

С. Н. РЕФОРМАТСКІЙ.

УЧЕНАЯ ДѢЯТЕЛЬНОСТЬ

проф. М. И. КОНОВАЛОВА.

Оттискъ изъ Извѣстій Кіевскаго Политехническаго Института
ИМПЕРАТОРА АЛЕКСАНДРА II.

КІЕВЪ.

Типографія С. В. Кульженко, Пушкинская ул., д. № 4.
1907.



С. Н. РЕФОРМАТСКІЙ.

УЧЕНАЯ ДѢЯТЕЛЬНОСТЬ

проф. М. И. КОНОВАЛОВА.

Отискъ изъ Извѣстій Киевскаго Политехническаго Института
ИМПЕРАТОРА АЛЕКСАНДРА II.



К І Е В Ъ.

Типографія С. В. Кульженко, Пушкинская ул., д. № 4.
1907.



Печатать разрешается. Кіевъ, 27 Авг. 1907 г. А. Радцигъ.

Ученая дѣятельность проф. М. И. Коновалова.

Казанской химической школѣ принадлежитъ безспорно выдающееся значеніе. Успѣхи органической химіи неразрывно связаны съ славными именами Н. Н. Зинина, давшего первый искусственный способъ полученія анилина, А. М. Бутлерова — одного изъ основателей и горячаго защитника столь плодотворной теории строенія органическихъ соединеній, А. М. Зайцева и В. В. Марковникова — этихъ достойныхъ учениковъ и продолжателей работъ своего знаменитаго учителя — Бутлерова.

В. В. Марковниковъ, занявъ кафедру органической химіи въ Московскомъ Университетѣ, сумѣлъ скоро привлечь къ себѣ молодежь и въ Московской лабораторіи началась кипучая дѣятельность. Однимъ изъ ближайшихъ и талантливейшихъ учениковъ и послѣдователей В. В. Марковникова былъ М. И. Коноваловъ.

Къ началу (1884 г. — годъ окончанія университета) научной дѣятельности М. И. Московская лабораторія всецѣло погружена была въ изслѣдованіе кавказской нефти; вполне понятно поэтому, что какъ первая работа М. И., такъ и рядъ послѣдующихъ касались этой же области. Онъ занялся изслѣдованіемъ мононафтена, выдѣленнаго изъ нефти и посвятилъ этой темѣ восемь первыхъ своихъ статей, равно какъ и магистерскую свою диссертацию подъ заглавіемъ: „Нафтенны, гексагидробензолы и ихъ производныя“. Москва. 1889.

Въ этихъ работахъ твердо установлены слѣдующія важныя положенія: 1) мононафтенъ тождественъ съ гекса-гидропсевдокумоломъ; 2) какъ нафтенны, такъ и гекса-гидробензолы къ азотной кислотѣ относятся одинаково и 3) реакція Густавсона ($\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$) характерна не только для ароматическихъ углеводородовъ, но также и для нафтенновъ.

Въ началѣ работъ по изслѣдованію нефти В. Марковниковъ твердо держался взгляда, что нафтенны составляютъ особую группу углеводородовъ и ничуть не тождественны съ гексагидропроизводными бензольныхъ угле-

водородовъ, какъ то думали Бейльштейнъ и Курбатовъ. Вышеприведенное первое положеніе М. И. и другія данныя заставили Марковникова измѣнить свой взглядъ и согласиться съ Бейльштейномъ и Курбатовымъ.

Второе положеніе явилось опроверженіемъ какъ разъ обратнаго взгляда, установленнаго выдающимся авторитетомъ въ нашей наукѣ — проф. Байеромъ.

Третье положеніе ввело ограниченіе относительно примѣнимости реакціи Густавсона только для ароматическихъ углеводородовъ.

Этими семилѣтними изслѣдованіями не ограничиваются его работы съ нефтяными углеводородами; къ нефти М. И. возвращается часто и впоследствии; такъ и въ 1905 году онъ нитровалъ выдѣленный изъ нея ди-изопрошилъ.

Съ 1891 г. М. И. переходитъ къ изученію взаимодѣйствія слабой азотной кислоты съ углеводородами предѣльнаго характера и различными ихъ производными. Разработкѣ этой чрезвычайно важной и интересной реакціи М. И. посвятилъ всю свою послѣдующую научную дѣятельность, лишь урывками отвлекаясь къ разрѣшенію другихъ вопросовъ.

Одной изъ побудительныхъ причинъ заняться изученіемъ названной реакціи были, между прочимъ, слѣдующія соображенія. Извѣстно, что одна изъ важнѣйшихъ составныхъ частей растений — бѣлокъ синтезируется въ нихъ на счетъ углекислаго газа, воды и азотнокислыхъ солей. Но какимъ образомъ азотъ селитры переходитъ въ составъ органическаго вещества, совершенно не извѣстно. „Отчего же не предположить, говоритъ М. И., что первая фаза этого усвоенія состоитъ въ нитрованіи углеводовъ слабой азотной кислотой, выдѣленной кислотами листа изъ селитръ. Если ужъ энергіи солнечнаго луча достаточно скопляется въ хлорофилѣ для разложенія такого экзотермическаго соединенія, какова угольная кислота, требующая для разложенія тысячъ градусовъ, то нечего и говорить, что ея достанетъ для возбужденія реакціи углеводовъ съ азотной кислотой.. Въ существующихъ данныхъ по этому вопросу, насколько мнѣ извѣстно, нѣтъ ничего такого, что противорѣчило бы высказанному мною предположенію. Въ виду этого соображенія изслѣдованіе дѣйствія слабой азотной кислоты на различныя кислородныя соединенія приобретаетъ особый интересъ“.

Вопросъ о способѣ образованія бѣлка въ растеніяхъ остался не рѣшеннымъ, за то реакція дѣйствія слабой азотной кислоты на различныя органическія соединенія дала совершенно неожиданные результаты.

Органическія соединенія издавна дѣлятся на два отдѣла: жирныя соединенія и ароматическія. Основаніемъ для такого дѣленія было то, что химическій характеръ тѣхъ и другихъ различенъ и особенно рѣзкая разница состояла въ томъ, что отъ дѣйствія азотной кислоты на ароматическія соединенія легко получались нитросоединенія, тогда какъ жирныя соединенія не вступали въ эту реакцію. На этомъ свойствѣ основана была весьма характерная и простая реакція, дававшая возможность очень быстро рѣ-

шить вопросъ, относится ли данное соединеніе къ тому или другому классу. Для этого стоило лишь подѣйствовать азотной кислотой и если нитрованіе происходило, т. е. если нитросоединеніе получалось, то, значить, изслѣдуемое тѣло было ароматическимъ; въ противномъ случаѣ оно должно было быть отнесено къ жирному ряду.

И вотъ въ 1891 году М. И. выступаетъ съ заявленіемъ, основаннымъ на точномъ опытѣ, что какъ ароматическія, такъ и жирныя соединенія могутъ давать нитросоединенія отъ дѣйствія на нихъ азотной кислоты и что принципиальной разницы между тѣми и другими не существуетъ; разница есть только въ условіяхъ этой реакціи; а именно, для нитрованія жирныхъ соединеній требуется разведенная азотная кислота, для ароматическихкихъ же — крѣпкая.

Такое утвержденіе настолько противорѣчило установившимся взглядамъ, что сначала встрѣтило недовѣріе со стороны химиковъ и въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ въ нѣкоторыхъ руководствахъ по органической химіи какъ бы игнорировалось. Но когда опубликованъ былъ М. И. цѣлый рядъ новыхъ изслѣдованій въ этой области, тогда всякія сомнѣнія исчезли и теперь уже нѣтъ ни одного руководства, даже и очень малаго объема, въ которомъ не приводилась бы реакція М. И., какъ имѣющая капитальное значеніе.

Помимо указаннаго, ея интересъ оказался крайне разнообразнымъ и въ другихъ отношеніяхъ.

Простѣйшія жирныя соединенія—это предѣльные углеводороды; они давно названы были парафинами за ихъ поразительную инертность, за неспособность вступать въ превращенія съ обычными реагентами. Ихъ химическая характеристика ограничивалась главнымъ образомъ отрицательными свойствами; изъ ихъ положительныхъ свойствъ извѣстно было только одно—это способность замѣщать свой водородъ на галондъ. Они, какъ выразился М. И., „мертвецы“ въ химическомъ смыслѣ. И вотъ этихъ химическихъ мертвецовъ М. И. удалось призвать къ жизни: своей реакціей онъ ихъ оживилъ. При дѣйствіи азотной кислоты они превращены были въ нитросоединенія, а послѣднія даютъ возможность весьма легко превращать ихъ въ представителей самыхъ разнообразныхъ классовъ органическихъ соединеній: въ амины, спирты, оксимы, алдегиды и кетоны и многія другія.

Вопросу о нитрованіи и объ изслѣдованіи продуктовъ, при этомъ полученныхъ, посвящены 56 статей М. И. Въ нихъ приведенъ рядъ правильностей, подмѣченныхъ при этихъ работахъ, дающихъ возможность пользоваться реакціей нитрованія для опредѣленія строенія химическихъ соединеній. Вопреки давно установленному мнѣнію, что крѣпкая азотная кислота нитруетъ, а слабая окисляетъ, М. И. доказалъ, что нитрованіе свойственно и слабой кислотѣ и что азотная кислота прежде всего нитруетъ, и только

потомъ уже окисляется. А изъ этого факта сдѣлались понятными и тѣ правильности, которыя наблюдаемы были раньше при окисленіи гомологовъ бензола.

Изучая свойства нитросоединеній, М. И. далъ очень характерную реакцію на высшія первичныя и вторичныя нитросоединенія, а именно съ хлорнымъ желѣзомъ. Имъ подробно изучена была реакція возстановленія нитропродуктовъ; онъ одновременно съ Ганчемъ подмѣтилъ интересную изомерию нитросоединеній, обусловленную перегруппировкой въ группѣ „нитро“.

Получивъ, при реакціи возстановленія, ароматическіе алдегиды, онъ далъ способъ полученія гомологовъ индиго—этого важнѣйшаго красящаго вещества. Хотя технически его способъ не использованъ, но это ничуть не умаляетъ высокаго научнаго интереса работы.

Я коснулся только главнѣйшихъ выводовъ изъ работъ М. И. по нитрованію; въ дѣйствительности ихъ несравненно больше. Достаточно указать на то, что въ докторской его диссертациі (подъ заглавіемъ: „Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера“. Москва. 1893) цѣлыхъ 17 страницъ отведены на выводы; а это было только начало его работъ по нитрованію.

Среди работъ М. И. изъ другихъ областей органической химіи слѣдуетъ отмѣтить: 1) весьма интересный синтезъ сѣрнистыхъ соединеній, 2) объ изомеріи углеводородовъ, получаемыхъ по методу Фриделя, 3) рядъ синтезовъ по способу Гриньяра, Фриделя, Брауна и др.

Работы М. И. такъ или иначе затрагиваютъ вопросы почти изъ всѣхъ классовъ органическихъ соединеній.

Когда приходилось знакомиться съ синтетическими методами другихъ авторовъ, М. И. во всѣхъ случаяхъ вносилъ рядъ важныхъ усовершенствованій и упрощеній.

М. И. напечаталъ 87 статей; въ дальнѣйшемъ приведено краткое извлеченіе изъ нихъ.

Многія работы произведены были при содѣйствіи его учениковъ, умѣнье привлекать которыхъ у М. И. было поразительно.

За семь лѣтъ пребыванія М. И. въ Кіевѣ, свыше 30 учениковъ приняли участіе въ его исследованіяхъ.

Безвременная кончина прервала его кипучую дѣятельность.

Проф. С. Н. Реформатскій.

**Краткое извлеченіе изъ ученыхъ трудовъ
проф. М. И. Коновалова.**

1. *О мононафтени.* Выдѣленъ изъ керосина. Изъ мононафтена полученъ хлоридъ, спиртъ, его укс. эфиръ, нафтиленъ; послѣдній превращенъ снова въ мононафтенъ. Послѣдній даетъ реакцію Густавсона. Авторъ не считаетъ мононафтенъ тождественнымъ съ гексагидромезитиленомъ. Ж. Х. О. 1884 (2). 269. Протоколъ.

2. *Гексагидропсевдокумоль и отношеніе его къ мононафтenu.* Впервые полученъ гексагидропсевдокумоль и опредѣлены его физическія константы. Доказано, что отношеніе его къ нитрующей смѣси и къ дѣйствию брома въ присутствіи $AlBr_3$ такое же, какъ и при мононафтени; отсюда сдѣланъ выводъ, что между нафтенами и гексагидроароматическими углеводородами нѣтъ никакой разницы, и что ароматическія бром- и нитро-соединенія, получаемыя изъ нафтеновъ, образуются не на счетъ примѣсей къ нафтенамъ, а на счетъ ихъ самихъ. Ж. 1887, 255—257.

3. *О нѣкоторыхъ реакціяхъ мононафтена.* Изучено отношеніе мононафтена и его хлорида къ бромъ въ присутствіи $AlBr_3$, при чемъ полученъ кристаллическій бромидъ съ т. пл. 227° , оказавшійся трибромпсевдокумолемъ. При дѣйствии H_2SO_4 мононафтенъ далъ кристаллическую сульфокислоту, похожую на сульфопсевдокумоловую. Ж. 1887, 157—158. Протоколы.

4. *Есть характеристикъ нафтеновъ.* При нитрованіи полученъ $C_8H_{15}NO_2$; изъ послѣдняго при возстановленіи полученъ аминъ. Ж. 1888 (2). 118. Протоколъ.

5. *Мононафтенъ и его производныя.* Подробно описанъ способъ выдѣленія мононафтена C_9H_{18} изъ нефти. H_2SO_4 на него дѣйствуетъ. Бромъ въ присутствіи $AlBr_3$ даетъ трибромпсевдокумоль и образование послѣдняго не можетъ быть отнесено на счетъ примѣшаннаго ароматическаго углеводорода. Бромъ и хлоръ даютъ продукты замѣщенія. Слабая HNO_3 ни-

труеть ноноафтенъ съ отпаденіемъ CH_3 , мѣсто котораго занимаетъ гр. NO_2 . Полученъ аминъ. При нитрованіи получены и кислоты; среди нихъ, повидимому, терефталевая кислота. При дѣйствіи JH ноноафтенъ водорода не присоединялъ. Ж. 1890. 4—23.

6. *Производныя ноноафтена.* Статья эта кромѣ новыхъ данныхъ содержитъ и сводку прежде полученныхъ. Выводы слѣдующія.

Углеводородъ, выдѣленный изъ керосина бакинской нефти, есть чистый индивидуумъ C_9H_{18} , кипящій при 135° — 137° . По всѣмъ физическимъ свойствамъ онъ тождественъ съ гексагидропсевдокумоломъ; то же слѣдуетъ и изъ сравненія ихъ химическихъ свойствъ. Этимъ фактомъ подтверждено мнѣніе Вейльштейна и Курбатова, высказанное впоследствии и Марковниковымъ, что нафтенъ суть гексагидропроизводныя ароматическихъ углеводородовъ. Мнѣніе (Байеръ), что нафтенъ не нитруются, а гексагидробензолы даютъ нитропроизводныя ароматическихъ углеводородовъ, должно быть признано не вѣрнымъ, такъ какъ опыты Коновалова показали, что тѣ и другія даютъ только слѣды нитропродуктовъ, т. е. относятся къ нитрованію совершенно одинаково.

Реакція Густавсона ($\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3$) имѣетъ мѣсто и при нафтенахъ, а потому не можетъ служить для характеристики только ароматическихъ углеводородовъ.

Характерна потеря группы CH_3 при нитрованіи ноноафтена; такое явленіе наблюдается и при другихъ реакціяхъ.

Переходъ нафтенонъ въ ароматическіе углеводороды осуществленъ, а вопросъ о переходѣ въ предѣльные остается открытымъ; ноноафтенъ перевести въ нананъ не удалось.

При полученіи хлорида $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Cl}$ при дѣйствіи хлора на ноноафтенъ происходитъ замѣщеніе водорода, стоящаго въ ядрѣ, а не въ боковой группѣ. Это слѣдуетъ изъ того, что хлоридъ съ бромомъ ($+ \text{AlBr}_3$) даетъ трибромпсевдокумоль и изъ того, что при окисленіи ноноафтеноноваго спирта алдегидъ и кислота съ 9 атомами углерода не образуется; наоборотъ, есть указаніе на образованіе при этомъ кетона, что говоритъ за вторичную натуру спирта.

Въ этой же статьѣ приведенъ очень интересный фактъ полученія ноноафтина C_9H_{14} изъ дихлорида $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ при отнятіи 2HCl . Если это вѣрно, то въ ноноафтинѣ имѣется первый гомологъ терпеновъ, полученный изъ нафтена. Ж. 1890. 118—148.

7. *Производныя ноноафтена.* Дихлоридъ и продукты полученные изъ него. Работа не закончена. Сообщаются лишь нѣкоторыя данныя въ виду рѣшенія прекратить эту работу. Отнятіе 2HCl шло неудачно и при дѣйствіи анилина, и при дѣйствіи уксуснокислаго натрія получались главнымъ образомъ полимеры. Ж. 1891, 446—451.

8. *Дѣйствіе HNO_3 и HNO_2 на углеводороды.* Авторъ примѣнялъ для нитрованія слабую HNO_3 . Нитроваль онъ и жирные углеводороды,

но пока сообщает о продуктах—полученных из мононафта. Полученъ мононитро-мононафтенъ $C_9H_{17}.NO_2$ съ т. к. $224^0—227^0$. Прежня наблюденія надъ образованіемъ $C_9H_{13}.NO_2$, ошибочны и причиною ошибки, вѣроятно, была неполная чистота продукта. Полученъ аминъ $C_9H_{17}.NH_2$. При нитрованіи образуется, между прочимъ, кетонъ $C_9H_{16}O$ съ т. кип. $180^0—182^0$; изъ него полученъ оксимъ и спиртъ. Новый кетонъ является гомологомъ ментона, сходенъ съ нимъ и по запаху и по превращеніямъ. Ж. 1891, 153—154. Протоколь.

9. *Дѣйствіе HNO_3 и HNO_2 на углеводороды.* Въ этомъ докладѣ впервые сообщается о нитрованіи предѣльныхъ углеводородовъ. Изъ гексана и октана получено до 50% сырыхъ нитросоединеній, а очищенныхъ вторичныхъ—около 30%. $CH_3.(CH_2)_3.CH(NO_2).CH_3$ кипитъ при 176^0 . Съ $NOOH$ онъ даетъ псевдонитролъ; при восстановленіи образуется аминъ и метил-бутил-кетонъ. Образованіе въ такихъ условіяхъ кетона—фактъ очень интересный и никѣмъ раньше не констатированный. Ж. 1891, 217—218. Протоколы.

10. *По поводу мемуара Менье о восстановленіи $C_6H_6Cl_6$ при дѣйствіи цинка и уксусной кислоты и заявленнаго имъ желанія удержать право на примѣненіе этой реакціи для восстановленія и другихъ галоидопроизводныхъ.* Коноваловъ признаетъ это право за каждымъ изслѣдователемъ, такъ какъ реакція примѣнялась и раньше другими авторами; примѣнялъ ее для того же $C_6H_6Cl_6$ и Коноваловъ; получилъ при этомъ, какъ и Менье, бензолъ; но, признавъ такой фактъ не интереснымъ, оставилъ его не опубликованнымъ. Ж. 1892. 338—339. Протоколы.

11. *Дѣйствіе HNO_3 и HNO_2 на углеводороды.* Нитрованію подвергнуты были бензолъ, толуолъ, этилбензолъ, пропилбензолъ, изопропилбензолъ, дифенил-метанъ и трифенилметанъ. Слабая кислота почти не нитруетъ бензолъ, мало дѣйствуетъ на толуолъ, за то остальные нитруются очень легко. При разложеніи нитроэтилбензола получается ацетофенонъ, а изъ нитродифенилметана—бензофенонъ. Аминъ изъ нитроэтилбензола имѣетъ формулу $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$. Ж. 1892. 27. Протоколы.

12. *О нитрованіи предѣльныхъ углеводородовъ.* Полученъ нитрогептанъ съ т. кип. $194^0—196^0$ изъ нормальнаго гептана; съ $NOOH$ онъ даетъ псевдонитролъ, при восстановленіи—аминъ и кетонъ $CH_3(CH_2)_4.CO.CH_3$. Изъ ди-изопропила получено третичное нитросоединеніе съ т. кип. $170^0—174^0$ и т. пл. $5^0—7^0$. Изъ него—аминъ. Въ своей реакціи авторъ видитъ новый методъ какъ для изслѣдованія отдѣльныхъ углеводородовъ и для перехода отъ нихъ къ ряду другихъ соединеній, такъ и для изслѣдованія смѣсей предѣльныхъ углеводородовъ. Методъ нитрованія имѣетъ преимущество передъ общепринятымъ галоидированіемъ. Ж. 1892. 113—114. Протоколы.

13. *О методѣ выдѣленія нитросоединеній.* Отъ кислотъ они отдѣляются обработкой содой, отъ углеводородовъ или перегонкой (большей частью водянымъ паромъ), или переводеніемъ нитросоединеній въ калийныя

соли. Изъ солей казія наиболѣе удобно выдѣлять нитросоединеніе съ-
водородомъ. Ж. 1892. 202—203. Протоколы.

14, 15, 16 и 17. Четыре статьи (Ж. 1893, 389—425; 472—500;
509—546; Ж. 1894, 68—101), вошедшія въ составъ докторской диссер-
таціи подъ названіемъ „*нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводо-
роды предѣльнаго характера*“ (178 страницъ). Москва. 1893.

Диссертация распадается на четыре главы: 1) HNO_3 + мононафтенъ;
2) HNO_3 + предѣльные углеводороды (гексанъ, гептанъ, октанъ, ди-изо-
пропилъ и ди-изобутилъ); 3) HNO_3 + ароматическіе углеводороды (бен-
золъ, толуолъ, этил-бензолъ, пропилбензолъ, псевдокумоль, изопропилбен-
золъ, цимоль и дифенилметанъ); 4) выводы (17 страницъ).

Докторская диссертация М. П. — есть главный трудъ его. Приведемъ
главнѣйшіе его выводы.

1) Вопреки общепринятому мнѣнію, азотная кислота способна не-
посредственно нитровать всѣ углеводороды предѣльнаго характера: она
нитруетъ параффины, гексагидробензолы и жирныя цѣпи ароматическихъ
углеводородовъ. Въ этомъ отношеніи качественной разницы между аро-
матическимъ и жирнымъ рядомъ нѣтъ. Разница только въ условіяхъ
нитрованія.

2) Вопреки давно установленному мнѣнію, и слабая азотная кисло-
та нитруетъ; и едва ли есть предѣльно слабая концентрація HNO_3 для ни-
трованія, по крайней мѣрѣ, жирной цѣпи ароматическихъ углеводо-
родовъ.

3) Концентрація кислоты и температура нагрѣванія вліяютъ на ско-
рость нитрованія и на выходъ нитросоединенія.

4) Для лучшихъ выходовъ необходимо нагрѣваніе въ запаянныхъ
сосудахъ, хотя нитрованіе возможно и при обыкновенномъ давленіи.

5) Нитрованіе происходитъ и при комнатной температурѣ, но край-
не медленно.

6) Легкость нитрованія для различныхъ углеводородовъ различна:
всею труднѣе нитруется ароматическое ядро; всею легче нитруются аро-
матическіе углеводороды съ боковыми цѣпями.

7) Строеіе углеводорода также сказывается на степени легкости
нитрованія: нормальные предѣльные углеводороды труднѣе нитруются,
чѣмъ ди-изопропилъ; толуолъ и псевдокумоль труднѣе, чѣмъ этил- и про-
пил-бензолъ.

8) Всею легче нитруется водородъ въ группѣ CH , затѣмъ въ CH_2
и наконецъ въ CH_3 . Въ углеводородахъ предѣльныхъ нормальныхъ
группа нитро становится преимущественно въ α -положеніи къ группѣ
 CH_3 ; въ фенилированныхъ предѣльныхъ углеводородахъ NO_2 становится
преимущественно въ α -положеніи къ C_6H_5 .

9) Реакція нитрованія можетъ служить для изученія правильностей
замѣщенія въ углеводородахъ предѣльнаго характера и въ этомъ отноше-

ніе нитрованіе имѣеть преимущество передъ галоидированіемъ. Благодаря элегантнои реакціи V. Meyer'a, всегда легко опредѣлитель, будетъ ли данное нитросоединеніе первичнымъ, вторичнымъ, или третичнымъ.

10) Нормальные предѣльные углеводороды—„мертвецы“ въ химическомъ смыслѣ. Въ живое, дѣятельное состояніе ихъ могли перевести только галоиды; а теперь—и нитрованіе; нитро-соединенія легко переходять въ амины, а амины даютъ кристаллическія соли; получаютъ же кристаллическое производное—это *pium desiderium* каждаго химика. По нитрованію можно судить о строеніи углеводорода, о величинѣ и строеніи боковой (жирной) цѣпи.

11) Правильности нитрованія даютъ хорошее объясненіе общезвѣстнымъ правильностямъ окисленія гомологовъ бензола; напр., теперь вполне понятно, почему при окисленіи углеводородовъ, содержащихъ двѣ жирныхъ цѣпи, изъ которыхъ одна метиловая, получается сначала всегда (за рѣдкими исключеніями) кислота, содержащая группу CH_3 нетронутую; потому что дѣйствию HNO_3 прежде всего подвергаются группы CH и CH_2 и потомъ только CH_3 .

12) Совпаденіе правильностей окисленія и нитрованія приводитъ къ положенію: азотная кислота, какой бы концентраціи она ни была, всегда сначала нитруетъ; а явленія окисленія представляютъ послѣдующій актъ.

13) Бѣлокъ въ растеніяхъ синтезируется изъ CO_2 , H_2O и азотно-кислыхъ солей. Какъ азотъ селитры переходитъ въ составъ органическаго соединенія, неизвѣстно. Отчего же не предположить, что первая фаза этого усвоенія азота состоитъ въ нитрованіи углеводовъ слабой азотной кислотой, выдѣленной кислотами листа изъ селитръ? Въ виду этого соображенія изслѣдованіе дѣйствія слабой азотной кислоты на различныя кислородныя соединенія пріобрѣтаетъ особый интересъ. Оказывается, что, именно, вопросъ о процессѣ усвоенія азота растеніями составлялъ одну изъ побудительныхъ причинъ къ изслѣдованію дѣйствія азотной кислоты самыхъ малыхъ концентрацій на простѣйшія соединенія.

14) Всѣ полученныя нитросоединенія имѣють тотъ же характеръ, какой впервые опредѣленъ вполне точно В. Мейеромъ для жирныхъ нитросоединеній.

15) Съ повышеніемъ частичнаго вѣса температура кипѣнія повышается, а удѣльный вѣсъ уменьшается. Гомологическая разность для частичнаго свѣтопреломленія въ среднемъ=4.66. Изученныя фенилированныя нитросоединенія отличаются отъ изомеровъ, имѣющихъ NO_2 въ бензольномъ ядрѣ, болѣе высокой температурой кипѣнія и болѣе низкимъ удѣльнымъ вѣсомъ.

16) Какъ характерную особенность фенилированныхъ въ α -положеніи нитросоединеній, нужно отмѣтить ихъ легкую способность въ различныхъ условіяхъ разлагаться съ образованіемъ соответствующихъ

кетонѣ или алдегидѣ. Такое разложеніе происходитъ: а) при перегонкѣ нитросоединеній, особенно пока они не чисты; б) при выдѣленіи ихъ изъ солей посредствомъ сѣрной, азотной и уксусной кислотъ; и в) при дѣйствіи азотистой кислоты.

17) α -Фенилированные вторичныя нитросоединенія даютъ хорошо кристаллизующіяся калийныя соли, нерастворимое въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ мѣдное соединеніе и, наконецъ, характерное для нихъ желѣзное соединеніе ярко-краснаго цвѣта. Эти особенности могутъ служить качественной реакціей на присутствіе даже малыхъ количествъ вторичныхъ α -фенилированныхъ нитросоединеній.

18) Жирныя и ароматическія нитросоединенія имѣютъ одинаковое строеніе.

19) Реакція возстановленія жирныхъ нитросоединеній до сихъ поръ была мало изучена. М. Коноваловъ пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ: а) всѣ вторичныя нитросоединенія при возстановленіи даютъ аминъ и кетонъ; б) первичныя—аминъ и алдегидъ; в) не энергичные возстановители ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ и Zn -пыль + CH_3COOH) даютъ больше кетона, чѣмъ амина; г) щелочныя возстановители переводятъ вторичныя нитросоединенія преимущественно въ аминъ; е) почти одинъ аминъ образуется при возстановленіи оловомъ съ конц. HCl .

18. *Объ изомеризаціи при синтезѣ ароматическихъ углеводовъ по методу Фриделя.* Въ этомъ предварительномъ сообщеніи К. приводитъ нѣкоторые опыты полученія углеводовъ по Фриделю и указываетъ на возможность путемъ нитрованія рѣшить вопросъ, произошла или нѣтъ изомеризація радикаловъ; дѣйствительно, при нитрованіи углеводорода, полученнаго изъ бензола и нормальнаго бромистаго пропила, получено вторичное нитросоединеніе, что указываетъ на нормальность радикала C_3H_7 ; слѣдовательно полной изомеризаціи пропила въ изопропилъ не произошло. Такъ же доказано, что изъ бензола и бромистаго изобутила получается $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Ж. 1894, 202—205.

19. *Нитрующее дѣйствіе HNO_3 на непредѣльные углеводороды.* Подвергнуты нитрованію ментенъ, октиленъ и триметил-этиленъ. Оказалось, что жирныя непредѣльные углеводороды нитруются слабой азотной кислотой значительно легче, чѣмъ жирныя предѣльные; получаютъ главнымъ образомъ первичныя и вторичныя нитросоединенія. Ж. 1894, 380—384.

20, 21. *Чувствительная реакція на высшія первичныя и вторичныя нитросоединенія состоитъ въ образованіи желѣзной соли, растворимой въ эфирѣ, при чемъ эфирный слой окрашивается въ интенсивно-красный цвѣтъ.* Ж. 1894, 64. Протоколы; и Ж. 1895, 452—455.

21. *Нитрованіе ди-изобутила.* Получено третичное нитросоединеніе, кипящее при 199° — 200° и изъ него аминъ съ т. кип. 145° . Ж. 1894, 131. Протоколы.

23. *Нитрование ментона*. При этомъ произошелъ разрывъ кольца и получилась нитрокислота $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Ж. 1895. 409—411.

24. *Материалы по светопреломляющей способности азотистыхъ соединений*. Результаты опредѣлений показываютъ, что среднее лучепреломляющее значеніе группы $\text{NO}_2=6,733$ (по Брюлю—6,740); эквивалентъ рефракціи азота въ жирныхъ аминахъ=2,606, а въ фенилированныхъ=2,501. Ж. 1895, 412—420.

25. *Нитрование бутил-бензоловъ*. Выводы: 1) фенильная группа сильно повышаетъ способность къ нитрованію только той группы, которая непосредственно связана съ нею; 2) метильную группу, не связанную непосредственно съ фениломъ, можно также нитровать; но для этого требуется болѣе высокая температура и болѣе крѣпкая кислота. Ж. 1895, 421—428.

16. *Объ изомеризации углеводородовъ, получаемыхъ по методу Фриделя*. Выводы: а) при температурѣ ниже 0° (-10°) изъ бензола съ нормальнымъ хлористымъ пропиломъ получается только нормальный пропилен-бензолъ; слѣдовательно, изомеризации нѣтъ; б) смѣсь изомеровъ получается при 0° и даже при температурѣ кипѣнія бензола; в) съ бромистымъ изопропиломъ изомеризации нѣтъ; д) необычайно легко изомеризуется хлористый изобутиль: изъ него надѣло получается $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$. При дѣйствіи хлористаго ментила на бензолъ въ присутствіи AlCl_3 получается ментил-бензолъ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}$; слѣдовательно разрыва полиметиленоваго кольца при этомъ не происходитъ. Ж. 1895, 456—459.

27. *Нитрование нитроди-изобутила*. Получено двутретичное нитросоединеніе и изъ него ди-аминъ. Ж. 1895, 2. Протоколы.

29. *О нитрованіи въ открытыхъ сосудахъ*. И при такихъ условіяхъ реакція нитрованія совершается, но съ меньшими выходами; изъ мезитилена полученъ такимъ образомъ первичный мононитромезитилень. Ж. 1895. 182. Протоколы; и Ж. 1898, 880; и Ж. 1899. 57—69.

30. *Нитрование изомерныхъ бутилбензоловъ (3)*. Бутилбензолъ съ третичнымъ ридикаломъ при 100° кислотой уд. в. 1.075 не нитруется; для его нитрованія требуется кислота уд. вѣса 1.2 и температура 130° . Изъ двухъ другихъ легко получается вторичное нитросоединеніе. Ж. 1896. 1. Протоколы.

31, 32, 33, 34. Протокольные замѣтки о результатахъ совмѣстныхъ работъ:

- а) съ Марковинковымъ—о синтетическомъ метил-пентаметилень,
- б) съ Никитинымъ—о нитрованіи ди-изоамила,
- в) съ Чичкинымъ—о нитрованіи нитромезитилена,
- д) съ Кикиной—о нитрованіи мезитилена.

Ж. 1896. 125, 125, 127, 3. Протоколы.

35. *Дѣйствіе кислотъ на щелочныя соли нитросоединеній.* Въ восьми случаяхъ при дѣйствіи сильныхъ кислотъ на соли получены неустойчивыя изомерныя формы нитросоединеній, аналогичныхъ изофенилнитрометану Ганча. Ж. 1897, 46. Протоколы.

36. *Нитрованіе ксилоловъ.* По способности къ нитрованію боковой цѣпи *p*- и *m*-кислоты занимаютъ промежуточное мѣсто между толуоломъ и мезитиленомъ. Часть работы выполнена совм. съ Кикиной. Ж. 1897. 168. Протоколы.

37, 38. *О новыхъ соединеніяхъ бромистаго алюминія съ органич. веществами.* Получены CS_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, AlBr_3 и $\text{CS}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{BrAlBr}_3)_2$. Первое тѣло при дѣйствіи воды даетъ этиленовый эфиръ ди-тиокарбоновой кислоты $\text{CO} < \underset{\text{S}}{\text{S}} > \text{C}_2\text{H}_4$, а второе—этиловый эфиръ той же кислоты $\text{CO}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Ж. 1897, 199. Протоколы; и Ж. 1898. 12—22.

39. *О полученіи аромат. алдегидовъ и объ искусственомъ приготовленіи индиговыхъ красокъ.* Изъ мета- и пара-кислотовъ, изъ мезитилена и третичнаго бутил-толуола, переходя черезъ соответственныя нитросоединенія, при возстановленіи послѣднихъ, получены отвѣчающіе имъ алдегиды. Они были пронитрованы въ ядрѣ, при чемъ оказалось, что NO_2 становится въ ортоположеніе по отношенію къ SOH , если мета-положеніе занято органическимъ радикаломъ. Приготовлены три орто-нитроалдегида. Всѣ они, при дѣйствіи ацетона и щелочи дали гомологи индиго. Шерсть и бумага хорошо окрашиваются, если ихъ пропитать ацетоновымъ растворомъ нитроалдегида и опустить на короткое время въ слабый растворъ щелочи. Ж. 1898. 879—880. Протоколы; и Ж. 1899. 54—56.

40. *Объ изонитросоединеніяхъ.* За исключеніемъ одного случая, изъ щелочной соли различныхъ первичныхъ и вторичныхъ нитросоединеній при дѣйствіи сильныхъ кислотъ получены изонитросоединенія; они могутъ образоваться и при дѣйствіи угольной кислоты на соли Ca и Ba.

Всѣ эти вещества въ общемъ сходны съ изофенилнитрометаномъ Ганча: очень неустойчивы (*lb*-) и легко переходятъ въ первоначальную устойчивую (*st*-) форму, а иногда въ оксимы. Обладаютъ значительнымъ кислотнымъ характеромъ: быстро образуютъ соль съ углекислыми щелочами, въ органическихъ растворителяхъ вытѣняютъ HCl , образуя яркочерную желѣзную соль.

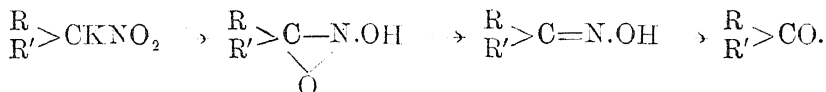
Щелочныя соли нитросоединеній амальгамой натрія возстановляются въ соответствующіе амины.

Молекулярный вѣсъ *lb*- нитросоединеній въ бензольномъ растворѣ почти вдвое больше, чѣмъ у *st*- нитросоединеній.

Съ PBr_3 первичныя даютъ амиды кислотъ, а вторичныя—замѣщенные амиды кислотъ.

Убѣдиться вполне въ присутствіи гидроксила въ *lb*-нитросоединеніяхъ пока не удалось; а потому формула Ганча остается еще недоказанной. Ж. 1898. 950—960.

41. *Дѣйствіе возстановителей на нитросоединенія жирнаго типа и на ихъ производныя.* До 80% гексаметиленкетона получено изъ соответствующаго нитросоединенія слѣдующимъ образомъ. Къ раствору SnCl_2 въ крѣпкой HCl при обыкновенной температурѣ по каплямъ, при взбалтываніи, прибавляется водный растворъ калиевой соли нитросоединенія и затѣмъ полученный кетонъ отгоняется водянымъ паромъ. Если передъ перегонкою смѣсь нейтрализовать содой и потомъ отгонять, то въ дистиллатѣ собирается оксимъ также въ хорошихъ выходахъ. При всѣхъ этихъ превращеніяхъ послѣдовательно образуются слѣдующіе продукты:



Ж. 1898, 960—964.

42. *О дѣйствіи натрія на третичныя нитросоединенія.* Натрій энергично реагируетъ въ эфирномъ растворѣ съ третичными нитросоединеніями. Получаются органическія натрій-содержація вещества. Они растворимы въ эфирѣ, бензолѣ и др. При дѣйствіи воды получается NaOH и органическое азотистое вещество, реагирующее съ C_6H_5 , COCl , Br_2 , HCl . Ж. 1898, 234 и Ж. 1902, 45. Протоколы.

43. *Объ изомеризаціи при методѣ Фриделя.* Синтезъ амилбензоловъ и ихъ нитропроизводныхъ (совм. съ Егоровымъ). При низкой температурѣ и при температурѣ кипѣнія бензола хлористый амилъ изомеризуется не сполна. Изомеризація радикала $-\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$ идетъ въ двухъ направленіяхъ: 1) въ $\text{CH}_3\text{.CH}\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$ и 2) въ $\text{C}_2\text{H}_5\text{—C} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Ж. 1898, 1031—1035.

44. *Изомеризація изобутиловаго радикала.* Радикалъ первичный изобутиль $-\text{CH}_2\text{.CH}(\text{CH}_3)_2$ вообще проявляетъ большую склонность переходить въ третичный $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; этого не слѣдуетъ забывать при работахъ съ соединеніями, содержащими первичный изобутиль. Аномальное образование бутил-бензойной кислоты при окисленіи бутилтолуола теперь понятно: въ радикалъ третичномъ изобутиль вѣтъ группъ CH или CH_2 , въ которыхъ прежде всего происходитъ замѣщеніе H на NO_2 . Ж. 1898, 1036—1040.

45. *Нитрованіе метилбензоловъ.* Всего быстрѣе нитруется мезитиленъ, за нимъ слѣдуетъ параксилолъ; всего медленнѣе реагируетъ метаксилолъ. Опыты произведены съ толуоломъ, метаксилоломъ, пара-ксилоломъ и съ мезитиленомъ. Получены амины, изслѣдованы разнообразныя ихъ соли; изъ мезитилена, кромѣ того, получены динитросоединенія съ NO_2 и въ ядрѣ, и въ боковой группѣ. Ж. 1899. 254—273.

46. *Нитрованіе ди-изобутила и ди-изоамила.* Какъ въ закрытыхъ, такъ и въ открытыхъ сосудахъ получаютъ сначала третичныя нитросое-

диненія, затѣмъ первичное и вторичное и, наконецъ, динитросоединенія. Первичнаго получается больше, чѣмъ вторичнаго. То обстоятельство, что ди-изобутилъ и ди-изоамилъ даютъ больше первичнаго нитропродукта сравнительно съ нормальными углеводородами, заставляетъ думать, что порядокъ нитрованія опредѣляется не только присутствіемъ группъ СН и СН₂, но, быть можетъ, еще въ большей степени вліяніемъ на эти группы связанныхъ съ ними радикаловъ. Ж. 1899. 507. Протоколы.

47. *Нитрованіе камфена, пинена и камфоры.* Камфенъ даетъ главнымъ образомъ, повидимому, изонитрозосоединеніе; а кромѣ того, немного и вторичнаго нитросоединенія (кристаллы). Пиненъ легче нитруется, а камфора очень трудно. Ж. 1899, 507—508. Протоколы.

48. *О соляхъ нитросоединеній съ азотистыми основаніями.* Амміачныя соли получаютъ или дѣйствіемъ NH₄Cl на соли калия, или дѣйствіемъ спиртоваго амміака на нитросоединенія. На различномъ отношеніи нитросоединеній къ амміаку можетъ быть основанъ способъ ихъ раздѣленія. Получены соли съ пиперидиномъ. Ж. 1900, 73—75. Ж. 1899, 977—978. Протоколы.

49. *Полученіе камфена и ментена.* Удобно получать эти углеводороды изъ борнеола и ментола при нагрѣваніи, при постоянномъ помѣшivanіи, съ H₂SO₄, разбавленной двумя объемами воды при 60°—100° въ теченіе 6—8 часовъ. Выходъ до 90%. Способъ примѣнимъ и для другихъ случаевъ. Ж. 1900, 76—77. Ж. 1899, 978. Протоколы.

50. *Синтезъ спиртистыхъ соединеній (совмѣстно съ Плотниковымъ).* Бромформъ съ AlBr₃+CS₂ далъ кристаллическое соединеніе состава CS₂AlBr₃·СНBr₃, при разложеніи его водой полученъ бром-метиленовый эфиръ ди-тіо-угольной кислоты CO<S>СНBr. Реакція идетъ и въ томъ случаѣ, если бромформъ замѣнить бромистымъ этилиденомъ или трибромпропаномъ. Ж. 1899, 1020—1027.

51. *Нитрованіе ментана и триэтил-метана.* Изъ перваго получаетъ 71% третичнаго нитропродукта и 29% смѣси первичнаго и вторичнаго. Изъ втораго получено 57% третичнаго, а остальное есть смѣсь первичнаго со вторичнымъ. Ментанъ приготовила Жебенко, а три-этилметанъ—Кодына. Ж. 1899, 1027—1029.

52. *Замѣтки о приготовленіи углеводородовъ предѣльнаго характера.* Приведены опыты полученія: 1) дѣйствіемъ JH на галоидопроизводныя, 2) по способу Вюрца, при чемъ реакція ведется безъ участія эфира и 3) по способу Фриделя, причемъ галоиднаго алюминія рекомендуется брать 10% противъ галоиднаго жирнаго соединенія. Ароматическій углеводородъ, въ случаѣ приготовленія однозамѣщеннаго, берется развѣ въ три болѣе вычисленнаго и къ смѣси его съ AlCl₃ по каплямъ приливается галоидопроизводное. Извѣстія Моск. С.-Хоз. И-та, 1899.

53. *О возстановленіи оксимовъ.* Получены амины изъ камфор-оксима и изъ бензофенон-оксима. Ж. 1900. 834. Протоколы. Ж. 1901. 45—48. Участвовали въ работѣ: Плотникова, Сенчиковскій и Вторжецкій.

54. *Дѣйствіе HNO_3 на спирты.* Амиленгидратъ даетъ, вѣроятно, нитроспиртъ $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NO}_2)\cdot\text{OH}$, повидимому, амиленнитрозатъ Валлаха и кристаллическое тѣло—оксимъ окси-кетона $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CH}_3$. Ж. 1900. 834. Протоколы. Ж. 1901. 48—50.

55. *Къ изслѣдованію состава трозненской нефти* (совм. съ Плотниковой). Погонь нефти $160^\circ\text{—}165^\circ$ при обработкѣ H_2SO_4 далъ значительныя количества сульфомезитиленовой кислоты; значить, здѣсь много мезитилена. Ж. 1900, 834. Протоколы. Ж. 1901, 50—51.

56. *Синтезъ третичныхъ спиртовъ по Гриньяру.* Въ работѣ участвовали Миллеръ, Фотіевъ и Анджейковичъ. Два условія важны для успѣха синтеза: 1) все матеріалы должны быть совершенно сухими и 2) все три фазы должны производиться при возможно низкой температурѣ.

Удобно все три фазы производить одна за другою въ одномъ и томъ же сосудѣ—въ объемистой колбѣ. Въ эту колбу вставляется воронка съ краномъ и обратный холодильникъ. Колба помѣщается въ холодную воду. Въ колбу накладывается магній (атомъ) въ видѣ проволоки или ленты, обливаема эфиромъ (объема 4—6 противъ галонднаго радикала). Черезъ воронку по каплямъ вводится галондный радикалъ (молекула). Иногда реакція начинается не сразу, тогда полезно колбу вынуть изъ воды и держать при комнатной температурѣ (иногда полезно осторожно подогрѣвать и даже прибавить кристалликъ іода), пока не начнется реакція, что замѣчается легко: магній чернѣетъ и проволока или лента магнія разсыпается. Когда началась реакція, нужно опять охладить колбу водой. Когда почти весь Mg вступитъ въ реакцію, полученное комплексное соединеніе или останется въ эфирномъ растворѣ, или выдѣлится въ твердомъ видѣ. Къ нему тотчасъ же прибавляется по каплямъ и при охлажденіи кетонъ (молекула). Когда весь кетонъ введенъ, полезно смѣси постоять 1—2 часа. Продуктъ реакціи также можетъ остаться въ эфирномъ растворѣ или выдѣлиться въ твердомъ видѣ.

Теперь, черезъ ту же воронку, при постоянномъ взбалтываніи и охлажденіи, приливается избытокъ холодной (лучше ледяной) воды. Воду полезно слегка подкислить слабой сѣрной кислотой. Когда совершенно прекратится разогрѣваніе, продуктъ реакціи выливается въ дѣлительную воронку, водный слой спускается вонъ, а эфирный—сушится безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ.

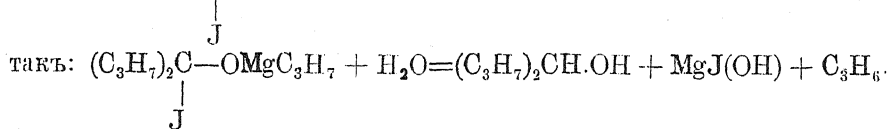
Эфиръ затѣмъ отгоняется на водяной банѣ, спиртъ для большей увѣренности сушится еще окисью барія и фракціонируется.

Выходы колеблются отъ 30% до 80%.

Побочными продуктами получаютъ непредѣльные углеводороды, продукты ихъ уплотненія, галондныя соединенія съ болѣе высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, чѣмъ исходныя.

Въ двухъ случаяхъ наблюденo образование вторичнаго спирта, соответствующаго взятому въ реакцію кетону.

Получены и изслѣдованы слѣдующіе спирты: диметил-изо-амил-карбиноль (т. к. 155°), метил-этил-бутилкарбиноль (т. к. 158°—160°) и трипропил-карбиноль (т. к. 193°—195°); рядомъ съ послѣднимъ полученъ и дипропил-карбиноль. Слѣдующее предположеніе даетъ объясненіе его образованию: кромѣ нормальнаго продукта $(C_3H_7)_3C \cdot OMgJ$ можетъ образоваться и такой $(C_3H_7)_2C - OMgC_3H_7$; послѣдній по разложеніи водой распадается



Ж. 1902, 26—31.

57. *Синтезъ въ терпеновомъ ряду при помощи галогидныхъ соединений алюминія.* Еще въ 1895 г. указано было на полученіе ментил-бензола изъ бензола, хлористаго ментила и $AlCl_3$. Съ $CH_3 \cdot COCl + AlCl_3$ камфенъ не даетъ кетона. Совсѣмъ иначе идетъ реакція съ хлор-гидрат-пиненомъ; при дѣйствіи на него бензоломъ + $AlCl_3$ полученъ фенил-дигидропиненъ (т. к. 286°—291°) — $C_6H_5 \cdot C_{10}H_{17}$. Характеръ углеводорода предѣльный. Ж. 1902. 31—33.

58. *Комплексныя соединенія бромистаго алюминія съ CS_2 и др. веществами.* Получены слѣдующіе комплексы: $CS_2 \cdot AlBr_3 \cdot CBr_4$; $CS_2 \cdot (AlBr_3 \cdot Br_2)_2$; $CS_2 \cdot (C_2H_5 \cdot Br_3)_2$. Послѣднему предположительно дается слѣдующая структурная формула:



Съ камфеномъ получено вещество состава $AlBr_3 \cdot CS_2 \cdot C_{10}H_{16}$. Ж. 1902. 42. Протоколы.

59. *О нитрованіи камфена и борнилена.* Изъ камфена получены безазотистыя и азотистыя вещества. Безазотистыя: очень мало камфоры, также мало борнеола, значительное количество камфенилана $C_9H_{14}O$. Азотистыя: вторичное нитросоединеніе (т. пл. около 125°) $C_{10}H_{15}NO_2$; изъ него полученъ аминъ; тѣло состава $C_{10}H_{15}NO$ (т. пл. 266°—267°); это — главный продуктъ реакціи; оно — или оксимъ $C_8H_{14} > C = C = NOH$, или, что вѣрнѣе, нитрилъ кислоты камфениловой $(C_8H_{14} > C(OH) - CN$.

Съ борниленомъ дѣло обстоитъ иначе: главный продуктъ реакціи есть вторичное нитросоединеніе $C_{10}H_{15}NO_2$.

Изъ этихъ данныхъ слѣдуетъ, что строеніе камфена и борниена различно, и что формулы, данныя Вагнеромъ, вполне согласуются съ наблюдаемыми фактами. Ж. 1902, 43. Протоколы.

60. *Нитрующее дѣйствіе HNO₃ на камфору и туйонъ.* Какъ ни трудно нитруется камфора, все же удалось получить нитрокамфору C₁₀H₁₅(NO₂)O съ т. пл. 159°—160°. Это вторичное нитросоединеніе, не обезцвѣчивающее KMnO₄.

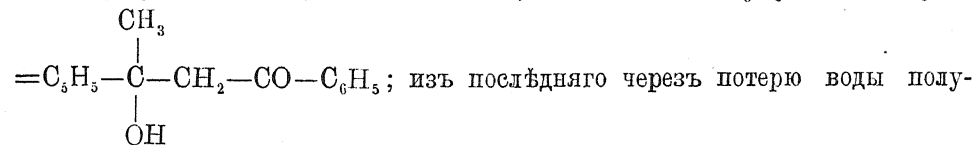
Туйонъ нитруется довольно легко. Получается первичное нитросоединеніе. Ж. 1902, 45. Протоколы.

91. *Нитрованіе ди-гидрокамфена и хлоргидрата пинена* (совмѣстно съ Кикиной). Сначала испытаны были различные способы полученія ди-гидрокамфена (камфана съ т. кип. 152°); остановиться пришлось на способѣ Землера (дѣйствіе Na на спирт. растворъ хлоргидрата пинена). Нитрованіе идетъ трудно; получено третичное и вторичное нитросоединеніе; послѣднее преобладаетъ. Изъ него полученъ аминъ и изъ амина рядъ солей, ацетильное производное и бромнитросоединеніе. Нитросоединеніе не однородно (два изомера).

Еще труднѣе нитруется хлоргидратъ пинена; получено первичное и вторичное и третичное хлор-нитросоединеніе.

Вообще, оба соединенія нитруются значительно труднѣе, чѣмъ циклическіе углеводороды, имѣющіе группы СН и СН₂ и въ этомъ отношеніи они сходны съ камфорой. Въ формулахъ этихъ соединеній имѣется группа СН, но характеръ ея, судя по нитрованію, приближается къ характеру такой же группы бензоловаго ядра. Нужно думать, что гр. СН не связана съ СН₃. Ж. 1902, 935—944.

62. *О дѣйствіи бромистаго алюминія на кетонъ* (совмѣстно съ Финогъевымъ). Подъ влияніемъ бромистаго алюминія ацетофенонъ уплотняется, образуя сначала, быть можетъ, оксикетонъ: 2C₆H₅—CO—CH₃ =



изъ послѣдняго черезъ потерю воды получается C₆H₅—C(CH₃)=CH—CO—C₆H₅. При болѣе энергичномъ взаимодействіи реакція протекаетъ уже между тремя молекулами ацетофенона, при чемъ теряются 3H₂O и получается симм. трифенил-бензолъ. Бромистый алюминій съ ацетофенономъ образуетъ комплексное соединеніе. Ж. 1902, 944—949.

63. *Дѣйствіе азотной кислоты на кетонъ C₁₀H₁₆O терпеноваго ряда.* Исслѣдованы фенхонъ и пулегонъ и отчасти ди-гидрокарвонъ и карвонъ. Выводы.

Кетонъ C₁₀H₁₆O (терпеноваго ряда) предѣльнаго характера—камфора и фенхонъ—реагируютъ съ слабой кислотой сравнительно трудно. Присутствіе группы СН·СН₃ облегчаетъ дѣйствіе азотной кислоты (фенхонъ реагируетъ легче камфоры).

Кетоны непредѣльнаго характера $C_{10}H_{16}O$ (терпеноваго ряда) очень легко реагируютъ съ слабой азотной кислотой; пулегонъ даетъ продукты присоединенія по мѣсту двойной связи.

Слабая азотная кислота въ описанныхъ условіяхъ не изомеризуетъ циклическихъ кетоновъ.

Въ общемъ—циклическіе кетоны относятся къ слабой HNO_3 такъ же, какъ и углеводороды. Ж. 1903, 953—962.

64. *Дѣйствіе разведенной HNO_3 на галоидныя соединенія.* Участвовалъ въ работѣ Думанскій. Выводы. Галоидныя соединенія предѣльнаго характера легче вступаютъ во взаимодействіе съ разведенной азотной кислотой, чѣмъ соотвѣтствующіе имъ углеводороды.

Первичныя и вторичныя галоидныя соединенія при этомъ даютъ или нитропродукты, или продукты окисленія, содержація въ обоихъ случаяхъ галоидъ. Большая или меньшая легкость образованія въ этомъ случаѣ нитросоединенія и его характеръ обусловливаются строеніемъ углеводороднаго радикала.

Третичныя галоидныя соединенія (не ароматическія) очень легко при дѣйствіи слабой азотной кислоты отщепляютъ галоидводородъ, обращаясь въ непредѣльные углеводороды, которые затѣмъ и могутъ нитроваться. Такимъ образомъ, разведенная HNO_3 можетъ служить реагентомъ на третичныя галоидныя соединенія и даже, быть можетъ, для отдѣленія ихъ отъ другихъ галоидныхъ соединеній. Въ виду того, что хлоргидратъ камфена даетъ при этомъ камфенъ, слѣдуетъ, что онъ есть третичное галоидное соединеніе. Ж. 1904. 220—223.

65. *Нитрованіе ди-метил-бензил-карбинола* (совмѣстно съ Маневскимъ). Выводы. Спиртъ главнымъ образомъ отщеплялъ сначала воду и окислялся. Продуктами окисленія оказались: бензойный альдегидъ и бензойная кислота. Отщепленіе воды является, повидимому, общей реакціей для третичныхъ спиртовъ (кромѣ феноловъ). Рядомъ съ отщепленіемъ воды идетъ нитрованіе непредѣльнаго углеводорода. Ж. 1904, 224 — 227.

66. *Синтезъ спиртовъ по способу Гриньяра.* Участвовали въ работѣ Маневскій, Кондракѣй, Шапиро, Орловъ и Хомякъ. Получены: ди-метилбензилкарбинолъ, диэтилбензилкарбинолъ, метил-этилбензилкарбинолъ, метил-этил-изоамилкарбинолъ и этилгексилкарбинолъ. Выяснены слѣдующіе побочные продукты реакціи. Вопервыхъ, при всѣхъ трехъ синтезахъ съ хлористымъ бензиломъ получается значительное количество дибензила. Во вторыхъ, замѣчено ясно присутствіе бензиловаго спирта, т. е. спирта, отвѣчающаго галоидному радикалу. Въ такомъ направленіи особенно много шла реакція съ бромистымъ изоамиломъ, когда Mg реагировалъ очень медленно. То же замѣчено было при бромистомъ и іодистомъ ментилѣ — получено было значительное количество ментола. Такой же фактъ замѣтилъ впоследствии Бодру и объяснилъ его присоединеніемъ кислорода.

$\text{RMgGd} + \text{O} = \text{R}-\text{O}\cdot\text{MgGd}$; послѣдній съ H_2O даетъ $\text{R}\cdot\text{OH} + \text{Mg}(\text{OH})\text{Gd}$.
Ж. 1904. 228—232.

37. *Третичнобутилтолуиловая кислота* (1, 3, 5). (Совмѣстно съ Орловымъ). Эта кислота получена при нитровании третичнобутилксилола.

Плавится она при 158° — 159° . Ея строение таково C_6H_5 $\begin{cases} \text{C}(\text{CH}_3)_3 & (1) \\ \text{CH}_3 & (3) \\ \text{COOH} & (5) \end{cases}$. Она

опредѣлена была Бауромъ, давшимъ ей т. пл. 162° . Нитросоединение изъ третично-бутилксилола при окислении даетъ эту же кислоту; слѣдовательно, здѣсь имѣется подтверждение правила Коновалова, по которому азотная кислота сначала нитруетъ, а потомъ окисляетъ. Ж. 1904. 232—237.

68. *Изслѣдованіе изъ области азотистыхъ соединений въ ряду ментана*. Участвовали въ работѣ Минцъ, Вторжецкій и Михиревъ. При нитровании ментана найдено: ментанъ легко нитруется азотной кислотой уд. вѣса 1,075 и въ закрытыхъ, и въ открытыхъ сосудахъ; при этомъ получается всего больше третичнаго нитросоединения; дѣйствіе HNO_3 направляется, повидимому, скорѣе на ту группу CH , которая связана съ двумя метилами.

Въ этой же статьѣ содержится нѣсколько данныхъ къ характеристикѣ ментонамина и ментоламина. Ж. 1904, 237—246.

69. *О нитровании пара-толил-нитрометана* (совмѣстно съ Сенчиковскимъ). Получены два изомерныхъ нитросоединения съ гр. NO_2 въ ядрѣ $(\text{CH}_3, \text{NO}_2, \text{CH}_2(\text{NO}_2))=1, 2, 4$ и $1, 4, 2$). Второй изомеръ — результатъ индивидуальности исходнаго матеріала. Выводъ. Группа $-\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$, замѣщающая H въ ядрѣ, вліяетъ на замѣщеніе водородовъ бензола группой NO_2 въ томъ же направленіи, какъ группы NO_2 , CONH , COOH , т. е. NO_2 становится по отношенію къ $\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ въ металоженіе, если оно не занято; въ противномъ случаѣ—въ ортоположеніе, если реакція производится при охлажденіи съ HNO_3 уд. в. 1, 48. Ж. 1904, 462—465.

70. *Нитрование бром-ортоксилола* ($\text{Br} : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 = 1 : 3 : 4$). Реакція идетъ очень медленно и бромъ вліянія на скорость нитрования не оказываетъ. Здѣсь получено много твердой кислоты (два изомера: т. пл. 175° и 135° — 138°). Одна изъ кислотъ имѣетъ строение $\text{COOH} : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 2 : 5$. Въ работѣ участвовали Думанскій и Полуектовъ. Ж. 1904, 537—539.

71. *О сходствѣ желѣзныхъ солей органическихъ кислотъ съ солями нитросоединений*. Хлорное желѣзо съ эфиромъ можетъ служить реагентомъ для открытія карбоксила одноосновныхъ органическихъ кислотъ. Чувствительность реакціи значительно ниже, чѣмъ для нитросоединений. При открытіи послѣднихъ съ помощью FeCl_3 необходимо удалять предварительно кислоты содой. Образование желѣзныхъ солей органическихъ кислотъ идетъ слабо при дѣйствіи FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и основной углекислой соли на свободныя кислоты въ водномъ растворѣ. Гораздо легче образуется соль при дѣйствіи на свободную кислоту металлическаго желѣза, восстановлен-

наго водородомъ. Легче также образуется желѣзная соль съ FeCl_3 въ спиртовомъ (съ водой) растворѣ свободной кислоты. Ж. 1904. 1062—1067.

72. *Опыты полученія новыхъ полиметилениминовъ по Ладенбургу.* (Совмѣстно съ Войничъ-Сяноженскимъ). Рядъ динитросоединеній, полученныхъ Коноваловымъ при нитрованіи, далъ возможность получить изъ нихъ ди-амины; а теперь изъ послѣднихъ предпринято получение иминовъ по Ладенбургу. Опыты произведены съ ди-аминами изъ ди-изобутила и ди-изоамила. Изъ перваго полученъ тетраметил-пирролидинъ, а изъ втораго—основаніе съ формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ж. 1905, 523—530.

73. *Нитрованіе о-ксилола.* Полученъ о-толил-нитрометанъ $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ и изъ него съ хорошимъ выходомъ аминъ. Оказалось, что въ открытомъ сосудѣ всего легче нитруется параксилолъ, за нимъ слѣдуетъ о-ксилолъ и, наконецъ м-ксилолъ. Ж. 1905, 530—537.

74. *Нитрованіе въ растворъ уксусной кислоты.* (Совмѣстно съ Гуревичемъ). Способность реагировать съ HNO_3 въ уксусной кислотѣ слѣдуетъ тому же порядку, какой установленъ былъ Коноваловымъ для реакціи слабой HNO_3 съ углеводородами. Уксусная кислота въ общемъ играетъ ту же роль, что и вода: она ослабляетъ дѣйствіе HNO_3 на бензолное ядро и это дѣйствіе направляетъ на боковую цѣпь. Боковую цѣпь HNO_3 нитруетъ и окисляетъ, т. е. наблюдается то же явленіе, что и при разбавленіи HNO_3 водой. Въ смыслѣ выходовъ иногда слѣдуетъ предпочесть уксусную кислоту водѣ. При маломъ разбавленіи HNO_3 уксусной кислотой можно вводить NO_2 въ ядро. Ж. 1905, 537—542.

75. *Отношеніе къ HNO_3 несимм. дифенил-этана.* (Совм. съ Яцевичемъ). Какъ при обработкѣ азотной кислотой, разбавленной водой, такъ и уксусной кислотой, получаютъ нитросоединенія съ NO_2 въ жирной цѣпи. Одно изъ нихъ съ т. пл. $107^\circ\text{—}108^\circ$ есть дифенил-оксинитроэтанъ; другое съ т. пл. $87^\circ\text{—}88^\circ$ —нитросоединеніе, дающее соль со спиртовой щелочью. Этими данными исправляются ошибки Аншютца и Ремига, которые признали ихъ за азотистые эфиры. Изъ втораго нитросоединенія, при дѣйствіи $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa}$ получена соль дифенил-этоксинитроэтана. Ж. 1905. 542—547.

76, 77. *О дифенил-пропанахъ и отношеніи ихъ къ HNO_3 .* (Совм. съ Добровольскимъ). Получены и изслѣдованы фенол-пропаны: 1, 2; 1, 3 и 1,1; т. е. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH—CH}_2\text{—CH}_3$. Первые два готовились по Фриделю. Хлористаго алюминія бралось не 10%, какъ обыкновенно, а 30% и бензола въ 12 разъ больше, чѣмъ галоидопроизводнаго. Фенил-пропанъ 1,1 приготовленъ изъ дифенил-этил-карбинола дѣйствіемъ JH . Что касается отношенія дифенилпропановъ къ HNO_3 , то оно такое же, какъ и при дифенил-метанѣ и—этанѣ. Ж. 1905. 547—555.

78. *О симм. тетраметил-пропанѣ.* Полученъ изъ диметил-изобутил-карбинола съ JH +красный фосфоръ. Т. кип. $83^\circ\text{—}84^\circ$ и уд. в.=0.7022 при 0° . Ж. 1905. 910—911.

79. *Нитрование углеводовъ съ двумя изопропильными группами.* Изслѣдовано третичное нитросоединеніе изъ ди-изопропила, выдѣленнаго изъ нефти. Полученъ аминъ, а изъ него дѣйствіемъ NOOH —диметил-изопропил-карбиноль. Отсюда слѣдуетъ, что формула нитросоединенія такова: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Образуется и $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) - \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$.

При нитрованіи ди-изопропил-метана получается до 77% третичнаго нитросоединенія и около 23% смѣси первичнаго съ вторичнымъ. Третичныя моно- и ди-нитросоединенія изучены. Ди-изобутилъ и изобутил-изоамилъ легко нитруются въ открытыхъ сосудахъ. Ж. 1905, 1119—1125 и 1297.

80. *Оригинальное самопроизвольное превращеніе бензофеноноксима.* (Совм. съ Миллеромъ). Кристаллическій оксимъ черезъ 3½ года превратился въ свѣтло-желтую жидкость съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ. То же явленіе произошло съ оксимомъ въ теченіе 15 дней при сохраненіи въ пробиркѣ съ обыкновенной пробкой на свѣту. Между продуктами превращенія найдены: вода, мало окисловъ азота, бензофенонъ, толуолъ и нитро-толуолъ. Возможно, что былъ и бензолъ и продукты его нитрованія. Ж. 1905, 1125—1126.

81, 82 и 83. *Нитрование предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопропильными группами.* На основаніи матеріала по данному вопросу, изложеннаго въ трехъ сообщеніяхъ, К. приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ.

Всѣ углеводороды съ изопропильными группами нитруются слабой HNO_3 легче, чѣмъ нормальные параффины; это обусловливается прежде всего присутствіемъ группы CH , какъ и въ триэтил-метанѣ.

Съ крѣпкой HNO_3 они реагируютъ также легче, чѣмъ нормальные параффины, на что указано было и Марковниковымъ. И здѣсь опять главная роль принадлежитъ группѣ CH .

Легкость нитрованія повышается съ молекулярнымъ вѣсомъ. Преимущественно получаютъ третичныя нитросоединенія. Для лучшихъ выходовъ нужно примѣнять самую низкую темп. нагрѣванія.

Болѣе продолжительное нагрѣваніе увеличиваетъ выходъ динитросоединеній.

Чѣмъ крѣпче кислота, тѣмъ меньше получается третичныхъ нитропродуктовъ и тѣмъ больше образуется кислотъ и нитросоединеній, растворимыхъ въ щелочахъ.

Соли мѣди и ртути не оказываютъ вліянія на ходъ реакціи.

Подмѣченъ цѣлый рядъ правильностей въ измѣненіи физическихъ свойствъ нитро- и амидо-соединеній, производныхъ углеводовъ съ двумя изопропилами. Темп. пл. дунитросоединеній падаетъ по мѣрѣ усложненія состава, но не просто, а двумя рядами: соединенія съ четнымъ числомъ атомовъ углерода всѣ имѣютъ болѣе высокую т. пл., чѣмъ съ нечетнымъ. Параллельно съ измѣненіемъ температуры плавленія идетъ

трудность растворенія въ эфирѣ и нефтяномъ эфирѣ. Такая же правильность существуетъ въ бензоильныхъ производныхъ ди-аминовъ. Такая же правильность, но менѣе ясно, проявляется и въ плавленіи ди-аминовъ и моонитросоединеній.

Темп. кипѣнія углеводородовъ повышается съ усложненіемъ состава; гомологическая разница $= 25^{\circ} - 26^{\circ}$. Въ нитро- и амидо-производныхъ повышение т. кип. также есть, но безъ постоянства гомологической разницы. Въ работѣ участвовали Никитинъ, Селинъ и Войничъ-Сяноженскій. Ж. 1906, 109—141 и 949—955.

84. *Нитрование хлористаго и бромистаго изобутила.* (Совм. съ Зусманомъ) и *нитрование хлористаго изо-амила.* Исслѣдованы третичныя галлоид-нитро- и галлоид-амидо-соединенія; констатированы также первичныя и вторичныя нитропродукты, а также кислоты.

85. *О некоторыхъ производныхъ демдрокамфениловой кислоты.* Кислота получена была изъ продукта нитрования камфена при нагрѣваніи съ 8 частями H_2SO_4 , разбавленной тремя объемами воды. Изъ кислоты получены: хлорангидридъ $C_{10}H_{13}OCl$, эфиръ $C_{10}H_{13}O_2C_2H_5$ и амидъ $C_{10}H_{13}ONH_2$. Ж. 1905, 718—721.

86. *Синтезъ спиртовъ по Гриньяру.* (Совмѣстно съ Миллеромъ и Тимченко). Изъ третичнаго бромистаго амила и метил-этил-кетона въ присутствіи магнія полученъ метил-этил-амил-карбинолъ съ т. кип. $165^{\circ} - 166^{\circ}$. Указано еще два случая, гдѣ на ряду съ образованіемъ нормальнаго продукта получены спирты, отвѣчающіе взятому кетону. Ж. 1906, 447—448.

87. *О нитрованіи ментана.* Ментанъ полученъ былъ гидрогенизаціей терпингидрата іодистоводородной кислотой. Т. кип. его $= 167^{\circ} - 168^{\circ}$ при 743 мм., уд. вѣсъ $= 0.8145$ (при 0°). Полная предѣльность его доказана отношеніемъ къ бромю и $KMnO_4$. При нитрованіи ментана получено динитросоединеніе. Оно плавится при $107,5^{\circ} - 108,5^{\circ}$; изъ него полученъ ди-аминъ съ т. кип. $231^{\circ} - 233^{\circ}$. Полученное динитросоединеніе представляетъ собою первое настоящее динитросоединеніе не ароматическаго, а циклическаго ряда. Ж. 1906, 449—451.

Проф. С. Н. Реформатскій.

