

- 5) 0,20645 гр. съ т. к. 210—210° дали $\text{CO}_2=0,5777$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2346$.
- 6) 0,2051 гр. дали $\text{CO}_2=0,5827$ и $\text{H}_2\text{O}=0,2270$.
- 7) 0,0886 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0429$.
- 8) 0,0255 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0123$.
- 9) 0,1311 гр. соли дали $\text{Ag}=0,0811$.
- 10) 0,4901 гр. соли дали $\text{Ag}=0,3083$.
- 11) 0,1975 гр. соли дали $\text{CO}_3\text{Ba}=0,0994$.
- 12) 0,3056 гр. соли дали $\text{Ag}=0,1956$.

1875 г.

20. Химическое изслѣдованіе минеральной воды („трех-процентной солянки“) и шлама ¹⁾ изъ Цехоцинка ^{*)}.

Ф. ВРЕДЕНА и А. ФУКСА.

І. Трехпроцентная солянка. Качественными реакціями обнаружено въ этой водѣ присутствіе тѣхъ же составныхъ частей, какъ и въ анализированной нами прежде пятипроцентной солянкѣ ²⁾.

Реакція воды на лакмусовый растворъ сначала нейтральная, черезъ нѣсколько времени слабо щелочная. Температура воды у источника 10° Ц. (сентябрь 1874). Удѣльный вѣсъ найденъ равнымъ 1,0224 (19° Ц.), а именно:

Вѣсъ пикнометра одного	18,0486
Вѣсъ пикнометра съ дистиллированной водою	72,5185
Вѣсъ пикнометра съ минеральной водою . .	73,7380

¹⁾ Шламомъ называютъ въ Цехоцинкѣ сухую соляную массу, получаемую при выпариваніи до-суха матечнаго разсола отъ увариванія гра-дированныхъ рассоловъ на чистую поваренную соль.

^{*)} Ж. Р. Х. О. 8, 119.

²⁾ См. выше стр. 128.

Количественныя опредѣленія:

72,2480 гр. воды дали	2,5620 гр. остатка (180° Ц.)
14,1480 „ „ „	1,1879 „ хлористаго, бромистаго и іодистаго серебра.
46,2781 „ „ „	0,0717 „ сѣрнобаріевой соли (BaSO_4)
349,0 „ „ „	0,4046 „ ѣдкой извести, заключенной въ водѣ въ видѣ растворимыхъ солей (CaO)
72,2480 „ „ „	0,0985 „ ѣдкой извести (CaO)
72,2480 „ „ „	0,1802 „ пирофосфорно - магнеіевой соли ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)
72,2480 „ „ „	0,0012 „ кремнезема (SiO_2)
56,8662 „ „ „	1,7360 „ хлористыхъ щелочей
56,8662 „ „ „	0,0510 „ хлороплатината калия (K_2PtCl_6)
939,5 „ „ „	0,0425 „ фосфорнолитіевой соли (Li_3PO_4)
500 куб. сантим. „	0,1892 „ угольнаго ангидрида (CO_2)
1530,2 гр. воды „	0,0047143 „ іода (100 куб. сантим. хлорной воды 0,089625232 гр. іода)
1530,2 „ „ „	0,1605 „ брома (титръ хлорной воды какъ въ предыдущемъ опытѣ).

Слѣдовательно, въ 1000 граммахъ воды найдено:

Сухаго остатка (180°)	35,4612 гр.
Хлора (Cl)	20,7648 „
Брома (Br)	0,0105 „
Іода (I)	0,0031 „
Сѣрнаго ангидрида (SO_2)	0,5186 „
Угольнаго ангидрида (CO_2)	0,3701 „
Кремнезема (SiO_2)	0,0166 „
Извести (CaO)	1,3633 „
Извести (CaO) въ растворимыхъ соляхъ	1,1593 „
Окиси натрія (Na_2O)	16,0054 „
Окиси калия (K_2O)	0,1732 „
Окиси литія (Li_2O)	0,0165 „
Окиси магнеіи (MgO)	0,8983 „
Глинозема, окиси желѣза ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$)	слѣды.

Основываясь на принципѣ вычисленія солей по послѣдовательно возрастающей ихъ растворимости, мы приходимъ къ слѣдующимъ числамъ:

Въ 1000 гр. воды:

Гипса (CaSO_4)	0,8816 гр.
Бромистаго магнія (MgBr_2)	0,0120 "
Іодистаго магнія (MgI_2)	0,0034 "
Хлористаго кальція (CaCl_2)	1,5784 "
Хлористаго магнія (MgCl_2)	1,6818 "
Хлористаго натрія (NaCl)	30,2038 "
Хлористаго калия (KCl)	0,2743 "
Хлористаго литія (LiCl)	0,0467 "
Углекальціевой соли, мѣлу (CaCO_3)	0,3643 "
Углемагніевой соли (MgCO_3)	0,3929 "
Кремнезема	0,0166 "
Итого	35,4392 гр.

II. Ш л а м ъ. Водная вытяжка свѣжаго шлама обладаетъ щелочною реакціею (лакмусовый растворъ слабо синѣетъ, а куркумовая бумажка бурѣетъ). Шламъ неvollнѣ растворимъ въ водѣ *); въ соляной кислотѣ растворяется съ шипѣніемъ, оставляя менѣе 1% остатка.

К а ч е с т в е н н ы я о п р е д ѣ л е н і я.

Найдены 1) основанія: окиси калия, натрія, литія, кальція, магнія, глиноземъ и окись желѣза.

2) Кислоты: сѣрная, угольная, кремневая, хлористо-, бромисто- и іодисто-водородная. Фосфорной кислоты не найдено.

К о л и ч е с т в е н н ы я о п р е д ѣ л е н і я:

10 к. с. изъ 1000 к. с. воднаго раствора, приготовленнаго изъ 16,5943 гр. свѣжаго шлама, дали 0,3016 гр. хлористаго, бромистаго и іодистаго серебра.

38,0226 гр. невысушеннаго шлама дали 0,0211706 граммъ брома или 0,0555% брома.

65,7904 гр. невысушеннаго шлама дали 0,00074341 граммъ іода, или 0,0012% іода (въ обоихъ случаяхъ титръ хлорной воды былъ таковъ, что 100 к. с. послѣдней соотвѣтствовали 0,089625232 гр. іода).

300 к. с. изъ 1000 к. с. раствора, приготовленнаго изъ 10,0586 гр. невысушеннаго шлама, дали 0,3056 гр. сѣрнобаріевой соли, что составляетъ 0,1049 гр. сѣрнаго ангидрида (SO_3) или 3,48%.

*) 10,0586 гр. шлама дали 0,2020 гр. нерастворимаго въ водѣ остатка, или 2,0082%.

Для опредѣленія угольнаго ангидрида послужилъ остатокъ изъ 16,5943 гр. невысушеннаго шлама, нерастворимый въ кипящей водѣ. Найдено 0,0490 CO_2 или 0,2953%.

10,4104 гр. шлама дали 0,1060 гр. кремнезема (SiO_2), или 1,02%.

100 куб. сант. изъ 1000 к. с. воднаго раствора, приготовленнаго изъ 16,5943 гр. невысушеннаго шлама, дали 1,0825 гр. хлористыхъ щелочей, или 65,2344%.

200 к. с. того же раствора дали 0,1569 хлороплатината калия (K_2PtCl_6), или 0,0479. или 1,4433% хлористаго калия (KCl).

10,4104 гр. невысушеннаго шлама дали 0,4325 гр. окиси кальція (CaO) или 4,1545%.

4,7350 гр. невысушеннаго шлама дали 0,1762 гр. окиси кальція, заключеннй въ видѣ растворимыхъ солей, или 3,7200% (CaO).

10,4104 гр. невысушеннаго шлама дали 0,7126 гр. пиррофосфорномagneзевой соли ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), что соответствуетъ 0,2568 гр. или 2,4668% окиси магнезіи (MgO).

10,4104 гр. невысушеннаго шлама дали 0,0168 гр. глинозема (Al_2O_3) съ слѣдами окиси желѣза, или 0,1614%.

3,3001 граммъ невысушеннаго шлама дали 0,0713 грам. органическихъ веществъ, или 2,1600%.

3,3001 гр. невысушеннаго шлама потеряли при нагреваніи до 150° 0,5762 гр. воды, или 17,48%.

10,0586 гр. невысушеннаго шлама дали 0,2020 гр. остатка, нерастворимаго въ водѣ, или 2,0682%.

Такимъ образомъ найдено въ 100 ч. невысушеннаго шлама.

Хлора (Cl)	44,9295
Брома (Br)	0,0555
Іода (I)	0,0012
Сѣрнаго ангидрида (SO_2)	3,4800
Угольнаго ангидрида (CO_2)	0,2953
Кремнезема (SiO_2)	1,0200
Окиси натрія (Na_2O)	33,8038
Окиси калия (K_2O)	0,9105
Окиси кальція (CaO)	4,1545
Окиси кальція (CaO) въ видѣ раствора солей	3,7200
Окиси магнезіи (MgO)	2,4668
Глинозема (Al_2O_3) съ слѣдами окиси желѣза	0,1614
Органическихъ веществъ	2,1600
Воды	17,4800
Остатка нерастворимаго въ водѣ	2,0082

Такимъ образомъ въ 100 ч. невысушеннаго шлама содержится:

Гипса (CaSO_4)	5,92 ч.
Бромистаго магнія (MgBr_2)	0,06 „
Иодистаго магнія (MgI_2)	0,0013 „
Хлористаго натрія (NaCl)	63,79 „
Хлористаго калия (KCl)	1,44 „
Хлористаго кальція (CaCl_2)	2,54 „
Хлористаго магнія (MgCl_2)	5,23 „
Углекальціевой соли (CaCO_3)	0,77 „
Гидрата окиси магнія $\text{Mg}(\text{HO})_2$	0,36 „
Глинозема $\text{Al}_2(\text{HO})_6$ съ слѣдами окиси желѣза	0,22 „
Кремнезема (SiO_2)	1,02 „
Органическихъ веществъ	2,16 „
Воды	17,48 „
Итого	100,9913 ч.

III. Заключение.

Произведенныя аналитическія изслѣдованія указываютъ на одинаковый составъ геологическихъ образований, минерализующихъ Цехоцинскіе источники; послѣдніе различаются между собою только по абсолютнымъ количествамъ растворенныхъ твердыхъ веществъ, между тѣмъ какъ отношеніе между отдѣльными веществами въ растворахъ для различныхъ источниковъ одинаковое. Твердый остатокъ, богатый содержаніемъ поваренной соли, заставляетъ Цехоцинскія минеральныя воды, какъ уже нами раньше указано, причислять къ разряду соляныхъ водъ, близко стоящихъ къ морской водѣ, съ тѣмъ различіемъ однако, что въ послѣдней больше магнезіальныхъ солей, особенно сѣрномagneзической соли, которой не содержится въ Цехоцинскихъ источникахъ; съ другой стороны въ морской водѣ содержится болѣе гипса и нѣтъ хлористаго и углекислаго кальція. Кромѣ того, Цехоцинскіе источники богаче по содержанію поваренной соли не только въ сравненіи съ морской водою, но и съ другими соляными источниками, какъ уже нами сказано въ предшествующей статьѣ, относительно источниковъ Старой Руссы и Друскеникъ.

Въ подтвержденіе высказаннаго приводимъ слѣдующую таблицу, показывающую содержаніе главнѣйшихъ составныхъ частей въ 1000 ч. сухаго остатка:

	Цехоцинскія.				Сѣверное или Нѣмецкое море.		Крейц- нахъ.
	Источникъ артезианскій.	4-хъ-проц. солянка ¹⁾ .	3 1/2-процент. солянка.	2-хъ-проц. солянка.	У Гельголандъ ²⁾ .	У Шерингена ³⁾ .	Источникъ „Elise“ ³⁾ .
Поваренной соли (NaCl)	820	859	853	856 ²⁾	771	785	779
Гипса (CaSO ₄)	20	31	25	21	108	44	—
Хлористаго кальція (CaCl ₂)	20	46	45	42	—	—	139
Хлористаго магнія (MgCl ₂)	10	31	48	42	97 (MgSO ₄ —8)	94 (MgSO ₄ —64)	49
Содержаніе твердыхъ веществъ въ 1000 ч. воды.	3,8	39,0	35,4	19,4	37,1	—	12,2

О медицинской соли ⁶⁾ и шамъ, анализированныхъ нами, немного приходится говорить. Способъ полученія ихъ указываетъ уже, насколько и въ чемъ составъ ихъ долженъ отличаться отъ состава сухаго остатка водъ, изъ которыхъ они получаютъ. Какъ и слѣдовало ожидать, анализъ показалъ, что въ медицинской соли содержится болѣе хлористаго натрія, чѣмъ въ сухомъ остаткѣ источниковъ, а менѣ примѣсей; въ шамъ же отношеніе обратное.

¹⁾ Въмѣсто обычнаго названія „пятипроцентная солянка“ мы предлагаемъ ее называть „четырепроцентною“, что ближе къ истинѣ; точно также „трехпроцентную“ мы называемъ „трехъ-съ половиною-процентною солянкою“, а полторапроцентную—двухпроцентною.“

²⁾ По анализу Соколовскаго и Матушевскаго, число для поваренной соли неполнѣе точно, а болѣе истиннаго, такъ какъ не было опредѣлено содержаніе хлористаго калия. Но для нашей цѣли эта неточность можетъ быть не принята въ расчетъ.

^{3) 4) 5)} См. стр. 148.

Приводимъ слѣдующую таблицу:

	Содержаніе въ 1000 ч.		
	Сухаго шлама.	Сухой медицин- ской соли.	Смѣси въ рав- ныхъ частяхъ сухихъ остат- ковъ трехъ со- лянокъ.
Поваренной соли (NaCl)	764	861	856
Гипса (CaSO ₄)	71	22	26
Хлористаго кальція (CaCl ₂)	30	30	44
Хлористаго магнія (MgCl ₂)	62 (частію въ видѣ основ- ной соли).	22	40

Мы уже указывали на то, что вода Цехоцинскихъ источниковъ бѣдна углекислымъ газомъ; но отсутствіе болѣе значительныхъ количествъ углекислоты замѣчается вообще въ соляныхъ водахъ; для примѣра укажемъ на воды въ Крейцнахѣ, въ Salins ⁷⁾ во Франціи, гдѣ предлагали даже воду, предназначенную для внутренняго употребленія насыщать искусственно углекислымъ газомъ.

Для болѣе удобнаго сличенія приводимъ анализъ воды источника „Elise“ въ Крейцнахѣ, рядомъ съ Цехоцинскими солянками.

	Содержаніе въ 1000 ч. воды.		
	Источникъ „Elise“ въ Крейцнахѣ.	4-процент. солянки въ Цехоцинкѣ.	3½-процентной солянки въ Це- хоцинкѣ.
Поваренной соли (NaCl)	9,4672	33,4116	30,2038
Хлористаго калия (KCl)	0,0805	0,2539	0,2743
Хлористаго литія (LiCl)	—	0,0444	0,0467
Хлористаго кальція (CaCl ₂)	1,7382	1,7480	1,5784
Хлористаго магнія (MgCl ₂)	0,5287	1,3618	1,6818
Бромистаго магнія (MgBr ₂)	0,0350	0,0805	0,0120
Иодистаго магнія (MgI ₂)	0,0038	0,0030	0,0034

⁵⁾ Jahresb. f. Chem. 1859, p. 834. Анализъ Каппела.

⁶⁾ Ibid. 1852, p. 752. По Gunning, Vlaanderen, Mulder.

⁷⁾ Durand-Fardel. Traité des eaux minérales, 1862, p. 152.

⁸⁾ См. статью „о пятипроцентной солянкѣ“ 1874.

⁹⁾ Durand-Fardel. Traité etc.

Углекальціевої соли (CaCO_3)	0,2194	0,2002	0,3643
Углемагнієвої соли (MgCO_3)	0,0129	0,6590	0,3929
Окиси желѣза (Fe_2O_3)	0,0163	слѣды	слѣды
Кремнезема (SiO_2)	0,0155	0,0230	0,0166
Окиси магнія (MgO)	0,0077	—	—

Какъ видно, Крейцнахскій источникъ слабѣе минерализованъ, чѣмъ Цехоцинскія солянки, но составныя части въ трехъ разсматриваемыхъ водахъ одинаковы; въ Крейцнахской водѣ содержится желѣзо, которое въ Цехоцинкѣ только встрѣчается въ слѣдахъ; кромѣ того, въ первомъ источникѣ болѣе брома и іода.

1876 г.

21. О продуктахъ гидрогенизаціи и о строеніи нафталина *).

Ф. ВРЕДЕНА.

Исслѣдованіемъ продуктовъ гидрогенизаціи нафталина занимались до сихъ поръ Бейеръ ¹⁾ и Бертелло ²⁾.

Бейеръ нагрѣвалъ нафталинъ съ іодистымъ фосфоніемъ ниже 200° въ теченіи 8 часовъ и получилъ пахучій тетрагидронафталинъ, кипящій при 210°.

Бертелло приводитъ цѣлый рядъ углеводородовъ, получаемыхъ при дѣйствіи дымящейся іодистоводородной кислоты на нафталинъ при 230°.

Если брать 20 вѣсовыхъ частей кислоты на 1 часть нафталина, то образуются при менѣе продолжительномъ нагрѣваніи: дигидронафталинъ (т. к. 200—210°), растворимый на

*) Ж. Р. Х. О. 8, 146.

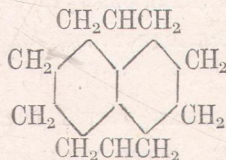
¹⁾ Ann. 155, 276.

²⁾ Bull. 9, 284.

холоду въ дымящейся азотной кислотѣ безъ выдѣленія красныхъ паровъ, также въ нагрѣтой сѣрной кислотѣ, не дающій кристаллическаго соединенія съ пикриновою кислотою и распадающійся при накаливаніи на нафталинъ и водородъ. Второй продуктъ тетрагидронафталинъ (т. к. около 190°). При болѣе продолжительномъ нагрѣваніи тѣхъ же относительныхъ количествъ іодистоводородной кислоты и нафталина образуются главнымъ образомъ по Бертелло: этилбензолъ (т. к. 135°) C_8H_{10} и диэтилбензолъ $C_{10}H_{14}$ (т. к. 175° — 180°) и небольшое количество бензола.

При нагрѣваніи нафталина съ избыткомъ іодистоводородной кислоты (80 част.) главнымъ продуктомъ является водородистый дециль $C_{10}H_{22}$ (т. к. 155 — 160°) рядомъ съ водородистымъ октиломъ, гексиломъ и этаномъ.

Взявши 25 частей іодистоводородной кислоты на 1 ч. нафталина, Бертелло получилъ одновременно главными продуктами водородистый дециль (т. к. 155 — 160°) и диэтилбензолъ (т. к. 175 — 180°). Судя по результатамъ, полученнымъ мною отдѣльно и вмѣстѣ съ г. Знатовичемъ при возстановленіи ароматическихъ углеводородовъ до предѣла, можно было ожидать сходныхъ результатовъ при гидрогенизаціи нафталина. Такъ какъ нафталинъ по общепринятому воззрѣнію представляетъ два бензольныхъ ядра съ двумя общими углеродами, то продуктъ предѣльной гидрогенизаціи нафталина долженъ заключать на C_{10} восемнадцать водородныхъ атомовъ:



Такъ какъ подобный теоретическій выводъ несогласовался съ выше приведенными результатами, полученными Бертелло, то я рѣшилъ повторить опыты возстановленія нафталина въ условіяхъ, указанныхъ Бертелло; при этомъ я имѣлъ главнымъ образомъ въ виду углеводородъ, кипящій при 155 — 160° (водороди-

стый дециль по Бертелло) и другой, кипящий при $175-180^{\circ}$ (диэтилбензолъ по Бертелло).

Фактическая часть этихъ изслѣдованій произведена мною съ г. Знатовичемъ, котораго усердная помощь при знакомствѣ съ дѣломъ не мало содѣйствовали успѣшному оковчанію этихъ мѣшкотныхъ работъ—за что приношу ему свою искреннюю признательность.

Перехожу къ описанію опытовъ.

Гексагидроцимоль. По три грамма нафталина съ 45 к. ц. дымящейся (при 0°) іодистоводородной кислоты нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ при 280° въ теченіи 48 часовъ. По прекращеніи нагрѣванія нафталинъ исчезъ, а въ трубкахъ плавало поверхъ воднистой жидкости бурое масло. Масло, собранное отдѣльно, было обезцвѣчено слабымъ растворомъ щелочи, промыто водою и высушено надъ хлористымъ кальціемъ. Изъ 15 гр. нафталина получено 13 куб. центим. высушеннаго продукта, который при перегонкѣ начиналъ кипѣть около 55° ; до 300° перешла главная часть, въ ретортѣ оставалось густое флуоресцирующее масло. Повторенными фракціонировками изъ перегона выдѣлена часть, на которую смѣсь изъ дымящейся азотной кислоты и сѣрной не подѣйствовала послѣ суточного стоянія при комнатной температурѣ. Она кипѣла по очищеніи азотносѣрною кислотой и шестичасовомъ нагрѣваніи до 150° съ металлическимъ натріемъ при $153-158^{\circ}$; составъ отвѣчалъ формулѣ $C_{10}H_{20}$.

0,1459 гр. вѣщ. дали 0,4566 гр. CO_2 и 0,1903 гр. H_2O

C_{10} 120—85,7 найдено 85,35

H_{20} 20—14,3 „ 14,49

140

Опредѣленіе плотности пара порціи, служившей для сжиганія и для опредѣленія удѣльнаго вѣса дало слѣдующіе результаты (по Гофману, въ парахъ анилина):

Вѣсъ вещества 0,1097
Объема пара 101,5 куб. цент.
Высота ртути 520,5 мм.
Высота барометра 753,1 (0°) мм.

Температура (термометръ въ мантелѣ) -183°

$C_{10}H_{20}$ требуетъ 4,49 (по отнош. къ воздуху); найдено 4,42.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса жидкости дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды (0°)	2,3947
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0°	1,9198
" " " при 23°	1,8862
Уд. вѣсъ углеводорода при 0°	0,802
" при 23° относительно воды при 0°	0,788

Этотъ углеводородъ представляетъ безцвѣтную, легко подвижную жидкость, обладающую запахомъ, напоминающимъ летучіе нефтяные углеводороды; дымящаяся азотная и сѣрные кислоты, а также смѣсь ихъ при комнатной температурѣ не дѣйствуютъ на него; дымящаяся сѣрная кислота сначала не измѣняетъ его, но послѣ суточного стоянія при комнатной температурѣ кислота бурѣетъ и появляется запахъ сѣрнистаго ангидрида. Бромъ не присоединяется, но по стояніи изъ смѣси начинаетъ выдѣляться бромистый водородъ.

Приведенныя аналитическія данныя, удѣльный вѣсъ, постоянство относительно различныхъ реактивовъ, неспособность къ реакціямъ прямого присоединенія доказываютъ, что углеводородъ кипящій при $153-158^{\circ}$ и принимаемый Б е р т е л о за одинъ изъ водородистыхъ дециловъ, представляетъ одинъ изъ гексагидроцимолловъ $C_{10}H_{20}$, т. е. предѣльный ароматическій гидроуглеводородъ, заключающій замкнутое бензоловое ядро въ частицѣ.

Въ выше кипящихъ фракціяхъ, необработанныхъ азотносѣрной кислотой, остающихся по выдѣленіи гексагидроцимола, найденъ, согласно показанію Б е р т е л о, углеводородъ, кипящій при $175-180^{\circ}$. Но такъ какъ не были получены достаточныя количества для болѣе подробнаго изслѣдованія, то я рѣшился примѣнить къ нафталину способъ возстановленія, по которому мною прежде изоксилоть былъ переведенъ въ гексагидропроизведенное ³⁾. Оказалось, что главнымъ продуктомъ при этомъ является

³⁾ Вег. 6,1379.

искомый углеводородъ съ т. к. $175-180^{\circ}$ и что вообще реакція идетъ чище, чѣмъ при употребленіи одного іодистаго водорода.

Декагидронафталинъ $C_{10}H_{18}$. 1-й опытъ. По четыре грамма нафталина нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ съ 20 куб. цент. дымящейся іодистоводородной кислоты и полуграммомъ краснаго фосфора въ теченіе 36 часовъ. Температура, начиная съ 150° , постепенно повышалась и въ послѣдніе 12 часовъ держалась при 260° . Изъ 76 гр. нафталина получилось 42 куб. цент. сыраго масла, болѣе, чѣмъ на половину растворимаго въ азотносѣрной кислотѣ. Нерастворившаяся послѣ суточного стоянія при комнатной температурѣ часть, обработанная натріемъ при 150° , почти цѣликомъ переходила отъ $160-205^{\circ}$ (начало кипѣнія 135°). При второй фракціонировкѣ главнаго продукта около трехъ четвертей переходили при $170-190^{\circ}$, остальное при $190-205^{\circ}$. Первая фракція вновь поставлена на 1 сутки съ азотносѣрною кислотой, промыта, высушена и перегнана надъ натріемъ, — все переходило $173-180^{\circ}$. При новой перегонкѣ послѣ суточного стоянія надъ натріемъ точка кипѣнія $173-180^{\circ}$ не измѣнилась. Сожиганіе привело къ формулѣ $C_{10}H_{18}$, т. е. декагидронафталина.

0,1327 гр. вещества дали 0,4240 гр. CO_2 и 0,1554 гр. H_2O

C_{10}	120	86,99	найдено	87,13
H_{18}	18	13,01	„	13,00
	138			

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при 0°	1,0016
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0°	0,8524
id. при 19°	0,8384
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0°	0,851
„ при 19° , отнесенный къ водѣ при 6°	0,837

2-й опытъ. Нафталинъ нагрѣвался съ іодистоводородною кислотой и краснымъ фосфоромъ какъ въ первомъ опытѣ (60 гр. нафталина дали 36 к. ц. масла). Но вмѣсто обработки азотносѣрною кислотой сырое масло, промытое щелочью, водою и высушенное, было перегнано и порція, перешедшая до 225° (около че-

тырехъ пятихъ всего количества), вновь нагрѣвалась съ краснымъ фосфоромъ и іодистоводородною кислотою (на 3 к. ц. масла полграмма фосфора и 10 к. ц. кислоты) при указанныхъ въ первомъ опытѣ условіяхъ. Полученное послѣ нагрѣванія изъ трубокъ масло обработано девятью объемами азотносѣрной кислоты (1 об. азотной на 2 об. сѣрной кислоты) при комнатной температурѣ, причемъ незамѣчено выдѣленія газа. Промытое, высушенное и обработанное при 150° натріемъ, масло при перегонкѣ почти безъ остатка переходило отъ 105—190°. Повторенными фракціонировками перегонъ раздѣленъ на три равныя по объему части: одна часть кипѣла ниже 170°, 2-я часть кипѣла при 170—180° и 3-я часть кипѣла отъ 180—190°. Изслѣдованіе послѣдней фракціи еще не окончено. Вторая часть, представлявшая, судя по результатамъ, полученнымъ при первомъ опытѣ приготовленія, чистый декагидронафталинъ, послужила для дальнѣйшихъ изслѣдованій.

Во всѣхъ трехъ опытахъ былъ полученъ углеводородъ съ точкою кипѣнія 173—180°, который Б е р т е л о считаетъ диэтилбензоломъ $C_{10}H_{14}$, но относительно котораго онъ не приводитъ ни способа очищенія, ни аналитическихъ данныхъ, ни характерныхъ свойствъ. Поэтому невозможно сличеніе углеводорода Б е р т е л о съ декагидронафталиномъ, обладающимъ тою же точкою кипѣнія и представляющимъ гарантію чистаго единичнаго продукта. Но, принимая во вниманіе, что Б е р т е л о получилъ свой углеводородъ, употребляя слишкомъ вдвое большія относительныя количества іодистоводородной кислоты (25 ч. на 1 ч. нафталина), чѣмъ я (10 ч. на 1 ч. нафталина въ первомъ опытѣ), при прочихъ равныхъ условіяхъ,—должно думать, что у Б е р т е л о былъ декагидронафталинъ въ рукахъ, можетъ быть, неполнѣ чистый.

Изъ отношенія декагидронафталина къ сѣрной и азотносѣрной кислотамъ при комнатной температурѣ видно, что онъ по свойствамъ близокъ къ предѣльнымъ ароматическимъ гидроуглеводородамъ: онъ на столько же постояненъ, какъ послѣдніе, или реагируетъ съ распаденіемъ частицы.

При нагрѣваніи съ дымящеюся азотною кислотою начинается довольно энергичная реакція, продолжающаяся, затѣмъ сама собою безъ нагрѣванія съ обильнымъ выдѣленіемъ газовъ и бу-

рыхъ паровъ; углеводородъ мало-по-малу пропадаетъ, частью испаряясь въ растворъ переходитъ масло, выделяющееся при вливаніи смѣси въ воду и которое летуче съ водяными парами. Твердыхъ продуктовъ при реакціи не образуется.

При окисленіи пятипроцентнымъ растворомъ марганцовокислаго калия въ щелочной жидкости на водяной банѣ, декагидронафталинъ медленно пропадаетъ, частью окисляясь въ уксусную и углекислоту; но продуктовъ нерастворимыхъ въ водѣ при этомъ не образуется.

Къ такимъ же результатамъ привело окисленіе декагидронафталина смѣсью хромовокислаго калия и сѣрной кислоты (разбавленной четырьмя объемами воды). Послѣ нѣсколькихъ сутокъ, при нагреваніи на голомъ огнѣ, изъ двухъ граммовъ углеводорода часть еще сохранилась нетронутою; нерастворимыхъ продуктовъ не образовалось, но было констатировано постоянное выдѣленіе углекислоты.

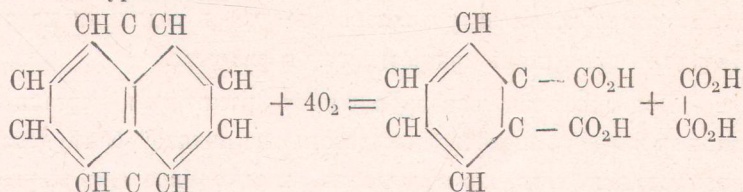
Этотъ опытъ не согласуется съ показаніемъ Бертело, по которому гидроуглеводородъ изъ нафталина, кипящій при 175—180°, даетъ съ окислительною смѣсью изъ хромовокислаго калия и сѣрной кислоты терефталевую кислоту.

Принято по предложенію Ерленмейера и затѣмъ Грэбе ¹⁾ выражать строеніе нафталина симметрическою формулою, представляющею два бензоловыхъ ядра съ двумя общими углеродными атомами. Въ пользу этой формулы Грэбе приводитъ слѣдующія фактическія доказательства. Самъ нафталинъ, а также различные его дериваты даютъ при дѣйствіи даже слабыхъ окислителей фталевую кислоту вмѣстѣ съ щавелевою ²⁾. Для

¹⁾ Ann. 149, 1.

²⁾ Послѣдняя не всегда образуется вмѣстѣ съ фталевою кислотой. Такъ Либерманъ и Дитлеръ (Взг. 6, 940) получили, испаряя нафталинъ съ азотною кислотой, рядомъ съ фталевою только слѣды щавелевой кислоты.

нафталина Грэбе выражает эту реакцію слѣдующимъ схематическимъ уравненіемъ:



Далѣе Грэбе констатировалъ, что дихлорнафтахинонъ $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{O}_2)$ окисляется въ незамѣщенную фталевую кислоту; но что полученный изъ перваго при нагреваніи до 200° съ пятихлористымъ фосфоромъ пентахлорнафталинъ $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Cl}_5$ даетъ при окисленіи тетрахлорфталевую кислоту $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$. Изображая строеніе нафталина чрезъ $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2)\text{C}_4\text{H}_4$, Грэбе даетъ для приведенныхъ двухъ реакцій слѣдующія объясненія: въ первомъ случаѣ, когда $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2)\text{C}_4\text{Cl}_2(\text{O}_2)$ переходитъ въ $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2)(\text{SOH})_2$, окисляется та изъ симметрическихъ группъ C_4X_4 , которая заключаетъ хлоръ и кислородъ, слѣдовательно образуется незамѣщенная фталевая кислота; во второмъ случаѣ, когда $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}(\text{C}_2)\text{C}_4\text{Cl}_4$ переходитъ въ $(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{C}_2)\text{C}_4\text{Cl}_4$, окисленію подлежитъ другая симметрическая группа C_4X_4 , а слѣдовательно получается тетрахлорфталевая кислота. Приведенный взглядъ на строеніе нафталина подтверждается, по Грэбе, всѣми извѣстными фактами; свойства продуктовъ полнаго замѣщенія водорода въ нафталинъ, какъ напр. перхлорнафталина C_{10}Cl_8 и перхлорнафтахинона $\text{C}_{10}\text{Cl}_6(\text{O}_2)$ доказываютъ, по Грэбе, что въ нафталинѣ заключаются только ароматическіе водороды. Онъ говоритъ, что изъ нафталина не удастся окисленіемъ получить кислоту, стоящую къ углеводороду въ такомъ же отношеніи, какъ бензойная къ толуолу; что, какъ въ бензолѣ, такъ и въ нафталинѣ вступленіе группъ нитро, амидо, или O_2 на мѣсто водорода дѣлаетъ частицы (а слѣдовательно и остатки) менѣе стойкими относительно окислителей, что слѣдовательно въ субститутахъ нафталина окисляется въ такомъ случаѣ замѣщенная группа въ карбоксилы,—получается незамѣщенная фталевая кислота; что продукты замѣщенія въ нафталинѣ водорода хлоромъ труднѣе окисляются, подобно тому, какъ хлоранилъ труднѣе окисляется чѣмъ хинонъ; въ такомъ случаѣ менѣе за

мѣщенный остатокъ переходитъ въ двѣ карбоксильныя группы (переходъ пентахлорнафталина въ тетрахлорфталевою кислоту).

Вотъ тѣ соображенія, которыя заставили большинство химиковъ приписать нафталину строеніе, выражаемое симметрическою формулою.

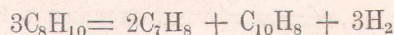
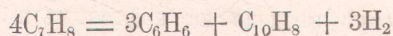
Разсмотримъ теперь извѣстные случаи синтеза нафталина и его распаденія, чтобъ выяснитъ, насколько выборъ симметрической формулы оправдывается этими реакціями нафталина.

Б е р т е л о *) въ своихъ замѣчательныхъ изслѣдованіяхъ о дѣйствіи высокихъ температуръ на ограниченныя вещества показъ, что нафталинъ образуется въ слѣдующихъ случаяхъ:

1) При пропусканіи болотнаго газа чрезъ фарфоровую трубку, накалившую до свѣтлокраснаго каленія; одновременно образуется ацетиленъ и смолистые продукты.

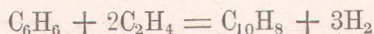
2) Изъ ацетилена при накаливаніи въ стеклянныхъ трубкахъ надъ ртутью до размягченія стекла *).

3) При пропусканіи паровъ гомологовъ бензола чрезъ накаливающія до-красна фарфоровыя трубки: при этомъ появленіе нафталина сопровождается образованіемъ низшаго гомолога накаливаемаго бензоловаго углеводорода. Для толуола и ксилола Б е р т е л о даетъ слѣдующія уравненія:



Бензолъ, отдѣльно взятый, въ указанныхъ условіяхъ не образуетъ ни нафталина, ни антрацена, ни стирола.

4) Смѣсь этилена и паровъ бензола, проходя чрезъ накаленные трубки, даетъ обильныя количества нафталина по уравненію:



Если этиленъ замѣнять ацетиленомъ, то выходъ нафталина недостаточный.

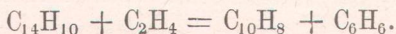
*) Jahresb. f. Ch. 1866, 516, 539.

*) Предположеніе Б е р т е л о, что дигидронафталинъ есть пентацетиленъ не вѣроятно, какъ видно будетъ изъ дальнѣйшаго изложенія.

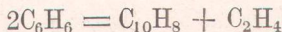
5) Смѣсь этилена и паровъ стирола въ тѣхъ же условіяхъ образуетъ нафталинъ.

6) Пары бензола и стирола, проходя одновременно чрезъ накалиныя докрасна фарфоровыя трубки, образуютъ антраценъ съ примѣсью нафталина. Образованіе нафталина въ этомъ случаѣ обусловливается, вѣроятно, распаденіемъ стирола.

7) Антраценъ и этиленъ образуютъ нафталинъ и бензолъ по уравненію:



Изъ предъидущаго видно, что бензолъ отдѣльно взятый при высокихъ температурахъ не образуетъ нафталина. Но если по общепринятому воззрѣнію считать частицу нафталина дериватомъ двухъ бензоловыхъ частицъ, то могла бы имѣть мѣсто слѣдующая реакція:



Обратной реакціи тоже неизвѣстно; судя по тому, что нафталинъ, накаленный въ струѣ этилена, образуетъ аценафтенъ, а не бензолъ, должно думать, что она неосуществима.

Вообще приведенные синтезы доказываютъ, что нафталинъ дерививируетъ отъ одной частицы бензола. Такъ стиролъ и этиленъ даютъ прямо нафталинъ, а антраценъ распадается при накаливаніи въ струѣ этилена на нафталинъ и бензолъ. Но такъ какъ антраценъ по реакціи происхожденія изъ бензилтолуола при дѣйствіи накаленной окиси свинца ⁶⁾, или пирогенетическимъ путемъ изъ смѣси бензола и стирола, а также по другимъ реакціямъ, представляетъ два бензоловыхъ ядра, связанныхъ между собою

$$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ | \\ \text{—CH—} \end{array}$$
 , то нафталинъ,

образующійся при замѣнѣ одного бензоловаго остатка двуатом-

$$\begin{array}{c} \text{—CH} \\ || \\ \text{—CH} \end{array}$$
 нымъ остаткомъ, можетъ заключить только одно бензоловое ядро.

⁶⁾ Arno Behr. u. van Dorp. Ber. 6, 753.

Что же касается остатка C_4H_4 въ частицѣ нафталина, то приведенный синтезъ послѣдняго изъ антрацена и этилена исключаетъ случай строенія $—CH=CH—CH=CH—$ т. е. симметрическую формулу. Мы увидимъ далѣе, что какъ синтезъ нафталина изъ антрацена, такъ и другіе синтезы изъ бензола и стирола приводятъ къ нѣсколькимъ случаямъ строенія.

Тоже можно сказать про синтезы нафталина изъ жидкаго *бензистаго* фенилбутилена ⁷⁾ и его твердаго изомера ⁸⁾ при пропусканіи паровъ ихъ надъ слабо накаленною известью.

Слѣдовательно, выборъ симметрической формулы строенія нафталина не оправдывается его синтезами.

Что касается распаденій нафталина, то исходя изъ симметрической формулы нельзя предвидѣть направленій, по которымъ частица можетъ распадаться.

При бѣлокалильномъ жарѣ нафталинъ реагируетъ съ бензоломъ, по Бертелло, образуя антраценъ, по уравненію:



Я считаю слѣдующее уравненіе болѣе близкимъ къ истинѣ:



принимая, что нафталинъ въ условіяхъ реакціи выдѣляетъ ту самую группу изъ двухъ углеродовъ, которая въ многихъ случаяхъ отдѣляется отъ частицы нафталина (при окисленіи, возстановленіи и т. д.). Этиленъ, образующійся при этомъ, можетъ самостоятельно реагировать съ бензоломъ и съ нафталиномъ, образуя антраценъ и аценафтенъ, а слѣдовательно не находится въ продуктахъ реакціи.

При дѣйствіи концентрированной іодистоводородной кислоты (см. выше) образуются рядомъ съ углеводородами $C_{10}H_{20}$ и $C_{10}H_{18}$ также продукты гидрогенизаціи ксилола и бензола и этанъ; для перхлорнафталина $C_{10}Cl_8$ Бертелло доказалъ ⁹⁾, что главный продуктъ, получаемый при возстановленіи послѣдняго іодистымъ водородомъ, есть гидрогенизированный ксилолъ;

⁷⁾ Aronheim—Ber. 7, 67.

⁸⁾ Radziszewski—Ber. 9, 260.

⁹⁾ Berthelot—Bull. 9, 446.

кромѣ того, второстепенными продуктами являются углеводороды, заключающіе C_6, C_{10} въ частицѣ и этанъ; присутствіе углеводорода съ C_4 въ частицѣ не констатировано. Приведенное распаденіе показываетъ, что въ перхлорнафталинѣ группа C_2Cl_2 играетъ роль боковой цѣпи и потому легче отдѣляется; подобное явленіе мы встрѣчаемъ въ ряду толуола, для котораго вовсе неизвѣстно перхлордеривата, а послѣдній въ условіяхъ, въ которыхъ должно ждать его образованія, тотчасъ распадается, образуя перхлорбензолъ.

Оба случая распаденія нафталина, а именно при накаливаніи въ парахъ бензола, или при дѣйствіи концентрированной іодистоводородной кислоты (особенно важно распаденіе перхлорнафталина при возстановленіи) доказываютъ, что нафталинъ, распаясь, преимущественно отдѣляетъ группы съ двумя связанными углеродными атомами.

Тоже повторяется при окисленіи нафталина и его производныхъ въ фталевую кислоту, причѣмъ одновременно образуется щавелевая кислота и динафтиль ¹⁰⁾.

Хотя приведенныя распаденія нафталиновой частицы и не противорѣчаютъ симметрической формулѣ, но во всякомъ случаѣ они недостаточно объясняются ею.

Но если къ этому прибавить, что нафталинъ, смотря по количеству возстановителя, даетъ при одинаковыхъ условіяхъ температуры, либо гексагидроцимолъ $C_{10}H_{20}$, либо декагидронафталянъ $C_{10}H_{18}$ — то недостаточность симметрической формулы выступаетъ еще яснѣе. Принимая послѣднюю, мы должны допускать, что въ декагидронафталинѣ еще сохранились замкнутыя симметрическія половины, а что при образованіи гексагидроцимола въ одной изъ нихъ уничтожается замыкающая связь между двумя сосѣдними углеродными атомами. Для бензоловыхъ производныхъ подобное разъединеніе сопровождается полнымъ распаденіемъ частицы. Но такъ какъ изъ нафталина оба названныя углеводорода получаются вмѣстѣ и количественное преобладаніе того

¹⁰⁾ L o s s e n—Jahresb. f. Ch. 1867, 711.

или другаго въ продуктахъ реакціи зависеть только отъ относительныхъ количествъ возстановителя, то существованіе втораго симметрическаго замкнутаго ядра въ частицѣ нафталина становится невѣроятнымъ.

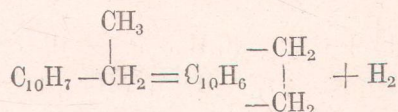
И такъ мы видимъ, что какъ синтезы нафталина, такъ и наблюденныя распадены недостаточно объясняются симметрическою формулою.

Посмотримъ, къ какимъ другимъ представленіямъ о строеніи нафталина (или вѣрнѣе двуатомнаго остатка C_4H_5 , не деривирующаго изъ бензола) могутъ приводить упомянутые синтезы; для того, чтобъ исходить отъ извѣстныхъ фактовъ, мы будемъ ихъ приравнивать къ лучше изслѣдованнымъ синтезамъ аценафтена и стирола, образующихся, или рядомъ съ нафталиномъ, или при аналогичныхъ условіяхъ. Мы тѣмъ болѣе въ правѣ это дѣлать, что какъ аценафтенъ и стироль образуются при дѣйствіи этилена на нафталинъ и бензолъ,—такъ и синтезы нафталина сводятся на дѣйствіе этилена, либо на бензолъ, либо на стироль, либо на антраценъ. Какъ извѣстно, этиленъ съ парами бензола (Бертелло l. c.), или нафталина, а также этилнафталинъ ¹¹⁾, отдѣльно взятый, при накаливаніи образуютъ аценафтенъ; строеніе послѣдняго вы-

ражается формулою $C_{10}H_6 \begin{array}{c} -CH_2 \\ | \\ -CH_2 \end{array}$, подтверждаемаго кромѣ синтезовъ

еще переходомъ аценафтена въ нафталевою кислоту ¹²⁾ $C_{10}H_6 \begin{array}{c} -CO_2H \\ -CO_2H \end{array}$

Синтезъ изъ этилнафталина можно выразить слѣдующимъ уравненіемъ.



Теряя H_2 (при перегонкѣ надъ слабо накаленною окисью свинца ¹³⁾)

¹¹⁾ Berthelot u. Bardy—Ber. 5, 534.

¹²⁾ A. Behr u. van Dorp—Ber. 6, 60.

¹³⁾ A. Behr u. van Dorp—Ber. 6, 754.

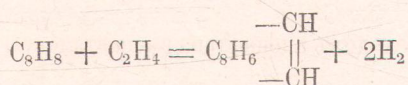
аценафтенъ переходитъ въ аценафтиленъ $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{—CH} \\ || \\ \text{—CH} \end{array}$, дающій при окисленіи подобно аценафтену нафталевую кислоту.

Подобно синтезу аценафтена и нафталинъ можно себѣ представить дериватомъ гипотетическаго углеводорода $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{—CH}_2 \\ | \\ \text{—CH}_2 \end{array}$ изо-

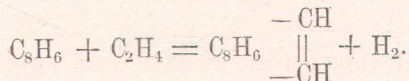
мернаго съ стироломъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3$, который можно бы называть ацебензеномъ *). Последній долженъ образоваться рядомъ съ стироломъ пирогенетическимъ путемъ изъ смѣси этилена и паровъ бензола, или изъ этилбензола, или при накаливаніи антрацена въ струѣ водорода. Теряя H_2 , онъ долженъ давать аналогъ аценафти-

лена, который можно бы называть ацебензиленомъ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{—CH} \\ || \\ \text{—CH} \end{array}$ и который будетъ изомеренъ съ ацетенилбензоломъ **).

Для подобнаго предположеніе, мы вмѣстѣ съ тѣмъ допускаемъ, что при синтезѣ нафталина изъ бензола и этилена, произведенномъ Бертелло, реакція идетъ въ двухъ фазисахъ: сперва образуется ацебензенъ, а послѣдній съ этиленомъ образуетъ нафталинъ, причемъ выделяются двѣ частицы водорода, по уравненію



Или при этомъ синтезѣ сперва образуется ацебензилеиъ, а изъ послѣдняго и этилена нафталинъ съ выдѣленіемъ одной частицы водорода, подобно синтезу аценафтена изъ нафталина по уравненію



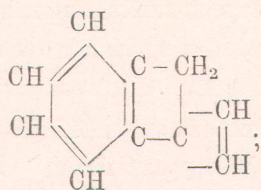
*) Синтезъ нафталина изъ антрацена и этилена оправдываетъ подобное предположеніе

**) Можетъ быть, ближе неизслѣдованный углеводородъ въ иглокахъ, который Бертелло получалъ вмѣстѣ съ небольшими количествами стирола, подвергая смѣсь паровъ бензола и ацетилена дѣйствию высокой температуры, окажется идентичнымъ съ ацебензилеиномъ.

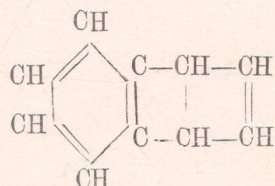
Посмотримъ, во-первыхъ, къ какимъ формуламъ строенія приведетъ предполагаемый возможный синтезъ нафталина изъ ацебензена и этилена съ выдѣленіемъ $2H_2$. Тутъ могутъ быть два случая: или

двуатомный остатокъ этилена $\begin{array}{c} -CH \\ || \\ -CH \end{array}$ замѣщаетъ два атома водорода

у одного углероднаго атома, или у двухъ различныхъ углеродовъ. Въ первомъ случаѣ строеніе нафталина выразилось бы I формулою

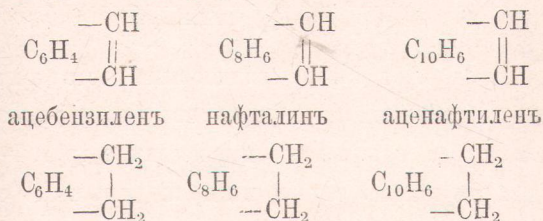


во второмъ случаѣ II формулою



Послѣдняя формула отличается отъ симметрической формулы строенія нафталина, какъ видно, только въ распредѣленіи связей между углеродными атомами.

При такихъ формулахъ строенія нафталина можно было бы допускать слѣдующіе два ряда аналоговъ:

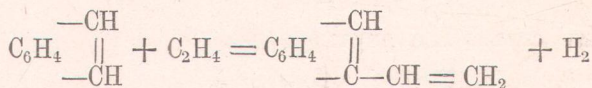


Появленіе нафталина въ тѣхъ условіяхъ пирогенезиса, въ которыхъ можно было ожидать образованія дигидронафталина, аналога аценафтена, изъ ацебензена, не противорѣчитъ допускаемой аналогіи въ строеніи этихъ двухъ углеводородовъ; можно

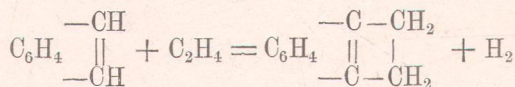
было бы объяснять это тѣмъ, что въ дигидронафталинѣ легче выдѣляются два водорода изъ группы $\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2 \end{array}$, чѣмъ въ аценафтенѣ; а

потому при той высокой температурѣ, при которой имѣетъ мѣсто синтезъ, прямо получается нафталинъ, такъ какъ извѣстно, что ди-и тетрагидронафталины при накаливаніи переходятъ обратно въ нафталинъ.

Но если, во-вторыхъ, принимать возможность синтеза нафталина изъ ацебензилена C_8H_6 и этилена, то мы приходимъ къ двумъ другимъ формуламъ строенія. Или возможно образованіе нафталина по типу синтеза стирола замѣщеніемъ одного Н виниловымъ остаткомъ (Ш формула), по уравненію

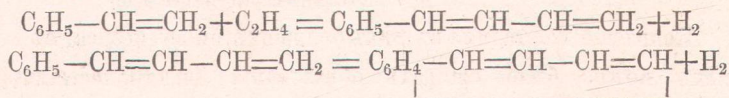


Или ацебензилень реагируетъ съ этиленомъ по типу синтеза аценафтена



Но такой случай строенія не соотвѣтствуетъ главнымъ реакціямъ нафталина.

Наконецъ исходя изъ синтеза нафталина изъ стирола и этилена, можно было бы допустить, что при взаимодѣйствіи бензола и этилена промежуточнымъ продуктомъ является стироль, а что далѣе въ присутствіи этилена въ боковой цѣпи стирола происходитъ замѣщеніе одного водорода виниловымъ остаткомъ; что затѣмъ, по типу образованія аценафтена изъ этилнафталина, выдѣляются два водорода, одинъ изъ боковой цѣпи, а другой—изъ бензоловаго ядра. Въ такомъ случаѣ мы приходимъ къ IV симметрической (общепринятой) формулѣ



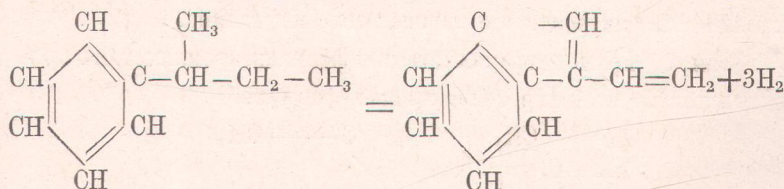
Но такое толкованіе едва-ли соотвѣтствуетъ дѣйствительному ходу реакціи: а судя по синтезу антрацена изъ стирола и бен-

зола, должно думать, что стироль съ этиленомъ даетъ углеводородъ, котораго строеніе выразится I, или II пирогенетическою формулою нафталина. Синтезы А р о н г е й м а и Р а д з и ш е в с к а г о (I. с.) доказываютъ, что нафталинъ можетъ быть также полученъ, исходя изъ изомерныхъ фенилбутиловъ. Они приводятъ къ тѣмъ же четыремъ пирогенетическимъ формуламъ (кроме другихъ, несоотвѣтствующихъ общему характеру реакцій нафталина).

Эти синтезы основаны на отдѣленіи бромистаго водорода отъ замѣщенныхъ фенилбутиловъ и на томъ, что съ выдѣленіемъ частицы водорода, на половину изъ боковой цѣпи и на половину изъ бензиловаго ядра, устанавливается связь между второю парю углеродныхъ атомовъ ядра и боковой цѣпи, подтверждаемая окисленіемъ нафталина въ бензолдикарбоновую (фталевую) кислоту. Можно,

основываясь на неизмѣняемости бромистаго изокротила $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ || \\ \text{CHBr} \end{array}$

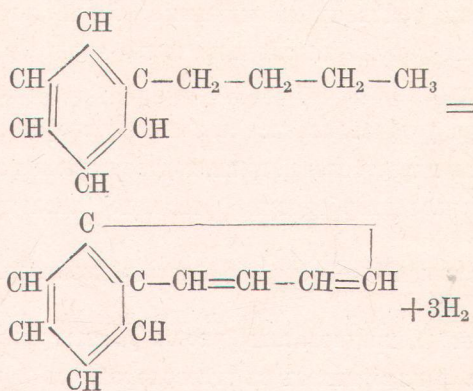
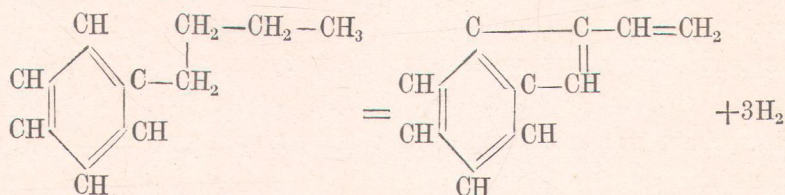
отъ фѣдкаго кали ¹¹⁾, предполагать, что въ разсматриваемыхъ случаяхъ перехода фенилбутиловъ въ углеводороды съ меньшимъ содержаніемъ водорода, бромъ, отдѣляясь въ видѣ бромистаго водорода, отнимаетъ водородъ только отъ сосѣдняго, непосредственно связаннаго углероднаго атома. При такомъ предположеніи число возможныхъ случаевъ строенія ограничивается двумя изъ выведенныхъ на основаніи пирогенезиса нафталина. Изъ четырехъ изомерныхъ фенилбутиловъ триметилфенилметанъ и изопропилфенилметанъ не способны въ смыслѣ выше приведеннаго положенія переходить въ нафталинъ. Метилэтилфенилметанъ ¹²⁾ приводитъ къ III пирогенетической формулѣ, по которой нафталинъ аналогъ стирола.



¹¹⁾ B o u t l e r o w. Mémoires de l'ac. de sc. de St.-Petersbourg, Ser. VII, T. XV, № 7.

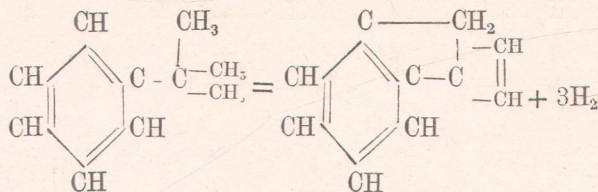
¹²⁾ R a d z i s z e w s k i - Ber. 9, 260.

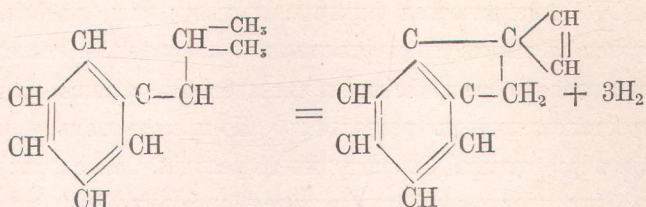
Изъ нормального пропилфенилметана (Радзиевскій 1. с.) возможенъ переходъ къ тому же случаю строенія, или къ симметрической формулѣ.



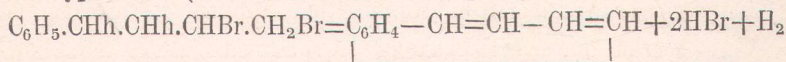
Но если вспомнить, что при синтезахъ нафталина изъ фенилбутиловъ, несомнѣнно съ выдѣленіемъ водорода установленіе связи между второю парю углеродныхъ атомовъ, однимъ въ ароматическомъ ядрѣ, а другимъ въ боковой цѣпи, непосредственно несвязанныхъ между собою,—то подобное же сѣпленіе углеродныхъ атомовъ боковой цѣпи между собою становится очень вѣроятнымъ, особенно въ виду исключительныхъ условий, при которыхъ происходитъ реакція. При такомъ предположеніи изъ изомерныхъ фенилбутиловъ могутъ деривировать всѣ случаи строенія, установленные выше на основаніи пирогенезиса нафталина.

Зам. 1. Триметилфенилметанъ и фенилизопропилметанъ приводятъ только къ 1 пирогенетической формулѣ.

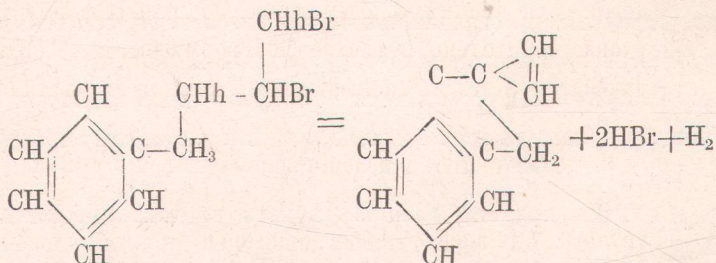




Зам. 2. Для того, чтобъ имѣть возможность выражать строеніе нафталина симметрическою формулою, А р о н г е й мъ (1. с.) допускаетъ, при произведенномъ имъ синтезѣ, перемѣщеніе водородныхъ атомовъ внутри частицы, какъ видно изъ приведеннаго имъ уравненія (h=выдѣляющійся водородъ):



I формула выводится безъ подобнаго допущенія:



И такъ, изъ синтезовъ нафталина могутъ деривировать четыре случая строенія: по первымъ двумъ нафталинъ приравнивается аценафтилену, по третьему — стиrolу, по четвертому его строеніе выражается симметрическою формулою.

Но отъ III формулы приходится отказаться, хотя она и выводится изъ синтезовъ и удовлетворительно объясняетъ реакціи распадѣнія и гидрогенизаціи нафталина. Недостаточность ея слѣдуетъ изъ реакцій окисленія. Если нафталинъ аналогъ стиrolа, то онъ долженъ подобно стиrolу окисляться въ одноосновую кислоту, а между тѣмъ изъ нафталина послѣдней нельзя получить. Даже при слабомъ окисленіи, когда реакція ограничивается главнымъ образомъ выдѣленіемъ частицы водорода изъ двухъ частицъ нафталина, рядомъ съ динафтиломъ образуется двуосновная (фта-левая) кислота.

IV симметрическая формула, какъ мы выше видѣли, не согласуется съ синтезомъ нафталина изъ антрацена и этилена, и не удовлетворяетъ его извѣстнымъ распаденіямъ, а также отношенію къ возстановляющимъ реагентамъ. Но прежде чѣмъ перейти къ другимъ формуламъ, рассмотримъ тѣ реакціи, на основаніи которыхъ была предложена симметрическая формула и насколько соотвѣтствуютъ I и II несимметрическія формулы этимъ реакціямъ.

Окисляемость нафталина и его производныхъ въ фталевую и щавелевую кислоты и отсутствіе въ продуктахъ окисленія одноосновной кислоты, которая бы относилась къ нафталину какъ бензойная къ толуолу—факты, которые не могутъ служить для утвержденія симметрической формулы. Во первыхъ они столько же доказательны для II формулы, во вторыхъ, щавелевая кислота не всегда образуется рядомъ съ фталевою (см. выше); но главное, что распаденіе нафталина при окисленіи, остающееся безъ аналогій, если принимать симметрическую или II формулу, довольно удовлетворительно объясняется I формулою, какъ видно изъ слѣдующаго. Какъ въ аценафтиленѣ, такъ и въ нафталинѣ группа —CH

|| должна при окисленіи переходить въ двѣ карбоксильныя —CH

группы. Для аценафтилена окисленіе при обыкновенныхъ условіяхъ на этомъ останавливается, вслѣдствіе прочности получаемой нафталевой кислоты. Соотвѣтствующая дикарбоновая кислота, де-рививирующая изъ нафталина неизвѣстна *), а по малой прочности окисляется далѣе. По I формулѣ эта непрочность объясняется со-сѣднимъ положеніемъ двухъ карбоксильныхъ группъ у одного углероднаго атома; примѣры этилиденоянтарной кислоты сравнительно съ обыкновенною янтарной, мезоксалевою и др. кислотъ

*) По извѣстно ея діоксипроизводное $C_{20}M_8O_6$, получаемое при окисленіи спирта $C_{10}H_8(OH)_4$ (Neuf. Dictionnaire. Wurtz), или изъ кислоты $C_8H_4Cl(OH)(CO_2H)_2$ (Hermann. Jahresb. f. Ch. 1866, 382). При окисленіи азотною кислотою диоксикислота даетъ фталевую, а при возстановленіи іодистымъ водородомъ, безъ выдѣленія углекислоты, кристаллическую кислоту, вѣроятно, $C_8H_6(CO_2H)_2$.

показываютъ, что подобное строеніе обусловливаетъ меньшую прочность частицы. Переходъ мезоксалевоы кислоты при окисленіи въ щавелевую объясняетъ по аналогіи, отчего изъ нафталина рядомъ съ фталевою кислотою въ большинствѣ случаевъ окисленія образуется щавелевая.

Главный доводъ, приводимый въ подтвержденіе симметрической формулы, именно окисляемость дихлорнафтахинона въ незамѣщенную фталевую кислоту, а пентахлорнафталина, полученнаго изъ перваго въ тетрахлорфталевую кислоту, — теряетъ свое значеніе, если припомнить условія, при которыхъ образуется тетрахлорфталевая кислота. Какъ извѣстно, для окисленія пентахлорнафталина потребно нагреваніе до $180-200^{\circ}$ въ запаянныхъ трубкахъ съ азотною кислотою. Въ такихъ условіяхъ все таки окисленію можетъ подлежать группа C_4Cl_4 , но затѣмъ въ другомъ остаткѣ C_4H_3Cl происходитъ замѣна водорода хлоромъ, выдѣлявшимся при окисленіи (въ свободномъ видѣ, или при посредствѣ NO_2Cl *). Что въ разсматриваемомъ случаѣ имѣетъ мѣсто болѣе сложная реакція — весьма вѣроятно, судя по окисленію гексахлорнафталина. Последний переходитъ по Л о р а н у ¹⁶⁾ при продолжительномъ кипяченіи съ азотною кислотою въ перхлорнафтахинонъ $C_{10}Cl_6(O)_2$ и трихлорфталевую кислоту; между тѣмъ при прямомъ переходѣ можно было бы ждать образованія тетрахлорфталевой кислоты. Наконецъ нужно и то сказать, что кислота, принимаемая Г р а б е за тетрахлорфталевую, недостаточно изслѣдована. Онъ ее считаетъ дериватомъ фталевой кислоты, которую она напоминаетъ по виду, потому что при 250° она переходитъ въ ангидридъ и даетъ постоянную серебряную соль. Но обратнаго перевода въ фталевую кислоту не произведено, а также не была приготовлена та же кислота для сличенія другимъ путемъ **, (напр. окисляя перхлорнафтахинонъ). Слѣдовательно реакція окисленія пентахлорнафта-

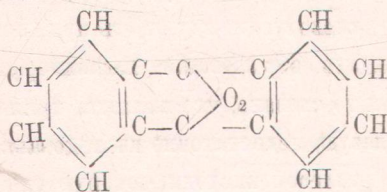
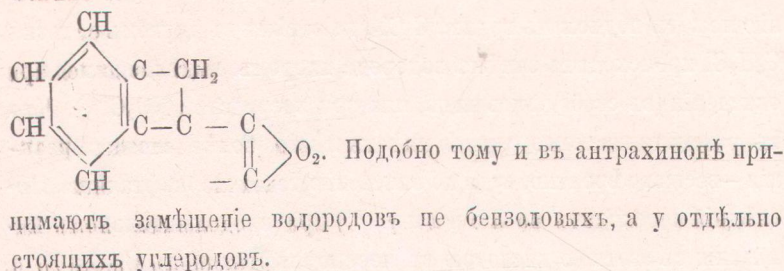
*) Извѣстно, что при дѣйствіи NO_2Cl на феноль получается хинонъ и его хлоросубституты (T i l d e n—Ber. 7, 1025).

¹⁶⁾ G e r h a r d t—Traité, 3, 484.

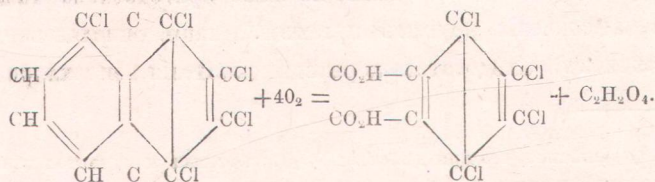
**) А потому описываемая тетрахлорфталевая кислота могла бы также деривировать отъ случая строенія нафталина, выражаемаго II формулою, при

лина недостаточно полно обставлена фактами, чтобы рѣшать вопросъ о строеніи нафталина въ пользу симметрической формулы, или служить аргументомъ противъ I и II несимметрическихъ формулъ.

Что касается остальныхъ доводовъ, приводимыхъ въ пользу симметрической формулы, то они настолько же достаточно объясняются I и II несимметрическими формулами. Фактъ существованія и свойства нафталина вполне согласуются съ II формулою эти факты также достаточно объясняются и I формулою, если принимать, что группа O_2 замѣщаетъ водороды у тѣхъ углеродовъ, которые при распаденіяхъ частицы нафталина легче отдѣляются. Въ такомъ случаѣ строеніе нафтохинона выражается формулою.



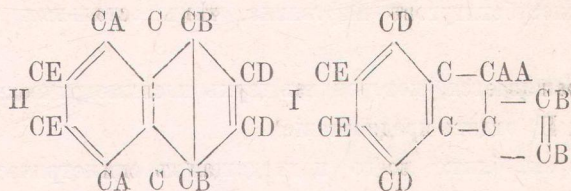
чемъ можно даже принимать съ Г р а б е, что въ пентахлорнафталинѣ окисляется вторая группа $C_2H_2Cl_2$ въ карбоксилы:



Кислота такого строенія, отличающаяся отъ нормальной тетрахлорфталевой кислоты только въ распредѣленіи связей между углеродами, вѣроятно, и въ свойствахъ будетъ близко подходить къ послѣдней.

Изъ предыдущаго видно; что факты, послужившіе для установленія симметрической формулы, подходят точно также къ I и II случаямъ строенія; ни одинъ изъ нихъ не противорѣчитъ послѣднимъ, а фактъ окисленія нафталина во всякомъ случаѣ лучше объясняется I-ою, чѣмъ симметрическою и II-ою формулами.

Остается теперь разсмотрѣть вопросъ объ изомеріи однозамѣщенныхъ производныхъ нафталина, которыхъ, какъ извѣстно, существуетъ два ряда; эти два ряда деривируютъ отъ образующихся одновременно, при дѣйствіи сѣрной кислоты на нафталинъ, двухъ изомерныхъ моносulфокислотъ. Затѣмъ, не исходя изъ sulфокислотъ получены β -нафтаминъ¹⁷⁾ и β -хлорнафталинъ¹⁸⁾. Симметрическая формула предвидитъ для моносубститутовъ только два случая строенія (смотри потому, будетъ ли размѣщаться водородъ сосѣдній съ углеродами негидрогенизованными, или не сосѣдній). Несимметрическія формулы I и II допускаютъ по 4 изомерныхъ моносубститутовъ:



Положительныхъ указаній относительно существованія большаго числа изомерныхъ моносубститутовъ нафталина нѣтъ; но, какъ видно изъ слѣдующаго, существованіе третьяго хлорнафталина, вѣроятно, α -хлорнафталинъ (изъ α - $C_{10}H_7HSO_3$ и PCl_5 ¹⁹⁾ кипитъ при 252° , даетъ съ дымящеюся азотною кислотою динитрохлорнафталинъ, плавящійся при $104-106^\circ$. Гаузмаанъ²⁰⁾ получилъ изъ β - $C_{10}H_7SO_3H$ и PCl_5 при нечистой реакціи продуктъ кипящій около 290° состава $C_{10}H_7Cl(\beta)$. Наконецъ, Аттербергъ (l. c.) получилъ, дѣйствуя хлоромъ на нитронафталинъ, повиди-

¹⁷⁾ Liebermann u. Scheiding—Ber. 1168.

¹⁸⁾ Atterberg—Ber. 9, 317.

¹⁹⁾ Carius—Wurtz, Dictionnaire.

²⁰⁾ Hausmann—Ber. 8, 1505.

тому, третій хлорнафталинъ, кипящій при 254° и дающій съ дымящеюся азотною кислотою динитрохлорнафталинъ, плавящійся при 180° . Пока однако нѣтъ достаточныхъ указаній на то, что хлорнафталинъ Гаузама на представляетъ единичное тѣло.

Въ конечномъ выводѣ оказывается, что отъ симметрической формулы для выраженія строенія нафталина нужно отказаться; потому что:

1) она противорѣчитъ синтезу нафталина изъ антрацена и этилена;

2) что реакціи окисленія и гидрогенизаціи и распаденія нафталина недостаточно объясняются ею;

3) что притомъ неизвѣстно реакціи, которая объяснялась бы менѣе удовлетворительно несимметрическими I и II формулами, лучше объясняющими нѣкоторые другія превращенія нафталина;

4) что въ то же время изъ трехъ разсматриваемыхъ формулъ (I, II и IV) симметрическая предвидитъ меньшее число изомерныхъ моносубститутовъ нафталина, чѣмъ остальные формулы (I и II).

Спрашивается, которой изъ двухъ несимметрическихъ формулъ (I и II) отдать предпочтеніе?

Вторая, ближе всего подходящая къ симметрической, настолько же неудовлетворительно объясняетъ распаденія нафталина и его отношенія къ возстановляющимъ реагентамъ. А потому такъ какъ всѣ упомянутыя реакціи вполне удовлетворительно объясняются I формулою, то при настоящемъ состояніи нашихъ свѣдѣній, строеніе нафталина должно быть выражено I несимметрическою формулою.

Послѣдняя соответствуетъ какъ случаямъ синтеза, такъ и всѣмъ извѣстнымъ превращеніямъ нафталина; она даетъ, какъ выше показано, достаточное объясненіе для распаденій нафталина и его субститутовъ при окисленіи и возстановленіи; настолько же она удовлетворяетъ переходу нафталина въ декагидронафталинъ и гексагидроцимоль. Легкость образованія и сравнительное постоянство продуктовъ присоединенія тоже ею предвидятся.

Если такимъ образомъ строеніе пинѣ извѣстнаго нафталина выражается несимметрическою I формулою, то съ другой сторо-

ны, исходя изъ синтезовъ, нельзя отвергать возможности существованія другаго изомера, котораго строеніе можетъ выражаться II несимметрическою формулою. Производныя послѣдняго изомера должны обладать большимъ постоянствомъ, чѣмъ производныя нинѣ извѣстнаго нафталина. Пока неизвѣстно другаго изомера нафталина; но для продуктовъ полнаго охлоренія вѣроятно существованіе двухъ изомеровъ: первый перхлорнафталинъ $C_{10}Cl_8$, полученный Лораномъ²¹⁾ неизмѣняется отъ ѣдкаго кали; а второй $C_{10}Cl_8$, полученный Бертелло и Юнгфлейшомъ²²⁾ разлагается ѣдкимъ кали. Въ случаѣ, если эта изомерія подтвердится, первому изомеру Лорана придется приписать строеніе, выражаемое II несимметрическою формулою, а тѣлу Б. и Ю. будетъ соотвѣтствовать I формула.

1876 г.

22. О гидрогенизаціи бензола и его гомологовъ *).

Ф. ВРЕДЕНА.

I. ВВЕДЕНИЕ.

Продукты гидрогенизаціи бензола и его гомологовъ до сихъ поръ еще мало извѣстны. Изслѣдованіемъ ихъ занимались Бейеръ¹⁾ и Бертелло²⁾.

Бейеру возстановляющимъ реагентомъ служилъ іодистый фосфоній при высокихъ температурахъ. Бертелло дѣйствовалъ на бензоловые углеводороды избыткомъ іодистоводородной

²¹⁾ Gerhardt-Traité 3, 446.

²²⁾ Bull. 9, 446. Бертелло, имѣвшій оба тѣла, но въ различное время въ рукахъ, допускаетъ возможность изомерій.

^{*}) Напечатано въ видѣ отдѣльной брошюры. Варшава. 1876.

¹⁾ Ann. 155, 266.

²⁾ Bull. soc. ch. Paris 1868.

кислоты. Оказалось, что выбор восстанавливающего реагента имѣетъ большое значеніе, почему оба изслѣдователя пришли къ различнымъ результатамъ.

Іодистый фосфоній по Бейеру на бензолѣ вовсе не дѣйствуетъ. По нагреваніи смѣси обоихъ до 350° , когда большая часть іодистаго фосфонія успѣла разложиться на одноіодистый фосфоръ и водородъ, бензолъ остался неизмѣненнымъ.

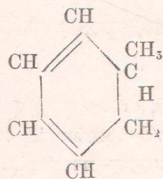
Толуолъ при тѣхъ-же условіяхъ далъ углеводородъ состава C_7H_{10} , который однако не былъ выдѣленъ въ чистомъ видѣ.

Продажный ксилолъ далъ продуктъ, котораго ниже кипящая часть (до 125°) соответствовала формулѣ C_8H_{14} .

Мезитиленъ легче другихъ углеводородовъ восстанавливается іодистымъ фосфоніемъ; продуктъ, по очищеніи дымящеюся азотною кислотою, представлялъ углеводородъ C_9H_{18} .

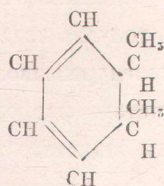
Основываясь на этихъ опытахъ Бейеръ приходитъ къ тому выводу, что при дѣйствіи іодистаго фосфонія число частицъ присоединеннаго водорода обуславливается числомъ боковыхъ цѣпей бензоловаго углеводорода. При этомъ онъ принимаетъ положеніе Грэбе, по которому при восстановленіи бензоловыхъ производныхъ вообще водородъ присоединяется къ тѣмъ углеродамъ, которые связываютъ боковую цѣпь; вмѣстѣ съ тѣмъ двойная связь между углеродами переводится въ простую.

Приведенными положеніями Бейеръ объясняетъ тотъ фактъ, что бензолъ, какъ углеводородъ не заключающій боковой цѣпи, не восстанавливается іодистымъ фосфоніемъ: толуолъ, заключающій одну боковую цѣпь, присоединяетъ 2 Н, причемъ получается углеводородъ, котораго строеніе выражается формулою

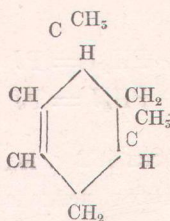


Ксилолъ, у котораго боковыя цѣпи стоятъ у углеродовъ соединен-

ныхъ двойною связью долженъ присоединять 2Н и давать углеводородъ слѣдующаго строенія:



При всякомъ другомъ положеніи боковыхъ цѣпей, бидеривать бензола присоединяетъ 4Н; изъ изоксидола, напр. получается углеводородъ слѣдующаго строенія:

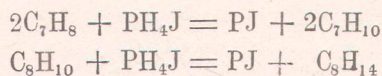


Эти положенія отчасти подтверждаются выше приведенными фактическими результатами, полученными Бейеромъ.

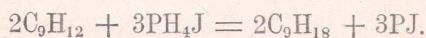
Но нельзя изъ этого заключать, что во всѣхъ случаяхъ число боковыхъ цѣпей бензоловаго углеводорода будетъ опредѣлять предѣлъ возможнаго присоединенія водородныхъ атомовъ. Мы сейчасъ увидимъ, что іодистый водородъ гидрогенизируетъ даже бензолъ до предѣла, переводя всѣ двойныя связи въ простыя. Но и іодистый фосфоній, вѣроятно, способенъ переводить бензоловые углеводороды въ продукты высшей гидрогенизаціи, чѣмъ какіе получены Бейеромъ. Для этого придется только измѣнять количественныя отношенія дѣйствующихъ веществъ. Дѣло въ томъ, что Бейеръ въ избѣжаніе разрывовъ запаянныхъ трубокъ нагревалъ бензоловые углеводороды въ избыткѣ съ недостаточными для возстановленія количествами іодистаго фосфонія; а потому, чтобы вводить въ реакцію рассчитанныя количества послѣдняго, потребныя для гидрогенизаціи, ему приходилось нагревать углеводороды съ іодистымъ фосфоніемъ въ нѣсколько пріемовъ. При

томъ количества іодистаго фосфонія, истрачиваемыя въ общей сложности, мѣнялись для различныхъ углеводовъ, возрастая съ величиною частицы послѣднихъ. Такъ для полученія дигидротолуола, на одну часть толуола издержана одна часть іодистаго фосфонія *). Для тетрагидроксилола на одну часть ксилола издержаны двѣ части іодистаго фосфонія. Для гексагидромезитилена истрачены три части іодистаго фосфонія на одну часть мезитилена **). Какъ видно изъ слѣдующихъ уравненій, Бейеръ бралъ въ общей сложности для гидрогенизаціи количества іодистаго фосфонія, почти соответствующія теоретическимъ для дигидротолуола, тетрагидроксилола, а не для продуктовъ высшей гидрогенизаціи.

По уравненіямъ



на 184 ч. толуола требуются 162 ч. іодистаго фосфонія, или почти часть на часть; а на 106 ч. ксилола 162 ч. іодистаго фосфонія, или на 1 ч. перваго 1½ ч. послѣдняго. Между тѣмъ для тетрагидротолуола уже потребны почти двѣ части іодистаго фосфонія на 1 ч. толуола (162 и 92). Сравнительный избытокъ взять для гексагидромезитилена, именно три части іодистаго фосфонія, вмѣсто двухъ требуемыхъ, по уравненію:



Слѣдовательно очень вѣроятно, что при большихъ относительныхъ количествахъ іодистаго фосфонія можно будетъ также изъ толуола и ксилола доходить до продуктовъ высшей гидрогенизаціи, чѣмъ какіе получены Бейеромъ. А потому выше при-

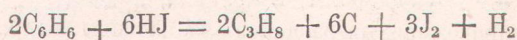
*) Сперва нагрѣвалось 1 ч. толуола съ ½ ч. PH_4J одинъ сутки при 310° до полного разложенія PH_4J ; полученный продуктъ вторично былъ запаянъ съ ½ ч. PH_4J и нагрѣтъ до 350° въ теченіи 5 сутокъ.

**) Въ четыре приема. Сперва 1 ч. C_9H_{12} съ ½ ч. PH_4J нагрѣвались при 250—280° трое сутокъ; первый продуктъ съ ½ ч. PH_4J при 280—320° трое сутокъ; второй продуктъ съ 1 ч. PH_4J при той же температурѣ нѣсколько сутокъ; затѣмъ третій продуктъ съ 1 ч. PH_4J опять нѣсколько сутокъ.

веденія положенія Гр е б е, принимаемыя Бейеромъ оправдываются только въ нѣкоторыхъ случаяхъ.

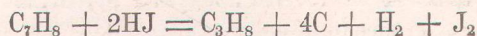
Іодистоводородная кислота одна, высшей концентраціи, взятая въ избыткѣ гидрогенизуетъ при 280° бензолъ и его гомологи безъ исключенія до предѣла, т. е. переводитъ ихъ въ такіе углеводороды, на которые новыя количества іодистоводородной кислоты не дѣйствуютъ и которые неспособны къ реакціямъ присоединенія, а только къ двойнымъ разложеніямъ. Такое дѣйствіе іодистоводородной кислоты изслѣдовано Бертелло.

Изъ бензола Бертелло получилъ, примѣняя іодистоводородную кислоту въ количествѣ нѣсколько больше, чѣмъ сколько потребно для гидрогенизаціи до предѣла (20 ч. на 1 ч. бензола), только продукты распада бензола, именно пропанъ и уголь:



Но нагрѣвая бензолъ съ 80 в. ч. іодистоводородной кислоты при 280°, Бертелло замѣтилъ только слѣды пропана; главный продуктъ представлялъ углеводородъ, деривирующій изъ бензола безъ распада частицы послѣдняго, кипящій при 69°, по постоянству близкій къ предѣльнымъ гомологамъ метана. При дѣйствіи новыхъ количествъ іодистоводородной кислоты онъ не измѣнялся. Составъ его Бертелло выражаетъ формулою C_6H_{14} .

При дѣйствіи іодистоводородной кислоты не въ избыткѣ на толуолъ (20 ч. кислоты на 1 ч. углеводорода), послѣдній распадается по Бертелло подобно бензолу на пропанъ и уголь,



Тоже распаденіе при дѣйствіи 20 ч. кислоты Бертелло констатировалъ для ксилола, кумола и цимола.

Избытокъ іодистоводородной кислоты переводитъ толуолъ въ углеводородъ, кипящій при 94—96°, обладающій свойствами предѣльнаго углеводорода, которому Бертелло приписываетъ формулу C_7H_{16} .

Изъ кумола (т. к. 165°, изъ каменноугольнаго дегтя) Бертелло получилъ при дѣйствіи избытка іодистоводородной

кислоты углеводородъ, кипящій при 135—140°, постоянный относительно реактивовъ, которому Б е р т е л о даетъ формулу C_9H_{20} .

Ц и м о л ь (т. е. 180°, изъ каменноугольнаго дегтя) въ тѣхъ же условіяхъ переходитъ въ углеводородъ, кипящій при 155—160°, обладающій свойствами предѣльнаго углеводорода, который Б е р т е л о считаетъ водородистымъ дециломъ $C_{10}H_{22}$.

Слѣдовательно по отношенію къ ароматическимъ углеводородамъ дѣйствіе іодистаго фосфонія существенно разнится отъ дѣйствія іодистоводородной кислоты, насколько позволяютъ думать извѣстные по нимъ факты. Первый реагентъ не обуславливаетъ распадѣній частицы бензоловыхъ углеводородовъ, и только съ трудомъ гидрогенизируетъ ихъ, а на бензолъ вовсе не дѣйствуетъ. Напротивъ, іодистоводородная кислота гидрогенизируетъ всѣ бензоловые углеводороды до предѣла, причемъ идутъ побочныя реакціи, сопровождаемыя распадѣніемъ частицы гидрогенизируемаго углеводорода, вѣроятно отъ выделяющагося при возста новленіи іода въ свободномъ видѣ, какъ это уже высказано Б е р т е л о.

Б е р т е л о предполагаетъ, что ему удался прямой переходъ отъ бензоловыхъ углеводородовъ къ гомологамъ болотнаго газа. Такой переходъ, не сопровождаемый распадѣніемъ частицы бензола и его гомологовъ, противорѣчитъ фактамъ извѣстнымъ для другихъ бензоловыхъ производныхъ, присоединяющихъ не болѣе 6 элементарныхъ атомовъ или одноатомныхъ группъ.

Уже Б е й е р ь недовѣрчиво отнесся къ опытамъ Б е р т е л о. Онъ указываетъ на то, что продукты предѣльной гидрогенизаціи бензоловыхъ углеводородовъ, деривируя отъ углеводорода C_6H_{12} , представляющаго тоже строеніе какъ бензолъ съ замѣною двойныхъ связей простыми, могутъ обладать постоянствомъ относительно реактивовъ, близкимъ къ постоянству гомологовъ болотнаго газа.

Съ другой стороны при опытахъ возстановленія камфарной кислоты и изоксилала мнѣ не удавалось дальнѣйшее возстановленіе гексагидроизоксилала. Въ виду этихъ противорѣчій повтореніе опытовъ Б е р т е л о сдѣлалось желательнымъ.

Оказалось, что также въ условіяхъ, въ которыхъ Бертело возстановлялъ толуолъ, камфарную кислоту и нафталинъ образуются не водородистые гептилъ, октилъ и децилъ, какъ то утверждаетъ Бертело, а гексагидропроизводные толуола, изоксилола и цимола.

Эти факты показываютъ, что предѣлъ гидрогенизаціи ароматическихъ углеводородовъ, бензола и его гомологовъ, достигнуть по присоединеніи 6Н.

О дѣйствиі другихъ возстановителей на бензоловые углеводороды едва что извѣстно.

Перехожу къ описанію опытовъ возстановленія бензола, толуола, изоксилола и камфарной кислоты. Начну съ полученія гексагидроксилола, такъ какъ его полученіе и свойства, на сколько возможно было, подробнѣе прослѣжены. О гексагидроцимолѣ уже говорилось въ статкѣ о гидрогенизаціи нафталина.

II. СОБСТВЕННЫЯ ИЗСЛѢДОВАНІЯ.

Гексагидроизоксилолъ *).

Приготовленіе гексагидроизоксилола изъ изоксилола. По три куб. центим. изоксилола нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ съ 10 куб. центим. дымящейся при 0° іодистоводородной кислоты и полуграммомъ краснаго фосфора двое сутокъ при 280° (нагрѣваніе не должно быть выше 150° до появленія свободнаго іода въ трубкахъ, въ избѣжаніи разрывовъ трубокъ при быстромъ разложеніи іодистаго фосфонія). Промытый щелочью и водою и высушенный маслянистый продуктъ вторично былъ обработанъ указаннымъ способомъ іодистоводородною кислотою и фосфоромъ; углеводородъ полученный отъ второй операціи, обработанный при комнатной температурѣ бромомъ и англійскою сѣрною кислотою въ третій разъ былъ запаянъ и нагрѣтъ съ іодистоводородною кислотою и фосфоромъ. Въ конечномъ ре-

*) Большая часть опытовъ надъ гексагидроизоксилоломъ была произведена въ лабораторіи С.-Петербургскаго университета.

зультатъ получено масло, которое послѣ промывки, высушиванія надъ хлористымъ кальціемъ и обработки металлическимъ натріемъ при 150° , почти вполнѣ переходило отъ $115-120^{\circ}$. По аналитическимъ даннымъ оно оказалось гексагидроизоксилоломъ.

0,2098 гр. вещества дали 0,6574 гр. CO_2 и 0,2756 гр. H_2O

C_8 — 96 — 85,71	найдено 85,45
H_{16} — 16 — 14,29	„ 14,60
112 — 100	

Опредѣленіе плотности пара привело къ слѣдующимъ результатамъ:

Вѣсъ вещества	0,1045
Объемъ пара	102,9 куб. центим.
Высота ртутнаго столба	551 мм.
Показаніе барометра	758,3 мм. (0°)
Температура	100°

Найденная плотность пара (по отношенію къ воздуху) = 3,75
 C_8H_{16} требуетъ 3,87

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса:

Вѣсъ воды при 0°	2,1145
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0°	1,6422
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0°	0,777

Англійская сѣрная кислота при комнатной температурѣ на углеводородъ не дѣйствовала; бромъ не соединялся, а черезъ нѣкоторое время начиналось выдѣленіе бромистаго водорода.

100 ч. изоксилола дали 80 ч. гексагидропроизводнаго.

Приготовленіе гексагидроизоксилола изъ камфарной кислоты. Для сличенія тотъ же углеводородъ былъ снова приготовленъ, исходя изъ камфарной кислоты ³⁾. Для того камфарная кислота нагрѣвалась съ дымящеюся іодистоводородною кислотою (12 ч. на 1 ч. первой) при 280° въ теченіи 48 часовъ. Для предотвращенія разрывовъ, изъ трубокъ при началѣ

³⁾ См. Ф. Вреденъ—Монографія камфарной кислоты, стр. 42.

нагрѣванія выпускались газы, образующіеся при разложеніи камфарной кислоты. Обработанный англійскою сѣрною кислотю, промытый, высушенный и нагрѣтый при 150° съ металлическимъ натріемъ углеводородъ почти цѣликомъ переходилъ отъ $115-120^{\circ}$; 100 ч. камфарной кислоты дали 50 ч. углеводорода, который оказался чистымъ гексагидроизоксилломъ.

0,1872 гр. вещества дали 0,585 гр. CO_2 и 0,2398 гр. H_2O .

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_8 & 96 & - 85,71 \text{ найдено } 85,23 \\ \text{H}_{16} & - 16 & - 14,29 \quad ,, \quad 14,23 \\ \hline & 112 & 100,00 \end{array}$$

При вторичномъ нагрѣваніи анализированнаго углеводорода съ семью частями іодистоводородной кислоты при тѣхъ же указанныхъ условіяхъ, послѣдній не измѣнился, какъ показываютъ слѣдующія аналитическія данныя:

- 1) 02,573 гр. вещества дали 0,8025 гр. CO_2 и 0,3286 гр. H_2O .
- 2) 0,1122 гр. ,, ,, 0,3195 гр. CO_2 и 0,1324 гр. H_2O .

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_8 & - 96 & - 85,71 \text{ найдено } 85,06 \text{ и } 85,26 \\ \text{H}_{16} & - 16 & - 14,29 \quad ,, \quad 14,19 \text{ и } 14,39 \\ \hline & 112 & 100,00 \end{array}$$

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при 0°	2,9502
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0° . .	2,3137
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0° . . .	0,784

Какъ видно, для удѣльнаго вѣса получилось тоже число какъ прежде (1. с.).

Для нитрованія на 5 куб. центим. C_8H_{16} было взято 90 куб. центим. смѣси дымящейся азотной (1 об.) и сѣрной (2 об.) кислотъ. Смѣсь слегка подогрѣвалась. Получился тринитроизоксиллолъ. Если брать меньше нитрующей смѣси, то образуются маслянистые продукты.

Но такъ какъ углеводородъ изъ изоксиллола, обработанный бромомъ и сѣрною кислотю (недѣйствующихъ на гексагидроизоксиллолъ, но измѣняющихъ низшія степени гидрогенизаціи) послѣ

нагрѣванія въ третій разъ съ фосфоромъ и іодистоводородною кислотою далъ гексагидроизоксилоть; а кромѣ того гексагидроизоксилоть изъ камфарной кислоты не измѣнился, по нагрѣваніи съ свѣжими количествами іодистоводородной кислоты, — то возможность получения водородистаго октила изъ камфарной кислоты принимаемая Бертелло, мнѣ показалась вообще сомнительною и я рѣшился повторить опытъ возстановленія камфарной кислоты въ условіяхъ, указанныхъ Бертелло.

Дѣйствіе іодистоводородной кислоты на камфарную въ условіяхъ, указанныхъ Бертелло. По одному грамму камфарной кислоты нагрѣвалось при 280° въ теченіи 24 часовъ въ запаянныхъ трубкахъ съ 30 куб. центим. дымящейся при 0° іодистоводородной кислоты. По нагрѣваніи въ трубкахъ оказался поверхъ водянистой жидкости слой масла, которое было промыто щелочью, водою и высушено надъ хлористымъ кальціемъ. Получилось изъ 10 гр. камфарной кислоты 7 куб. цент. сухаго углеводорода. По нагрѣваніи съ металлическимъ натріемъ при 160° онъ почти цѣликомъ переходилъ отъ $116-120^{\circ}$; составъ его соотвѣтствовалъ формулѣ C_8H_{16} , а не C_8H_{18} , какъ принимаетъ Бертелло.

0,1351 гр. вещества дали 0,425 гр. CO_2 и 0,178 гр. H_2O .

C_8 — 96 — 85,71 найдено 85,87 C_8 — 96 — 84,21

H_{16} — 16 — 14,29 „ 14,63 H_{18} — 18 — 15,79

112 100,00

114 100

Опредѣленіе плотности пара:

Вѣсъ вещества 0,1061 гр.

Объема пара 95,4 куб. центим.

Высота ртутнаго столба 526 мм.

Показаніе барометра 743,8 мм. (0°)

Температура 100°

Найденная плотность пара (по отношенію къ воздуху) = 3,92

C_8H_{16} — 3,87

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса:

Вѣсъ воды при 0° 2,3985 гр.

Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0°	1,8740 „
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 20°	1,8342 „
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0° . .	0,781 „
id. при 20° по отношенію къ водѣ при 0° .	0,765 „

При нитрованіи этого углеводорода азотносѣрною кислотою въ выше указанныхъ условіяхъ получился тринитроизоксидолъ. Дымящаяся сѣрная кислота при обыкновенной температурѣ на углеводородъ не дѣйствовала, медленно при нагреваніи съ выдѣленіемъ сѣрнистаго ангидрида, причемъ образовалась неясно кристаллическая сульфокислота, ближе неизслѣдованная.

Приведенныя числовыя данныя показываютъ, что какъ изъ изоксидола, такъ и исходя изъ камфарной кислоты при различныхъ условіяхъ полной гидрогенизаціи былъ полученъ одинъ и тотъ-же гексагидроизоксидолъ C_8H_{16} , дающій при нитрованіи тринитроизоксидолъ, неспособный къ реакціямъ прямаго присоединенія и вообще отличающійся постоянствомъ относительно реактивовъ, чѣмъ онъ отличается отъ тетрагидроизоксидола.

Желая нѣсколько ближе познакомиться съ его свойствами, я сперва обратился къ изученію дѣйствія галоидовъ брома и іода на него.

Б р о м ъ дѣйствуетъ на гексагидроизоксидолъ при смѣшеніи болѣе значительныхъ количествъ съ самонагреваніемъ и обильнымъ выдѣленіемъ бромистаго водорода; получаютъ, если брать избытокъ брома и нагревать смѣсь не выше 100° до прекращенія выдѣленія бромистаго водорода, непостоянныя маслянистыя бромосубституты, чернѣющіе отъ алкогольнаго кали, выдѣляя большія количества бромистаго калия. Мнѣ не удавалось замѣчать образованія какихъ-либо болѣе постоянныхъ, или кристаллическихъ тѣлъ.

І о д ъ дѣйствуетъ на гексагидроизоксидолъ при нагреваніи съ постояннымъ выдѣленіемъ іодистаго водорода. Въ одномъ опытѣ было израсходовано около шести частей іода на одну часть углеводорода. Къ концу реакціи выдѣленіе іодистаго водорода слабое. Главнымъ продуктомъ является бурое, смолистое вещество, содержащее іодъ; кромѣ того было получено масло, котораго

большая часть переходила отъ $90-120^{\circ}$, а меньше отъ $120-140^{\circ}$. Последняя фракція съ бромомъ дала при обыкновенной температурѣ, выдѣляя бромистый водородъ, бѣлый, кристаллическій бромосубститутъ, растворимый въ хлороформѣ, кипящемъ алкогольѣ, плавившійся при 220° и нитрующійся, растворяясь въ дымящейся азотной кислотѣ. Остатокъ, кипѣвшій при $90-140^{\circ}$ былъ затѣмъ окисленъ марганцовокислымъ калиемъ въ щелочной жидкости на водяной банѣ; окисленіе шло медленно, но масло окислялось главнымъ образомъ въ углекислоту и воду, а присутствіе какихъ-либо нерастворимыхъ въ водѣ кислотъ не удалось доказать.

Такъ какъ не удалось переходъ къ изоксилолу при посредствѣ брома и іода, то я испробовалъ дѣйствіе слабо накаленной окиси свинца на пары гексагидроизоксилола, по способу Бера и Фандорпа ¹⁾. При этомъ происходила сложная реакція, присутствіе изоксилола въ продуктахъ не удалось доказать.

Затѣмъ было испробовано дѣйствіе различныхъ окислителей на гексагидроизоксилолъ.

Продажная азотная кислота, разбавленная равнымъ объемомъ воды (болѣе слабая кислота не дѣйствуетъ) окисляетъ гексагидроизоксилолъ хотя медленно съ полнымъ разрушеніемъ частицы; при реакціи выдѣляется углекислота и образуются уксусная и слѣды маслянистой кислоты, по запаху похожей на масляную. Но прямыхъ продуктовъ окисленія изоксилола не получено. Оставшееся при реакціи нераствореннымъ масло, оказалось нетронутымъ гексагидроизоксилоломъ, дававшимъ при нитрованіи тринитроизоксилолъ.

На столько же безуспѣшно было окисленіе гексагидроизоксилола хромовою окислительною смѣсью или хромовою кислотою въ уксуснокисломъ, или водномъ растворѣ. Слабые растворы не дѣйствуютъ, а въ крѣпкихъ происходитъ разрушеніе частицы углеводорода.

По реакціямъ окисленія гексагидроизоксилолъ подобенъ предѣльнымъ жирнымъ углеводородомъ, а также по другимъ выше

¹⁾ Ber. 6, 753.

приведеннымъ реакціямъ, чѣмъ онъ отличается отъ тетрагидроизоксилора. Другое свойство, которымъ онъ отличается отъ послѣдняго то, что онъ изъ воздуха не поглощаетъ кислорода—что составляетъ характерное отличіе тетрагидроизоксилора ³⁾).

Гексагидротолуолъ.

Приготовление гексагидротолуола изъ толуола, въ условіяхъ, указанныхъ Бертело ⁴⁾). По 0,6 куб. центим. толуола нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ при 280° 48 часовъ съ 20 куб. центим. дымящейся при 0° іодистоводородной кислоты. Промытый и высушенный маслянистый продуктъ былъ поставленъ на двое сутокъ съ дымящеюся азотною кислотю, которая растворяла незначительную часть съ слабымъ выдѣленіемъ газа при комнатной температурѣ; нетронутый углеводородъ снятъ и вновь поставленъ съ азотносѣрною кислотю на двое сутокъ, при чемъ ничего уже не растворялось. Изъ 10 куб. центим. толуола получено послѣ послѣдней обработки 8 куб. цент. углеводорода, который, по нагрѣваніи съ металлическимъ натріемъ при 150°, переходилъ при перегонкѣ почти цѣликомъ отъ 94 до 100°. Составъ его выражается формулою C_7H_{14} , а не C_7H_{16} (Бертело), что подтверждается слѣдующими аналитическими данными:

- 1) 0,1559 гр. вещества дали 0,4842 гр. CO_2 и 0,2009 гр. H_2O
 2) 0,1516 гр. „ „ 0,4751 гр. CO_2 и 0,1912 гр. H_2O

C_7	— 84 —	85,71	найдено	85,34	85,47
H_{14}	— 14 —	14,29	„	14,32	14,01
	98	10000			

³⁾ Приведенные факты показываютъ, что полученный мною раньше углеводородъ изъ изоксилора, который я считалъ за смѣсь C_7H_{16} и C_7H_{14} (См. Ф. В р е д е н ѣ—Монографія и т. д.) представлялъ за недостаткомъ вещества неполнѣй очищенный гексагидроизоксилоръ.

⁴⁾ Опыты возстановленія толуола и бензола произведены мною при содѣйствіи г. З н а т о в и ч а, которому считаю пріятнымъ долгомъ выразить свою искреннюю признательность за его усердную помощь.

Опредѣленіе плотности пара дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ вещества	0,0864	гр.
Объема пара	95,4	куб. центим.
Высота столба ртути	550	мм.
Показаніе барометра	756,4	мм. (0°)
Температура	100°	

Найденная плотность пара (по отношенію къ воздуху) = 3,36

C_7H_{14} требуетъ 3,38

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса:

Вѣсъ воды при 0°	2,3973	гр.
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0°	1,8509	„
Вѣсъ „ „ „ при 20°	1,8167	„
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0°	0,772	„
id. при 20° по отношенію къ водѣ при 0°	0,758	„

Полученный углеводородъ представлялъ безцвѣтную, легко-подвижную, маслянистую летучую жидкость, напоминающую по запаху гексагидроизоксилоть. Какъ видно изъ способа очищенія, азотносѣрная кислота не дѣйствуетъ на него при комнатной температурѣ; но при нагреваніи происходитъ окисленіе — углеводородъ вполне сгораетъ въ углекислоту и воду. Недостатокъ вещества лишилъ меня возможности повторить опытъ нитрованія съ болѣе слабою азотною кислотой.

Для приготовленія болѣе значительныхъ количествъ гексагидротолуола, я хотѣлъ примѣнить свой способъ возстановленія фосфоромъ и іодистымъ водородомъ, по которому изоксилоть съ полнымъ успѣхомъ былъ переведенъ въ гексагидропроизводное. Но оказалось, что не смотря на 48-часовое нагреваніе при 280° съ возстановительною смѣсью толдуоль вовсе не измѣнился. При нитрованіи азотносѣрною кислотой промытаго и высушеннаго маслянистаго продукта, постоянно охлаждаемаго смѣсью при реакціи, масло перешло въ кристаллическое нитротѣло безъ выдѣленія газовъ, или красныхъ паровъ. При параллельномъ опытѣ съ чистымъ толдуолемъ были наблюдаемы тѣ же явленія и получено кристаллическое нитротѣло, кото-

рое плавилось на одномъ термометрѣ съ полученными въ первомъ случаѣ кристаллами при точно совпадавшей температурѣ 75—78°.

Гексагидробензолъ.

Приготовление гексагидробензола изъ фенола, по Бертело. Гексагидробензолъ получается съ трудомъ вслѣдствіе постоянства бензола относительно возстановителей. Не смотря на большое число опытовъ, мнѣ всетаки не удалось приготовить достаточныя количества этого углеводорода въ чистомъ видѣ.

По 0,5 гр. фенола, запаянныхъ съ 20 куб. центим. дымящейся при 0° іодистоводородной кислоты въ стеклянныхъ трубкахъ, нагрѣвались 40 часовъ при 265°. Маслянистый продуктъ промытый и высушенный сильно флуоресцировалъ и перегонялся главнымъ образомъ выше 100°. Фракція, кипѣвшая выше 100° содержала вѣроятно продукты конденсаціи, образовавшіеся въ присутствіи свободного іода. При вторичной обработкѣ іодистоводородною кислотою въ присутствіи краснаго фосфора она осталась безъ измѣненія. Часть, кипѣвшая ниже 100°, была обработана въ смѣгу дымящеюся азотною кислотою; оставшійся неизмѣненный углеводородъ, промытый, высушенный, послужилъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса.

Вѣсъ воды при 0°	1,0016
Вѣсъ равнаго объема углеводорода при 0° . .	0,7697
Удѣльный вѣсъ углеводорода при 0° . . .	0,768

Но я считаю полученное число нѣсколько выше истиннаго удѣльнаго вѣса, потому, что при послѣдующей перегонкѣ надъ натріемъ, послѣдній еще дѣйствовалъ на углеводородъ.

Было произведено сжиганіе углеводорода, перегнаннаго надъ натріемъ; но анализъ¹ вышелъ неудовлетворительнымъ, такъ какъ въ суммѣ получено 98 вмѣсто 100. Но содержаніе углерода и водорода, перечисленное на 100, удовлетворяло формулѣ C_6H_{12} .

При нагрѣваніи бензола съ іодистоводородною кислотою, въ тѣхъ же условіяхъ, указанныхъ Бертело, не получа-

ется высококипящихъ маселъ, а весь продуктъ переходитъ до 80° . Но требуется нагреваніе не ниже 280° и не менѣе 48 часовъ; иначе въ продуктѣ содержится неизмѣненный бензолъ. На полученный чистый гидроуглеводородъ, охлаждаемый снѣгомъ, дымящаяся азотная кислота не дѣйствуетъ; но при комнатной температурѣ появляются чрезъ однѣ сутки азотные окислы, а при дальнѣйшемъ стояніи изъ смѣси начинаетъ выдѣляться газъ, причемъ реакція постепенно ускоряется—въ продуктѣ получается нитробензолъ.

Слѣдовательно, въ гексагидробензолѣ присоединенный водородъ легче окисляется, чѣмъ въ другихъ извѣстныхъ предѣльныхъ гидроуглеводородахъ бензоловаго ряда.

Ни бензола, ни фенола не удастся возстановлять фосфоромъ и іодистоводородною кислотою по способу, примененному для гидрогенизаціи изоксилола. Бензолъ при этомъ, послѣ 48-часоваго нагреванія до 280° , вовсе не измѣнился. Продуктъ, охлаждаемый снѣгомъ, нитровался дымящеюся азотною кислотою до конца съ тѣми же явленіями, какія были наблюдаемы при повѣрочномъ опытѣ нитрованія чистаго бензола. Фенолъ реагируетъ съ фосфоромъ и іодистоводородною кислотою въ тѣхъ же условіяхъ, образуя бурое, густое масло, нацѣло растворимое въ ѣдкомъ кали и содержащее фосфоръ.

III. ЗАКЛЮЧЕНІЕ.

Изъ произведенныхъ изслѣдованій оказывается въ общемъ выводѣ, что бензолъ и его гомологи неспособны присоединять болѣе 6H; что прямой переходъ отъ нихъ безъ распаденій ихъ частицы къ гомологамъ метана не осуществимъ.

Мы должны допускать существованіе втораго ряда предѣльныхъ углеводородовъ, содержащихъ на 2H меньше сравнительно съ гомологами метана, съ одинаковымъ числомъ углеродныхъ атомовъ въ частицѣ. Члены этого втораго ряда заключаютъ замкнутое бензоловое ядро; составъ ихъ соот-

вѣтствуетъ общей формулѣ $C_6H_{12-m} R_m$, если чрезъ R означать одноатомные спиртовые радикалы. Между членами этого ряда замѣчается также правильность въ измѣненіи ихъ свойствъ, какая доказана для другихъ болѣе изученныхъ гомологическихъ рядовъ. Это видно изъ прилагаемой таблицы, въ которой приведены точки кипѣнія и числа для удѣльнаго вѣса:

т. к.		уд. в.
C_6H_{12} —69	—	0,76 (0°)
C_7H_{14} —97	—	0,772
C_8H_{16} —118	—	0,777
C_9H_{18} —135—138	—	(0,79 ?)
$C_{10}H_{20}$ —153—158	—	0,802

Замѣчаніе. Для сокращеній я обозначаю предѣльные и непредѣльные ароматическіе углеводороды названіями, производными отъ названій бензола и его гомологовъ, измѣняя окончанія на алъ для предѣльной стадіи, елъ для слѣдующей непредѣльной стадіи и т. д.; по порядку гласныхъ въ алфавитѣ.

C_6H_{12} —бензалъ	C_7H_{14} —толуалъ
C_6H_{10} —бензелъ	C_7H_{12} —толуелъ
C_6H_8 —бензилъ	C_7H_{10} —толуилъ
C_6H_6 —бензолъ	C_7H_8 —толуолъ и т. д.

Изъ выше приведенной таблицы видно, что въ ряду для послѣднихъ четырехъ членовъ гомологической разности въ составѣ соответствуетъ приблизительно разность въ точкахъ кипѣнія на 20°, а разность удѣльнаго вѣса равная 0,01. Такъ для гексагидрометилена Бейеръ не производилъ опредѣленія удѣльнаго вѣса; но судя по тому положенію, какое онъ занимаетъ въ гомологическомъ ряду, должно думать, что его удѣльный вѣсъ будетъ средній между изоксилаломъ и цималомъ, т. е. около 0,79.

Новый рядъ предѣльныхъ углеводородовъ представляетъ много общаго съ рядомъ метана; но въ тоже время въ отдѣльных членахъ ряда сказывается ихъ принадлежность къ группѣ ароматическихъ тѣлъ.

Они обладают болѣе значительнымъ удѣльнымъ вѣсомъ сравнительно съ другими углеводородами одинаковаго эмпирическаго состава. Подобно гомологамъ метана они не способны къ реакціямъ прямого присоединенія; они отличаются такимъ же постоянствомъ относительно реактивовъ, или склонностью давать сложныя реакціи. Это затрудняетъ ихъ изслѣдованіе и потому Бейеръ и Бертело ограничивались главнымъ образомъ отыскиваніемъ метода приготовленія ароматическихъ гидроуглеводородовъ, а про свойства ихъ они даютъ самыя скудныя указанія: мы не находимъ даже свѣдѣній относительно удѣльнаго вѣса. Последнее обстоятельство вѣроятно и ввело Бертело въ заблужденіе касательно состава предѣльныхъ гидропроизводныхъ бензола и его гомологовъ.

Но при всемъ сходствѣ предѣльные бензоловые гидроуглеводороды рѣзко отличаются отъ гомологовъ метана тѣмъ, что водородные атомы, обуславливающіе переводъ двойныхъ связей бензоловаго ядра въ простыя, сравнительно легче отдѣляются; получаются производныя съ нормальнымъ бензоловымъ ядромъ. Такъ отъ бензола уже при комнатной температурѣ происходитъ при дѣйствіи дымящейся азотной кислоты откисленіе присоединеннаго водорода и нитрованіе бензола *in statu nascenti*; изоксалаъ при нагрѣваніи съ азотносѣрною кислотою даетъ единичный продуктъ—тринитроизоксололъ; гексагидромезитилень переводится дымящеюся азотною кислотою въ тринитромезитилень.

Реакціи окисленія не ведутъ, судя по примѣру изоксалаа, къ опредѣленнымъ результатамъ.

Замѣчаніе. Легче окисляются тетрагидропроизводныя. Такъ изоксидель⁶⁾ даетъ при дѣйствіи хромовой окислительной смѣси изотолуиловую и изофталевую кислоты.

Легкость, съ какою бензолъ и его гомологи гидрогенизируются, растетъ, по видимому, съ числомъ метиловыхъ группъ, заключенныхъ въ углеводородъ (вѣроятно, вообще съ величиною частицы). Такъ изъ трехъ углеводородовъ бензола, толуола и

⁶⁾ Ф. Вредень—1. с.

изоксилла, обработанныхъ при совершенно тождественныхъ условіяхъ іодистоводородною кислотою и краснымъ фосфоромъ, первые два остались совершенно неизмѣненными, тогда какъ послѣдній гидрогенизировался до предѣла.

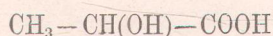
Обратно: бензаль отдаетъ, какъ мы видѣли, присоединенный водородъ уже при обыкновенной температурѣ при дѣйствіи азотной кислоты, а изоксилаль и гексагидромезитилень только при нагреваніи.

1876 г.

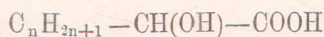
23. Объ окисленіи вторичныхъ оксикислот α ряда *).

Проф. Н. Лея.

Обыкновенная молочная кислота, основность которой была такъ долго спорнымъ вопросомъ, не смотря на то, что сама кислота была извѣстна уже въ прошломъ столѣтіи, а кислотный характеръ ея указанъ еще Берцеліусомъ — должна быть разсматриваема, на основаніи формулы строенія:



какъ простѣйшій представитель тѣхъ вторичныхъ оксикислотъ, въ которыхъ алкогольная группа $\text{CH}(\text{OH})$ находится въ непосредственномъ сосѣдствѣ съ карбоксилемъ, и которыя составляютъ такимъ образомъ α рядъ вторичныхъ оксикислотъ общей формулы



Работы Доссіоса ¹⁾ показали, что при прямомъ окисленіи молочная кислота распадается на уксусную кислоту, угольный

*) См. магистерскую диссертацию подъ этимъ-же заглавіемъ. Варшава. 1876.

¹⁾ Dossios. Ann. 146, 161.