѣрная, уксусная и азотная, изъ соли нитросоединенія выдѣляется сначала какое-то твердое, бѣлаго цвѣта вещество ¹⁾. Наблюденія и соображенія Нефа ²⁾, замѣчанія Голлеманна (Holleman) ³⁾ и В. Вислиценуса (W. Wislicenus) ⁴⁾ по этому же предмету и особенно очень интересное сообщеніе Ганча (Hantzsch) ⁵⁾ заставили меня опубликовать больше года тому назадъ въ иностранномъ журналѣ ⁶⁾ большую часть того матеріала, который у меня скопился къ тому времени. Считаю излишнимъ, однако, опубликовать этотъ матеріалъ и на русскомъ языкѣ, присоединивъ сюда новыя наблюденія, сдѣланныя мною за это время.

Ганчъ въ упомянутомъ выше сообщеніи первый указалъ, что при дѣйствіи сѣрной кислоты на щелочную соль фенилнитрометана полу-

1) См. статьи въ журн. Русск. Физико-Химич. Общ., 1893 г., 513 (1) и 1894 г., 78 (1), а также мою диссертацию—„Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера“, Москва, 1893 г.

2) Liebig's Annalen, 280, 263; Berlin. Berichte, 29, 121S.

3) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, XIV, 12S.

4) Berlin. Berichte, 29, 742.

5) Berlin. Berichte 29, 699.

6) Berlin. Berichte, 29, 2193.

чается вещество изомерное ему, которое онъ назвалъ изофенилнитро-метаномъ.

Я получилъ цѣлый рядъ такихъ тѣлъ изъ нитросоединеній, впервые приготовленныхъ мною.

Въ дальнѣйшемъ буду первоначальныя нитросоединенія отмѣчать зна-комъ st (stabilis), а новыя изонитросоединенія знакомъ lb (labilis), такъ какъ первыя соединенія гораздо устойчивѣ вторыхъ; послѣднія при нѣкото-рыхъ условіяхъ и переходятъ въ первыя.

I. Первые опыты я сдѣлалъ съ ксилилнитрометаномъ $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2$.

Я бралъ за разъ небольшія порціи свѣжеприготовленной натріевой соли этого нитросоединенія, прибавлялъ къ охлажденному ледяной водой раство-ру ея также охлажденной разбавленной сѣрной кислоты. Въ первый мо-ментъ появляется бѣлая эмульсія; изъ нея черезъ нѣсколько секундъ со-бираются на днѣ и на стѣнкахъ бѣлые комочки твердаго тѣла. Его я быстро отсасывалъ на фильтрѣ и многократно съ насосомъ промывалъ ледяной водой. Часть твердаго вещества быстро затѣмъ отжималъ подъ прессомъ между бумагой и держалъ около часу въ вакуумѣ надъ сѣр-ной кислотой. Получался слегка сѣроватый сухой препаратъ. Другую часть я растворялъ въ бензолѣ и растворъ помѣщалъ въ вакуумъ надъ сѣрной кислотой. Скоро выдѣляются безцвѣтныя иглы изъ бензоловаго раствора. Ихъ я сушилъ быстро на пористой фарфоровой пластинкѣ. Въ первомъ препаратѣ опредѣлено содержаніе С и Н, во второмъ азота. Всѣ операціи съ этимъ веществомъ надо производить быстро и по воз-можности на холоду (я, напр., держалъ эксикаторъ съ препаратомъ все время во льду).

I. На 0,2070 гр. вещ. получено CO_2 0,4954 гр. и H_2O —0,1240 гр.

II. Изъ 0,1326 вещ. получено влажнаго азота 10,3 к. с. при 29° и 749 мм.

	Найдено.		Требуется.
	I,	II	для $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NO_2$
С	65,27%		65,45%
Н	6,65%		6,66%
Н	—	8,34%	8,48%

Оба препарата легко растворяются въ содѣ и даютъ прямо въ спирто-вомъ, бензоловомъ и эфирномъ растворѣ рѣзкую красную окраску съ вод-нымъ растворомъ хлорнаго желѣза (реакція, указанная мною, на первичныя и вторичныя нитросоединенія)¹⁾; между тѣмъ какъ первоначальное st

1) Жур. Р. Ф.-Х. О., 27 (1895 г.), (1) 453.

нитросоединеніе даетъ эту реакцію только послѣ переведенія его въ щелочную соль.

Новое соединеніе—Ib-ксилилнитрометанъ легко растворяется въ спирту, эфирѣ, бензолѣ, ацетонѣ, уксусномъ эфирѣ и очень трудно въ петролейномъ эфирѣ.

При свободномъ испареніи эфирнаго раствора вещество выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ шелковистыхъ иглъ. Въ такомъ же видѣ выдѣляется оно изъ эфирнаго и бензоловаго раствора въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой. Изъ раствора въ уксусномъ эфирѣ при свободномъ испареніи сначала также выдѣляются кристаллическія корочки со свойствами Ib-соединенія; но кристаллики быстро обращаются въ жидкость, въ которой уже не открывается Ib-соединеніе. Изъ спиртового и ацетоноваго раствора, при свободномъ испареніи, выдѣляются крупные кристаллы со свойствами st-соединенія.

Кристаллики Ib-соединенія долгое время сохраняются безъ измѣненія на холоду, при температурѣ не выше 0°. У меня зимой между дверцами оконной форточки сохранялись одни больше мѣсяца. При обычной же комнатной температурѣ они быстро измѣняются, особенно на прямыхъ солнечныхъ лучахъ.

Черезъ сутки кристаллики почти совершенно исчезаютъ и на ихъ мѣстѣ получается масло. Въ этомъ маслѣ (черезъ сутки) я открылъ еще небольшое количество Ib-соединенія, затѣмъ st-соединеніе (оно иногда выдѣлялось и въ кристаллахъ), а также вещество альдегиднаго характера, дающее кристаллическое соединеніе съ двусѣрнистокислою щелочью. Если это превращеніе совершается въ закрытомъ сосудѣ, то нетрудно наблюдать выдѣленіе окисловъ азота.

При нагреваніи на водяной банкѣ Ib-соединеніе очень быстро разлагается съ выдѣленіемъ окисловъ азота.

Не вполне очищенное Ib-соединеніе (плохо отмытое отъ кислоты, не перекристаллизованное) разлагается гораздо быстрѣе. Если не достаточно очищенный препаратъ Ib-соединенія (обыкновенно такой не вполне*растворяется въ содѣ) разложить на пористую пластинку, то онъ быстро начинаетъ сѣрѣть, дѣлается мягкимъ, издаетъ особенный запахъ и, наконецъ, большею частію всасывается въ пластинку.

Конечно, для Ib-ксилилнитрометана, такъ легко разлагающагося, нельзя опредѣлить точно температуру плавленія; приблизительно, однако, я это сдѣлалъ слѣдующимъ способомъ. Если нагревать не быстро въ капиллярѣ кристаллики Ib-соединенія, то уже при 50° они сжимаются и постепенно совершенно расплавляются къ 59°, при чемъ выдѣляются пузырьки газа. Если же капилляръ съ кристалликами опустить въ ванну, нагрѣтую до 50°, то они въ теченіе 1 минуты не измѣняются

и лишь постепенно обращаются въ жидкость при нагрѣваніи до 61° . Если вновь капилляръ съ кристалликами опустить въ ванну, нагрѣтую до 61° , то вещество расплавится лишь отъ 61° до 63° . Наконецъ, я опустил капилляръ съ кристалликами въ ванну, нагрѣтую до 63° , и вещество въ теченіе $\frac{1}{2}$ минуты обратилось въ жидкость. Эта жидкость при охлажденіи сполна не застываетъ. Слѣдовательно Ів-ксилилнитрометанъ плавится съ разложеніемъ приблизительно около 63° .

Изъ содоваго раствора Ів-нитросоединенія угольная кислота выдѣляетъ st-соединеніе, а сѣрная кислота Ів-нитросоединеніе.

II. Совершенно такъ же, какъ въ предыдущемъ случаѣ, при дѣйствіи сѣрной кислоты я получилъ изъ свѣже-приготовленной соли жидкаго дифенилнитрометана $(C_6H_5)_2CHNO_2$ твердое соединеніе. Изъ эфирнаго раствора въ вакуумѣ оно выдѣляется быстро въ мелкихъ кристалликахъ; при болѣе медленномъ испареніи эфира получаютъ отчетливыя призмочки. Кристаллики, высушенные быстро въ вакуумѣ на пористой пластинкѣ, анализированы.

Изъ 0,1512 гр. вещ. получилось влажнаго азота 9,1 к. с. при 24° и при 750 мм.

Найдено N 6,65%.

Требуется для $(C_6H_5)_2CHNO_2$ N 6,57%.

Слѣдовательно, это—Ів-дифенилнитрометанъ: онъ, какъ предыдущее Ів-соединеніе, легко растворяется въ содѣ (растворъ мутный), даетъ рѣзкую реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ, растворяется въ эфирѣ, бензолѣ, спиртѣ, трудно въ петролейномъ эфирѣ; очень не устойчивъ: сохраняется лишь въ растворѣ или при температурѣ ниже 0° . Разложенію содѣйствуютъ сильно примѣси (напр., минеральныя кислоты). Плавится Ів-дифенилнитрометанъ съ разложеніемъ приблизительно около 90° (опредѣленіе сдѣлано, какъ въ предыдущемъ случаѣ).

Попытался я также опредѣлить для этого вещества молекулярный вѣсъ въ растворѣ въ бензолѣ и въ уксусной кислотѣ. Изъ бензоловаго раствора, въ которомъ опредѣлялась депрессія, въ вакуумѣ выдѣлились кристаллики Ів-соединенія. Точно также и изъ уксусной кислоты вода (при охлажденіи) выдѣлила кристаллическое вещество, дающее рѣзкую реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ на Ів-соединеніе. Результаты оказались слѣдующіе.

I. Въ 16,42 гр. бензола растворено 0,1062 гр. вещества. Получилась депрессія въ $0,095^{\circ}$.

II. Въ 15,08 гр. уксусной кислоты растворено 0,1250 гр. вещества. Оказалась депрессія= $0,13^{\circ}$.

III. Въ 16,26 гр. уксусной кислоты растворено 0,1133 гр. вещества; депрессія= $0,1^{\circ}$.

IV. Къ раствору III прибавлено 0,0828 гр. вещ. Найдена депрессія=0,22°.

Отсюда найденъ молекулярный вѣсъ:

I	340,4
II	248
III	271,7
IV	213,7
Вычисленъ M для $(C_6H_5)_2CHNO_2$	213
» M для $[(C_6H_5)_2CHNO_2]_2$	416

Молекулярный вѣсъ 1b-дифенилнитрометана въ бензоловомъ растворѣ, стало быть, близокъ къ удвоенному, а въ уксусной кислотѣ—нормаленъ.

Тотъ же результатъ получилъ и Ганчъ ¹⁾ для фенил-изонитрометана; но, по его словамъ, въ уксусной кислотѣ изонитросоединеніе уже превратилось въ нормальное нитросоединеніе. У меня же изъ уксусной кислоты послѣ опытовъ вода выдѣлила вещество, во всякомъ случаѣ, содержащее 1b-соединеніе. Молекулярный вѣсъ (жидкаго) дифенилнитрометана мною опредѣленъ прежде: въ бензоловомъ растворѣ онъ соотвѣтствуетъ $(C_6H_5)_2CHNO_2$.

1b-дифенилнитрометанъ, какъ сказано, легко измѣняется. Что же получается при этомъ? Если это соединеніе долго лежитъ, то дѣлается сначала липкимъ, сѣрѣетъ и синѣетъ; появляется масло, окислы азота, изъ масла выдѣляется новое кристаллическое вещество; если препаратъ лежалъ на пористой пластинкѣ, то въ концѣ концовъ остается очень маленькое количество этого кристаллическаго продукта, а масло всасывается. Кристаллическое вещество плавится при 138°—140°. По всѣмъ свойствамъ это—бензофеноноксимъ, что подтверждается и анализомъ.

I. Изъ 0,1375 гр. вещ. получено влажнаго азота 9,1 к. с. при 24°,5 и 753 мм.

II. Изъ 0,1460 гр. вещ. получено влажнаго азота 10,0 к. с. при 22° и 744,16 мм.

	I.	II.
Найдено N	7,31	7,58
Требуется для $(C_6H_5)_2C=NOH$ N	7,10%	

Въ жидкомъ продуктѣ превращенія я нашелъ st-дифенилнитрометанъ и бензофенонъ.

Ганчъ ²⁾ получилъ оксимъ, восстанавливая соль фенилнитрометана, и приписываетъ образованіе здѣсь оксима именно процессу восстановления; амина при этомъ у него не получилось.

1) Berl. Ber. 29, 2264.

2) Berl. Berichte 29, 2252.

Я нѣсколько разъ прежде возстановлялъ въ щелочномъ растворѣ соли своихъ нитросоединеній ¹⁾, въ томъ числѣ и соль дифенилнитрометана—амальгамою натрія и цинковою пылью—и всегда получалъ соотвѣтствующіе амины. Оксимъ же, какъ видно изъ моихъ наблюденій, можетъ получаться и безъ возстановителей.

III. Свѣже-приготовленная натріева соль фенилизопропилнитрометана $C_6H_5CH(NO_2)CH(CH_3)_2$ съ сѣрной кислотой по предыдущему даетъ кристаллическое же lb-нитросоединеніе. Анализъ неочищенного кристаллизацией вещества далъ такой результатъ.

Изъ 0,1645 гр. вещ. получено влажнаго азота 10,8 к. с. при 24° и 752,2 мм.

Найдено.	N	7,28%
Требуется для $C_{10}H_{13}NO_2$	N	7,82%

Слѣдующій анализъ сдѣланъ съ кристаллами, полученными изъ эфирнаго раствора въ вакуумѣ.

Изъ 0,1739 гр. вещ. получилось N 12,9 к. с. при 24° и 743 мм.

Найдено.	N	8,12%
Вычислено для $C_{10}H_{13}NO_2$	N	7,82

Для опредѣленія молекулярнаго вѣса я растворилъ въ 13,94 гр. бензола 0,1708 гр. вещества; депрессія=0,193°.

Отсюда	M=317,4
Для $C_{10}H_{13}NO_2$	M=179.

И здѣсь, слѣдовательно, молекулярный вѣсъ въ бензолѣ вдвое почти больше нормальнаго.

Во всѣхъ своихъ свойствахъ lb-фенилизопропилнитрометанъ сходенъ съ двумя предыдущими lb-соединеніями: также легко растворяется въ содѣ, также даетъ реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ, также очень легко превращается въ смѣсь веществъ. Одинъ разъ у меня мгновенно, со взрывомъ, обратились кристаллики въ желтое масло, во время взвѣшивания, на вѣсахъ. Въ этомъ маслѣ я нашелъ st-нитросоединеніе и кетонъ (вѣроятно $C_6H_5COCH[CH_3]_2$).

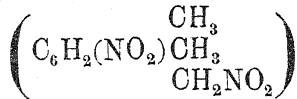
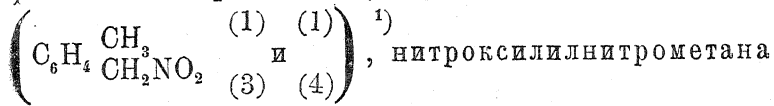
Плавится вещество съ разложеніемъ около 54° (опредѣленіе производилось такъ же, какъ и съ предыдущими lb-соединеніями); при этомъ сначала получается прозрачная свѣтлая жидкость, которая быстро мутится, какъ бы кипитъ отъ пузырьковъ выдѣляющагося газа, зеленѣетъ и, наконецъ, бурѣетъ.

¹⁾ Жур. Р. Ф.-Х. О., 25 (1893) (1) 528, 538; 26 (1894), (1) 89.

IV. Получилъ я также, въ описанныхъ выше условіяхъ, кристаллическія *l*v-соединенія изъ солей фенилметилнитрометана

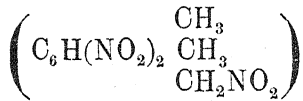


фенилэтилнитрометана ($C_6H_5CHNO_2C_2H_5$), *m*-и-*p*-толилнитрометана



Изъ натріевыхъ солей вторичнаго нитрононоафта и вторичнаго нитродізоамила въ тѣхъ же условіяхъ получились жидкія изонитросоединенія. Изъ *K*-соли нитро-гексаметилена также получается изонитросоединеніе, но оно очень не прочно, и я еще не могъ его выдѣлить въ чистомъ видѣ.

Сверхъ ожиданія, изъ соли дунитроксилнитрометана¹⁾



мнѣ не удалось получить изонитросоединенія: всякій разъ, какой бы кислотой—угольной или сѣрной—я ни разлагалъ соль этого тринитросоединенія, я получалъ одно и то же прочное нитросоединеніе съ т. пл. ок. 118°. Дальнѣйшія изслѣдованія должны выяснитъ причину послѣдняго факта.

V. Послѣ всего вышеизложеннаго естественно возникаетъ вопросъ: отчего зависитъ различіе въ дѣйствиі на соли нитросоединеній «слабыхъ» и «сильныхъ» кислотъ?

Ганчъ на этотъ вопросъ отвѣчаетъ такъ. Обыкновенная, устойчивая форма нитросоединенія переходитъ въ неустойчивую форму при дѣйствиі щелочи, въ моментъ образованія соли, т.е. соль принадлежитъ уже изоформѣ. Изъ соли всякая кислота—и сѣрная, и угольная—выдѣляетъ нитросоединеніе въ неустойчивой формѣ; только при дѣйствиі угольной кислоты процессъ выдѣленія идетъ медленно и *l*v-нитросоединеніе успѣваетъ перейти въ устойчивую форму. Оба эти предположенія Ганча находятъ подтвержденіе въ моихъ наблюденіяхъ. Во-первыхъ, мнѣ не удавалось пока никакими приемами превратить *st*-нитросоединеніе въ форму неустойчивую, не переведя его предварительно въ соль.

Во-вторыхъ, я сдѣлалъ слѣдующіе опыты съ *m*-и-*p*-толилнитрометаномъ. Чтобы ускоритъ выдѣленіе этихъ нитросоединеній съ помощію уголь-

¹⁾ Подробное описаніе этихъ нитросоединеній готовится къ печати.

ной кислоты, я приготовилъ изъ нихъ чистыя известковыя соли; сдѣлать это въ данномъ случаѣ было очень легко двойнымъ обмѣномъ натріевыхъ солей съ хлористымъ кальціемъ, такъ какъ известковыя соли *m*-и-*p*-толилнитрометана трудно растворимы въ водѣ.

Растворъ этихъ солей я взболталъ тщательно съ бензоломъ. Бензоловая вытяжка не дала, какъ и слѣдовало, реакціи на *lv*-нитросоединеніе съ хлорнымъ желѣзомъ.

Пропустилъ, затѣмъ, токъ угольной кислоты въ теченіе нѣсколькихъ минутъ. Появился осадокъ углекислаго кальція, и я растворы вновь взболталъ съ бензоломъ. Теперь бензоловая вытяжка дала рѣзкую реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ. Такимъ образомъ и угольная кислота выдѣляетъ изъ соли *lv*-нитросоединеніе, если выдѣленіе идетъ не слишкомъ медленно. Остается тоже самое провѣрить относительно сѣроводорода и борной кислоты.

VI. Что касается формулы строенія неустойчивыхъ формъ нитросоединеній, то, мнѣ кажется, для рѣшенія этого вопроса имѣется еще пока мало данныхъ.

Ганчъ ¹⁾ останавливается для фенилизонитрометана на формулѣ $C_6H_5-CH-N-OH$, т.-е. онъ предполагаетъ въ изонитросоединеніи присутствіе воднаго остатка, который и объясняетъ кислотный характеръ этого нитросоединенія. Однако, этотъ водный остатокъ Ганчу не удалось открыть при помощи фенилизоніаната.

Ислѣдуя вообще свойства изонитросоединеній, я, съ своей стороны, испыталъ на нихъ дѣйствіе бромистыхъ соединеній фосфора, рассчитывая при этомъ обнаружить присутствіе воднаго остатка, если онъ имѣется здѣсь.

1. Къ бензоловому раствору свѣже-приготовленнаго *lv*-дифенилнитрометана я прибавилъ избытокъ бензоловаго раствора трехбромистаго фосфора и черезъ 15—20 м. разложилъ смѣсь снѣговой водой. Въ водномъ слѣѣ нашелъ фосфорную кислоту, а изъ бензоловаго раствора выдѣлились кристаллики, плавающіе около 160°. Они обладали всѣми свойствами бензамлида ($C_6H_5CONHC_6H_5$): такъ же, какъ этотъ послѣдній, плаваются, такъ же не растворимы въ холодной водѣ, растворимы въ спирту, трудно растворимы въ эфирѣ.

2. Новую смѣсь *lv*-дифенилнитрометана съ трехбромистымъ фосфоромъ въ бензоловомъ растворѣ оставилъ на сутки въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой и ѣдкимъ кали. Выдѣлилось подъ бензоломъ бу-

¹⁾ Berl. Ber. 29, 699 и 2251. См. также Wyndham R. Dunstan и T. S. Dymond, Chemical News, 69 (1894 г.), 308.

рое масло. Его я обработалъ сѣрнымъ эфиромъ; изъ этой вытяжки по испареніи эфира опять выдѣлились кристаллы бензанилида.

3. Къ бензоловому раствору 1b-дифенилнитрометана прибавилъ пятибромистаго фосфора. Полный растворъ помѣстилъ въ эксикаторъ (надъ H_2SO_4 и KOH) съ отсасываніемъ. Вскорѣ выдѣлились на днѣ и на стѣнкахъ сосуда красноватые кристаллы. Отдѣливши ихъ, я перекристаллизовалъ ихъ изъ спирта. Они плавятся около 200° (съ разложеніемъ). Свойства этого вещества совпадаютъ со свойствами бромъ-бензанилида.

4. Аналогично предыдущему я обработалъ трехбромистымъ фосфоромъ 1b-ксилилнитрометанъ и получилъ кристаллическое вещество, по точкѣ плавленія тождественное съ амидомъ мезитиленовой кислоты.

Подведу итогъ изложенному здѣсь.

1. За исключеніемъ одного случая, изъ щелочной соли различныхъ первичныхъ и вторичныхъ моихъ нитросоединеній при дѣйствіи сильныхъ кислотъ получены мною изонитросоединенія. Они могутъ образоваться и при дѣйствіи угольной кислоты изъ известковыхъ или баритовыхъ солей.

2. Въ общемъ всѣ эти вещества сходны съ изофенилнитрометаномъ Ганча: очень неустойчивы, частью (по моему) переходятъ обратно въ st-форму, частью превращаются въ оксимы и проч. Превращенію содѣйствуютъ примѣси минеральныхъ кислотъ и высокая температура. Задерживается превращеніе при низкой температурѣ, въ растворѣ (бензоловомъ, эфирномъ). Обладаютъ значительнымъ кислотнымъ характеромъ: быстро образуютъ соль съ углекислыми щелочами, въ органическихъ растворителяхъ вытѣсняютъ соляную кислоту, образуя яркочерную желѣзную соль.

3. Щелочныя соли нитросоединеній амальгамой натрія восстанавливаются въ соотвѣтствующіе амины.

4. Молекулярный вѣсъ 1b-нитросоединеній въ бензоловомъ растворѣ почти вдвое больше, чѣмъ у st-нитросоединеній; въ уксусной кислотѣ молекулярный вѣсъ приближается къ нормальному. Въ послѣднемъ растворѣ (на холоду) еще сохраняется 1b-нитросоединеніе.

5. Съ трехбромистымъ фосфоромъ испытанныя 1b-нитросоединенія даютъ: первичныя—амиды кислотъ, а вторичныя—замѣщенные амиды кислотъ. Пятибромистый фосфоръ даетъ съ 1b-дифенилнитрометаномъ бромъ-бензанилидъ. Быть можетъ въ этихъ случаяхъ сначала образуются оксимы (изъ 1b-нитросоединеній часто они образуются); а превращеніе оксимовъ съ галоидными соединеніями фосфора въ соотвѣтствующіе амиды кислотъ было давно указано Бекманомъ ¹⁾.

6) Убѣдиться вполне въ присутствіи воднаго остатка въ 1b-нитросоединеніяхъ пока не удалось, а потому формула строенія Ганча остается еще недоказанною. Образование оксимовъ, впрочемъ, хорошо согласуется

¹⁾ Berl. Ber. 19, 988; 20, 1507, 2580, 2766; Lieb. An. 252, 1.

съ нею: удаляется кислородъ, связывающій углеродный атомъ съ азотомъ:
 $(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} N-OH \rightarrow (C_6H_5)_2C=N-OH.$

7. Въ настоящее время, слѣдовательно, извѣстны четыре формы соединеній общаго состава RNO_2 : азотистые ээиры, гидроксамовыя кислоты, st-нитросоединенія и lb-нитросоединенія. Послѣднiя двѣ формы способны легко переходить другъ въ друга. Было бы интересно найти условiя, при которыхъ совершался бы переходъ между всѣми этими соединенiями.

Ислѣдованiе свойствъ изонитросоединенiй и ихъ отношенiй къ нитросоединенiямъ мною продолжается. На ближайшей очереди стоитъ выясненiе, отчего въ указанномъ выше случаѣ не удалось получить изонитросоединенiй.

Resum e.

1. Dinitroxylylnitromethan ausgenommen hat der Verfasser aus Alkalisalze seiner verschiedenen primären und secundären Nitroverbindungen mit «starken» Säuren *Isonitroverbindungen* gewonnen. Dieselbe Verbindungen können auch aus Ca-und Ba-Salze mit Kohlensäure gebildet werden.

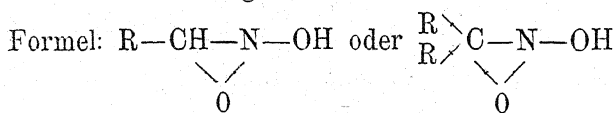
2. Im Allgemeinen alle diese Verbindungen sind ähnlich dem Isonitrophenylnitromethan von Hantzsch: sie sind sehr unbeständig; umwandeln sich theils in st-Verbindungen zurück, theils in Oxime und s. w. Beimischungen der Mineralsäuren und hohe Temperatur beschleunigen diese Umwandlung; in der Lösung und bei niederer Temperatur im Gegensatz sind sie mehr beständig. Sie zeigen ein bedeutende Säurecharakter: bilden schnell die Salze mit Soda, verdrängen aus $FeCl_3$ Salzsäure in organischen Lösungsmitteln, unter Bildung des rothen Eisensalz.

3. Alkalisalze der Nitroverbindungen sind reducirbar in Amine mittels Natriumamalgam und Zinkstaube.

4. Das Molekulargewicht der lb-Nitroverbindungen in Bensollösung ist fast verdoppelt in Vergleich mit st-Verbindungen. In Essigsäurelösung nähert es zum normale. In der Kälte in der letzteren Lösung bleibt noch unveränderte lb-Verbindung.

5. Mit PBr_3 die versuchte lb-Nitroverbindungen geben Säureamide. Mit PBr_3 giebt lb-Diphenylnitromethan Brombenzanilid. Vielleicht, in diesen Fällen bilden sich zuerst die Oxime; die Umwandlung doch der Oxime in die Amide mittels Phosphorhaloidverbindungen hat Beckmann schon früher gezeigt.

6. Es ist noch nicht gelungen die Anwesenheit des Hydroxyls in lb-Nitroverbindungen fest zu bestätigen; aber ihre Säurecharakter und leichte Umwandlung in Oxime befindet sich in einer Bestimmtheit mit



Дѣйствиѣ возстановляющихъ веществъ на нитросоединенія неароматическаго типа и на ихъ производныя.

[*M. Konowalow: Wirkung der reduzierenden Stoffe auf Nitroverbindungen der Methan- und Polymethylen—Reihe und auf ihre Derivate. 1. Bequeme Umwandlungsmethode der primären und secundären Nitroverbindungen in Oxime und Aldehyde resp. Ketone.*]

1. Удобный способъ превращенія вторичныхъ и первичныхъ нитросоединеній въ соответствующіе оксимы и кетоны или альдегиды.

Пр. М. Коновалова.

Дѣйствиѣ возстановляющихъ веществъ на нитросоединенія ароматическаго типа имѣетъ уже давно обширную литературу. Громадное практическое примѣненіе заставило найти удобные способы полученія и промежуточныхъ и конечныхъ продуктовъ возстановленія ароматическихъ нитросоединеній. Далеко не такъ много работъ посвящено изученію этой реакціи въ ряду жирномъ и полиметиленовомъ. Лишь въ послѣдніе годы поднялся интересъ къ нитросоединеніямъ жирнаго типа, а вмѣстѣ съ тѣмъ и къ реакціи ихъ возстановленія.

Подробное разсмотрѣніе накопившихся по этому предмету данныхъ отложу до другой статьи, обращу вниманіе лишь на слѣдующее. Вполнѣ естественно, что для возстановленія жирныхъ нитросоединеній прежде всего обратились къ тѣмъ реагентамъ, которые были испытаны въ ряду ароматическомъ, и въ общемъ—наиболѣе сильныя изъ этихъ реагентовъ, какъ, напримѣръ, олово съ крѣпкой соляной кислотой, приводятъ къ аминамъ—конечнымъ продуктамъ возстановленія, аналогичнымъ анилинамъ. Нѣсколько иначе дѣло обстоитъ съ менѣе энергичными возстановителями. Съ ними не всегда получаютъ продукты аналогичныя тѣмъ, которые извѣстны для ароматическаго ряда. О нѣкоторыхъ изъ такихъ соединеній въ этой статьѣ и будетъ рѣчь.

Изслѣдуя продукты нитрованія углеводовъ предѣльнаго харак-

тера я еще въ 1891 г. ¹⁾ въ первый разъ опубликовалъ, что при восстановленіи вторичныхъ нитросоединеній одновременно съ аминами получаютъ кетоны. Всѣ дальнѣйшія изслѣдованія различныхъ мною приготовленныхъ нитросоединеній жирнаго типа (нитропараффины, нитро-полиметилены, фенилированные нитропараффины и ихъ производныя) безъ исключенія подтвердили мои первыя наблюденія: изъ вторичныхъ и первичныхъ нитросоединеній рядомъ съ аминами получаютъ соответственно или кетоны, или альдегиды. Это настолько противорѣчило утвердившемуся на ароматическомъ рядѣ взгляду на процессъ восстановленія, что и послѣ опубликованныхъ мною данныхъ иногда химики не считали приготовленные ими азотистыя вещества за нитросоединенія если они при восстановленіи *давали кетонъ*.

Рядомъ опытовъ ²⁾ я нашелъ затѣмъ, когда въ наибольшемъ количествѣ получается аминъ. При восстановленіи оловомъ и соляной кислотой въ условіяхъ, подробно мною опубликованныхъ въ 1893 г. *во всѣхъ случаяхъ* выходы амина не менѣе 70% противъ теоріи, а даже нерѣдко—теоретическіе.

Напротивъ, при восстановленіи цинковой пылью съ уксусной кислотой я получалъ значительное количество кетона или альдегида ³⁾. Такимъ путемъ, однако, не удастся превратить большую часть нитросоединенія въ кетонъ,--много еще образуется и амина. Очень мало получалъ я амина и гораздо болѣе кетона, восстанавливая нитросоединенія хлористымъ оловомъ.

Имѣя надобность въ гексаметиленкетонѣ, я рѣшилъ приготовить его изъ нитросоединенія ⁴⁾, воспользовавшись послѣднимъ наблюденіемъ надъ восстановленіемъ хлористымъ оловомъ. Результаты оказались весьма удовлетворительными. Во всѣхъ опытахъ я получалъ лишь ничтожное количество амина и напротивъ не менѣе 80% противъ теоріи сыраго кетона, исходя изъ сырой же соли нитросоединенія. Реакція производится весьма удобно слѣдующимъ образомъ.

Приготавливается водный растворъ калийной соли нитросоединенія; для этого нитросоединеніе нагрѣвается на водяной банѣ съ растворомъ ѣдкаго кали (1 ч. на 2 ч. воды), при частомъ и тщательномъ взбалты-

¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1891, 153 и 217 (2); а также Comptes rendus 118, 1052 и 114, 26.

²⁾ Моя диссертация „Нитрующее дѣйствіе азотн. к.“, а также мои статьи въ Ж. Р. Ф. Х. Об. За 1893 и 1894.

³⁾ Восстанавливая въ тѣхъ же условіяхъ, что и я, Вл. Вас. Марковниковъ съ учениками подтвердилъ выводы еще надъ нѣсколькими нитронафтевами. Ж. Р. Х. Ф. Об. 1898, 59 и 151 (1).

⁴⁾ Нитрогексаметиленъ я приготовилъ по своему способу изъ бензинной фракціи, 78°—80°, предоставленной въ мое распоряженіе Вл. В. Марковниковымъ, которому я и выражаю здѣсь мою глубокую признательность.

ваніи ¹⁾. Избытокъ ѣдкаго кали не вреденъ; но вполне достаточно брать его въ $1\frac{1}{2}$ раза противъ теоріи. Разбавляется 2—3 объемами воды; водный растворъ слѣдуетъ промыть петролейнымъ эфиромъ, если онъ мутенъ. Далѣе готовится растворъ олова въ большомъ избыткѣ дымящейся соляной кислоты. Олово берется въ количествѣ нѣсколько больше противъ количества нитросоединенія (приблизительно больше на 30%—50% противъ того, что требуется для отнятія одного пая кислорода. Избытокъ не вредить).

Къ этому раствору хлористаго олова при обыкновенной температурѣ по каплямъ прибавляется водный растворъ соли нитросоединенія. Каждая капля производитъ муть, которая сначала быстро, а затѣмъ все медленнѣе и медленнѣе исчезаетъ. Все время полезно взбалтывать. Растворъ, конечно, постоянно долженъ оставаться кислымъ; а потому въ случаѣ надобности нужно прибавлять соляной кислоты. Нерѣдко постепенно выдѣляется полужидкая липкая масса, которая сначала плаваетъ сверху, а затѣмъ падаетъ на дно. Она растворима въ эфирѣ и содержитъ кромѣ органическаго вещества галоидное олово.

Когда вся соль введена, разбавленная водою смѣсь (съ упомянутымъ липкимъ веществомъ или безъ него — безразлично) перегоняется съ водянымъ паромъ (съ парообразователемъ или безъ него). Кетонъ изъ дистиллата обычнымъ порядкомъ выдѣляется поташомъ, если растворимъ въ водѣ ²⁾. Ни при перегонкѣ въ указанныхъ условіяхъ, ни отъ поташа я не замѣтилъ уплотненія гексаметиленкетона. Сырой продуктъ почти весь перегоняется ниже 160°.

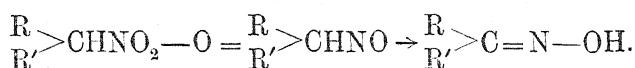
Если кислый продуктъ реакціи соли нитрогексаметиленна съ хлористымъ оловомъ до кипяченія съ соляной кислотой насытитъ избыткомъ соды и затѣмъ перегонять съ водянымъ паромъ, тогда въ дистиллатъ переходитъ оксимъ; онъ частію уже собирается въ твердомъ видѣ прямо въ приѣмникѣ; частію изъ раствора воднаго выдѣляется поташомъ и извлекается петролейнымъ эфиромъ. Выходы такъ же хороши, какъ и кетона. Перекристаллизованный разъ изъ горячаго петролейнаго эфира, или изъ свободно испаряющагося этильнаго эфира, этотъ оксимъ получается или въ ясныхъ довольно крупныхъ, шестиугольныхъ призмахъ, какъ описано у Байера ³⁾, или въ пучкахъ длинныхъ (въ вершокъ) тонкихъ призмъ. Плавится оксимъ при быстромъ нагрѣваніи 89,5°—90,°5 (по Байеру ок. 88°). Перегоняется неперекристаллизованный оксимъ съ

¹⁾ Со спиртов. раствор. ѣдк. кали, конечно, получение соли идетъ легко и безъ нагрѣванія, но затѣмъ пришлось бы удалить спиртъ изъ соли или изъ кетона.

²⁾ Если кетонъ не летучъ съ водянымъ паромъ, можно кислый продуктъ реакціи прокипятить и затѣмъ извлечь кетонъ петролейнымъ эфиромъ.

³⁾ Lieb. An. 278, 79.

Легче, быстрѣе совершается реакція превращенія въ кетонъ или альдегидъ съ солью нитросоединеній. Однако, того же можно достигнуть, какъ сказано выше, дѣйствуя хлористымъ оловомъ и прямо на свободное нитросоединеніе. Навѣрное и въ этомъ случаѣ кетонъ или альдегидъ образуется изъ оксима. Образование оксимовъ (съ выходами, однако, не удовлетворительными) при редукиці (въ неизвѣстныхъ для меня условіяхъ) нитросоединеній очень кратко было указано въ 1894 г. W. R. Dunstan'омъ и T. S. Dymond'омъ ¹⁾. Самый оксимъ изъ устойчивой формы нитросоединеній образуется б.м. не прямо: можно думать, что сначала съ потерей одного пая кислорода получается настоящее нитрозосоединеніе, которое быстро изомеризуется въ оксимъ:



На возможность такого рода реакціи указываютъ, между прочимъ, мои наблюденія надъ восстановленіемъ хлористымъ оловомъ въ спиртовомъ растворѣ вторичнаго нитрогептана ²⁾; именно, въ первое время появляется синезеленая окраска въ жидкости, характерная для нитрозосоединеній въ жидкомъ видѣ.

Еще въ болѣе рѣзкой формѣ я наблюдалъ это явленіе при реакціи съ неэнергичными восстановителями (даже при перегонкѣ) третичныхъ нитросоединеній. Въ этомъ случаѣ я получалъ сначала синезеленое масло, которое переходило съ водянымъ паромъ и перегонялось съ неизмѣнившимся еще нитросоединеніемъ ³⁾. То же самое наблюдали и другіе химики, какъ, наприм., Piloty ⁴⁾, которому (инымъ путемъ) удалось приготовить настояція нитрозосоединенія въ жирномъ ряду.

Крайне любопытнымъ является образованіе кетоновъ, — правда, въ небольшемъ количествѣ, при редукиці даже третичныхъ нитросоединеній, какъ я замѣтилъ еще 4 года тому назадъ.

Мои старанія ближайшимъ образомъ и направлены къ тому, чтобы фиксировать образующіяся при реакціи различныхъ нитросоединеній нитрозосоединенія, а также выяснить, какъ образуются кетоны изъ третичныхъ нитросоединеній, когда уже ходъ образованія ихъ изъ вторичныхъ нитросоединеній сдѣлался ясенъ...

М. Коноваловъ.

Петровско-Разумовское,
авг. 28 1898 г.

¹⁾ Chemic. News 69, 308.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1893, 486.

³⁾ См. Ж. Р. Ф. Х. О. 1893, 421.

⁴⁾ В. 31, 221, 457.