

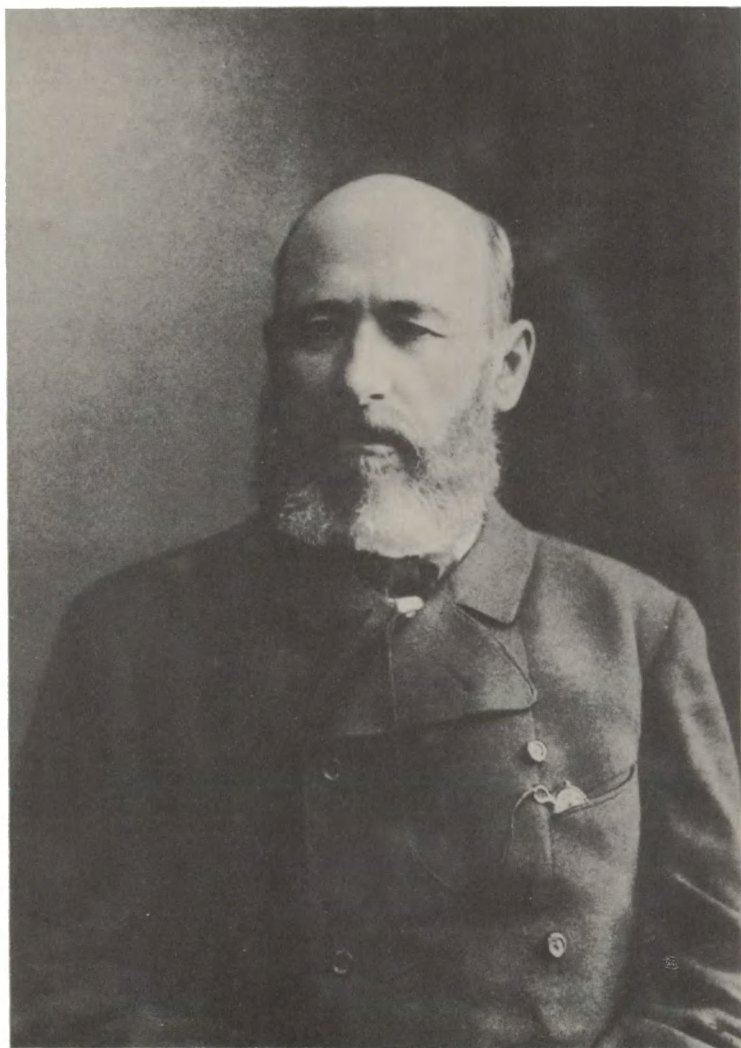
НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО

НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО

А.М.Бутлеров

ЛЕКЦИИ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

18



R. B. Myers

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

АРХИВ АН СССР





НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО

Серия основана
академиком С.И. Вавиловым в 1948 г.
Возобновлена в 1980 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

член-корреспондент АН СССР С.Р. Микулинский
(ответственный редактор),
кандидат географических наук О.А. Александровская,
академик А.А. Баяв,
член-корреспондент АН СССР Г.М. Бонгард-Левин,
академик В.И. Гольдманский,
кандидат исторических наук В.Д. Есаков,
доктор физико-математических наук С.П. Капица,
кандидат технических наук Э.П. Карпеев,
член-корреспондент АН СССР И.Д. Ковальченко,
доктор исторических наук А.В. Кольцов,
доктор исторических наук Б.В. Лёвшин,
кандидат исторических наук Н.М. Митрякова
(ученый секретарь),
кандидат исторических наук Н.Я. Московченко,
академик Б.Б. Пиотровский,
академик Г.К. Скрябин,
академик Б.С. Соколов,
кандидат исторических наук В.С. Соболев,
доктор физико-математических наук А.П. Юшкевич.

МОСКВА
"НАУКА" 1990

НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО

ТОМ ВОСЕМНАДЦАТЫЙ



А.М.Бутлеров

ЛЕКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Составитель кандидат химических наук
О.Д. СТЕРЛИГОВ**

**Ответственные редакторы
и авторы вступительной статьи
и комментариев:
доктор химических наук
В.М. ПОТАПОВ,
кандидат химических наук
О.Д. СТЕРЛИГОВ**

**МОСКВА
"НАУКА" 1990**



Бутлеров А.М. Лекции органической химии. — М. Наука, 1990. — 624 с. — (Научное наследство; Т. 18). — ISBN 5-02-003448-7

Книга воспроизводит лекции по органической химии, прочитанные последний раз А.М. Бутлеровым в 1883/84 и 1884/85 учебных годах в Петербургском университете и литографированные в 1885 г. только в нескольких экземплярах. Эти лекции по своей простоте, ясности и стройности изложения огромного фактического и теоретического материала могут служить образцом для преподавателей органической химии в наши дни. Курс лекций представляет несомненный интерес как документ, зафиксировавший понимание органической химии создателем теории химического строения сто лет тому назад.

Книга предназначена для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов-химиков.

Рецензенты:

академик *М.И. Кабачник*.

член-корреспондент АН СССР *И.В. Торгов*

Редактор *Н.И. Каверина*

Большое значение для историков химии имеют многочисленные литографические лекции А.М. Бутлерова по органической химии. Бутлеров читал общий курс органической химии свыше тридцати лет: с начала 50-х годов прошлого века по 1885 г. В Петербургском университете за 1870—1880 гг. он прочел ряд специальных курсов, в том числе курс истории химии. В 1883/84 и 1884/85 учебных годах А.М. Бутлеров в последний раз прочел курс органической химии в университете.

Лекции курса (1364 стр.) состоят из шести отдельных частей, имеющих самостоятельную пагинацию. Первые 3/4 курса авторизованы — каждый лист имеет подпись А.М. Бутлерова, остальные листы подписаны его ближайшим помощником М.Д. Львовым. Курс, подготовленный к печати его ближайшими учениками, издан в 1885 г. литографским способом будущим академиком В.И. Тищенко.

Литографированное издание этого курса сохранилось в нескольких экземплярах и имеется, в частности, в библиотеке химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, в Государственной публичной библиотеке им. М.Е. Салтыкова-Щедрина в Ленинграде, а также в библиотеке Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева в Ленинграде. В настоящей книге воспроизводится полностью оригинальный текст литографированного издания "Лекции органической химии" 1885 г.

Курс настолько отработан, что он мог бы быть сразу напечатан; если этого не произошло, то, по-видимому, потому, что А.М. Бутлеров уходил в отставку и передавал кафедру Н.А. Меншуткину, который в то время был еще противником теории химического строения и в своих лекциях резко полемизировал с А.М. Бутлеровым. В этом курсе, читавшемся А.М. Бутлеровым в течение двух лет, изложен огромный материал органической химии. В теоретической части слышатся отклики борьбы, которую продолжал вести в это время А.М. Бутлеров со сторонниками "теории замещения".

Курс интересен как документ, зафиксировавший понимание органической химии создателем теории химического строения сто лет тому назад, в те годы, когда эта теория стала общепризнанным фундаментом органической химии.

Классификация материала у А.М. Бутлерова в основном воспроизводит привычную нам поныне: углеводороды, спирты, кислоты, соединения азота и других элементов. Свообразным является лишь большой раздел, посвященный ангидридам: это 24 лекции в начале второй половины курса, а попадают сюда — наряду с настоящими ангидридами — простые и сложные эфиры, карбонильные соединения (как ангидриды гем-диолов). Нет привычного для классических курсов органической химии деления на жирный и ароматический ряды.

При детальном ознакомлении с содержанием лекций напрашивается вывод, что для А.М. Бутлерова на первом плане и в эти годы оставались вопросы структурной химии: постоянно большое внимание уделяется рассмотрению строения изомеров, определению их числа. Химические превращения чаще всего рассматриваются в связи с доказательствами строения. Большая часть фактического материала касается нахождения органических соединений в природных объектах, т.е. это органическая химия как химия веществ растительного и животного происхождения.

ЛЕКЦІИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧИТАННЫЯ

въ С.Петербургскомъ Университетѣ

профес. А.М.БУТЛЕРОВЫМЪ

въ 18 $\frac{83}{84}$ и 18 $\frac{84}{85}$ г.г.



С.Петербургъ

1885 г.

Лит. Ф. Кремера, Пет.ст. Запорожская 44

Рис. 1. Обложка курса лекций А.М. Бутлерова по органической химии (1883/84 и 1884/85 гг.)

Химия алициклических соединений делала в то время свои первые шаги: А.М. Бутлеров, в частности, еще сомневается в существовании циклопропана (Фрейнд, 1882 г.). Еще не вполне ясна природа соединений, которые мы теперь называем гетероциклическими, поэтому наряду с правильными структурными формулами фурана, пиррола приводятся и неправильные. Высоко оценивая вклад А. Кекуле в развитие органической химии, А.М. Бутлеров тем не менее с осторожностью относится к "бензольной теории", упоминая о ней лишь как о "гипотезе Кекуле" и используя для ароматических соединений просто шестиугольники из групп СН без уточнения природы связей. Интересно отметить, что аналогичная форма записи ароматических соединений встречалась и значительно позднее (например, в учебниках Чичибабина издания 1932 г., Каррера, 1938 г.), по-видимому, не только по соображениям упрощения формул, но и из-за сомнений в правильности формулы Кекуле.

Наиболее сложными для изложения оказываются у А.М. Бутлерова разделы и соединения, где существенную роль играют стереохимические вопросы. Более 10 лет прошло со времени первой публикации Я.Г. Вант-Гоффа. Бутлеров знаком с его гипотезой, однако говорит, что она "еще мало признана и мы к ней обращаться не будем". Поэтому необъясненными остаются все случаи изомерии, связанные с особенностями пространственного строения, как, например, различие между гидробензоином и изогидробензоином, фумаровой и молеиновой, сахарной и слизевой, кумаровой и кумариновой кислотами. Элаидиновая кислота трактуется как полимер олеиновой. При обсуждении винной кислоты рассказывается о работах Пастера по превращению оптически недеятельной виноградной кислоты в деятельную, упоминается, наконец, и гипотеза тетраэдрического углеродного атома и имя Вант-Гоффа, однако все это чисто описательно, без единой формулы.

Причины неприятия стереохимии А.М. Бутлеровым в общем-то понятны: созданная им теория *химического* строения сознательно исключала из рассмотрения вопрос о *геометрическом* строении молекул. Определенную роль в отказе от обсуждения пространственного строения, вероятно, играли сомнения А.М. Бутлерова в реальном существовании атомов.

Строение многих сложных органических соединений в то время еще не было выяснено, и для них А.М. Бутлеров приводит неверные формулы: это относится к хинонам, трифенилметановым красителям, гетероциклическим ядрам (например фуран, пиррол, тиофен изображаются часто как бициклы, пиридину придают центрическую формулу). Во всем этом отражается эпоха и, может быть, именно в этом несогласии с современностью и состоит для человека, интересующегося историей развития органической химии, наиболее важная сторона публикуемых лекций.

Вместе с тем лекции А.М. Бутлерова по своей простоте, ясности и стройности изложения огромного фактического и теоретического материала могут служить образцом для преподавателей органической химии в наши дни.

Следует еще заметить постоянное стремление А.М. Бутлерова выделить в своих лекциях имена и заслуги русских химиков-органиков. В конце курса в заключительной лекции, прочитанной 14 марта 1985 г., он говорит: "Я не могу не радоваться тем громадным изменениям, которые прошли перед моими глазами. Тридцать лет тому назад, пожалуй — сорок, когда я сам еще учился, было не более двух-трех известных русских химиков, и русской химии почти не существовало: она заимствовала свои силы из чужих источников. В настоящее время наша русская химия поставлена на одно из очень почетных мест, и мы имеем, вы знаете, такие имена, которыми по справедливости можно гордиться. Мало того, мы имеем такой контингент молодых ученых, что участь русской химии вполне обеспечена. Мы уверены, что она не остановится в своем дальнейшем развитии..." Как мы знаем, Бутлеров не ошибся: все последующее развитие отечественной химии подтвердило правильность его слов.

Подготовка настоящего издания "Лекций органической химии" была приурочена к двум историческим датам: 100-летию литографированного издания этого курса и 100-летию со дня смерти А.М. Бутлерова.

Инициатором предлагаемого издания являлся историк химии Г.В. Быков (1914—1982), который основательно провел историко-научное исследование творчества А.М. Бутлерова и состоял ученым секретарем Комиссии по разработке научного наследия и издания трудов этого выдающегося русского ученого.

Следует обратить внимание читателей на то, что в тексте лекций сохранены без изменения авторские орфография, пунктуация и написание формул.

Примечания составлены В.М. Потаповым и О.Д. Стерлиговым, именной и предметный указатели — О.Д. Стерлиговым.

[ВВЕДЕНИЕ]

Лекция I. Из курса неорганической химии Вам уже известно, что химия органическая есть собственно химия углерода. Только этим определением мы можем хотя искусственно, но резко очертить ее область. В самом деле, все другие характеристики, на которые ссылались, оказываются несостоятельными. Было время, что одни углеродистые соединения, простейшие, как окись углерода и пр., ставились в ряд неорганических соединений, с которыми вместе и описывались, масса же других углеродистых веществ ставилась отдельно, составляя предмет *органической химии*. При этом ссылались на то, что одни из них получаются искусственными путями, которые не задевают деятельности организмов, а другие получаются только органическим процессом жизни растительной или животной; указывали на сложность этих последних соединений, на изменчивость их, напр[имер], на способность к гниению, брожению и т[ому] п[одобные] свойства, которых будто нет у минеральных веществ. По мере того как наши знания о веществах углеродистых совершенствовались и расширялись, мало-помалу складывалось убеждение, что все подобные характеристики для отделения органической химии от неорганической оказываются не выдерживающими критики. Но тем не менее осталось привычной и теперь употребительное название "*органической химии*", оттого что первоначально в область этой науки входили вещества, вырабатывающиеся исключительно организмами, или, если хотите, органами растений и животных.

С первого взгляда может показаться, что вещество органическое или углеродистое довольно резко отличается от неорганического, безуглеродного; так, конечно, кто не скажет, что далеко стоят друг от друга крахмал и мел, углекислая известь и сложное органическое соединение? Одно — мел можно нагреть до значительной степени и изменения нет, и только при высокой температуре отделяется углекислый газ, другой — крахмал легко изменяется; мел и в сыром состоянии, и при действии высокой температуры может долго сохраняться, а крахмал в сыром состоянии при действии воздуха, [повышенной] температуры и пр[очего] подвергается значительному изменению. Но если можно найти подобные признаки для многих соединений, то далеко не для всех. В самом деле, в неорганических соединениях есть вещества, которые легко изменяются, не стоит называть их, они известны, напр[имер] многосернистые; с другой стороны, и между углеродистыми соединениями немало таких, которые сохраняются неопределенное время и переносят даже действие весьма сильных реагентов. Если мы таким образом разбираем всю массу веществ, которые входят в состав тканей растений и животных, если мы сравниваем, с одной стороны, эти вещества, с другой, берем те, которые производит минеральная природа, то все попытки к точному разграничению их не удаются. Но есть во всех тех веществах, которые носят этот отпечаток органического, один общий всем им признак — *присутствие углерода*; изменчиво вещество или нет, но углерод есть.

* Здесь и далее в квадратных скобках раскрываются сокращенные или пропущенные в записи лекций слова — *Прим. ред.*

Лекции стенографировали г.г. Терне и Дубен-
ский, корректировали первую половину Львовъ и
Шищенко, вторую Богомолецъ, Горбовъ, Кес-
леръ, Колотовъ, Рыцца, Шищенко и др.

Издателемъ В. Шищенко

Рис. 2. Обратная сторона обложки курса лекций А.М. Бутлерова

Служит. Профессор Мемор. инст. Восточ. науки. 9. 11. 1893.

Лекція I. Из курса неорганической химии Вам уже известно, что химия органическая есть собственно химия углерода. Мало этих определений мы можем хотя искусственно, но резко очеркнуть ее область. В самом деле все другія характеристики, на которыя ссылались, оказываются несостоятельными. Было время что одни углеродистыя соединения, простыя, как окись углерода и пр., ставились в ряд неорганических соединений, со которыми ввелись и описывались, масса же других углеродистых веществ, ставилась отдельно, составляя предмет органической химии. При этом ссылались на то, что одни из них получаются искусственным путем, которые не удовлетворяют долговечности организмов, а другія получаются только органическими процессами жизни растительной или животной; указывали на сложность этих сложных соединений, на изменчивость их, напр., на способность къ измененію, броженію и т. п. свойства, которых будто нѣтъ у минеральных веществ. По мѣрѣ того какъ наши знанія о веществахъ углеродистыхъ совершенствовались и расширялись, мало по малу складывалась

Органическая химия

А. М. Бутлеров

Рис. 3. Страница курса лекций с подписью А. М. Бутлерова

Раз убедившись в этом, мы, наконец, приходим к заключению, что присоединяя к этой массе веществ все углеродистые [вещества], доставляемые природой и искусством, мы действительно имеем категорию веществ, искусственно разграниченных, но это разграничение удобно. Называем их органическими, ибо это старое, привычное название, которое покоится хотя на ложном принципе, но сохраняется с тех пор, когда еще думали, что их может приготовить только организм, а не искусство химика. Но в 1828-м году знаменитый факт, открытый недавно умершим химиком Вёлером, синтез мочевины показал, что синтез органических веществ возможен; а далее благодаря работам Бертелло и других химиков была получена громадная масса органических веществ и установилось сознание, что все органические вещества без исключения, т.е. все углеродистые соединения, могут быть соответственными способами получены искусственно из элементов. Когда раз мы дошли до этого, тогда, очевидно, нет никакой возможности отделить углеродистые соединения от соединений других элементов и приходится говорить, что химия углерода или органических соединений одно и то же. Но на чем основывается удобство этого деления и вымещения¹ всех углеродистых соединений в особый курс? На их огромном разнообразии, на их огромном числе. Можно сказать, как убедимся скоро, что углеродистые соединения, несмотря на сравнительное однообразие своего состава, могут быть разнообразны до бесконечности. В самом деле, соединения углеродистые, если мы возьмем и те, которые дает природа и искусство, и те, в возможности приготовления которых мы не сомневаемся, хотя приготовить еще не можем, то оказывается, что их надо считать сотнями миллионов, а между тем огромное большинство этих соединений, кроме углерода, заключают в себе еще либо одну, две, три (редко более) составных частей.

Чтобы указать, в какой степени здесь разнообразие свойств при сравнительном однообразии натуры веществ, входящих в [их] состав, назову несколько общеизвестных: напр[имер], сало, или стеарин, из которого состоит наша свеча, возьмем тот сахар, который мы употребляем, крахмал картофельный или пшеничный, карболовую кислоту, иначе фенол, дезинфицирующее средство — все это вещества, заключающие по анализу одни и те же составные части: углерод, водород и кислород; мало того, если еще откинем кислород, ограничимся углем² и водородом, то и при этом малом числе составных частей находим огромное разнообразие; напр[имер], светильный газ, далее — бесцветная и пахучая жидкость бензин, который служит для чистки пятен, скипидар, известный всякому, далее — парафин, из которого делают свечи, похожие на стеариновые, — все это вещества, состоящие из угля и водорода, т.е. вещества, называемые углеводородами. Если мы возьмем еще вещества, в особенности те, которые в природе встречаются в организмах животных и растений, то оказывается, что в них, кроме угля, водорода и кислорода, еще присутствует азот, и этими четырьмя составными частями уже исчерпывается огромное число разнообразных органических соединений. Правда, есть и такие углеродистые соединения, в состав которых, кроме четырех названных элементов, входят и другие: животный организм дает вещества, в которых присутствует некоторое количество серы, малое количество фосфора; встречаются вещества, в которых присутствуют и другие минеральные тела, напр[имер], металлические окислы и т.п.

Искусственно мы можем получить такие соединения, где рядом с углем, водородом и кислородом есть не только сера и фосфор, но и различные как металлические, так и не металлические тела. Вообще надо сказать, что значительное число элементов искусственно можно ввести в состав углеродистых соединений, но такие тела по своему разнообразию далеки от того огромного разнообразия и того значения, практического и физиологического, которое представляют соединения углерода с водородом, с водородом и кислородом, и азотом. Эти четыре составные части являются, таким образом, преобладающими в той огромной массе

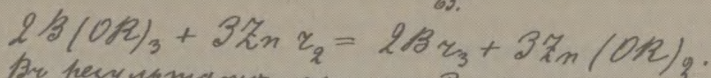
углеродистых соединений, которые составляют предмет органической химии, этим-то четырьмя элементами и дают название *органоге́нов*.

Всего лучше на органических, углеродистых, соединениях можно познакомиться с необходимостью не только различать *состав* вещества, но и *величину частицы*, и, так сказать, внутреннюю группировку составных частей, или *химическое строение частиц*. Поэтому остановлюсь сперва на способах определения состава в смысле вывода формулы органических соединений.

Органические соединения при тех составных частях, не разнообразных по натуре, которые я указал, вообще могут быть анализируемы общими приемами, прилагаемыми почти всюду, и главным приемом является сжигание.

Данное вещество берется в определенном количестве по весу, подвергается сжиганию, так, чтобы образующиеся продукты сжигания могли быть собраны без потери во взвешенных снарядах, и тогда привес этих снарядов покажет количество продуктов горения. Понятно, что если органическое вещество заключало только 2 составные части, то результат горения будет углекислота и вода, по количеству первой судят об углероде и по количеству воды — о водороде. Если теперь количество взятого вещества выразить через 100, то, очевидно, наше вещество не содержало нечего, кроме угля и водорода, когда из анализа мы находим, что сумма углерода и водорода равна 100. Если же является недостаток и если в то же время мы убеждены, что, кроме угля, водорода и кислорода, ничего не было, то в таком случае недостающее будет кислород. Кислород прямо не определяют, а только по недостатку. Если органическое соединение заключает³ азот, то надо принять в расчет еще и эту составную часть. Узнают присутствие азота различными способами, главным образом или нагреванием с едкой щелочью, причем если есть азот, развивается⁴ аммиак, а то металлическим калием, причем обрабатывают известным образом для получения синего осадка берлинской лазури. Если азот констатирован, то ведут сжигание, т.е. элементарный анализ так, чтобы при нем определить все элементы. Сжигая органические соединения для определения углерода и водорода, заботятся, чтобы азот не сгорел (в аналитических снарядах), ибо только неокисленный азот пройдет через снаряды непоглощенным. Если вести анализ так, чтобы весь азот можно было собрать, то затем для его определения не делается отдельного опыта сжигания и по количеству газообразного азота судят о количестве его в соединении или же заставляют азот анализируемого вещества, выделяться в виде аммиака, что достигается накаливанием со щелочью, и выделяемый NH_3 переводят в нашатырь, а этот последний в хлороплатинат. Если тело было азотистым и если сумма углерода, водорода и азота не составляет сотни, то недостающее был кислород. Понятно, что всякие другие составные элементарные части какого-либо соединения будут требовать особых манипуляций. Так, сера определяется в виде серной кислоты, галоиды в серебряных [солях] и т.п.; но во всяком случае, первый шаг — сжигание для определения угля, водорода и азота и далее дополнительные процессы для определения серы, галоидов и др[угих], если присутствие их констатировано. Положим, теперь мы, анализируя органическое соединение, знаем его процентный состав; положим, соединение заключает уголь, водород и кислород, из процентного состава, добытого анализом, нетрудно вывести пайное отношение⁵. Если мы возьмем уксусную кислоту в наиболее крепком состоянии или, напр[имер], щавелевую кислоту, особое кристаллическое вещество, которое, как показывает название, находится в щавеле, если сделаем анализ их и из процентного состава попробуем вывести пайный состав, то для уксусной кислоты имеем $\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_1$, для щавелевой кислоты имели бы $\text{C}_1\text{H}_1\text{O}_2$. Но спрашивается, будут ли эти формулы настоящим выражением состава в смысле не только относительного количества содержащихся составных частей, но и количества составных атомов частицы вещества?

Вот здесь по отношению к органическим веществам является с особенной



В результате при этой реакции происходит весьма легкая реакция; напр., борметил $B(CH_3)_3$ при обыкновенной температуре еще бор имеет весьма легкую реакцию.

Давидово интересна способность бор-метилла давать соединения с аммиаком. Если MH_3 вступает в реакцию с бор-метиллом, то происходит амидная связь с образованием кристаллического вещества; и думается, может быть диссоциация т.е. может получиться BH_2 MH_2 . Амиды используются в органической химии, чтобы получить бор-метиллы в свободном состоянии. Бор-метиллы вещество, которое реагирует, но не с водой; с воздухом же оно реагирует крайне энергично, т.е. загорается зеленым пламенем. Если приток воздуха незначителен, то при горении борметилла B выделяется в свободном состоянии в виде громадного количества копоти. Если пары бор-метилла вводить в воздух тонкой струей, то температура не возвысится и настоящей воспламенения не будет; может при этом являться только пламя, которое хотя и светит в темноте, но не нагревается.

Если бор-метиллы подвергается осторожному, правильному окислению, то совершенно также, как в органической химии соединения может происходить присоединение кислорода, которое называется окислением.

Лекции Органической химии проф. Бутикова.

Год 2-й. Академический. Лекция V.

М.Д. Львов

Рис. 4. Страница курса лекций с подписью М.Д. Львова, ближайшего сотрудника А.М. Бутлерова

яркостью необходимость судить не только о составе, но и о частичном весе⁶. Если мы имели бы дело с уксусной кислотой только как с нею, то формула $C_1H_2O_1$ удовлетворяла бы; но она, как и всякая кислота, дает соли, т.е. обменивает свой водород на металл. Итак, если мы подействуем избытком щелочи на уксусную кислоту, получим среднюю соль (несомненно, среднюю, кислых солей не получается по большей части), то окажется, что в уксусной кислоте замещается металлом при образовании средней соли всего -навсего четвертая часть водорода; ясно, что формула CH_2O не удовлетворяет такому составу солей, в ней мы имеем 2 атома водорода; заместить, следовательно, может минимум половина всего количества, а оказывается, что замещается четверть. Из этого мы выводим, что формула эта не выражает уксусной кислоты, или, лучше, частицы ее. И в самом деле, написав $C_2H_4O_2$, т.е. удвоив первоначальную формулу, оказывается что в эту величину частицы согласуются и другие превращения уксусной кислоты, ниже мы увидим, какие. Если возьмем другой пример, щавелевую кислоту, если ее точно так же обработаем щелочью, то окажется, что можно заместить в ней весь водород металлом и, стало быть, приведенная формула, т.е. CHO_2 , как будто, хороша. Но изучая далее другие превращения этого вещества, оказывается, что есть много случаев, в которых можно заместить не только весь водород, но и половину водорода, чему, очевидно, формула, имеющая один атом водорода, не удовлетворяет; если мы захотим выразить замещение половины водорода, то нужно удвоить формулу, т.е. взять $C_2H_2O_4$. Тогда понятно, что хотя в средних солях замещается весь водород, но могут образоваться [и] кислые соли, где замещается только половина [водорода]. Будь для уксусной кислоты и особенно для щавелевой только эти отношения, т.е. образование солей, то может быть такие формулы, как $C_2H_2O_4$ и $C_2H_4O_2$, не были бы приняты. Положим, для уксусной кислоты необходимость удвоить формулу более очевидна, не то для щавелевой. Но факты показывают, что простыми сравнительно превращениями уксусная кислота и щавелевая связываются между собою, что в некоторых условиях можно перейти от первой ко второй и обратно, а при этом всего естественнее принять, что в обоих веществах одно и то же количество углерода, ибо если допустим, что в одном больше, то тогда, имея в виду возможность перехода, нужно принимать, что в одном случае происходит распадение, а в другом усложнение состава.

Возьмем еще пример. Между различными углеродистыми водородами известен сравнительно простой углеводород, так называемый маслородный газ, или этилен. Вещество это, если мы его анализируем, приводит к такому результату, что на каждый атом угля приходится 2 атома водорода, т.е. CH_2 . Теперь спрашивается, настоящее это выражение или оно должно быть взято в виде более сложном. Очень скоро факты, чисто химические, укажут, что формулу надо удвоить. Действуя бромом, хлором на этилен данной формулы CH_2 , происходит присоединение, образуется маслообразное вещество (отсюда и название маслородного газа), в котором на 14 частей по весу углеводорода, называемого этиленом, входит в соединение для образования масла 80 частей брома. Казалось, с этой точки зрения нет препятствия принять формулу CH_2 для этилена и CH_2Br для масла; но возьмем полученное масло, бромистый этилен, изучим его; оказывается, что при действии щелочей из него выделяются элементы бромистого водорода и что вещество, которое затем остается, не свободно от брома, а содержит его в половину меньше против прежнего. Если же возьмем формулу C_1H_2Br и отсюда выделим элементы бромоводорода, то тогда должно получиться тело безбромное, что не подтверждается опытом, ибо половина брома остается. Отсюда необходимость принять для бромистого этилена формулу $C_2H_4Br_2$, значит, выделение бромистого водорода по уравнению $C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br$.

Принимать же, что этилен содержит один пай для угля и два водорода, а его бромистое соединение содержит тех же элементов вдвое более, весьма трудно, ибо от этилена можно перейти к бромистому соединению и от последнего обратно к

этилену; опять надо было бы принять усложнение и распадение, а потому и для самого этилена принимаем удвоенную формулу, т.е. C_2H_4 . Таких примеров очень много, но, надеюсь, и этих достаточно, чтобы показать, как на основании химических превращений, часто весьма простых (здесь более рельефных, чем в другом месте необходимо), можно проверять частичные формулы⁷. Если призовем еще на помощь тот прием определения величины частицы, который заключается в определении плотности пара, то обыкновенно оказывается, что химические реакции и этот физический способ приводят к согласным результатам. Закон объемности пара говорит: частицы, частичные количества веществ, взятых в газообразном состоянии, при одинаковых условиях давления и температуры занимают одинаковые объемы⁸. Для сравнения служат такие частицы, формулы которых не могут быть упрощены, напр[имер] соляной кислоты HCl , воды H_2O . Способ этот тем удобен для органической химии, что между углеродистыми соединениями огромная масса веществ летуча. В минеральной химии часто по недостатку превращений или по нелетучести соединений ни химические, ни физические исследования ни к чему не приводят, напр[имер] для таких нелетучих веществ, как ангидрид кремневой кислоты, серный ангидрид и пр[очие]. Здесь же, вы видите, превращения химические и летучесть дают возможность определять частицу легко. Если обратимся к этой физической стороне дела, испробуем, стало быть, какова плотность пара, напр[имер] уксусной кислоты, этилена, то оказывается по закону объемности мы должны им дать те же частичные формулы, которые могут быть выведены на основании химических превращений. Это значит, что то самое пространство, которое занимает H_2O , HCl , т.е. 36,5 частей по весу соляной кислоты или 18 частей водяного пара, то же самое пространство занимает 48 частями по весу уксусной кислоты, 28 частями этиленового газа, или разделяя на два, будем иметь для уксусной кислоты 24, для этилена 14; это будет удельный вес пара по отношению к водороду, и по этому удельному весу можно судить о величине частицы.

Лекция II. Я старался показать в предыдущей лекции, что собственно между неорганическими, или безуглеродистыми, соединениями и органическими, или углеродными, нет никакого особого различия, что деление химии на органическую и неорганическую — искусственно; те признаки, которыми отличали прежде органические вещества, как, напр[имер], большая сложность, изменяемость, способ происхождения только в организме, ныне оказываются несостоятельными. Мы находим и неорганические вещества весьма сложные, весьма изменяемые и умеем углеродистые соединения готовить искусственно, лабораторными способами. Таким образом, только совершенно искусственно очерчивая область этого предмета, мы скажем, что *химия органическая есть химия углеродных соединений*. Мы одинаково можем назвать органическим и сахар, который искусственно еще не получен, а получается органическим путем, и углекислоту, которая считалась всегда неорганическим веществом. В самом деле, мы не сомневаемся ныне, что недалеко то время, когда и сахар приготовим из элементов подобно углекислоте. Очевидно, что вопрос не в методах получения, а в результате. Но тем не менее и ныне чисто в видах удобства некоторые реакции простейших углеродных веществ, как углекислота, некоторые углеродистые водороды и пр[очие] описываются в минеральной химии и выпускаются из органической на том основании, что нужно же и в неорганической химии ознакомиться с некоторыми углеродными соединениями. Черта, которая особенно выдается в соединениях углеродистых и на которую указано было, заключается в том, что при сравнительно малом разнообразии по натуре составных частей является огромное количество соединений. Было указано, что углеродистые соединения в главной своей массе заключают четыре составные части: углерод, водород, кислород и азот. Особенно частое присутствие этих элементарных веществ в составе углеродистых соединений и дает им название органоенов. Этим однако мы не хотим сказать, чтобы не было таких соединений, которые

закljučают только три из названных составных частей или даже которые состоят только из угля и водорода. Затем мы указали на способ, которым знакомимся с составом соединений; это так называемый элементарный анализ, или сжигание. Последнее название характеризует метод, которым мы судим о составе органических соединений. Сжигание, как мы видели, дает возможность судить о количестве угля и водорода, особое сжигание — о количестве азота; кислород, при этом определяется по недостатку. Затем, если органическое соединение, как бывает иногда в природе, а в искусстве еще чаще, содержит еще иную составную часть, то обыкновенно особым методом делается определение и этой части. В большинстве случаев этот метод заключается в окислении или разрушении данного органического вещества и в получении определенного соединения того тела, которое хотят определить количественно. Анализ органический дает нам процентный состав вещества. Но затем всегда является вопрос о том; простейшая химическая формула, выведенная из результатов анализов или процентного состава, будет ли выражать действительно частицу данного углеродистого вещества или это будет менее сложная формула, которую для выражения частичного состава надо еще удвоить, утроить и т.д.? Я сказал, что в углеродистых соединениях эта необходимость говорить о частице, иногда усложняет формулу выдается с особенною ясностью, резкостью. Так, мы привели две кислоты, уксусную и щавелевую, и указали, что простейшие выражения по анализу этих кислот не представляют той формулы, которой отвечает частица вещества; образование солей уже заставляет нас формулы эти удвоить. Подобным же образом для углеводорода этилена было указано, что формула простейшая и действительная, т.е. частичная, не одна и та же; частичная формула вдвое более той простейшей, которая вычисляется из анализа. Соединение этилена с бромом и дальнейшие превращения получаемого бромюра указывают на необходимость этого удвоения. Таким образом, мы уже чисто химическим путем, изучая превращение веществ, в особенности при изучении замещений, приходим к возможности с большей или меньшей вероятностью установить частичную формулу данного анализируемого вещества. Но обыкновенно не только одними химическими превращениями, а еще и физическими методами можно определить величину частицы. В самом деле, сравнительно весьма большое число углеродистых соединений оказывается веществами летучими, стало быть, можно определять плотность их пара, а из плотности, как уже знаем, вычислять величину частицы, руководясь так называемым законом объемности, т.е. тем правилом, по которому частичное количество веществ, взятых в виде газа, при одинаковых условиях давления и температуры занимает одно и то же пространство. Вот в коротких словах предмет предыдущей лекции.

Если теперь воспользуемся тем, что узнали, то нетрудно видеть, что из этого вытекает уже одно из объяснений разнообразия органических соединений при сравнительном однообразии их составных частей. В самом деле, если мы имеем два вещества, совершенно даже одинакового процентного состава, но если их частичные величины различны, то очевидно этим и объясняется их различие. И вот это-то явление в углеродистых соединениях встречается крайне часто. Примером всего лучше может служить для нас этилен, о котором уже шла речь, и другие углеводороды, которые по натуре своей близки химически к этилену. В самом деле, если мы возьмем массу таких углеродистоводородных соединений, то между ними находим целый ряд тел, которые более или менее резко отличаются друг от друга. Первый член такой группы есть вещество газообразное, сгущающееся в жидкость только при температуре ниже 100° и при увеличенном давлении, затем известны углеводороды той же группы, которые легче переходят в жидкое состояние, другие являются весьма летучими жидкостями, кипящими около 0° или немного ниже, напр[имер], углеводороды, называемые *бутиленами*; далее существуют углеводороды жидкие при обыкновенной температуре, кипящие около или выше 30° , 50° и т.д., еще дальше встречаемся с

углеводородами, которые даже не жидкие, а твердые и кристаллические и которые тем не менее оказываются по элементарному анализу имеющими один и тот же состав с этиленом. Таким образом, имеем целый ряд веществ газообразных, жидких более или менее летучих, жидких труднолетучих, твердых, резко отличающихся один от другого, но имеющих одинаковый процентный состав; в целом ряде таких веществ находим пайное отношение таковым, что на 1 атом, т.е. на 12 частей угля, приходится два атома водорода, или 6 на 1: C_2H_2 . Исследуя теперь эти вещества теми способами, физическими и химическими, которые, как сказано, могут вести к определению величины частицы, оказывается, что различие между этими веществами обуславливается различием величин их частиц. Если мы идем от газообразных веществ к жидким менее и менее летучим, к твердым еще менее летучим, то в таком случае оказывается, что по мере изменения свойств имеем усложнение частицы. Напр[имер], после частицы этилена C_2H_4 имеем C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} ,... и т.д. до $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$. Очевидно, является возможность выразить такой ряд углеводородных соединений, постепенно усложняющихся, общей формулой. В самом деле, состав их таков, что пайное количество водорода вдвое более угля, следовательно, как привыкли мы выражать, на n частей угля в этом ряду приходится $2n$ водорода, т.е. C_nH_{2n} ; вот общая формула целого ряда углеводородных веществ, имеющих одинаковый процентный состав, но различную величину частицы. Если мы возьмем разность между составом каждого члена с его последующим членом в этом ряду, то увидим, что разница эта везде одинакова, именно $= \text{CH}_2$ или CH_2 , помноженному на число промежутков для более отдаленных членов ряда. Такое отношение называется *гомологией* органических соединений. Это отношение, как увидим, будет повторяться и в других рядах, более сложных по составу. Итак, если вещества отличаются друг от друга по количеству угля и водорода на CH_2 , говорим: они гомологичны, составляют члены одного и того же *гомологического ряда*. Написанный выше ряд будет гомологическим рядом углеводородов этиленового ряда, для которых общая формула, как указано, C_nH_{2n} . Должно прибавить здесь же, что гомологии обыкновенно отвечает аналогия химической функции, химического отправления¹⁰, так что названные соединения этиленового ряда гомологичны и аналогичны¹¹. Это придает особое и важное значение гомологии. Теперь является вопрос, как и когда мы судим об этом постепенном увеличении частиц? Во-первых, по химическим превращениям и, во-вторых, по физическим свойствам, по плотности пара, и так как нас приводит то и другое к одному результату, то оно является вполне достоверным. Припомним, что сказано об этилене. Он имеет способность соединяться с бромом, и если выразим его формулой C_2H_4 , то бромистое соединение будет $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$. Формула этилена может делиться на два, выражаться проще, как CH_2 , формула бромистого соединения может упроститься до CH_2Br , но тем не менее мы должны были остановиться на первой формуле, потому что из этого вещества можно отнять бромистый водород и перейти к телу $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, которое, очевидно, разделено быть не может, имея один атом Br. С другой стороны, с этим выводом частичной формулы этилена вполне согласуется и закон объемности, т.е. тот объем, который занимает 18 частями по весу воды, взятой в состоянии пара, или 36,5 частями соляной кислоты, словом, частичным количеством простейших веществ, тот же объем выполняется весовым количеством этилена C_2H_4 , т.е. удельный вес газа этилена относится к воде как 28:18 или к HCl как 28:36,5. Теперь, если мы повторим то же самое над другими членами ряда, у которых формула сложнее, но которые по химическим своим отношениям аналогичны с этиленом, то для них, оказывается, получаем те же химические превращения, но они будут содержать большее количество угля и водорода. Так, напр[имер], если мы возьмем углеводород, называемый пропиленом, который газообразен, но легче переходит в жидкое состояние, чем этилен, то оказывается, что, присоединяя бром, он превращается в $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, т.е. на 42 части по весу углеводорода присоединяется при этом 160 частей брома; этот бромистый пропилен, лишаясь HBr,

переходит в C_3H_5Br , формулу неделимую, заключающую нечетное число водорода, большее, чем для этилена. Определение плотности газообразного пропилена показывает, что он ровно в полтора раза тяжелее этилена, т.е. процентная формула этилена C_2H_4 для пропилена должна быть утроена, т.е. и по плотности частичный состав пропилена — C_3H_6 . Возьмем еще для примера углеводород, называемый бутиленом, C_4H_8 — вещество, кипящее около 0° . Оказывается, для подобного вещества бромистое соединение получается состава $C_4H_8Br_2$, из которого опять можем иметь C_4H_7Br . Удельный вес газа или, пожалуй, пара оказывается ровно вдвое более, чем у этилена, и на одну четверть более пропилена. Словом, и химические превращения, и закон объемности ведут к формуле бутилена C_4H_8 . То же самое можно повторить и для всех прочих углеводородов этого ряда. Итак, углеводороды этиленного ряда гомологичны между собою и, выражаясь общей формулой C_nH_{2n} , могут давать бромистые соединения $C_nH_{2n}Br_2$, которые, лишаясь бромистоводородной кислоты обыкновенно при действии щелочей, переходят в вещество общего состава $C_nH_{2n-1}Br$. Таким образом, вы видите, при одинаковости состава благодаря только изменяющейся величине частицы мы имеем уже большое разнообразие углеводородов; все они связаны между собою определенным весовым отношением по составу, отношением, которое мы назвали гомологией. Но в этом ряду углеводородов есть еще и другое отношение, имеющее другое название и немаловажное значение. Если два, три или более вещества имеют совершенно одинаковый процентный состав, но различную величину частицы, то называются *полимерами*. Следовательно, говоря о полимеризации, подразумевают, что вещество, ничего не теряя, ничего не принимая, переходит в более сложное тело только с большей частицей. Так, названный выше бутилен под влиянием серной кислоты при соблюдении некоторых условий дает C_8H_{16} , или $C_{12}H_{24}$; эти вещества, как видим, соответствуют удвоенному или утроенному бутилену; они будут полимерами как бутилена, так и других углеводородов этого ряда. Превращение бутилена в эти два вещества зовется процессом полимеризации. Вещество, которое является более простым между полимерами, фактически связанными, т.е. то вещество, из которого фактически полимеры получаются, называется мономером¹²; самые названия полимеров указывают на это происхождение: ди-, три-бутилен, т.е. удвоенный, утроенный бутилен. Надо теперь же указать на то, что вещества при различной величине частицы далеко не всегда бывают между собою полимерными. В этиленном ряду мы имели водорода вдвое более против угля. Если мы обратимся к другим углеводородам, которые не представляют этого состава, а иной, то оказывается, что у них может встречаться только одно из отношений, именно отношение гомологии. Напр[имер], возьмем углеводород самый простой с возможно меньшей величиною частицы и с возможно большим количеством водорода в составе, знакомый Вам из минеральной химии — болотный газ, или метан, в котором приходится четыре атома H на один атом угля. Если затем мы будем брать углеводороды более сложные по количеству содержащихся в них угля и водорода, количество которого однако всегда более, чем у углеводородов этиленного ряда, то увидим, что имеется целый ряд гомологов метана; так, мы имеем CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} и т.д. Из сопоставления формул видно, что здесь опять и вполне повторяется отношение гомологии, везде разница C_2H_4 , так что каждый член последующий мы получим, если к предыдущему прибавим C_2H_4 . Но полимерии здесь нет. В самом деле, если удваиваем CH_4 , получаем C_2H_8 , C_4H_{16} , а фактически на один пай угля имеем 4,3 и т.д. пая водорода. Это будет гомологичный ряд, не представляющий полимерности. Тем не менее этот ряд может быть выражен общей формулой C_nH_{2n+2} , ибо везде, если мы сравниваем отношение атомов, видим водорода на два более, чем в формуле C_nH_{2n} .

Если мы затем будем брать всевозможные углеводородные вещества, которых, повторяю, множество, то оказывается, что нет таких веществ, в которых количество водорода по отношению к количеству угля превышало бы отношение C_nH_{2n+2} : это

максимум водорода, который может встречаться по отношению к углю в соединениях углеродистых. Мы можем сказать, стало быть, что эти соединения вполне насыщенные. И действительно, насыщенность эта выражается и по отношению к химическим реагентам. Так, мы уже знаем, что напр[имер], углеводороды этиленного ряда способны присоединять бром, тогда как гомологи болотного газа не способны присоединять к себе что бы то ни было: ни хлор, ни бром, ни какой-либо иной реагент. Они, во-первых, вообще стойки, и затем если подвергаются изменению, то оно заключается не в присоединении, а в замещении, т.е., напр[имер], к только что приведенным формулам вы не присоедините ни двух, ни одного атома, но можете ввести на место одного, двух и т.д. атомов водорода соответствующее число атомов хлора или брома. Вот эти то реакции вместе с тем, что здесь водорода является максимум, приводят к заключению, что в углеводородах C_nH_{2n+2} насыщение угля водородом достигает предела. Мы знаем, что бром, хлор имеют значение, одинаковое с водородом, т.е., иначе [говоря], они эквивалентны. И действительно, если раз из этилена или его гомологов мы получили бромистое соединение $C_nH_{2n}Br_2$, то достигли того же насыщенного типа C_nH_{2n+2} , и эти 2 водорода выражаются двумя присоединившимися паями брома к C_nH_{2n} . Отсюда, если соединения эти типа C_nH_{2n+2} насыщенные, то бромистые соединения этиленного ряда тоже насыщенные, так как более двух атомов брома нельзя присоединить. Итак, следовательно, тип, который выражается общей формулой C_nH_{2n+2} , есть действительно предельный, или насыщенный, а вещества, которые получаются, называются насыщенными, предельными. Интересно замечание, которое делали иногда, совершенно справедливое по отношению к процентному составу углеводородов предельного ряда. Сравнивая процентный состав, мы видим, что в этиленном ряду он одинаков и вещества полимерны, в ряде же метана процентный состав неодинаков.

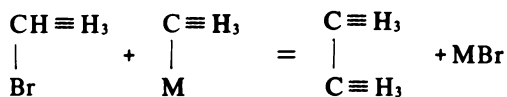
Лекция III. Если сравниваем два первых члена предельного ряда или второй с третьим, то процентное различие довольно значительно: 12:4; 24:6 и т.д.; но возьмем члены сравнительно более сложные, там отношение делается почти одинаковым между углем и водородом, так, в C_4H_{10} имеем 48:10, а в C_5H_{12} — 60:12 — разница уже небольшая; идя еще дальше, мы получаем между соседними членами такую малую разность в процентном составе, что она может упасть в пределах ошибки анализов, в которых определяли количество водорода. Итак, совершенно справедливо было замечено, что если бы нам приходилось знать одни углеродистые соединения, то, пожалуй, не пришла бы в голову мысль о существовании кратных пропорций, так незначительно и постепенно изменяются весовые количества соединяющихся элементов. Но именно благодаря тому, что понятие о кратности установлено и, главное, что мы имеем понятие о частице и ее определение по химическим реакциям и закону объемности, мы видим, что кратность вполне сохраняется и каждое из соединений действительно отвечает определенной химической пропорции. Если мы имеем, таким образом, два ряда углеводородов, в одном максимум водорода, в другом водорода менее, то являются вопросы, не существуют ли углеводороды, которые заключают еще менее водорода? Не существуют ли углеводородные вещества, где, напр[имер], количество водорода по отношению к углю лежит между отношениями C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} ? На этот последний вопрос опыт дает отрицательный ответ: водород находится в составе углеродных соединений всегда в четном числе атомов. Если возьмем и такие соединения, где, кроме водорода, есть и другие вещества, то оказывается, что сумма их нечетноатомных паев всегда четная¹³. Это правило прилагается не только к углеродным соединениям, но и к другим соединениям элементов, у которых атомы четные, подобно углю (четырехатомен). На этом основании не существует углеводорода хотя бы вида CH_3 . Отвечаем на первый вопрос. Мы имеем предельный ряд углеводородов с максимумом водорода C_nH_{2n+2} , за ним ряд, который заключает на два водорода

менее, т.е. типа $C_2H_4—C_nH_{2n}$, за ними непосредственно как менее богатые водородом C_nH_{2n-2} , и если первый ряд предельный и насыщен, то эти два ему противоположны, будут ненасыщенными и непредельными. Эта ненасыщенность выражается в способности к прямым соединениям. Идя дальше оказывается, что углеводородные соединения могут существовать с еще меньшим количеством водорода по отношению к углю; только именно благодаря непрерывной четности мы не будем иметь другой возможности, как получать ближайший, но менее богатый водородом ряд C_nH_{2n-4} , затем ряд гомологичных углеводородов C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} и т.д., пожалуй, можно написать C_nH_{2n-2m} , указывая на четность, причем, разумеется, $2n > 2m$. Каждой из таких формул отвечает целый гомологичный ряд веществ, и можно судить, какая огромная масса углеводородов являясь возможной, если в одном ряде, напр[имер], предельном или этиленном, имеем соединения в количестве атомов угля от 1—30 и больше. Вы видите, таким образом, на чем основывается разнообразие углеродистых соединений: на том, что частица возрастает в своей сложности, количество угля в ней увеличивается и увеличивается постепенно, вместе с тем увеличивается и количество водорода или вообще количество других элементов; это количество водорода может изменяться, быть больше, не переходя известного maximum'a, или меньше, но предел maximum'a еще до сих пор не определен.

Однако же этим разнообразие органических соединений далеко еще не исчерпывается. Для того чтобы указать и на другие причины разнообразия, нам надо прежде всего войти несколько в рассмотрение того объяснения, которое мы даем способам образования этих различных соединений. Возьмем два вещества, напр[имер] простейший углеводород CH_4 и предельный, непосредственно следующий за ним C_2H_6 . В силу какой причины два атома угля удерживаются в частице? Мы знаем, напр[имер], если возьмем соединения водорода с хлором, бромом или каким другим элементом, то в них находится простейшая пропорция одного на один (1:1), но взяв соединения водорода с кислородом или азотом, пропорция усложняется, а с углеродом еще сложнее. Вследствие чего в воде два атома водорода, в аммиаке три, в болотном газе четыре? Причиной является натура атомов. Мы говорим, что атом кислорода имеет вдвое большее химическое значение¹⁴, чем атом водорода, иначе [говоря], кислород двухатомен, точно так же азот трехатомен, здесь, так сказать, в одном атоме три эквивалента; в одном атоме угля четыре эквивалента, т.е. один атом угля имеет химическое значение, равное значению четырех атомов водорода; иначе говоря, для насыщения 12 частей угля надо четыре по весу водорода. Итак, сложность частицы CH_4 , присутствие четырех атомов водорода мы приписываем натуре угля, но не атом угля удерживается в связи, а водород удерживается углем. Если, напр[имер], возьмем соединение угля с хлором или бромом, то оказывается, что с ними можно получить такие же соединения: на 1 атом угля, 4 [атома] хлора или брома, т.е. то, что видели при водороде, может быть приложено и к галоидным соединениям, так как атомы их¹⁵ эквивалентны водороду; бром тоже одноатомен, и мы говорим, след[овательно], атом угля является причиной присутствия Brg_4 в частице $CBrg_4$. Припомним еще, что предельные углеводороды не присоединяются к себе, замещаются, напр[имер], водород их может быть замещен галоидом. Действительно, знаем соединения, которые стоят между CH_4 и $CBrg_4$, напр[имер] $CHBr_3$, CH_2Br_2 , CH_3Br . Все эти соединения повторяют тот же насыщенный CH_4 и, очевидно, если мы признали атом угля причиной скопления четырех паев водорода в метане и такого же количества брома в бромистом угледе, то в промежуточных соединениях пай того же угля причиняет скопление и брома, и водорода, и всего навсего четырех одноатомных паев в составе частицы. Из этого мы должны допустить, что какова бы ни была сила, обуславливающая отношение между химически соединенными атомами угля и каждым из паев брома или водорода, которые

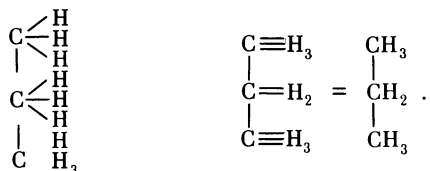
находятся в частице, химическая деятельность углеродного пая делится между водородом и бромом и на каждый атом последних приходится по одинаковому количеству, так как химическое значение брома и водорода одинаково. Назовем это количество химической деятельности единицей; водород, хлор, бром и т.д. являются представителями такой единицы сродства, уголь — представителем четырех таких единиц. Во всех вышеприведенных соединениях уголь своими четырьмя единицами связывает одноатомные пая брома и водорода.

Теперь рассмотрим соединение C_2H_6 . Точно так же и здесь существуют между водородистым представителем C_2H_6 и бромистым C_2Br_6 все промежуточные соединения и, очевидно, мы имеем отношение то же самое: химическая деятельность¹⁶ делится между атомами водорода и брома. Но одному атому угля принадлежат четыре единицы деятельности, другому тоже четыре, а между тем соединение C_2H_6 на каждый атом С содержит по 3 Н. Отчего же нет соединения C_2H_8 ? Сам ответ напрашивается в том, что для того чтобы два атома угля функционировали между собою, т.е. были бы тоже между собою соединены, нужно потратить некоторое количество химической силы, и так как наименьшее количество, которое может действовать сразу, изображается единицею сродства, отвечающей атому водорода, то таковая должна быть употреблена от каждого пая С, следовательно, две единицы сродства будут связаны взаимно. Тогда останется у каждого угля свободных три единицы химической деятельности, которая употребляется на связь водорода или брома. Это воззрение гипотетическое, конечно, но подтверждающееся следующими фактами. Если мы возьмем, напр[имер] соединение CH_3Br и на это соединение при соблюдении некоторых условий подействуем таким реагентом, который мог бы отнять бром, то в результате получается соединение C_2H_6 , это значит, что бром, отнятый реагентом, уйдет, а оставшийся CH_3 , который отдельно как частица не существует, соединится с другим подобным остатком и получится C_2H_6 . Но как смотреть на эту реакцию? В CH_3Br как три пая водорода, так и бром удерживались углеродною деятельностью, стало быть, если бром отнялся, то освободилась деятельность, принадлежащая углероду, и если два остатка CH_3 соединились, то только благодаря тому, что они могут действовать друг на друга каждый тою единицею углеродного сродства, которая освободилась при отнятии брома из CH_3Br . Можно несколько изменить ход усложнения. Соблюдая известные условия, можно в соединение CH_3Br на место брома поставить металл CH_3M' (где М одноатомен). Если теперь опять при соблюдении некоторых условий заставляем вещество CH_3M' действовать на CH_3Br , в результате реакции имеем выделение бромистого металла и соединение остатков CH_3 , т.е. образуется C_2H_6 : $CH_3M' + CH_3Br = C_2H_6 + MBr$. Здесь, можно сказать, делается еще более явным переход от более простого углеводорода к более сложному и причиною этого усложнения является именно действие углерода. Возьмем ту же самую реакцию и выразим ее графически:



Если бром одной частицы уходит с М другой, то, очевидно, освобождается углеродное сродство и атомы угля соединяются между собою. [Нет] ничего странного в [этом]. Мы знаем из курса минеральной химии, что в частицах простых веществ заключается по большей части более одного атома. Есть такие вещества, как ртуть, кадмий, где частицы состоят из одного атома, но для большинства случаев (хлор и пр.) имеем два атома в частице; есть еще более сложные вещества: фосфор, напр[имер], по определению плот-

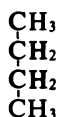
ности пара, заключает 4 атома в частице, мышьяк тоже, красный фосфор еще сложнее, сера при температуре незначительно выше кипения заключает в частице 6 атомов¹⁷; словом, мы придаем частице элементарных веществ известную величину и говорим, что разница между частицей элемента и частицей сложного химического вещества не в том, что соединяем больше или меньше атомов, а в том, что в элементах атомы однородны, а в сложных соединениях разнородны: Br_2 — частица элемента брома, H_2 — частица водорода, HBr — частица сложного тела. По отношению к углю тоже, как известно, есть особые веские поводы ждать сложности частицы. Свойство углеродных атомов соединяться между собою для образования частицы угля особенно редко, напр[имер], различием количества атомов в частице объясняется появление углерода в различных изомерных и аллотропических состояниях, каковы уголь, графит, алмаз. Замечено также вообще, что чем сложнее частица, тем обыкновенно менее ее растворимость, тем менее ее летучесть. Поэтому, напр[имер], у нелетучего и нерастворимого красного фосфора мы предполагаем весьма сложную частицу сравнительно с летучим и легко растворимым обыкновенным фосфором. Уголь также представляет весьма нелетучее и наименее растворимое из веществ; отсюда следует заключение, что частица угля, будет ли она взята в аморфном состоянии или в виде графита или алмаза, весьма сложна. Летучесть некоторых соединений углерода, напр[имер], с серой, кислородом, хлором, обуславливается присутствием угля в количестве одного атома. Все это вместе взятое (отчасти еще удельная теплота) ведет к тому, что если мы принимаем в соединениях углеродистых пая угля между собой связанными, то это вполне согласуется с теми принципами, которые приняты в минеральной химии; с этой точки зрения становится понятной и гомология, и изология, т.е. усложнение и постепенное возрастание количества угля. Но сколько же водорода должно прибывать, когда входит в частицу атом угля? Очевидно только два. Каждый атом угля вносит с собою 4 единицы сродства, но из них одна должна идти на соединение с другим углем, который, в свою очередь, тоже для сдерживания поступающего пая угля должен тратить такое количество своей деятельности. Если бы мы взяли углеводород C_2H_6 , то в дальнейшем усложнении возможно, что одна из единиц углеродного сродства освободится, напр[имер], чрез удаление одного атома водорода, и будет действовать на вновь вступающий атом угля, заставляя и его тратить на взаимное сдерживание тоже единицу деятельности и так всегда, стало быть, каждый прибывающий атом угля введет за собой не более и не менее как 2 атома водорода в углеводородистые соединения:



Необходимость явления гомологии вытекает сама собою.

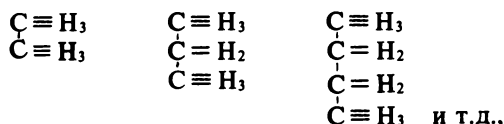
О количестве вводимого водорода можно судить еще иначе. Если атомы угля соединяются между собою, то тогда на каждый вновь прибывающий атом угля действует единица сродства. У каждого угля четыре единицы сродства, следовательно, если имеем группу, составленную из n атомов угля, то у этой группы 4 единицы сродства. Между n атомами угля существует $(n-1)$ промежутков; на каждый такой промежуток должно идти для соединения углеродных атомов между собою 2 единицы сродства, следовательно, на соединение n атомов угля уйдет $2(n-1)$ сродств и полученная группа из n атомов угля будет заключать теперь свободными, т.е. годными, так сказать, для присоединения $2n+2$ сродств.

Следовательно, с этой точки зрения к n атомам угля присоединяется $2n + 2$ атома одноатомного элемента, как и есть на деле в ряду предельных, насыщенных углеводородов; если же соединение ненасыщено, то можно присоединить столько атомов, что будет достигнут этот предельный тип. Итак, естественно принять, что причина усложнения углеродистых частиц и образования сложных гомологических соединений заключается в способности атомов углерода соединяться между собою. Благодаря этой способности количество атомов угля в частице может возрастать и вместе с этим возрастает и количество атомов водорода, галоидов и проч[их], соединенных с углем. Теперь, продолжая изображать графически выражение для соединения C_4H_{10} , получим



Говорить о таком распределении химического взаимодействия между отдельными атомами в частице это значит говорить о химическом строении частицы: только что приведенная подробная формула углеводорода C_4H_{10} выражает химическое строение частицы, т.е. распределение химического взаимодействия между отдельными атомами, из которых частица C_4H_{10} состоит.

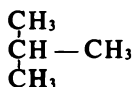
Теперь возьмем графические изображения, начиная от простой частицы до более сложных углеводородных частиц:



продолжая писать, мы можем изобразить формулы строения для 5, 6 и т.д. атомов угля.* Теперь, если, написав таким образом формулы, возьмем первые две, то приглядевшись к этому распределению связи химического сродства, нетрудно прийти к заключению, что для этих углеводородов только и мыслимо такое распределение связи атомов, но что для углеводорода C_4H_{10} , кроме указанного распределения, возможно и другое. Дело будет яснее, если представим себе постепенный ход усложнения. Усложнение это заключается в том, что один атом угля прибывает к имеющемуся в частице. Сюда присоединяется третий, и так как первые атомы были в химической симметрии между собою, то, стало быть, к первому ли атому или второму присоединится третий, все равно мы не можем различить, и, стало быть, соединение с тремя атомами угля будет всегда одно и то же. Но уже при трех атомах угля мы можем различить два атома симметричных, одинаковых, так сказать, по своему положению и значению, и третий атом несимметричный, который должен быть по своему положению отличным от этих двух; в самом деле, каждый из этих двух крайних членов состоит из одного атома угля и трех водорода, а этот составлен из одного угля и двух водорода. Я бы назвал его средним атомом и буду иногда употреблять такое выражение, но предупреждаю, что с ним отнюдь не должно связывать пространственных представлений; как атомы (если они существуют) лежат в пространстве, мы не знаем и, следовательно, говоря "средний", подразумеваем средний в написанной формуле, а формула выражает только химическое отношение атомов. С этой точки зрения, стало быть, мы будем иметь средний атом угля неодинаковый с крайними, и если при-

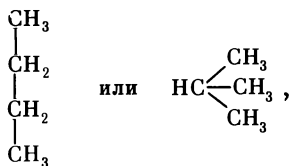
*Замечу мимоходом, что пишут иногда в горизонтальную строку, ставя точки или не ставя ничего, это все равно, но для начинающих менее наглядно.

соединится четвертый атом для угля, то выражение усложнится на одну ступень, причем имеем два возможных случая: четвертый атом угля примыкает либо к крайнему атому угля, либо к среднему. Нетрудно видеть что выше приведенная формула изображает первый случай. Но можно написать другую формулу, где вновь приходящий атом угля примыкает к среднему:



Распределение химического взаимодействия в первом случае и во втором, очевидно, будет не одинаково, хотя формула не только по процентному составу, но и по величине частицы одна и та же — C_4H_{10} . Итак, представление о взаимной связи между углеродистыми паями ведет к тому, что можно иметь соединения одинакового совершенно состава, одинаковой величины частицы, но тем не менее различные по свойствам, и это находится вполне в согласии с фактами. Мы знаем два углеводорода состава C_4H_{10} , различных по свойствам и по способу образования. Итак, является новая причина огромного разнообразия органических соединений, это различие заключается в различии химического строения при одинаковости величины частицы и состава; это, так сказать, более тонкое отношение несет название *изомерии*. Если два вещества при одинаковости состава и величине частиц различны, то они изомерны, и чем больше атомов в частице, тем более шансов для изомерии.

Лекция IV. Вы припомните, что рассматривая состав углеродистых водородов мы пришли к необходимости оценивать распределение химического взаимодействия между отдельными атомами, из которых состоит частица. Мы указали на то, что если мы имеем метан CH_4 , то, очевидно, четыре атома водорода потому здесь присутствуют, что их удерживает углеродный пай, но не водородный удерживает углерод, пай водорода взаимно не удерживаются. Точно такое же действие углерода и на хлор в соединении CCl_4 . Взяв же промежуточные соединения, где есть водород и хлор, очевидно, приходится говорить о том, что углерод связывает, с одной стороны, водород, с другой — хлор, а это все и есть суждение о распределении химического взаимодействия. Мы видели дальше, что известными приемами можно перейти от более простого к более сложному предельному углеводороду. Если в болотном газе один атом водорода замещен галоидом, если потом и этот галоид насильственно удален, то каждые два остатка CH_3 соединяются, чтобы образовать более сложный углеводород C_2H_6 . Из самого процесса образования явствует, что связь между двумя остатками CH_3 точно так же зависит от взаимодействия углерода. В самом деле, если мы имели формулу CH_3Cl или CH_3Br , то как водород, так и хлор или бром связаны углеродным сродством, и если мы удалили галоид, то освободили углеродное сродство и надо полагать, что сродство того и другого пая угля, взаимодействуя, связывает эти атомы в одну группу. Таким образом, можно идти дальше теми же самыми рассуждениями. Из этого вытекает, как видели, объяснение постепенного усложнения углеродистоводородных соединений в гомологических рядах. Благодаря тому что атомы углерода могут между собою соединяться, получаем более и более сложные углеводороды, заключающие [всё] более и более этих связанных атомов, и по мере увеличения количества угля может возрастать, хотя не в той же пропорции, и количество водорода. Мы показали, что предельный случай и ведет к общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Если мы принимаем, что углеродные атомы между собою связываются, а эта возможность подтверждается и сложностью углерода в свободном состоянии, малой удельной теплотой и пр., то приходится принять à priori¹⁸ возможность различной группировки для атомов угля. Затем мы установили, что для двух и трех атомов углерода нет возможности представить [себе] различной группировки; четвертый атом может присоединяться двояко: или к одному из крайних, или к среднему, и из четырех углеводородных остатков составится группа



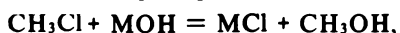
случай, как видно, существенно различный и ведущий к различному распределению атомов в частицах, имеющих общую формулу C_4H_{10} , т.е. к различному химическому строению частиц при полной одинаковости их элементарного состава и величины. Таким образом, увеличивается еще причина разнообразия углеродистых соединений. Мы видели, что они могут различаться, будучи полимерными, величиною частицы при одинаковом составе, а здесь, когда вещества имеют и одинаковую частицу, но различны по химическому строению, их называют *изомерными*. Если количество углеродных атомов велико, то количество изомеров так значительно, что их приходится считать сотнями. Вот собственно то, до чего мы уже дошли, не затрагивая веществ многоатомных. Спрашивается, что будет, если мы еще допустим в соединении и многоатомные вещества, как кислород, азот и др[угие] элементы? Мы увидим, что эти вещества могут обуславливать еще большее разнообразие в строении частиц, и, рассматривая соединения, заключающие эти элементы, приходим снова к необходимости судить о строении частиц, основываясь на том, что это суждение может иметь весьма твердое основание и что оно не только возможно, но и необходимо. Возьмем простейшее соединение, где, кроме угля и водорода, есть еще и кислород. Если я возьму прежде всего соединения, в которых нет вовсе водорода, известные из неорганической химии CO и CO_2 , то, принимая во внимание двухатомность кислорода, найдем, что CO — окись углерода — должно быть соединение не насыщенное, а углекислота, или угольный ангидрид CO_2 , будет насыщенное соединение, повторяющее тип болотного газа CH_4 , так как здесь каждый атом кислорода соответствует двум атомам водорода. Известно, что окись углерода присоединяет хлор и дает хлорокись углерода, или фосген COCl_2 — соединение насыщенное; известно и водородистое соединение CON_2 , отвечающее фосгену. Эти вещества заслуживают тех же самых рассуждений, как и вещества, в которых не присутствует многоатомный пай. В самом деле, если в угольном ангидриде оба атома кислорода связаны с углем, то нетрудно понять, что в фосгене или в другом веществе имеем тоже уголь, связующим водород или галоид и кислород, т.е. сродство угля распределяется наполовину между хлором и кислородом и между водородом и кислородом. Такие соединения, кислород заключающие, как приведенные [выше], входят в предельный тип и уже с первого взгляда ничего для нас странного не представляют. Но есть еще такие соединения, их найдем и между простыми веществами, которые с первого взгляда кажутся вполне не согласными с тем, что мы изложили относительно предельности частиц; так, напр[имер], есть вещество, известное под названием метильного алкоголя, или древесного спирта, частица которого CH_4O . При сравнении его с CH_2O , вполне насыщенным соединением, замечаем различие в водороде.

Является вопрос, каким образом может присоединяться еще кислород, когда есть уже H_4 , количество достаточное для насыщения угля? По-видимому, стало быть, это вещество по составу сверх предельно, в нем как бы нарушено понятие о четырехатомности угля? Но если мы такое вещество, как метильный алкоголь, подвергнем близкому изучению, если взглянем на его образование, то увидим, что это отношение не только не представляет аномалии, но входит в общую рамку нашего определения и вполне ему подчиняется. Мы имеем такой факт. Если возьмем CH_2O или CH_4 , то ни то ни другое не оказывается способным так прямо и легко переходить в CH_4O . Если бы к болотному газу можно было прямо присоединить

кислород, то, очевидно, окисляющими реакциями от CH_4 мы бы перешли к CH_4O ; на деле, такого перехода не достигается. Тем не менее этот переход возможен, но особыми реакциями, особыми приемами двойного разложения. Эти самые реакции и ход их указывает на то, какова натура вещества, как здесь распределено химическое взаимодействие между отдельными атомами.

Я позволю себе уклониться от факта потому, что, уклонясь от него, я представлю дело проще. В сущности, эти реакции замещения происходят сложнее, чем представляю, но нужно заметить, что если такие реакции прямого замещения невозможны для болотного газа, то они возможны для более сложных веществ, для гомологов его. Но сложные формулы неудобны, и потому позволю себе перенестись на наиболее простой углеводород CH_4 . Дело в том, что углеводород CH_4 как предельный не способен прямо присоединять к себе что либо, но подвергается замещению. Этому-то правилу CH_4O , кажется, и противоречит. Но если мы действуем на CH_4 хлором, то замещаем водород, и первый шаг этого замещения дает CH_3Cl ; присоединить к нему еще раз хлор не удастся; но CH_3Cl подвергают ряду двойных разложений так, чтобы хлор заместился, тогда на его место можно ввести разные новые группы. Вот здесь-то и удалюсь от факта. Это соединение, хлористый метил, можно получить фактически из болотного газа, но получать из него метиловый спирт удастся только окольными путями. Изображая же случай идеально простой, дело может идти так: на хлористый метил действуем метал-

лическим гидратом $\text{O} \begin{array}{l} \swarrow \text{M} \\ \searrow \text{H} \end{array}$, т.е. металлом, который соединен с кислородом и водородом, или, лучше сказать, это кислород, который связывает металл и водород. Если теперь хлор и металл, соединяясь между собою, выделяются в виде хлористого металла, то остаток этого гидратного окисла становится на место хлора, присоединяется к CH_3 , и в результате имеем



т.е. как бы CH_3 присоединяет водород и кислород. Но что эта формула CH_3OH изображает? Если мы только останавливаемся на ходе реакции и считаем формулы выражением уравнения образования, то никакого дальнейшего смысла этому изображению и не найдем; но взявшись судить о распределении химического взаимодействия, рассуждаем так. В металлическом гидрате для образования его частицы паи водорода и металла были связаны кислородом; из этой частицы ушел металл, следовательно, свободной сделалась кислородная деятельность и получилась та группа, которую называют гидроксилем, или водным остатком, т.е. кислород наполовину насыщен водородом и способен еще действовать единицей своего средства. С другой стороны, в CH_3Cl хлор удерживался углеродным средством. Стало быть, в конце концов, если гидроксил вошел на место хлора, то он будет удерживаться этим освободившимся углеродным средством, и в сущности, имеем такое распределение взаимодей-

ствия $\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{H}_3 \\ \searrow \text{O} \end{array}$ — H, т.е. уголь соединен с водородом H_3 и с кислородом, который

наполовину насыщен водородом. Как скоро встанем на эту точку зрения, то, очевидно, наша формула вполне отвечает понятию о четырехатомности угля. Мы находимся здесь в том же пределе, который представляет болотный газ CH_4 , CH_3Cl и т.д. Разница в том, что в болотном газе, напр[имер], углерод насыщен водородом, а здесь насыщен водородом и кислородом, который, в свою очередь, насыщен еще наполовину водородом. Такой взгляд на болотный газ ведет, очевидно, к некоторым заключениям, которые можно проверить опытом. Если возьмем какой-нибудь элемент (для нашего случая можно рассмотреть водород) в соединении с различными другими элементами, то роль

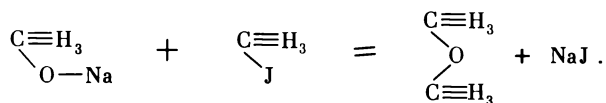
этого элемента, его отношение к химическим реагентам определяется в весьма значительной степени, можно сказать, преимущественно, натурой того элемента, с которым он связан. В самом деле, сопоставим, напр[имер], воду, хлороводородную кислоту и болотный газ. Их общая составная часть, водород, относится к различным реактивам далеко неодинаково: галоидно-водородные соединения с водою не реагируют, с окислами весьма сильно обменивают водород; вода с окислами металлическими не реагирует, но реагирует с металлами, заменяя свой водород энергичными металлами [такими], как щелочные и щелочноземельные; в соединениях углеводородных водород не реагирует ни с окислами, ни [с] металлами. Если, стало быть, мы сравниваем элемент, входящий в различные соединения, замечаем его химическое отношение к реагентам в этих соединениях, то мы вправе ожидать, что если тот же элемент находится в каком-нибудь сложном веществе в подобном состоянии соединения, его отношение к реагентам должно быть то же, какое нам уже известно. Т.е., переходя к нашему случаю, наша гипотеза предполагает, что если водород в количестве трех атомов примыкает к углю, а четвертый — к кислороду для образования древесного спирта, значит, три атома водорода древесного спирта должны оказывать отношение к реагентам того водорода, который бывает в углеводородах, а последний один атом водорода должен, напротив, походить на водный водород. И это вполне согласуется с действительностью. Если мы на метильный спирт действуем щелочным металлом, то происходит довольно сильная реакция, конечно, менее сильная чем с водою, но все-таки газ выделяется с шипением; этот газ — не что иное, как водород. Мало-помалу водород замещается щелочным металлом, и в результате получаем соединение с натрием в составе CH_3ONa ; словом, мы заменили металлом четвертую часть всего водорода, который в соединении находится. Как бы мы далее ни действовали, замещение других трех водородов не удастся. Ясно, что в метильном спирте водный характер присущ только одному из четырех атомов водорода, что и отвечает вполне развитому выше представлению. Если затем, при сообщении некоторых условий, действуем хлором на взятое соединение, то можно показать, что три атома водорода группы CH_3 действительно поддаются замещению галоидом, как поддаются ему вообще атомы углеводородных соединений. Взяв другие реакции, находим и между ними подтверждение нашей гипотезы. Одна, напр[имер], из резких реакций, подтверждающих тот же взгляд на строение метильного спирта, — это действие пятихлористого фосфора PCl_5 или других галоидных соединений его.

Хлористые соединения фосфора, обыкновенно не действующие на углеводороды, действуют на воду весьма сильно; результатом этого действия бывает выделение соляной кислоты и образование гидратных степеней окисления фосфора. Мы можем сказать, что здесь из воды уходит водный остаток HO и вместо него встает в соединение с водородом хлор. Будем действовать хлористым соединением фосфора на метильный спирт. Реакция обнаружится тотчас, почти также энергично, как с водою, и в результате получится хлористый метил, т.е. водный остаток заместился хлором. На хлористый метил хлористые соединения фосфора уже далее не действуют.

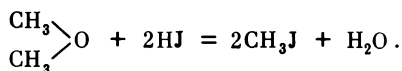
На эту реакцию образования хлористого метила я желал бы особенно обратить ваше внимание. Здесь ушел из частицы атом кислорода и вместе с ним удалился атом водорода. Вместо этих двух атомов встал один атом хлора; одноатомный гидроксил заменяется одноатомным хлором; не вправе ли мы заключить из такого превращения, что водород примыкал в частице только посредством кислорода, что уводя кислород из нее, мы необходимо увели и примыкавший к нему водород? Не выражается ли в этом с значительной ясностью то обстоятельство, что из четырех атомов водорода в метильном спирте три соединены непосредственно с углеродом, а четвертый примыкает к нему только посредством кислорода, с которым вместе и удаляется?

Еще резче выражаются подобные отношения, если я обращусь к телам состава

C_2H_6O . Такая формула принадлежит, между прочим, так называемому *метиловому эфиру*. Эфир этот образуется, напр[имер], если на натровое производное метильного спирта $CH_3(NaO)$, о котором мы говорили, действовать иодистым метилом CH_3J . Вот реакция, которая произойдет:



Следуя нашему принципу химического строения, т.е. рассматривая распределение химической связи между атомами, мы должны принять, что в полученной частице метильного спирта две метиловые группы соединены между собою не прямо, а посредством кислорода. На такое именно строение указывает самый ход образования вещества. Если это представление верно, то удалите связь, т.е. кислород, и тогда должно произойти распадение частицы: две метиловые группы должны явиться каждая отдельно. Нет ничего легче, как сделать это. Действуйте на метиловый эфир йодистоводородной кислотой; вместо атома кислорода вы введете тогда два атома йода — и распадение совершится: из одной частицы метилового [эфира]¹⁹ получатся две частицы йодистого метила:

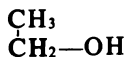


Ясно, что связью между двумя метильными группами служит двухатомный кислород, теперь удаленный. Частица, как я выражаюсь, была *нецельною* частицею.

Но метильный эфир, распадающийся с HJ на $2CH_3J$, не имеет водного водорода, который так характерен для метильного спирта. В самом деле, если мы станем действовать на метильный эфир щелочным металлом, действия не происходит. Напротив того, галоид оказывает действие: можно водород заместить, напр[имер], хлором.

Мы уже имели случай говорить, что члены гомологичного ряда химически аналогичны, следовательно, тех превращений, которые мы имели для метана, мы вправе ждать и для более сложного углеводорода. И действительно, такие превращения могут иметь место. Не входя в подробности, считаю себя вправе сказать только, что такими же путями, как для метильного спирта, и еще легче можем в углеводороде C_2H_6 , гомологичном метану, заместить один атом водорода галоидом и затем водным остатком для получения этилового алкоголя C_2H_5OH . Формулу строения его можно представить следующим образом. Соединение это представляет остаток углеводорода CH_3 , отсюда один из CH_2

атомов водорода ушел, через что освободившееся углеродное сродство подействовало на свободное сродство кислорода в HO . Вот подробная формула строения простейшего вещества:



Далее то, что сказано о метильном спирте, прилагается и к этому этильному алкоголю, смесь которого с некоторым количеством воды дает обыкновенный винный спирт. Итак, здесь тоже, действуя натрием, оказывается, что $1/6$ всего количества водорода водного остатка им замещается: $C_2H_6O + Na = C_2H_5NaO + H$; пятихлористый фосфор уводит кислород вместе с одним атомом водорода, соединяющимся с хлором, т.е.



Словом, все повторяется, как у метана. Сравним здесь частицу $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Нетрудно видеть, что состав один и тот же, но две частицы существенно между собою различны по химическому строению, которое так определенно и так резко выражается в реакциях. Таким образом, является возможность частицы, которая, имея одинаковый состав и величину частицы, представляет изомерию еще более грубую — изомерию, которая еще легче обнаруживается. Эти случаи, когда углеводородные соединения отличаются одно от другого способом химической связи, удерживающей находящиеся в них углеродные паи в частице, называются *метамерией*²⁰.

Лекция V. Мы пришли в прошлых лекциях к тому, что, изучая как физические, так и химические свойства углеродных соединений, принимая во внимание четырехатомность углерода и атомность других элементов, можем судить о химическом строении вещества, т.е. о распределении химического взаимодействия между отдельными атомами в частице. С этой точки зрения становится понятной возможность такого разнообразия углеводов и углеродистых веществ вообще по составу, которое видим на деле. С одной стороны, мы видели, существуют тела, различие которых определяется составом, различием пропорций соединений, затем вещества такие, которые при одинаковости пропорций имеют различную величину частицы, изомеры и метамеры. Если бы только первые случаи имели место, тогда, пожалуй, можно было бы обойтись без суждения о химическом строении, но мы встречаем такие вещества, чего нет в минеральной химии, у которых при одинаковости состава и величины частицы свойства различны. Здесь дело сводится к различию химического строения, или, как прежде говорили, к различной химической конституции веществ. Так как, можно сказать, в настоящее время в веществах органических и других вообще опираются на понятие об этой конституции или химическом строении, то не мешает остановиться еще раз на том, чтобы не придавать ему ни слишком широкого, ни абсолютного значения. Я предупредил, что говоря о химическом строении вещества, иногда на плоскости бумаги или доски пишут формулы распределения атомов углерода и других элементов, в составе находящихся. Однако мы этим вовсе не думаем выражать пространственных отношений атомов. Во-первых, самое существование атомов нами только допускается, так что мы известное суждение выражаем удобными для нас приемами, во-вторых, судить о положении их в пространстве не имеем достаточного основания и с химической точки зрения. Но это не мешает говорить о химическом отношении между отдельными элементами, которые в частице находятся. Говоря о химическом соединении атомов и о понятии об атоме с химической точки зрения, так сказать об атомной величине, приходится говорить именно о химическом отношении между атомными величинами и соединении атомов в различных элементарных веществах. Тем более надо остановиться на сущности значения химического строения, что до сего времени существуют случаи, когда приписывают этому учению слишком широкое и абсолютное значение, которое не приписывается ему самими поборниками этого учения. Нередко видим, что те, которые являются противниками понятия о химическом строении, сражаются, собственно говоря, не против того, что вводят сторонники, но что сами приписывают им. Весьма определенный, выдающийся пример в этом отношении представляет, напр[имер], известный германский химик профессор Лейпцигского университета Кольбе, о трудах которого нам придется еще говорить. Он является ожесточенным противником, и нападения его основываются, очевидно, на том недоразумении, что он не мог отрешиться от пространственных представлений и воображает, что те формулы строения углеводов, которые в употреблении, выражают нечто большее, чем химическое отношение. С другой стороны, критикуя химическое строение, высказывают взгляды, что оно не обращает внимания на некоторые стороны отношений элементар-

ных составных частей между собою, которые с других точек зрения могут явиться более выраженными. И это несправедливо, так как никто из сторонников его не отрицает, что за пределами этого понятия тех отношений, которые входят в область строения, существуют еще и другие, которые тоже должны быть приняты. В самом деле, если мы, напр[имер], пишем формулу, заключающую в себе *водный остаток* (ОН) — R' , т.е. формулу гидрата [какого-нибудь] вещества, то с точки зрения химического строения мы указываем этой формулой, что водород и кислород того и другого остались между собою еще связанными и что затем кислород является связью, которой скрепляется эта группа с остальной частью химической частицы вещества. Здесь мы принимаем, следовательно, некоторое отношение между водородом и кислородом, заключающимися в гидроксиле, и некоторым химическим соединениям. Это отношение будет того же рода, того же характера, который существует между водородом и кислородом воды. В самом деле, мы видели на деле, что вещества, гидроксил заключающие, подвергаются замещениям, которым подвергается водород воды, или даже весь гидроксил вступает в реакцию воды, и видели при каких условиях. Но впрочем, уже химические реакции покажут, что характер этот сохранился в соединении все же не вполне. Кусок натрия, брошенный в винный спирт, гидроксильное соединение этила $C_2H_5(OH)$ действует на него не так интенсивно, как на воду. Ясно, следовательно, что группа органическая, которая находится в соединении, изменила до некоторой степени характер, но мы только можем сказать, что главные черты, большая часть водного характера в веществе сохранились. Отрицать, напр[имер], всякую зависимость между кислородом и водородом группы OH или между всей группой соединения и водородом, напр[имер], гидроксила, который кислородом связывается в метильном спирте, нелепо и с физической точки зрения. В самом деле, частица CH_4 , частица CH_3OH и частица воды H_2O в состоянии парообразном занимает одно и то же пространство. Мы можем отсюда вывести с значительною степенью вероятности, что группа ОН в соединении CH_3OH является в более сжатом виде, которому не принадлежит даже то пространственное отношение, которое принадлежит ему же в воде; она здесь является сравнительно как бы меньшею своею частью своего состава, кроме потери водорода. Если возьмем те же частицы в жидком состоянии, то изменение удельного веса заставит сказать то же самое. Есть еще множество химических доказательств, которые подтверждают то же отношение. Если возьмем гидратное соединение и если в нем водород обнаруживает известную замещаемость, то несомненно известно, что если вместо водорода углеродистоводородной группы, напр[имер], входит более или менее хлора или брома, более или менее кислорода, то замещаемость водорода водного, который, так сказать, соединен с той группой только кислородом, увеличивается. Мы знаем случай: группа заключает уголь и водород; водород сопротивляется действию различных реагентов. Но если в той же группе часть водорода замещается хлором, то и остальной водород делается замещаемым или, замещая часть водорода кислородом, остающийся соединенным с углем становится более обменчивым. Словом, кроме того главного отношения, имеющегося между данными атомами, которое можно назвать прямым соединением, несомненно, существует тоже определенное отношение между атомами, про которых можно сказать, что они прямо между собою в частице не связаны. Здесь, как и везде, нет скачков и можно перейти от одного положения к другому до некоторой степени нечувствительно.

Но что касается до того, всюду ли и везде ли возможно суждение о химическом строении, то между самими сторонниками его существует разногласие. На этот вопрос приходится отвечать отрицательно. В огромном большинстве случаев в органических соединениях, нередко в соединениях минеральных,

мы можем и должны судить о строении, но в некоторых случаях могут представиться обстоятельства, при которых суждение о химическом строении становится невозможным. Так, в самом деле, представьте себе, что вы имеете частицы близкого довольно состава, строения, но эти частицы вы не имеете возможности разделить, условия таковы, что у вас нет способов выделить химический индивидуум, так сказать, в его действительно чистом состоянии; тогда лишены возможности говорить часто даже об определенности химического состава, не только о строении. Пример — представляются нам растворы. Что такое раствор? Химическое соединение или нет? Очевидно, можно, пожалуй, ответить и утвердительно. Известно, напр[имер], что глауберова соль может быть в растворе в виде 10-водного и в виде 7-водного гидрата с кристаллизационной водой. То же может иметь место и в других случаях, и пусть гидраты с различным количеством кристаллизационной воды растворены вместе; как решить тогда, сколько их и в каких пропорциях; каждый из них может представлять определенное химическое соединение, но в их смеси может находиться всякое, любое отношение воды к соли. Вообще, если растворы представляют определенные химические соединения, но они между собою смешаны и, пожалуй, растворены еще в избытке несоединенной водой, то вы лишены возможности судить о химической пропорции; в сущности, отношение химическое сохранилось, но оно для нас неуловимо. То же самое имеем и при металлических сплавах. Вы можете сплавлять два металлических вещества в какой-либо пропорции, но это не исключает возможности, что там будут находиться химические соединения, смешанные с избытком одной из составных частей. Итак, если существуют случаи, где теряется возможность суждения об определенных пропорциях, то там, понятно, нет возможности судить о строении, так как, прежде чем о нем говорить, надо знать состав и величину частицы. То же самое, если частица сложна, то понятно, в этом случае мы вовсе не можем определить ее строения, не имея на это средств. Таким образом, есть или по крайней мере мыслимы случаи, где суждение о строении является невозможным.

Хотя мы рассуждаем вообще о частице, но в реакции для нас входит не одна частица, а огромная масса их. Представьте себе, что в той массе какого-нибудь вещества, которое всегда находится в лаборатории, имеем частицы изомерные, различного строения и при том частицы одного строения легко переходят в частицы другого. Таких случаев масса. Мы знаем вещества, которые, напр[имер], достаточно нагреть, чтобы одно видоизменение перешло в другое, и часто скажем, в какое именно. Но представим себе, что уже при данных условиях перегруппировка, как называют подобную реакцию, совершается весьма легко. Как известно, мы не принимаем покойного состояния атомов, также и здесь мы полагаем зависимость перегруппировки от движения. Возьмем массу диссоциирующего вещества. В каждую данную минуту, если не изменяются наружные условия, действие, напр[имер], давления, температуры, между диссоциирующей частью соединения и между диссоциировавшей, выделенной в свободном состоянии, устанавливается постоянное отношение. Но теперь мы не можем представить себе, что если произошла диссоциация, то та частица, которая не диссоциировала вовсе, останется неизменной, а та, которая разложилась, и в последующие моменты будет разложена. Мы принимаем, что здесь существует подвижное равновесие. В каждый момент известное число частиц диссоциирует, но в тот же момент известное число атомов, диссоциировавших снова, соединится для образования соединения, и когда установилось такое равновесие, то в данный момент при данных условиях диссоциирует такое же количество частиц, как и переходит в соединение, то отношение сохраняется. Так точно мы можем рассматривать и превращения изомерные. В данной массе вещества известное число частиц имеет одно строение, известное число частиц —

другое. Назовем эти вещества A и B , причем A в состоянии изменяться в B , а B в A ; но отношение между A и B остается постоянным, пока беспрестанно одно изменяется в другое. Изменяться условия, может измениться и отношение. Что такое нахождение частиц в состоянии подвижного равновесия мыслимо, этому способствует известное понятие о температуре. Известно, что с точки зрения механической теории тепла²¹ температура есть запас живой силы; известно также, что в массе вещества имеем частицы различной температуры; но температура, показываемая нам термометром, есть температура средняя, так как он в каждый момент приходит в прикосновение с массой частиц и поэтому воспринимает их среднюю температуру, тогда как, в сущности, если бы могли смерить живую силу каждой частицы, то нашли бы, что у некоторых температура выше, у некоторых ниже. Эта возможность принять в данном веществе частицы различной температуры и дает нам возможность говорить и объяснять подвижное равновесие. В самом деле, если диссоциации отвечает известная температура, то каждая диссоциировавшая частица, охладившись, перейдет в соединение, а недиссоциировавшая, нагревшись, перейдет в диссоциацию, т.е. в нашем случае, если частица A отвечает низкой температуре, а при нагревании переходит в B , а для B наоборот, то в массе вещества, заключающего разные температуры, мы допускаем строение частиц A и B и беспрестанный переход одних в другие. Но переход таков, что пока условия не изменились, имеем постоянное отношение между A и B , сколько одних разлагается, столько других происходит. Такие случаи, конечно, в резком виде более или менее редки, но есть. Итак, если имеем такой случай, то говорить о строении данного вещества с определенностью становится невозможным; приходится приписывать этому веществу два или более строений, говоря, что какое из них которому принадлежит, мы не знаем. В самом деле, если, напр[имер], на такую смесь частиц изомерных A и B действовать реагентом, который изменяет или химически захватывает частицы видоизменения A , то очевидно, что все частицы видоизменения B будут перегруппировываться, число же видоизменения A убывает и, следовательно, шансы на перегруппировку A в B уменьшаются и вся масса подействует так, как будто имела строение видоизменения A . Если, наоборот, реагент действует на видоизменение B , то вся масса вещества подействует так, как бы строение смеси было только из частиц B . Этим хочу сказать, что, несмотря на необходимость судить о химическом строении частиц, могут быть случаи, когда оно становится невозможным или по крайней мере не ведет к определенному, твердо установленному результату. Итак, с одной стороны, я утверждаю, что без понятия о химическом строении мы не имели бы возможности судить в особенности о соединениях изомерных и многих других, им подобных, но не должны прилагать этому понятию того значения, которое ему иногда напрасно приписывается противниками этого учения. Понятие о том, как в данном углеводороде составные части связаны между собою, не исключает, но дополняется понятием о том, что этот водород в известной степени зависит и от атома, который с ним непосредственно не связан, и от его натуры и что между составными частями есть еще и другие отношения, другого рода. С другой стороны, есть случаи, когда понятие о строении приходится устранить потому, что даже понятие об определенных химических пропорциях неприменимо; потом может быть, что суждение о химическом строении становится невозможным с определенностью потому, что частицы могут, так сказать, овладеть большою подвижностью, способностью к перегруппировке. С этими ограничениями это понятие должно быть принимаемо, и непременно всегда надо иметь в виду, что пространственных отношений мы здесь выражать не имеем желания, что здесь имеется только выражение известных химических отношений между отдельными составными частями данной химической частицы.

Познакомившись, таким образом, с разнообразием углеродистых соединений и в известной степени с причинами иного разнообразия, мы можем перейти к несколько более подробному знакомству с ними, предоставляя себе еще возвратиться к некоторым общим понятиям при описании известных групп углеродистых соединений. Но прежде чем перейти к их описанию, приходится сказать о классификации.

На основании того, что нам известно, нетрудно видеть, какая классификация органических соединений является более естественной. Вы припомните, что вещества, между собою гомологичные, будут химически аналогичны, следов[ательно], вещества, принадлежащие к одному гомологическому ряду, должны быть поставлены вместе. Затем мы видели, что при данном количестве угля количество других составных частей может изменяться; простейшие случаи, таким образом, представляют вещества предельные, но затем может не доставать других составных частей и частица является непредельной, причем она может быть большей или меньшей неопределенности; а так как мы должны всегда начинать с простейших явлений, то, стало быть, каждый класс органических соединений будем начинать с предельных, затем ставить вещества, которые ближе к пределу, и идти далее по мере их удаления от предела. В каждом данном ряду, предельном или неопределенном, той или другой предельности, мы говорим сначала о веществах более простых, т.е. таких, которые заключают наименее угля в своем составе, переходя к веществам более сложным. Что касается до более обширных разрядов органических соединений, то опять, следуя правилу предпосылать простое более сложному, мы, очевидно, должны начать с углеводородных соединений, более простых, как заключающих наименее составных частей и идти к соединениям, заключающим другие органоены и даже, кроме них, и другие еще элементарные вещества. Нам приходится описывать, таким образом, прежде всего соединения углеродисто-водородные, затем всего ближе стоящие по простоте соединения, где часть водорода замещена галоидом, т.е. так называемые галоидно-производные углеводородов. Галоид, будучи введен в частицу, не вносит усложнения, и, стало быть, вещество как бы по составу сохраняет первоначальный тип: CH_4 , CH_3Cl и CHCl_3 одного и того же типа. За углеводородными и галоидными соединениями их пойдут вещества кислородные. Если Вы спросите, почему они могут быть предпосланы веществам азотистым, опять ответ тот же, что здесь имеем явления более простые. В самом деле, кислород в силу двухатомности может или ввести за собою один атом водорода, или связать, как видели, два остатка, напр[имер] углеводородных; азот же, который трехатомен, может ввести два атома водорода, может связать не только два остатка, но и три, следов[ательно], представляет явления более сложные. Понятно, что те случаи, где, кроме азота, еще встречается и кислород, являются случаями еще более сложными. Про те же случаи, где, кроме органоенов²², находятся и другие элементы, нельзя сказать, что [они] представлялись вообще сложными, но они более редки.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Соединение угля с водородом, как знаем из минеральной химии, не происходит так легко, как обыкновенно происходят другие минеральные соединения. Напр[имер], достаточно нагреть уголь в присутствии кислорода или паров серы, как уже происходит соединение; накаливание, и даже значительное, угля и водорода не ведет к соединению этих веществ. Дело в том, по-видимому, что в соединении должны войти отдельные частицы сложного тела (угля), нужно, стало быть, привести, так сказать, эту частицу к более простому состоянию, расщепить ее, а для этого надо затратить известную работу, напр[имер] в форме тепла. Если возьмем соединение угля с каким-нибудь телом,

то нагревание дает эту работу, т.е. тогда расщепление возможно. При реакции угля с кислородом выделяется тепло и этого тепла достаточно, чтобы соединение произошло, т.е. чтобы сложная частица угля расщеплялась и полученные простые частицы, более способные к химической реакции, вступали в соединение с кислородом. Но соединение водорода с углем не сопровождается тепловым эффектом, почему и не так легко получается. Оно прямо не происходит, или, правильнее, происходит при некоторых исключительных обстоятельствах. В самом деле, мы знаем один возможный случай, это если пропускать сильный электрический ток через угольные электроды, помещенные в атмосфере водорода (случай появления вольтовой дуги). Если уголь, следов[ательно] накаливается в атмосфере водорода до должной температуры, тогда происходит соединение между этими обоими веществами и получается при этом, как показали опыты Бертелло, один из углеводородов, довольно простых, но неопредельных, а именно C_2H_2 , известный под названием ацетилена. Это образование, представляющее до сих пор единственный случай прямого образования углеводородов из угля и водорода, имеет многие интересные стороны. В самом деле, углеводородные вещества при высокой температуре вообще разрушаются; какое бы из этих веществ ни взять, всегда при высокой температуре можно заставить его распасться на уголь и водород. Спрашивается, таким образом, как может случиться, что вещество образуется при условиях распада? Это случай, входящий в общий цикл реакций, при которых тело образуется там, где оно и распадается. Дело в том, что мы имеем и здесь приложение этого общего понятия о подвижном равновесии. Если имеем в массе некоторое число частиц, то между ними устанавливается известное равновесие; если некоторое число [частиц] уходит, то в таком случае является возможным образование этих частиц вновь. Если они уходят в такое место, где, так сказать, для химического действия недостижимы, они сохраняются. Здесь, с ацетиленом имеем то же самое, т.е. в том месте, где имеется крайне высокая температура, может произойти соединение частиц угля и водорода, если бы они оставались тут, их бы не произошло или, вернее, произойдя, они распались бы; но если они могут уходить, а это вполне допустимо, то, таким образом, становится возможным образование новых частиц того же вещества, а те, которые успеют непосредственно после своего образования ускользнуть от высокой температуры в холодное пространство, сохраняются. Так, в самом деле, несколько более осознательно, в более грубой форме действует, напр[имер]; известный аппарат, остроумно устроенный французским химиком Анри Сент-Клер Девиллем, *Anbis chaud et froid*.

Лекция VI. Кроме того единственного случая прямого образования углеводородного соединения, о котором было сказано, существуют еще случаи образования углеводородов не прямым соединением угля с водородом, а действием углеродистых соединений на водородистые. Так, напр[имер], между приемами, давно существующими, прежде всего укажем на способ Бертелло, тоже синтез углеводорода действием углесеры и сероводорода. Если эти два вещества пропускаются вместе в виде пара через накалившую трубку, наполненную размельченной металлической медью, то в силу отнятия серы уголь выделяется, соединяется с водородом и обыкновенным продуктом является болотный газ CH_4 .²³ Несколько более сложный углеводород получается, если в той же реакции участвует окись углерода. В этом случае медь отнимает серу и кислород и получается углеводородное соединение. Это уже примеры, так сказать, угля, раз вошедшего в соединение, когда из его сложной частицы получились частицы упрощенные, которые легко могут быть введены в новое соединение. Отсюда следует, что, раз мы имеем соединившийся уголь, от данного соединения переход в другие совершается сравнительно легко.

Также еще менее прямой способ получения углеводорода может быть основан на действии хлора или [какого-либо] многохлорного металла на углесеру.

Если действовать хлором на углесеру или, что лучше, пятихлористую сурьму нагревать с углесерой, то легко происходит образование хлористого углерода; а если теперь на него действовать водородом, *in atatu nascendi*²⁴, то хлор выделяется в виде соляной кислоты, замещаясь водородом, и в конце концов получается углеводород CH_4 , т.е. опять приходим к синтезу углеводородного вещества.

Уголь не только в соединении с серой, но и с другими веществами тоже годится для синтеза углеводородных веществ. Так, напр[имер], углеродистые металлы при действии на них воды или кислот дают углеродистоводородные соединения. Одним из таких простых примеров является образование того вонючего газа²⁵, который иногда в малом количестве сопутствует добыванию водорода действием кислот на старое, нечистое железо, а в особенности на чугуны. И там и тут есть уголь, соединенный химически с металлами, и он-то является в соединении с водородом, образуя сложные углеводородные вещества, жидкие или газообразные. Точно так же, напр[имер], углеродистый кальций при действии воды дает углеводород. Действием воды на углеродистые металлы может быть также объяснено образование природных углеводородов, напр[имер], нефти с ее разнообразными составными частями. Но об этом речь впереди.

Вы видите, таким образом, что уголь и водород могут, хотя и с трудом, при известных условиях взаимно соединяться, а так как раз соединенные они могут быть изменяемы различными приемами сравнительно легко, то в этом, в сущности, и заключается основа синтезов различных углеродистых, т.е. органических соединений. Пока не знали искусственного случая образования углеродистых водородов, этот синтез казался недоступным. Ныне же знаем, что можно получать углеводородные соединения, а из них другие вещества простым синтетическим путем в лаборатории и что от одного углеводорода можно переходить к другому, притом более сложному. Это было уже мимоходом указано, когда мы пытались объяснить усложнение частицы взаимодействием углеводородных остатков, и снова еще придется говорить об этом. Раз соединенные органианы могут различными способами обменивать свой водород на другие составные части: органианы или неорганианы, и, таким образом, имея в руках углеводороды, имеем возможность переходить сравнительно простыми реакциями к различным более сложным углеродистым соединениям: кислородным, азотным и т.п.

Углеводороды предельного ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Остановливаясь затем специально на углеводородах предельных, прежде всего приходится нам посвятить несколько слов их номенклатуре. Но чтобы не только ознакомиться с нею, но и узнать, на чем она основалась, придется указать на некоторые исторические данные.

Углеводороды предельные общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, как мы знаем, составляют целый ряд гомологичных и простейших членов: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} и т.д. Мы показали, что для них существует возможность изомерии, начиная с четвертого члена ряда, что для следующих членов ряда количество изомерных случаев, разумеется, значительно возрастает. Таким образом, приходится иметь название для каждого члена ряда, а где существуют изомеры, и для них. Но обыкновенно есть имена нарицательные, которые обозначают всю группу изомерных веществ, и только в простейших случаях имеем имена, которыми мы обозначаем отдельные изомерные видоизменения данной частичной формулы. Надо, однако, сознаться, что, руководствуясь принципами рациональной номенклатуры, очень трудно, а иногда и невозможно обозначать все возможные видоизменения особыми, притом рациональными именами. В большинстве случаев существующей номенклатуры хватает для обозначения главных соединений, и так как на этих главных соединениях общие отношения хорошо исследованы, то обыкновенно можно обойтись и без особого названия для более сложного вещества. Номенклатура углеводородов естественно связана с историческим развитием химии, с происхождением алкоholes и преж-

ними понятиями о них. Я сказал, что CH_3 с водным остатком, C_2H_5 с водным остатком — это гидраты углеводородных групп CH_3 и C_2H_5 , или алкоголи метильный, этильный и т.д. Вот эти-то вещества дают название и самим углеводородам. Но спрашивается, как же это они сами получили свое название? Названия этих веществ большею частью случайные, данные по их происхождению. Вот, напр[имер], с алкоголем этильным, или винным спиртом, в связи, близкой по происхождению, находится вещество, которое немного известно каждому, потому что входит в состав гофманских капель, называется оно обыкновенным, или серным, эфиром, название ничего незначащее, так как только для его приготовления употребляют серную кислоту, в состав его не входящую. В связи с развитием химии и название "эфир" получило иное, более общее значение.

Когда органическая химия была в зародыше, неорганическая химия в конце прошлого столетия, с Лавуазье особенно, была зрелая наука. Понятие об образовании соединений, преимущественно кислородных, уже установилось. Понятно поэтому, что принципы, выработанные там, постарались приложить и к углеродистым соединениям. Один из главных принципов заключался, как известно, в том, что соединение рассматривалось как двойное, бинарное, состоящее из двух составных частей, будут ли эти части более или менее сложны или просты. Так, напр[имер], в едком кали, по бинарным понятиям, было соединение окиси калия и воды $\text{KO} + \text{HO}$; серная кислота с точки зрения бинарной представляла соединение $\text{SO}_3 + \text{HO}$; вода тогда изображалась HO ; при этом кислороду прилагалось значение половинное сравнительно с нынешним, так что написанная формула SO_3HO выражает половину того количества, которое ныне выражаем формулой серной кислоты. В обоих случаях по бинарному принципу предполагали, что металл соединился с кислородом, сера с кислородом, водород соединился с кислородом и затем вода соединилась с металлическим окислом, или с окисленной серой. Так смотрели вообще на соединения. Это понятие о бинарности соединений связывалось с понятием об электрохимических отношениях составных частей. Электрохимическая теория основывалась на том, что вещества химические подвергаются разложению гальваническим током на две составные части (чем и поддерживалось понятие о бинарности), почему и рассматривали электричество как причину химического притяжения, приписывали составным частям электрическую полярность и в каждом соединении предполагали одну часть электроположительную, а другую электроотрицательную, причем тела, входящие в соединение, могут быть тем или другим, смотря по тому телу, с которым соединены. Оба эти понятия были перенесены и на органические вещества. Еще Лавуазье выразил мысль, что разница между органическими и минеральными веществами заключается в том, что при большой сложности органических веществ ту роль, которую в неорганических веществах играет элемент, в органических принимает на себя более или менее сложная группа, заключающая в составе уголь и водород или уголь, водород и азот; он же, сравнив, таким образом, сложные группы с элементами, назвал их радикалами или сложными радикалами. Вообще, под именем радикала Лавуазье разумел ту составную часть, которая была соединена с кислородом. Позже и другие химики тоже старались подвести органические вещества под дуалистические взгляды. Таким образом, понятие о таких сложных группах, которые играют роль простых веществ, еще более преобразилось; развилась теория сложных радикалов, т.е. каждое органическое, как и минеральное, соединение рассматривали как двойное, бинарное и одною из составных частей его считали более или менее сложный радикал, содержащийся, так сказать, как сложный элемент. Сложные радикалы, в смысле этой теории, были веществами действительно существующими, чем-то вроде сложных элементов. Эти сложные радикалы должны были получить, и получили свои определенные названия. Им стали большею частью давать названия, оканчивающиеся на ил,

напр[имер], этил, метил. Названия эти были в связи с рассматриванием веществ аналогичны соединениям простым гидратным, содержащим вместо окиси радикала металлический окисел. Так как кислород был 8^{26} , то являлась возможность писать формулы так: радикал с кислородом образует окисел безводного радикала этих соединений RO , а окисел с водою HO дает гидрат окиси радикала: $ROHO$. Алкоголи по этому воззрению до некоторой степени аналогичны гидратам щелочей, подобно щелочам могут насыщать кислоты, отнимая у них кислые свойства и образуя тела среднего характера (сложные эфиры). Таким образом, радикал этил давал начало алкоголю этиловому, который являлся гидратом окиси *этила* C_4H_5OHO ; алкоголь, имевший формулу $C_{10}H_{11}OHO$ (или, по нашему обозначению, $C_5H_{11}(HO)$), получил название гидрата окиси *амила*, т.е. амиланого алкоголя. Название это произведено от *amylum* — крахмал²⁷, от того что амиланый алкоголь получается при приготовлении вина из картофеля, а картофель заключает крахмал как составную часть. Вот такие случайные обстоятельства давали возможность произвести то или другое название, которое и сохраняется по большей части до сих пор. Но, коснувшись понятия о сложных радикалах, я должен упомянуть, что мало-помалу оно изменялось. Естественно, что, уподобивши некоторые сложные группы простым элементам, проведя эти аналогии в некоторых случаях с большим успехом, (так, напр[имер], для производных бензойных радикал бензоин — $C_6H_5O = C_{12}H_5O_2$, понятие о сложном радикале было проведено хорошо на фактах Либихом и Вёлером), начали стремиться к изолированию радикала, стремиться получить эти органические простые вещества отдельно. Оказалось, что в огромном большинстве случаев это не удается. Затем указано было на превращения, которые заставили бросить тогдашние взгляды и перейти к известной унитарной теории. В то время, когда началась частичная химия, установилось и различие между частицею, атомом и эквивалентом; тогда формулы органические трудами Жерара, Лорана установились и изменились в таком смысле еще, что формулы, которыми изображались частичные количества, и были, пожалуй, чисто эмпирическими формулами. Еще ранее было указано, что для органических соединений играют большую роль не только радикалы, но, так сказать, постройка, только не химическое строение, потому что его тогда не было; постоянно случалось, что вещества, происшедшие одно от другого эквивалентным размещением, оказывались более или менее между собою аналогичны, тип вещества сохранялся. Следовательно, тип и без бинарности давал возможность расчленять формулы на составные части. Жерар, напр[имер], построил свою типическую классификацию, введя в химию теорию типов и приняв за тип четыре тела: частицу

водорода $\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$, частицу воды $O \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\}$, частицу хлористого водорода $\left. \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\}$ и частицу аммиака $N \left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$, и все органические соединения производил через *замещение*

в этих типах одного или более атомов водорода. Теперь, когда мы знаем, что известные атомы, как, напр[имер], трехатомный азот и другие многоатомные вещества, вносят известную степень усложнения вещества, типы эти являются, таким образом, как выражения усложнения. Для Жерара это было непонятно,

он и не присоединил к этим типам, напр[имер], важного типа $C \left. \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right\}$, того, который

вносит четыре атома сродства. В этих типах для того, чтобы производить различные соединения, приходилось водород замещать известными группами и, как оказалось, теми самими радикалами, как и в предыдущем случае.

В самом деле, вставив в СН_4 радикал метильного спирта или радикал этильного спирта $\text{С}_2\text{Н}_5$ на место водорода, имеем предельный углеводород $\text{СН}_3\text{С}_2\text{Н}_5$,

вставив радикал на место одного Н в тип воды, имеем алкоголь $\left. \begin{array}{c} \text{СН}_3 \\ \text{Н} \end{array} \right\} \text{О}$,

вставив на место обоих атомов водорода радикалы эти, имеем эфир $\begin{array}{c} \text{СН}_3 \\ \diagup \\ \text{О} \\ \diagdown \\ \text{СН}_3 \end{array}$ —

нецельную частицу²⁸. Таким образом, радикалы несколько изменили свое значение. Они являются группами, которыми можно замещать водород различных типов. Стало быть, если мы имеем какую-нибудь группу, которая способна замещать водород в этих типах, то эта группа является для нас сложным радикалом не с прежней дуалистической точки зрения, а с точки зрения жераровских или лорановских взглядов²⁹. Если затем мы пойдем дальше, то найдем, что существуют и такие радикалы, которые замещают водород в большем количестве атомов (два, три), найдем, что из одного и того же вещества можно получить различные радикалы.

В самом деле, возьмем $\text{С}_2\text{Н}_6$. Это вещество — предельный углеводород; мы его можем отнести к типу водородистому; тогда $\text{С}_2\text{Н}_5$ заместил один атом водорода $\text{С}_2\text{Н}_5\text{Н}$. Но можно представить, что в формуле $\text{С}_2\text{Н}_6$ отделился еще атом водорода $\text{С}_2\text{Н}_4\text{Н}_2$, остаток сделался равнозначимым двум водородам; в самом деле, сколько удалилось водорода, столько же сродства угля освободилось. Таким образом, кроме понятия о радикале одноатомном и о радикалах многоатомных, явилось понятие и о том, что из одного соединения, каково $\text{С}_2\text{Н}_6$, можно получить различные радикалы, смотря по тому, больше или меньше водорода уведет, остаток будет такой или иной. Вместе с этим, стало быть, понятие о радикале еще изменилось. Радикалом мы стали называть такие группы, которые при данном превращении остались как не тронутый остаток превращенного соединения. Такие группы можно ставить на место эквивалентных им количеств других атомов или групп, и если мы имеем целый ряд соединений и во всех них можем отличить данную группу, то эта группа будет для данного ряда сложным радикалом. Но можно получить из того же соединения различные радикалы, смотря по тому, каково превращение, как глубоко оно изменяет. Итак, первоначальное понятие о радикале как веществе, аналогичном элементу, совершенно ушло на второй план, но как слово сохранилось.

Теперь возвратимся к номенклатуре. Из сказанного понятно отношение между углеводородом, алкоголем и названием их. Если алкоголь есть гидрат известного радикала, то данный углеводород есть гидрюр, водородистое соединение данного радикала. И с этой точки зрения называем метиловый и этиловый алкоholes $\text{СН}_3\text{НО}$ и $\text{С}_2\text{Н}_5\text{НО}$ гидратом метила или этила, а $\text{СН}_3\text{Н}$ — водородистым метилом, $\text{С}_2\text{Н}_5\text{Н}$ — водородистым этилом. Такая номенклатура долго существовала, но она в настоящее время оставлена, потому что уже не удовлетворяет существующим фактам: напр[имер], если мы изолируем два метила одновременно, то мы видели, что произойдет между ними соединение и в результате [получается] углеводород $\text{С}_2\text{Н}_6$, но по происхождению этого углеводорода $\text{С}_2\text{Н}_6$ через взаимное соединение двух групп СН_3 никак нельзя назвать его водородистым этилом. Действительно, долгое время думали, что вещество, происходящее изолированием двух метилов, не тождественно с веществом, которое происходит через замещение водного остатка винного спирта водородом; различали эти углеводородистые вещества названием диметил, думетил и водородистый этил. Впоследствии было доказано, что этого различия нет на деле. Дело не в происхождении, а в строении; об этом, впрочем, скажем после. Вместе с этим номенклатура углеводородистых соединений сделалась рациональной и, наконец, заменилась новой. По предложению известного берлинского про-

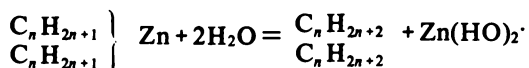
фессора Гофмана, для углеводов предельных стали употреблять названия, оканчивающиеся на **ан**: так, в ряду предельных углеводов имеем: метан, этан, пропан, бутан, далее надо бы назвать аман, но это название неудобно, и потому названия более высоких углеводов делают еще более рациональными, а именно [их] производят от греческих числительных: пентан, гексан и т.д. Это принцип рациональный, потому что указывает обыкновенно и на состав, и на количество атомов угля, и, кроме того, принцип, способный к расширению, так как может быть приложен к каждому члену ряда. Для непредельных углеводов окончание **ан** меняют на **ен**; идя так дальше, имели бы название на **ин** для еще более непредельных.

Таким образом, имеем принцип, применимый ко всем углеводородам, но привычка так сильна, что до сих пор для большинства соединений удерживаются и прежние имена, почему имеем: метан, или водородистый метил, этан, или водородистый этил, и т.д.; бутан, пентан, гексан и т.д.

Лекция VII. Мы познакомились с номенклатурой для предельных углеводов и с ее происхождением, которое тесно связано с происхождением алкоголей. Теперь замечу, что здесь, как и в других группах, иногда название какого-нибудь углеводорода делается именем нарицательным для всех. Так, напр[имер], все C_nH_{2n+2} называются этанами потому, что второй член ряда простейший, более известный между простыми, несет это название. Как впоследствии увидим, название алкоголей, которое является теперь названием целой группы веществ, принадлежало прежде одному винному спирту. Называют еще иногда все предельные углеводороды парафинами. В самом деле, эта масса представляет главным образом предельные углеводороды и отсюда название, которое произошло от слова *affinis*³⁰, так как эти вещества трудно поддаются реакциям, имеют малое химическое сродство.

Затем перейдем к способам образования углеводов предельных. Прежде всего нас интересуют те способы, которые, так сказать, представляют чистые реакции, такие реакции, где можно достигнуть получения известного, определенного углеводорода с определенным составом. Такими реакциями являются переходы от алкоголей через галоидные их производные. В самом деле, первоначально они и служили материалом, и в практике вообще употребляются те тела, которые всего дешевле, чаще бывают в руках, всего легче добываются, и в этом отношении алкоголям всегда принадлежит преимущество, напр[имер] винный спирт, метильный алкоголь, амильный алкоголь и др. Итак, из алкоголей приемами, которые впоследствии будут описаны, можно получить галоидные производные, замещая водный остаток галоидом. Получается, говоря вообще, соединение C_nH_{2n+1} с галоидом, всего лучше с йодом $C_nH_{2n+1}J$. Из йодистых соединений можно перейти легко к углеводородам, для этого достаточно действовать на них водою в присутствии металла. Можно действовать раздробленным цинком, пожалуй, натрием. Смотря по обстоятельствам, иногда реакция требует нагревания, иногда же (смотря по натуре йодюра) она совершается при обыкновенной температуре и весьма энергично. Но вообще говоря, дело здесь в том, что сначала, напр[имер], цинк отжимает йод, а на его место входит водород воды; в то же время должен образоваться гидрат окиси цинка. Чтобы сделать реакцию короче, берут цинк и воду и вместе заставляют действовать на вещество. Но можно ограничиться действием цинка одного, чтобы потом заставить действовать воду. Тогда можно следить за реакцией. В этом случае получается сначала соединение радикала C_nH_{2n+1} с цинком, и так как цинк двуатомен, то увидим, что два радикала войдут в соединение с атомом цинка и образуют цинк-органическое соединение, принадлежащее к семейству металло-органических соединений. Из этого соединения потом выделяем цинк, действуя водою. Цинк-органические соединения с водою весьма сильно реагируют. Реакция состоит в том, что образуется гидрат окиси цинка, в то время как водород

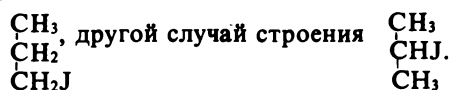
воды, отделившись от водного остатка, присоединяется к радикалу и получается, следовательно, предельный углеводород:



Не только цинк-органическое соединение, но и металл-органические соединения других металлов, напр[имер] ртути, олова, свинца, тоже подлежат этим реакциям. Но часто чистая вода требует еще присутствия кислот. Тогда образуется соль соответствующей кислоты и металла, в то время как водород встанет на место выделившегося металла и образует предельный углеводород. Когда заставляют одновременно действовать и цинк и воду, то смешивают две реакции воедино. Таким же реагентом для получения углеводорода является йодисто-водородная кислота. Если йодистое соединение, даже, говоря вообще, органическое, нагревается до степени, достаточно высокой, в запаянной трубке с крепкой йодисто-водородной кислотой, то йод замещается водородом, т.е. здесь при высокой температуре йодисто-водородная кислота действует восстановительно. Но так как, с другой стороны, она сама может переводить многие органические соединения в йодистые производные, то нередко можно не брать йодистого соединения, а прямо органическое вещество нагревать с йодисто-водородной кислотой достаточно сильно, и получим в результате полное восстановление. При этом получают углеводороды, так сказать, с тем же самым количеством угля, которое присутствует во взятом материале, т.е. из йодистого метила — метан, из йодистого этила — этан и т.д.

Понятно теперь, что если радикал $C_n H_{2n+1}$ может представлять разнообразие в строении, если при известном количестве углеводородных атомов можно иметь два изомерных между собою радикала, то может случиться, хотя не непременно, что и простейшие углеводороды будут давать изомерные галоидные продукты, но при восстановлении превращаться в один и тот же углеводород.

Возьмем строение вещества, заключающего три атома угля, отвечающее формуле $C_3 H_5 J$ — йодопропан. Строение его может быть двух родов:



Действительно, существуют два алкоголя с тремя атомами угля, между собою изомерные, существует и два йодюра. Но предельный углеводород с тремя атомами угля в составе может существовать только один, и вот его формула:

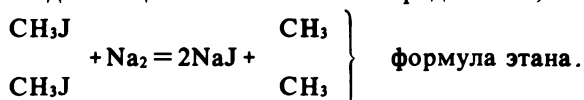


другой группировки здесь мыслить не можем.

Если сравниваем этот углеводород $C_3 H_8$ — пропан с этими двумя йодистыми пропилами, изомерными между собою, разница между ними зависит от места, которое занял йод, заместив водород в пропане. Понятно теперь, что если мы обратно на место йода ставим водород, то из [какого бы]³¹ йодистого пропила йод ни выделим, возвращаемся к одному и тому же пропану. Следовательно, нельзя сказать, что из различных йодюров получают по строению непременно различные вещества.

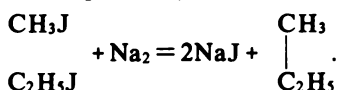
Теперь, кроме случаев такого получения углеводородов, где количество атомов угля не меняется, могут быть случаи образования углеводородов, где количество угля или прибывает, т.е. происходит синтез, или убывает. Оба эти способа известны. Синтетический способ представляет особенный интерес, и нам приходилось уже о нем упоминать. Было говорено, что если отнять из йодистого метила йод, то получается удвоение группы CH_3 и является этан. Сущность

реакции заключается в следующем: мы действуем на галоидное производное металлическим натрием, размельченным серебром, так называемым молекулярным, дробленным цинком, его пылью, и отнимаем этим способом галоид. Тогда остаток удваивается, т.е., другими словами можно сказать, йод или вообще галоид замещается тем же самым радикалом, который был в соединении:



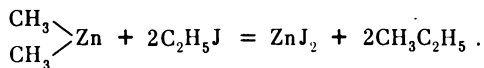
Но напомним эту формулу так: $\text{CH}_3(\text{CH}_3)$. Эта формула как бы указывает на то, что этан есть метан, в котором один атом водорода замещен радикалом метилом.

Теперь точно так же, как мы удваивали метил, можем удвоить и этил, можем удвоить любой из этих углеводородных радикалов предельных алкогелей, которые могут быть взяты в виде галоидных соединений, и, мало того, этим способом можно разнообразить углеводороды. Если, напр[имер], вы берете смесь двух веществ: йодистого метила и йодистого этила, то в таком случае, отнимая йод, галоид, вы получите не только удвоение метила или этила, но частью и промежуточное удвоение, т.е. этил является соединенным с метилом, получаете не только диметил и ди-этил, но и метил-этил, вещество промежуточного состава, или, пожалуй, не только замещаете в йодистом метиле йод метилом или в йодистом этиле йод этилом, но замещаете еще в йодистом метиле йод этилом или все равно, в йодистом этиле йод метилом. В самом деле, нетрудно видеть, что все эти выражения приведенной формулы ведут к одному углеводородному соединению. Если мы подробно напишем эту реакцию:



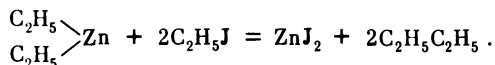
Следовательно, если отнимаем йод от смеси простейших йодистых радикалов, то происходит соединение и вы получаете пропан. Но он по происхождению, пожалуй, может быть назван метил-этилом и может быть рассматриваем, если хотите, как метан, в котором группа C_2H_5 заменила водород, или как этан, в котором водород замещен группой CH_3 . И то и другое одинаково справедливо, и одинаково эти имена безразлично могут употребляться.

Эта реакция удвоения может быть, подобно реакции восстановления, произведена в двух фазах. Можно вместо того чтобы отнимать галоид, взять галоидное соединение, с одной стороны, и металло-органическое соединение с другой стороны. Тогда, понятно, йод с металлом может выделяться в виде [соли]³² металла и органические, углеводородные остатки соединятся. Так, напр[имер], положим, имеем так называемый цинк-метил³³, т.е. соединение цинка с метилом. Действуя на это соединение, положим, йодистым этилом $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, вы введете в реакцию две частицы йодистого этила и одну цинк-метила и получаете, с одной стороны, йодистый цинк ZnJ_2 , а, с другой стороны, оба этила C_2H_5 и C_2H_5 ³⁴ соединятся каждый с метилом и получаете две частицы пропана:



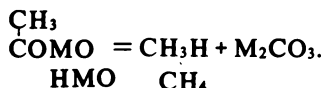
Если возьмете йодистый метил и цинк-метил, получаете этан или ди-метил:
 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn} + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{ZnJ}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6.$

Возьмете цинк-этил и йодистый этил, получите удвоенный этил, ди-этил:

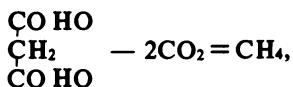


Словом, варьировать реакции и вместе с тем натуру углеводов, выбирая тот или другой материал для реакции того или другого состава. Вы видите здесь обширный случай синтетического образования углеводов. А так как от полученных углеводов можно сравнительно простыми и чистыми реакциями перейти к другим веществам через замещение, то это является шагом к синтезу всех углеводородистых соединений.

Что касается до реакций, где происходит убыль угля, то это будут главным образом случаи образования углеводов предельных через перегонку солей органических кислот со щелочью. Для того чтобы понять это, надо заметить, что органические кислоты углеводородистых соединений заключают в себе всегда группу окисленного угля СО в соединении с водным остатком СОНО (карбоксил, как его называют). Так как водный остаток одноатомен, то уголь имеет еще единицу свободного сродства, и этим сродством уголь может быть соединен с каким-нибудь одноатомным органическим радикалом, напр[имер], с метилом. Если вставим метил, то имеем соединение CH_3COHO , и вы помните, что это формула уксусной кислоты. Теперь, поставив на место водорода металл, вы получите соль взятой кислоты. Если вы потом заставляете действовать на это вещество едкую щелочь, т.е. металл, соединенный с водным остатком, то при нагревании смеси таких веществ (щелочи обыкновенно берется избыток) происходит реакция и выделяется углекислая соль того металла, который взят. И в самом деле, эти вещества, вместе взятые, представляют элементы угольной кислоты, и в то же время водород щелочи встанет на место отделившейся группы СОМО и получится CH_4 , т.е. в данном случае из уксусной кислоты метан или вообще предельный углеводород:



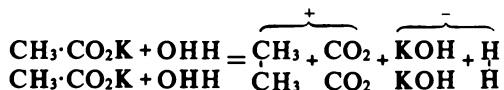
Если для большей простоты вы откинете значение щелочи здесь, а будете рассматривать отношение между происходящим предельным углеводородом и кислотой, то можно реакцию рассматривать как простую потерю элемента угольного ангидрида из частицы кислоты. В самом деле: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{CO}_2 = \text{CH}_4$, т.е. уксусная кислота без CO_2 будет метан CH_4 . Вообще можно сказать, любая кислота, выделяя элементы угольной кислоты, может дать углеводород. Но органические кислоты, как впоследствии увидим, бывают не только содержащие один раз эту карбоксильную группу СОНО, а бывают и такие, в которых она содержится два, три и более раз — до шести. Это будут кислоты, понятно, двусосновые, трехсосновые и т.д. Каждая из таких кислот, какой бы основности она ни была, подвергается той же реакции, и получается тот же углеводород, который получается из одноосновной кислоты той же предельности, содержащий одним атомом угля в составе меньше. В самом деле, представим себе, что CH_2 соединено с двумя карбоксильными группами. Это была бы кислота двухсосновая, и называется она малоновой кислотой. Если выделится угольный ангидрид, то оба атома водорода останутся в соединении с CH_2 и дополнят ее до метана CH_4 :



т.е., стало быть, вообще говоря, кислота какой угодно основности выделяет на счет своих карбоксильных групп элемент угольного ангидрида, и получается углеводород предельный, если кислота предельна. Формулировать это можно и так: органические кислоты, теряя элементы угольной кислоты, дают углеводороды, из которых могут быть представлены происшедшими чрез замещение

водорода карбоксильной группой; причем, конечно, разумею отношение состава, не утверждая, что фактически кислота была так получена.

Затем существует еще и такая реакция образования предельных углеводов, которая одновременно представляет и потерю угля, и синтез по остаткам. Эта реакция имеет место при электролизе водных растворов солей органических кислот³⁵. Здесь играет роль, в сущности, электризованный кислород, который окисляет карбоксильную группу или, если хотите, окисляет водород той же группы. Возьмем формулу уксусной кислоты $C_2H_4O_2$. Если вы из нее удалите элементы угольного ангидрида, то получите метан. Но если имеем случай электролитический, то в силу окислительного действия кислорода уходит не только угольный ангидрид, но и водород; а если действуем на соль, то уходит и металл. Тогда CH_3 , остающийся свободным, удваивается и выделяется в виде этана:



Это все были общие способы образования углеводов, о более частных случаях образования мы упомянем впоследствии. Для химических целей, когда желают не только получить вещество, но определенный химический индивидуум по возможности так, чтобы можно было дать отчет о строении этого вещества, приведенные способы образования имеют большое значение. Но если дело идет, как на практике, о получении большего количества углеводов, хотя бы не чистых, то, само собою разумеется, такие способы не пригодны, как дорогие. Существует общий способ образования углеводов, имеющий практическое значение. Это *сухая перегонка органических веществ*, и на первом месте является здесь сухая перегонка каменного угля. В самом деле, известный процесс приготовления светильного газа — это процесс сухой перегонки каменного угля. Сухой перегонкой называют вообще разложение органического вещества нагреванием в отсутствии воздуха. Вещество дает при этом обыкновенно массу продуктов. Если нагреваем дерево, каменный уголь или какое другое вещество, получаем продукты газообразные, горючие, воду, некоторые продукты жидкие, растворимые в воде, продукты жидкие в воде нерастворимые, так называемый деготь и, наконец, твердые вещества, тоже часто нерастворимые в воде. Если возьмем специально, напр[имер], дерево, то, кроме этих углеводов, газообразных, жидких, дегтя, встречаем некоторые кислородные соединения, известные наиболее в некоторых породах буков, — креозот. В водянистой жидкости, кроме воды, найдем уксусную кислоту, известное вещество ацетон, метиловый спирт и др. Словом, вы видите, как разнообразны продукты сухой перегонки органических веществ.

Если возьмем каменный уголь, то при его перегонке, кроме газообразных и летучих углеводов, получается опять так называемый деготь каменного угля, который разбивается повторными перегонками на множество различных частей, различных по составу, и в конце всего получаем твердые вещества, главным образом углеводородные. Деготь каменного угля перегоняют не только для светильного газа, но он служит источником, напр[имер], бензина, толуола, которые идут в огромном количестве на приготовление анилиновых красок, фенола, или карболовой кислоты, знакомой как дезинфицирующее вещество, твердого вещества антрацена, которое является материалом для приготовления ализарина, красящего вещества из корня марены; добавьте сюда еще и аммиачные жидкости, содержащие различные органические щелочи. Вот какое разнообразие веществ, но между ними одно из первых мест принадлежит углеводородам. Углеводороды сухой перегонки бывают чрезвычайно разнообразны. Натура их определяется не только натурою перегоняемого вещества,

но еще и тем, как процесс ведется. Напр[имер], ныне в некоторых местах находят выгодным готовить древесный газ. Берут кусок дерева, нагревают его в закрытом сосуде и получают газообразные вещества, которые горючи, но почти не светят. Долгое время и не умели готовить светильного газа из дерева.

Но теперь убедились, что если эти продукты малосветящие пары летучих веществ, которые образуются при перегонке, приходят в прикосновение еще раз с нагретыми стенками сосуда, еще раз подвергаются действию высокой температуры, но делаются при горении светящими. Изменяя таким образом процесс перегонки, получают светильный газ и из дерева, годный для освещения. Светильный газ, напр[имер], из каменного угля тоже может получаться разных качеств, хороший или дурной, смотря по тому, умело или неумело ведется перегонка, хотя сорт угля, значение самого материала, тоже влияет. Понятно, что касается до значения хода процесса сухой перегонки, то его значение объясняется тем, что углеводороды в прикосновении с нагретыми стенками или просто при высокой температуре могут подвергаться изменению. Эти изменения бывают двух родов: аналитические и синтетические. В то время когда сложные углеводороды могут высокой температурой упрощаться, могут нередко простые углеводороды усложняться, а так как углеводороды, имеющие в составе более угля, более светят, то понятно, высокая температура может вызывать свет, хотя вообще какой угодно углеводород, если его нагреть достаточно сильно и продолжительно, можно окончательно разложить на уголь и водород. Но до этой температуры перегонку не доводят. Итак, сухая перегонка есть особенно важный, имеющий особенно практическое значение источник получения различных углеводородов, и именно различных, так как здесь происходят не одни предельные углеводороды, но и непредельные, и притом с весьма разнообразной натурой. Мы не раз еще возвратимся к этому процессу, как именно к процессу более легкому получить тот или другой углеводород. Наконец, надо заметить, что сама природа дает нам массу углеводородов, и при том углеводородов по преимуществу предельных — это нефть. Как известно, на американском полуострове³⁶ и у нас на Кавказе (в Баку) главные ее месторождения. Вопрос о происхождении нефти — вопрос открытый, но, кажется, что есть основание принять ту гипотезу, которая предложил проф[ессор] Менделеев, гипотезу образования нефти действием воды при высокой температуре на углеродистое железо. Существует другая гипотеза, по которой причиной образования нефти является сухая перегонка растительных остатков, каменного угля и т[ому] п[одобных] веществ в толщах земных. Но как бы то ни было, нефть является готовым материалом углеводородов, и по большей части углеводородов предельных, особенно в американской нефти, которая несколько отстает от нашей. Углеводороды нефти могут быть, хотя и с трудом, изолированы в чистом виде, как химические индивидуумы. Эти углеводороды чрезвычайно разнообразны. Во-первых, мы имеем газообразные известные Челикинские огни — это горящий метан; затем ближайшие углеводороды после очистки нефти будут: петролейный эфир, лигроин — чрезвычайно летучие углеводороды, далее идут менее летучие, те, которые кипят при температуре 150° и выше, доставляют употребляемый нами керосин³⁷; затем получаются смазочные масла; еще выше углеводороды полужидкие, вазелин; еще выше идут твердые углеводороды, которые иногда встречаются и в природе массами около месторождений нефти, в виде залежей, и которые при перегонке дают так называемый парафин, а после очистки церезин, или горный воск. Твердые природные углеводороды называют у нас вообще нафтегилем, а в Галиции озокеритом. Таким образом, видите, какое огромное разнообразие углеводородов представляет для нас нефть. Заметим, что близко к этим углеводородам стоят углеводороды, получаемые нами посредством искусственной сухой перегонки разных материалов. Так, фотоген³⁸,

шандорин иногда бывают приготовлены не из нефти, а другими способами, напр[имер], сухой перегонкой каменного угля, дерева и т.п. Итак, вот различные, наиболее употребляемые способы образования углеводородистых веществ.

Лекция VIII. Познакомившись с общими способами образования предельных углеводородов, мы можем посвятить несколько слов очерку свойств их вообще, как физических, так и химических. Что касается до физических свойств, то для них имеем общее правило, прилагающееся к углеродистым соединениям и заключающееся в том, что в данном гомологичном ряду по мере усложнения состава происходит уменьшение летучести и постепенный переход, по крайней мере для большинства углеводородов, от газообразного состояния в жидкое, от жидкого в твердое. Это, вообще говоря, прилагается и к непредельным углеводородам, но здесь можно несколько более подробно взглянуть на эти данные, так как для предельных углеводородов сделано больше наблюдений. Если возьмем весь ряд предельных углеводородов, то встречаем сначала углеводороды газообразные, на четвертом члене ряда уже сравнительно легко получаем вещества в жидком состоянии, идя затем через углеводороды более сложные, имеем жидкости все менее летучие, пока, наконец, в высших членах ряда не достигнем, как, напр[имер], в парафине, твердого состояния. Но это повышение точки кипения идет так, что разность со своей стороны несколько изменяется, правильно падая. Между первыми членами ряда предельных углеводородов вы находите большую разность, и по мере того как идете выше разность достигает 19° и затем медленно убывает, следовательно, в высших членах ряда имеем для соседних гомологов меньшую разность в точках кипения, чем для низших членов ряда. Подобно точке кипения, изменяется летучесть и другие физические свойства. Изменение это, однако, зависит не только от сложности частицы, но и от ее строения. То изменение физических свойств, на которое мы указали, строго прилагается лишь к так называемому нормальному строению, т.е. строению, где все углеводородные атомы последовательно соединены между собою в целый ряд, называемый цепеобразной группировкой. Если же мы имеем другие случаи строения атомов углеводородов, другую группировку, то растворимость и летучесть изменяются в ряде другим образом. Да и вообще не одна летучесть или растворимость, но и другие различные физические свойства зависят от способа группировки; поэтому здесь тоже возможно сказать нечто общее, т.е. те углеводороды, в которых атомы угля являются более скученными, т.е. где меньше правильности, где к одному атому угля в частице примыкают более двух других, уже отличаются большей летучестью, менее высокой точкой кипения. Если вы сравните предельные углеводороды цепеобразного или нормального строения с углеводородами другого строения, то имеете понижение точки кипения по мере удаления от цепеобразного строения, и с этим вместе изменяются другие свойства. Однако же это изменение иногда оказывается меньше прежнего, по крайней мере для точки плавления есть весьма резкое явление, проходящее, можно сказать, почти через всю массу углеводородных соединений: даже весьма летучие вещества, но заключающие в своей частице много раз повторяющуюся метильную группу оказываются более склонными к твердому состоянию, чем вещества состава даже несколько и более сложного, но заключающие метильную группу в меньшем количестве. На частных примерах мы увидим это лучше. Вместе с тем можно сказать, что если мы идем от группировок нормальных к группировкам, где к одному атому угля примыкают три и т.д. атомов угля, то оказывается еще, что по мере того как это изменение происходит изменяется и удельный вес вещества, взятого в жидком состоянии. Веществам, одаренным меньшею летучестью, принадлежит больший удельный вес, меньшая скорость истечения из отверстий. Хотя здесь исследования не многочисленны, но можно с положительностью думать, что существуют определенные законные отношения между строе-

нием частиц и между всеми физическими свойствами. Впоследствии, в частности, мы несколько ближе познакомимся с летучестью и наружным видом веществ.

Что касается до химических свойств предельных углеводородов, то было сказано, что они как предельные не способны к прямому соединению. И действительно, эти вещества в противоположность другим углеводородам отличаются значительною стойкостью, даже такие сильные реагенты, как, напр[имер], крепкие серная и азотная кислоты, на эти вещества или не действуют, или действуют весьма трудно. Известно, напр[имер], употребление серной кислоты для очистки нефти, которая состоит главным образом из предельных углеводородов (особенно американская). Однако, если эти кислоты на них не действуют, то есть случаи, когда сравнительно легко эти вещества поддаются замещению — это действие хлора или брома. Обнаруживается оно весьма различно, с весьма различною силою, смотря по тому, какой имеем углеводород, но вообще действию этому способствует возвышение температуры, а в особенности, и что характерно для галоидов, реакции способствует действие света. Напр[имер], в темноте данный углеводород не подвергается замещению, а при свете оно происходит, более или менее водорода замещается галоидом. Так как водород в частице может быть распределен различно, он может находиться в виде CH_3 , CH_2 , CH , все эти группы могут присутствовать в составе углеводородов, то в реакциях при обычных условиях, при обыкновенно невысокой температуре, вообще менее стойкими оказываются группы, менее богатые водородом из числа находящихся в данной частице. Кроме действия галоидов, существуют еще случаи, где углеводороды предельные, несмотря на свое незначительное сродство (парафин), высокую точку кипения, сравнительно легко подвергаются действию реагентов. Так, напр[имер], бромистоводородная кислота в присутствии бромистого алюминия, как указал Густавсон, легко действует на некоторые углеводороды. Реакция эта интересна в том отношении, что при этом углеводородные частицы подвергаются, как говорится, расщеплению, т.е. частицы образуют новые частицы, менее сложные. Выделяется, напр[имер], из углеводорода какого-нибудь $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ углеводород C_nH_{2n} , или, пожалуй, чтобы показать, что здесь не то же количество угля, напишем C_mH_{2m} , следовательно, углеводород этиленного ряда, так сказать, разность CH_2 , повторенная большее или меньшее число раз, и новый углеводород $\text{C}_p\text{H}_{2p+2}$, где сумма $p+m=n$, т.е. углеводород расщепляется на непредельный углеводород, который при действии бромистого алюминия и бромистоводородной кислоты является в соединении с бромистым алюминием, и на предельный углеводород (простейшие), который выделяется в виде газа. Приведу еще наблюдение, что при долговременном нагревании парафина, вещества твердого, он мало-помалу приобретает более низкую точку плавления и, наконец, может сделаться даже почти жидким. Словом, хотя предельные углеводороды принадлежат к стойким веществам, но и для них есть реагенты, которые на них действуя, дают изменения общие, так сказать, для них, более или менее правильные.

Еще одна реакция, о которой здесь, кстати, стоит упомянуть, это реакция окисления. Она над предельными углеводородами совершается трудно, но если она совершается, то в большинстве случаев происходит замещение большей или меньшей части водорода кислородом. Это замещение может легко быть сопровождаемо расщеплением, так что получаются продукты, не прямо связанные по количеству угля с данным углеводородом, а более отдаленно. Но из изучения вообще отношения различных органических веществ, углерод и водород содержащих, можно вывести правило, которое может быть приложено и к непредельным углеводородам, что, вообще говоря, если совершается окисление органической частицы, то на счет группы CH_3 , в ней заключающейся, в большинстве случаев, не говорю всегда, но обыкновенно, происходит груп-

па СОНО, знакомая нам по своему присутствию в уксусной кислоте и названная карбоксилем, на счет группы CH_2 образуется эквивалентная группа СО, на счет $\text{CH}-\text{C}(\text{HO})$, т.е. уголь с водным остатком. Вы видите, следовательно, что совершается эквивалентное замещение водорода кислородом и водным остатком, или кислородом, или просто водным остатком. На этом общем свойстве углеводов мы можем остановиться и указать еще на некоторые из них, наиболее известные в отдельности.

Первым членом ряда предельных углеводов является, как было сказано, метан. Иногда его называют также форменом, название данное Бертелло и взятое от слова "formica" — муравей; от того что существует муравьиная кислота, найденная в муравьях и названная таким образом по месту своего нахождения, и она между органическими кислотами простейшая, заключающая только один атом углерода в своем составе. Наконец, метан имеет третье, довольно обыкновенное название болотного газа. Об образовании метана, как будем его называть, из уксусной кислоты, из иодистого метила мы уже говорили; остается заметить, что для получения его наиболее пригоден из всех способов способ образования из уксуснокислой соли при накаливании со щелочью. Затем одно из его названий, болотный газ, показывает, что он происходит и в природе, в болотах, или, лучше сказать, в стоячих водах, при достаточно высокой температуре вследствие медленного разложения органических веществ, преимущественно растительных, под водою. Каждому случалось видеть, что в озерах, прудах, особенно там, где есть много гниющих органических веществ, около плотин, в теплое время года поднимаются пузыри, которые оказываются наполненными горючим газом, и значительная доля этого газа будет болотный газ. Дело в том, что если бы вещество разлагалось в присутствии воздуха, подверглось бы окисляющему действию кислорода, а под водою оно защищено от воздуха, и результатом такого разложения является углеводород. Гораздо в большем количестве тот же углеводород, но, вероятно, в смеси с некоторыми другими летучими веществами является в каменноугольных копях и причиняет часто повторяющиеся взрывы. Здесь болотный газ, несомненно, имеет то же происхождение. Действительно, нефтяные месторождения связаны с выделением болотного газа через трещины. Если эти трещины ведут в шахты, то газ такой скопляется и в случае образования гремучей смеси с воздухом взрывается. Известна предохранительная девическая лампочка, которая построена для устранения несчастия, но которая, в сущности, очень мало помогла, так как от времени до времени повторяются [взрывы], постоянно особенно в Англии и Бельгии, где каменноугольная промышленность сильно развита. Вот те случаи, где мы имеем болотный газ в более или менее чистом состоянии. Не совсем в чистом состоянии имеем мы его в светильном газе, главная составная часть которого тоже метан. Но так как метан вообще не светит, сгорая, то он был бы в светильном газе бесполезен, не сопровождаясь другими веществами, и главным образом веществами, которые, так сказать, находятся даже не в виде газа, а пара, т.е. которые представляют летучие жидкости. Совсем чистый болотный газ дает только слабоокрашенное в желтоватый цвет пламя, не дающее света. На этом явлении можно несколько остановиться. Если возьмете формулу метана CH_4 , то нетрудно видеть, что для полного сгорания одной частицы нужны две частицы [кислорода], четыре атома кислорода, и результатом сгорания будут угольная кислота³⁹ и две частицы воды. Но в то же время мы здесь имеем, во-первых, относительно мало угля и, во-вторых, относительно мало вещества в данном пространстве. Если мы возьмем углеводород какой-нибудь более сложный, например этан C_2H_6 , тогда имеем в газообразном состоянии в том же пространстве двойное количество угля, и отношение угля к водороду таково, что является вещество, углеродом более богатое. Понятно, что метан, хотя и может развивать весьма высокую температуру при горении, не будет давать

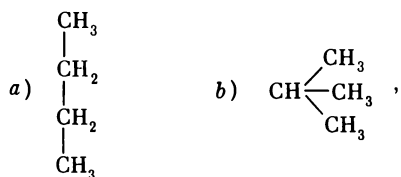
много света, незначительная плотность и отсутствие угля в значительном количестве — все это мешает светить, так как известно, что более углеродистое пламя более сильно и более плотные газы сильнее светят. Стало быть, здесь при горении метана имеем наименьший световой эффект. В самом деле, поднимаясь в ряду углеводородов предельных, дальнейшие члены ряда оказываются светящими и тем сильнее, чем более они богаты углем, т.е. по мере возрастания частицы. Для каждого из высших углеводородов с значительной сложностью, какую встречаем, напр[имер], в керосине, следует усилить какими-либо приемами приток воздуха, чтобы получить полезный эффект без потери угля, как скоро не принято каких-либо особых мер для притока воздуха, то значительное количество угля уходит несгоревшим, т.е. является копоть.

Относительно различных реагентов метан, оказывается, принадлежит к числу особенно индифферентных, но может достигать и очень сильной реакции с галоидами. Если, напр[имер], действует хлор, то в свете рассеянном происходит замещение, в темноте никакого действия, в солнечном свете прямое замещение происходит даже со взрывом. Что касается до запаха этого вещества, то обыкновенно характеризуют его как слабый ароматический, общий, конечно, запаху светильного газа, но для опытного обоняния имеющий нечто особое, как и все предельные углеводороды.

Что касается до другого члена ряда — этана C_2H_6 , то это опять вещество газообразное, бесцветное, горячее, разумеется горящее более светлым пламенем, особого интереса не представляет.

То же можно сказать и про третий член ряда — пропан C_3H_8 , про который было уже замечено, что он может быть получен как из одного пропильного спирта, так и из другого.

Затем представляет интерес четвертый член ряда — бутан C_4H_{10} , потому что здесь встречаемся с первым случаем изомерии. Было показано, что мыслимы два бутана такого строения: в одном (a) углеродные атомы расположены цепеобразно, следовательно, будет такое строение:



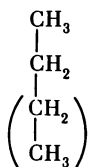
которое носит название нормального бутана. В другом бутане (b) углеродные атомы более скучены, и в то время как к трем углеродам примкнуло по три атома водорода, к четвертому примкнул один. Теперь спрашивается, так как мы встречаемся здесь с двумя бутанами, то как их назвать и как получить оба вещества. Здесь уже вопрос и о названии и получении представляет особый интерес вследствие изомерии. Что касается до номенклатуры, то два принципа кладутся в основу ее для этих видоизменений; принципы, которые не дают возможности дать названия всем изомерам, нам известным, но употребляющиеся до сих пор и заключающиеся в том, что данный углеводород или рассматривается как производное более простого углеводорода через замещение в нем, или рассматривается как соединение каких-нибудь двух или даже более радикалов, более простых. Поэтому если вы взглянете на эти обе формулы, то заметите, что формула a) представляет как бы соединения двух

этильных групп. В самом деле, этан имеет строение симметричное $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, следовательно, если мы из этана представляем выделенным один водород $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{H} =$

$=\text{CH}_3$, получаем этил, т.е. этан без одного атома водорода, вполне определен-

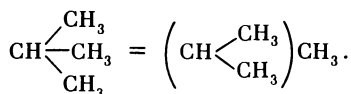


ного и единственно для него возможного строения. Теперь нормальный бутан, если вы его разделите мысленно на две половины симметричные, можете рассматривать как этил, соединенный с этилом, иначе удвоенный этил — диэтил. Но можно, пожалуй, изменить это название и так, в смысле другого принципа. Можно рассматривать его как случай замещения одного атома водорода этилом в этан. В самом деле, C_2H_6 и в нем водород замещен этилом:



и, следовательно, одинаково удобно можно диэтил, удвоенный этил, назвать этил-этаном. Которое название из этих двух имен должно предпочитать? Собственно говоря, ни то ни другое не оставляют сомнения относительно строения, стало быть, с этой точки зрения оба названия одинаково удовлетворяют. Но название этил-этан как бы делает некоторое различие между этаном, или, лучше сказать, между группой C_2H_5 — этилом, оставшимся от этана, в котором произошло замещение, и тем этилом, который заместил водород этана; на деле нет никакого различия. Рассматривая формулу, видим в строении полную симметрию, а название этил-этан как бы отличает этил замещающий от остатка этана, в котором произошло замещение. Следовательно, название диэтил удобнее, почему и принято; впрочем, и потому еще, что оно отвечает фактически способу образования, наиболее удобному для получения этого вещества.

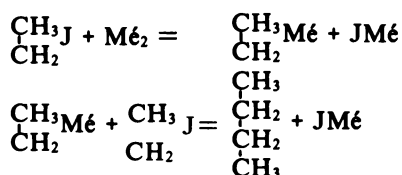
Что касается до второго бутана *b)*, то его рассматривать как соединение двух радикалов тоже было бы можно, но здесь это имя менее, так сказать, выразительно, менее указывает на отношение, чем другое, построенное на принципе замещения. Если бы хотели рассматривать это вещество как соединение, то пришлось бы разделить его так: это метил, соединенный с группой C_3H_7 :



Группа C_3H_7 может быть различно построена, дальше увидим как, но группа эта, так построенная, имеет свое особое название, это изопропил, и, следовательно, с этой точки зрения название данного бутана будет метил-изопропил. Привыкли все, однако, называть характерное это вещество, рассматривая его как случай замещения трех атомов водорода в метане посредством метильных групп. Есть ходячее название для этого углеводорода: триметил-метан, или, как прежде еще называли, триметил-формен. Вот, следовательно, частные названия для двух видоизменений бутана, одно из них имеет нормальное строение диэтил, другое строение ненормальное — это триметил-метан, хотя, повторяю, первый можно назвать также этил-этаном, а второй метил-изопропилом; для одного из этих веществ удержано название, построенное на основании одного принципа, для другого — на основании иного принципа.

Лекция IX. Теперь мы должны, собственно, указать, как получаются два видоизменения бутана и, мало того, почему мы придаем одному одно, а другому другое строение. Входить во все подробности мотивирования, так сказать, этого вопроса в настоящее время не могу, потому что мы еще недостаточно знакомы со всеми углеводородными веществами, которые играют здесь роль, но на главные доводы

можно указать и теперь. Так, во-первых, диэтил получается, как показывает название, удвоением группы этила. Между прочим, фактически этого удвоения весьма легко достигать, если нагревают йодистый этил C_2H_5J с цинком⁴⁰, причем берут йодистого этила вдвое более, чем нужно, чтобы образовать цинк-органическое соединение. Но чтобы не усложнять реакции, возьмем Me' — металл одноатомный. Если возьмем этого металла в достаточном количестве, чтобы отнять весь йод и, кроме того, заместить этот йод металлом, то получаем полное превращение всего йодистого этила в металлическое производное, металлоорганическое соединение. Но взяв вдвое менее металла, половина йодистого этила остается, очевидно, неизменной, и если затем реакция идет дальше, то образуется йодистый металл, а этильные группы удваиваются. Действительно, нагревание йодистого этила с цинком с примесью эфира для того, чтобы умерить реакцию, и для чистоты вызывает образование диэтила. Этого образования совершенно достаточно, чтобы судить о строении его:

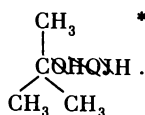


Йодистый этил обыкновенно получается из этильного спирта; строение радикала этила C_2H_5 (независимо уже от того, что и немыслимо другого строения для него, как то, что даем) еще подтверждается тождеством того этана, который получаем, если в йодистом этиле замещаем йод водородом: $C_2H_5H = C_2H_6$, или если берем йодистый метил и отнимаем от него йод, удвоив остатки $\begin{array}{c} CH_3|J \\ CH_3|J \end{array}$ в обоих случаях

получается одно и то же вещество, т.е. углеводород C_2H_6 , который с одинаковым правом может называться и диметилем, и этаном, или водородистым этилом. Таким образом, следовательно, мы уверены, что этан построен из двух симметрических половин; и если вы знаете, что этил отличается от этана тем, что в этиле одним атомом водорода менее, то, очевидно, для этила другого строения, как $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{array}$, не-

мыслимо. Затем, если вы удаляете тот йод, который был в соединении C_2H_5J , и замещаете его другим этилом, то для полученного углеводорода непременно следует симметрическое строение бутана или диэтила, т.е. то строение, которое мы и даем. Менее убедительно в настоящую минуту для нас может быть окажется строение триметил-метана. Я должен предположить, как доказанное уже, что уксусная кислота построена именно так $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COHO \end{array}$, а не иначе. Впоследствии увидим

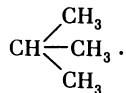
доводы такого строения. Теперь особыми путями возможно достигнуть замещения кислорода уксусной кислоты эквивалентным количеством метильных групп. Так как метильная группа одноатомна, а кислород двухатомен, то, следовательно, две метильные группы будут на месте одного кислорода. Если теперь вы на место водного остатка поставите сначала йод, а потом водород, то и будете иметь строение, которое отвечает три-метил-метану:



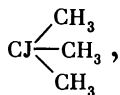
*Здесь и далее оставлено авторское написание формул. — Прим. ред.

Этим способом вещество и может быть получено. Берется йодистое соединение $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$, происходящее от спирта, который, в свою очередь, может быть получен

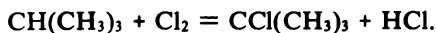
указанным замещением из уксусной кислоты; затем, если вы в этом спирте заменили водный остаток йодом, а затем йод водородом, то имеете эту формулу:



Йодистый радикал алкогольный, йодистый бутил называется для отличия от других изомерных бутилов йодистым третичным бутилом:



и достаточно на этот йодистый третичный бутил заставить действовать металлический цинк при воде, чтобы получился бутан такого строения; сразу получается, впрочем, не один углеводород, рядом с ним образуется еще другой углеводород, образование которого сводится к потере йодистоводородной кислоты из йодистого третичного бутила. Это будет, очевидно, углеводород непредельный, т.е. часть $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ йодистого бутила (для нашего случая йодистый бутил третичный, т.е. вышеприведенного строения) теряет йод вместе с водородом или просто йодистоводородную кислоту и получается непредельный углеводород: $\text{C}_4\text{H}_9\text{J} - \text{HJ} = \text{C}_4\text{H}_8$; йод другой части $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$ подвергается замещению, т.е. вместо йода становится водород и получается три-метил-метан $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$. Происшедшие предельные и непредельные углеводороды отделяются друг от друга легко, так как непредельный вступает в соединение, напр[имер], с бромом, а предельный остается несоединенным. Вот в чем заключаются способы получения обоих углеводородов, и притом такие способы, которые прямо указывают на строение, предполагая известным строение генераторов, т.е. веществ, из которых эти соединения происходят. Получающиеся при этих реакциях два вещества существенно отличаются друг от друга по своим физическим свойствам. Оба они газы бесцветные, по запаху почти не отличающиеся, но весьма различной летучести. Когда диэтил (нормальный бутан) уже при температуре около 0° сгущается в жидкость и имеет точку кипения, лежащую около $+1^\circ$, три-метил-метан требует охлаждения смесью снега и соли, которая дает температуру около -20° ; точка кипения этого вещества оказывается на 17° ниже нуля. Так что по точке кипения вы видите [что] вещества эти совершенно отличаются друг от друга. Что касается до их химических отношений, то одно может быть сказано, которое также их отличает. Если вы действуете осторожно галоидом, то полученное галоидное производное, происшедшее из три-метил-метана, соответствующими двойными разложениями переводится в тот третичный алкоголь, который в виде йодюра употребляется для приготовления три-метил-метана. К сказанному добавим, что действие галоида, как хлор и бром, на три-метил-метан идет крайне легко и галоид становится при этом около угля, как выражаются, наименее гидрогенизированного, т.е. ту группу, которая менее богата водородом:



Та же реакция с диэтилом идет гораздо менее энергично и приводит к совершенно иным продуктам.

Если пойдем дальше по гомологичному ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, то встретим, разумеется, большее разнообразие состава, или, лучше сказать, строения частицы. Здесь не лишнее будет, познакомившись с основным принципом употребляемой номенклатуры, обратиться к искусственному способу нахождения формул. Само понятие об изомерии, которую мы сводим на различие химического строения частиц, иногда выражается различно. Говорят, напр[имер], что причина изомерии лежит в том,

что два вещества, изомерных между собою, произошли из различных генераторов, или что два вещества произошли через различное замещение. В самом деле, каждый углеводород предельного ряда всегда может быть рассматриваем так, что это как будто бы один из низших углеводородов, подвергшийся замещению именно так, что на место водорода встал в этом углеводороде алкогольный радикал, более или менее сложный. Вот, напр[имер] мы можем углеводород C_2H_6 рассматривать как метан CH_4 , в котором один атом водорода заместился метилом CH_3 , т.е. $C_2H_6 = CH_3(CH_3)$.

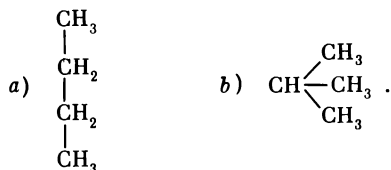
Если мы возьмем углеводород C_3H_8 , то в таком случае мы можем рассматривать это вещество или как метан, в котором на место одного атома водорода встал этил C_2H_5 , или так, что это этан C_2H_6 , в котором на место одного атома водорода встал метил:



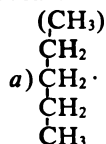
или, наконец, это метан, в котором два атома водорода замещены двумя метилами $CH_2(CH_3)_2$. И таким образом, вообще строение любого из углеводородов может быть сведено, так сказать, к замещению. Здесь в этих случаях понятия о замещении и о генеризации⁴¹ химического строения вполне сходятся, хотя, с другой стороны, те химики, которые, можно сказать, принцип замещения доводят до *pes plus ultra*⁴², не вполне согласны с химиками, которые ближе стоят к структурным взглядам. Если отличить уголь того вещества, которое подвергалось замещению, от угля того вещества, которое замещало, то, в сущности, эти две формулы: $CH_3(C_2H_5)$ и $C_2H_5(CH_3)$ — могли бы выражать два разных вещества: в одном преимущество принадлежит углю метанному, в котором произошло замещение, в другом замещение произошло в этане и преимущество будет за этанным углем. Было время когда, напр[имер] Кольбе, представитель таких крайних взглядов замещения, различал подобные вещества и даже обозначал особым жирным шрифтом ту углеродистую группу, которая находится в первоначальном веществе, подвергающемся замещению. Теперь, разумеется, никому не придет в голову делать подобное отличие строения, так как и там и здесь группы одинаковы, результат один и тот же. Но если взгляды совпадали в наших случаях, то там, где происходит более сложный углеводород, можно, с одной стороны, весьма удобно пользоваться принципом замещения, но, с другой стороны, руководясь только им, можно прийти к ложному заключению. Оставляя в стороне подобные случаи, где мы берем различные заместители и различные замещаемые вещества, ограничимся рассмотрением таких случаев, где только замещаемые вещества будут различны, а заместитель всегда один и тот же, положим, напр[имер], метил будет постоянный заместитель. В самом деле, вместо того, чтобы говорить о замещении этилом, напр[имер], мы можем говорить о метильном замещении потому, что сам этил есть не что иное, как метил, в котором водород заместился метилом, иначе [говоря], этил есть метилированный метил. На этом основана возможность идти всегда до метила, до радикала с одним атомом угля в составе, мы можем поэтому остальные замещения оставить в стороне и ограничиться только этим. Взяв метил только как заместитель, очевидно, мы должны поставить в простейшем веществе столько раз метил, чтобы все количество атомов угля дошло до количества угля в рассматриваемом нами углеводороде. Напр[имер], если хотим говорить об углеводороде с пятью атомами угля, то должны повторить замещение метилом четыре раза, если исходим из метана. Само собой разумеется, чтобы проследить целый ряд замещений, каждый раз нужно начинать с метана и идти до углеводородов известной сложности. Тогда мы придем к тому же заключению, к которому приходим и в строении, потому что, в сущности, между тем и другим нет никакого различия. (Если начну каждый раз с этила и, так сказать, метил буду ставить на место водорода, то в конце концов объясняется в отдельности каждая образованная группа.) Но нельзя же при каждом углеводороде проследить его образование

этим долгим путем, проще прямо рассмотреть, как распределены атомы угля с их взаимодействием в частице. Обыкновенно берут непосредственно более простой углеводород и в нем как бы замещают метилом атомы водорода схематически. Прием этот полезен как такой, которым скорее схематически находим число возможных изомеров. Его мы и приложим к бутану.

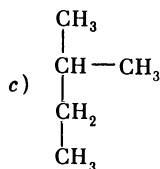
Мы имеем два бутана:



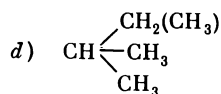
Взглянув на эту формулу *a)*, видим, что в ней мы можем заместить водород метилом двумя способами: или поставить метил на место водорода метильного в группах CH_3 , или на место водорода в группах CH_2 . Группы CH_2 называются метиленными группами. В первом случае мы имеем вещество пентан (в скобках поставлен метил, заместивший атом водорода метила в бутане):



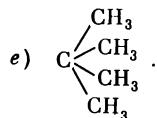
Другой случай размещения в этом же самом бутане (диэтиле)⁴³ будет такой: метил первоначальный остался нетронутым, но в группе CH_2 на месте одного атома водорода имеем еще метильную группу:



Затем другая формула бутана *b)* — три-метил-метан. Здесь мы имеем опять два случая замещения: замещение произойдет или в группе CH_3 , которых три в этой частице, или в группе CH , т.е. в первом случае получим формулу, где CH соединено с двумя CH_3 и одной этиловой группой:



Другой случай, где водород, стоящий в группе CH , заместился, следовательно, уголь оказывается соединенным с четырьмя метильными группами:



Вот четыре формулы, которые мы можем получить, замещая метилом один атом водорода в двух изомерных бутанах. С точки зрения замещения мы должны получить четыре различных вещества. Каждый раз мы брали различные случаи

замещения, не обращая внимания затем на строение, на выраженное полученной формулой распределение химического строения вещества в частице, то и следует заключить о существовании 4 изомеров формулы C_5H_{12} . На деле, оказывается, существуют только три изомера и из этих трех, получаемых таким замещением, два углеводорода между собою тождественны. Рассмотрение строения действительно тотчас указывает на это обстоятельство, хотя по происхождению первый из них (с) можно назвать метилированным диэтилом, а второй (d) — метилированным три-метил-метаном, но результат один и тот же, оба углеводорода тождественны.

Таким образом, оказывается, что принцип замещения сам по себе ведет нас к двум различным формулам, или к понятию о двух веществах, а рассмотрение групп, входящих в частицу, и порядок их химической связи принадлежат понятию о химическом строении.

Что касается до получения и натуры трех пентанов, о которых идет теперь речь, то, во-первых, нормальный пентан может быть получен различными способами. Пентан строения (a) может быть получен соединением пропильной группы, так называемой нормальной, с этильной группой или нормального бутила с метильной группой. Полученное вещество представляет жидкость, кипящую при 38° ; называют его обыкновенным нормальным пентаном, название, не совсем основанное на рациональном принципе, но зато не оставляющее места никаким двусмысленностям. Затем вещество, которое имеет строение (с), представляет как бы соединение

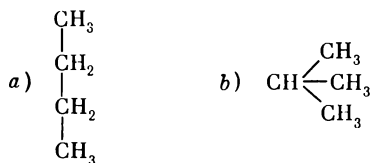


тилом. Сами названия "изобутил", "изопропил", в которых повторяется слог "изо", указывают на то, что две метильные группы находятся не в нормальном положении, а примыкают к одному углю; такие вещества вообще называют изо-веществами⁴⁴. Отсюда и для пентана такого строения обыкновенное название изопентан. Что касается до последнего видоизменения e, то это вещество представляет болотный газ, где все четыре атома водорода замещены метильными группами, отсюда его название тетра-метил-метан. Этому названию отвечает и способ получения. Йодистый третичный бутил, т.е. атом угля, соединенный с тремя метильными группами и с атомом йода, дает, как видели, через замещение атома йода водородом три-метил-метан; поставив же на место йода не водород, а метильную группу, имеем это соединение пентана. Реакция эта, принадлежащая Львову, была выполнена действием на йодистый третичный бутил цинк-метила, т.е. соединения цинка с метилом одного из металлоорганических соединений. Полученный углеводород по свойствам отличается от других пентанов. Изопентан — жидкость, кипящая при 30° , это же вещество тоже, пожалуй, жидкость, но только не при обыкновенной температуре, а при более низкой; при обыкновенной температуре это газ, которого точка кипения при $+9,5^\circ$. Но что всего интереснее, что, несмотря на эту большую летучесть, это вещество до -20° превращается в кристаллическую массу. В то время как вышеупомянутые вещества, несмотря на их меньшую летучесть, даже сильным охлаждением не превращаются в твердое состояние, это переходит легко. Здесь видим резкое выражение того, что по мере того как большее количество угля примыкает к одному атому угля, вещество становится более летучим, но в то же время, как количество метильных групп в соединении возрастает, вещество, несмотря на увеличившуюся летучесть, оказывается более способным кристаллизоваться.

Что касается до других более сложных углеводородов, замечу, что идя тем же путем для гексанов оказывается возможным 5 формул строения, 5 изомеров,

из них четыре известны. Один из гексанов—нормальный, встречается в американской нефти. Названия, которые даются различным гексанам, вы из сказанного уже видите, как составляются. Положим, если возьмете удвоенную пропильную группу C_3H_7 , то получите из нормального пропила дипропил, из изопропила—диизопропил и т.д. Каждому веществу может быть придаваемо несколько названий, смотря по тому как мы его рассматриваем. Обыкновенно для данного вещества первенство дается названию, более старому, а более старое название основывается на способе происхождения, как оно было первоначально получено. Входить в описание этих веществ мы не будем и, чтобы закончить речь о предельных углеводородах, укажем еще, что мы не имеем до сих пор никаких средств получать из природной нефти химические индивидуумы в чистом виде. В других случаях удобства, представляемые реакцией, различная летучесть дает возможность отделить вещества одно от другого, но в нефти или в парафине имеем смешанными массы углеводородов и тем не менее не можем отделить их для отдельного изучения.

Лекция X. Сегодня мы перейдем к тем углеводородам, которые содержат менее водорода относительно угля, чем вышеописанные нами. Это будут, следовательно, *непредельные углеводороды*. Мы уже говорили, что ближайшие к предельным углеводородам, непредельные, будут те, у которых члены гомологичного ряда между собою полимерны, где водорода вдвое более в частице, чем угля. В этом ряду есть одна особенность, а именно самое простое вещество CH_2 метилен, или метен, неизвестно и, мало того, по-видимому и неспособно существовать⁴⁵, потому что в тех реакциях, которыми, казалось бы, его можно было получить, всегда образуются его полимеры; следующее за ним вещество C_2H_4 этилен или более сложные. Мы увидим, что способность удваиваться, утраиваться присутствует у многих из этих непредельных углеводородов, у метилена же она особенно сильна, так что подобной частице CH_2 вовсе не существует, она тотчас же удваивается. Затем, идя дальше за C_2H_4 , мы встречаем C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} и будем иметь, само собою разумеется, при некоторой сложности состава частицы возможность разнообразных случаев строения, т.е., иначе, имеем возможность изомерии. Точно так же как в предельных углеводородах, случаи изомерии этих углеводородов этиленного ряда приходится сводить к различию группировок, т.е. к различным группировкам углеродных атомов и различному распределению вместе с тем атомов водорода по отношению к углю. Но здесь является одна особенность, которую нетрудно заметить, особенность разнообразия химического строения. В то время как в предельных углеводородах различное строение зависит исключительно от разных способов связи углеродных атомов между собою, потому что распределение водорода в углеводороде может быть различно только при условии различной связи углеродных атомов, здесь иногда и при одной углеродной связи могут быть различные случаи распределения водорода. Эти случаи мыслимы. В самом деле, для четырех атомов угля, связанных между собою таким образом (a), мы имеем известное распределение атомов водорода, необходимое (бутан):

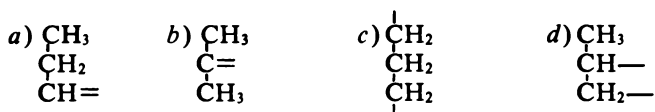


Точно так же в способе связи атомов углеродных (b) мы имеем другое расположение атомов водорода. Иного расположения атомов водорода при той же связи углеродных атомов мы мыслить не можем. В углеводородах же, например, этиленного ряда C_3H_6 оно возможно a priori. Возьмем, в самом деле, чтобы иметь дело с более простыми веществами, пропан, вещество, не представляющее изомеров

и имеющее только один случай строения:



Если теперь мы имеем вещество, которое содержит водорода двумя атомами менее, то, очевидно, можно представить себе различные случаи отнятия водорода из этой частицы. Вы можете себе представить, во-первых, что оба атома отнимаются от одной какой-либо углеводородной группы, можете представить себе, что атомы водорода уходят от двух различных углеводородных групп, и, изображая схематически эти случаи, вы приходите к четырем формулам для C_3H_6 :



В *a*) и *b*) два водорода ушли от одной только группы, крайней или средней, в *c*) — из двух крайних групп CH_3 и в *d*) — из средней и одной крайней группы — все это будут производные от вещества C_3H_8 , потерявшего два атома водорода. Спрашивается, существуют ли вещества с этим разнообразным строением? Факты, по крайней мере те, которые до сих пор имеем, заставляют нас предполагать, что такого разнообразия на деле не имеется. В самом деле, во всех тех случаях, где должны были бы произойти пропилены с таким строением, где атомы являются как бы отделенными от одного атома угля (случаи *a* и *b*), эти пропилены не происходят в этих условиях или с особенным трудом и являются тождественными пропиленами, которые получаются и такими реакциями, при которых атомы водорода могут выделиться от двух различных атомов угля (случаи *c* и *d*). Все это и обратное превращение пропилена различного происхождения в такие вещества, где присоединяющиеся атомы, напр[имер], хлора, брома, оказываются распределенными у двух различных атомов угля, все это заставляет думать, что подобное строение (*a* и *b*) совершенно невозможно и в известном смысле это может быть понятно. В самом деле, эти две формулы, которые видите в *a* и *b*, предполагают, что освободилось две единицы сродства у одного атома угля: в (*a*) — у CH и в (*b*) — у C . Простейшего углеводорода этого ряда CH_2 , у которого тоже должно быть двойное свободное сродство, мы не знаем, а отсюда с большой вероятностью можем предположить, что подобные углеводороды и более высокие не существуют. Если пойдем дальше, если возьмем весь ряд углеводородов этиленных, то не получите ни одного углеводорода, у которого способ образования и другие способы превращения, напр[имер], присоединение галоидов, оправдали бы заключение о существовании подобных углеводородов с двумя единицами свободного сродства у какого-либо атома угля. Не хочу сказать, что такие ненасыщенные или полунасыщенные атомы угля вовсе невозможны, потому что в самом деле имеем такой пример ненасыщенности в окиси углерода; впоследствии увидим, что есть вещества, которых строение лучше объясняется, допуская подобную ненасыщенность, но эти вещества, как окись углерода, заключают в [своем] составе кислород. Если, стало быть, вы ограничитесь случаями строения углеводородов этиленного ряда теми только, в которых свободное сродство принадлежит двум различным атомам угля, то количество случаев различного строения уменьшится, две формулы пропилена надо исключить, и только две останутся. Теперь оказывается, что из этих двух возможных формул еще одна может быть подвержена некоторому сомнению. В самом деле, во всех тех случаях, когда пропилен образуется при таких условиях, что образование должно сопровождаться перегруппировкой, если, напр[имер], выделим группу, которая в виде частицы не существует, то она переменяет строение, и всегда

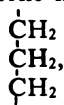
при этом получается пропилен строения (d) (почему, увидим после, про это достаточно говорят способы превращения). Что касается до пропилен строения с, то только в последние годы получено (если, прибавлю, верны сделанные наблюдения) вещество, для которого нужно дать эту формулу. Желательно было бы, чтобы эти опыты были повторены, чтобы подтвердить наблюдение, так как только один химик Фрейнд⁴⁶ приготовил такой пропилен. Что же касается до более сложных углеводородов этиленного ряда, то в этих сложных углеводородах вообще имеем формулы, которые выполняют то условие, которое существует в (d), — условие, заключающееся в том, что свободное сродство, т.е. недостаток водорода, принадлежит двум соседним атомам угля. Все хорошо известные углеводороды этиленного ряда действительно отвечают этому условию, у всех их свободная единица сродства принадлежит двум атомам угля, непосредственно между собою связанным. Так что если углеводород предельного ряда переходит в углеводород этиленного ряда, то всегда при этом уходят два атома водорода, не менее, от разных атомов угля, непосредственно между собою соединенных. Таким образом, на основании этих фактов явился один взгляд на строение этих веществ или непредельных веществ вообще. Предполагается, что, в сущности говоря, сродство, которое мы называли свободным, не остается свободным в действительном смысле этого слова, а что атомы угля соединяются взаимно большим числом единиц сродства, чем это мы имеем в предельных углеводородах, другими словами, мы имеем здесь между двумя атомами угля так называемую двойную связь $\text{C}=\text{C}$. Эта

гипотеза двойной связи далеко не так твердо установлена, как установлена гипотеза строения, но она в настоящее время представляет для нас хороший прием для объяснения суждения об изомерах. Как скоро какое-нибудь вещество не отвечает формуле, допускающей эту двойную связь, то оно должно быть принимаемо с осторожностью. Пропилен, который можно назвать обыкновенным, имеет двойную связь, таким образом:



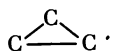
а при этом очевидно расположение атомов водорода. Но никак не следует думать, что понятие двойной связи представляет понятие о большей прочности; напротив, так как углеводороды эти имеют способность присоединять к себе непосредственно различные частицы и так как это присоединение происходит именно на счет этой двойной связи, на счет ее размыкания, как выражаются, то оказывается, что место двойной связи есть то, которое скорее других подвергается реакции, т.е. извне присоединяемый реагент начинает действовать прежде всего на это место вследствие того, что он может сюда присоединиться.

Если бы не было никаких других случаев, помимо случаев, удовлетворяющих этой гипотезы, тогда, очевидно, изомеры пропилен, напр[имер], сократились бы до единицы; только одна эта формула с двойной связью атомов угля удовлетворяет такому требованию. Но, повторяю, существуют данные, которые заставляют, если не наверное, то с вероятностью допускать в пропиленях другого рода строение, перенося сюда то понятие, что углеводородное сродство, в сущности, свободным не остается, а углеродные атомы связываются вместе. Переноса это понятие к

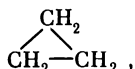


приходится допустить, что здесь имеется такого рода связь, один атом соединен

с двумя другими, а эти соединены между собою:



Это гипотеза так называемой кольцеобразной, или замкнутой, связи. Гипотеза эта не имела бы достаточных оснований, если бы существовал только не совсем установленный факт такого пропилена



но есть, как увидим впоследствии, целый ряд углеводородов, которые, впрочем, заключают не менее 6 атомов угля в составе, — это так называемые ароматические углеводороды, еще менее богатые водородом; там эта гипотеза находится в весьма хорошем согласии с фактами, так что для 6 атомов угля должна быть допущена возможность замкнутой связи, а раз допустив ее, трудно отвергать ее существование и для меньшего количества угля, хотя вопрос этот, повторяю, до некоторой степени остается не вполне решенным.

Стало быть, если при объяснении строения углеводородов этиленного ряда, при разборе случаев их изомерии мы остановимся на том, что дают факты, то должен сказать: большая часть хорошо известных изомеров в этом ряду отвечает гипотезе двойной связи, но сверх того есть случаи, где может встречаться и связь замкнутая; если же число атомов угля превышает 5, т.е. будет 6, 7 или более, тогда замкнутая связь непременно должна быть введена в круг рассмотрения, она должна быть принята гипотетически, потому что такой взгляд соответствует понятию о том, что сродство не остается свободным в действительности.

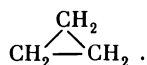
С этой точки зрения мы имеем, стало быть, для C_2H_4 отсутствие изомерии. В самом деле, здесь мыслимы были бы две формулы $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$, симметричная, удов-

летворяющая гипотезе двойной связи, и $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} = \end{array}$, несимметричная, требующая допу-

щения свободного сродства. Фактически оказывается, что углеводород этиленного ряда с 2 паями угля в составе известен только один и для него мы должны принять симметричное строение, в тех же случаях, где имеем вещество другого строения в составе частицы, то в этом случае пытаюсь выделить эту группу, получаем не ее, а тот же симметричный этилен, который весьма легко может быть прямо приготовлен. Итак, для пропилена допускаем две формулы: одну (a) с таким расположением водорода:

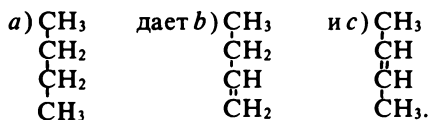


и с двойною связью углеродных атомов — формула, в которой нет сомнения, и другую формулу (b) с некоторою вероятностью с замкнутою связью:

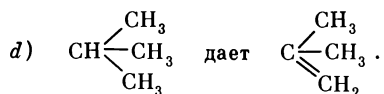


Если мы возьмем углеводороды с четырьмя атомами угля, бутилены, то и для них тоже пока нет фактов, говорящих в пользу существования замкнутого строения. Стало быть, достаточно ограничиться случаями строения, отвечающими только двойной связи. Тогда объяснение строения оказывается простым. Мы имеем два бутана, из двух бутанов мы можем представить себе два случая для одного и один

случай для другого потери водорода. Из нормального бутана *a*) можно представить потерю водорода или от двух соседних атомов угля (*b*), от одного крайнего и одного среднего, причем между ними поместится двойная связь, или другой случай *c*) будет, когда двойная связь поместится симметрично, т.е. потеря водорода произойдет от двух атомов для группы CH_2 :



Для [второго]⁴⁷ бутана строения (*d*) есть единственный случай потери водорода от двух соседних, соединенных между собою, атомов угля, т.е. от CH и CH_3 , между которыми и поместится двойная связь:



Вот три случая строения для бутилена, которые удовлетворяют гипотезе двойной связи. Если присоединить замкнутую связь, то пришлось бы принять еще два бутилена, но фактов их образования нет, почему оставим их без рассмотрения.

Идя далее, для амилена C_5H_{10} придется принять пять изомеров.

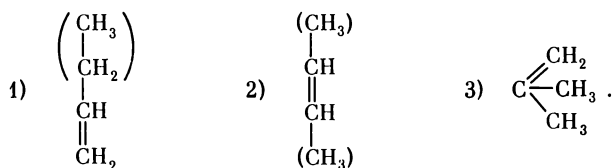
Мы можем всегда дойти до числа изомеров, позабыв его, если, взяв предельный углеводород, отнимать у него мысленно атомы водорода от соседних атомов угля или, написав различные группировки атомов угля, смотреть, сколько случаев помещения двойной связи может быть для этих углеродных атомов. Напр[имер], если напишем углеороды, соединенные последовательно:



то видим, что здесь может случиться помещение двойной связи или несимметрично, или симметрично, а написав раз двойную связь, атомы водорода легко припишем, так как они находятся в необходимой связи с атомами угля.

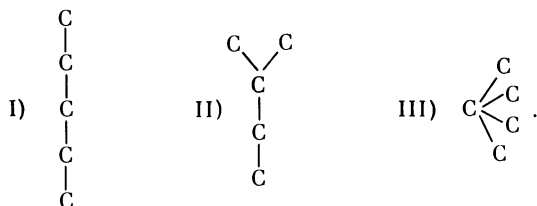
Познакомившись с разнообразием строения, спрашивается, каким образом получаемые изомеры должны быть называемы? И здесь, как у предельных углеводородов, для обозначения отдельных изомеров приходится употреблять названия, основанные на рассмотрении данного вещества, как бы происшедшего через замещение в простейшем члене, совершенно независимо от того, действительно ли совершилось замещение, этим ли способом получаем углеводород или нет. Но если имеем уже определенное какое-нибудь эмпирическое название, прочно установившееся, то понятно, для простоты оно употребляется и в настоящее время. Такие эмпирические или полурациональные названия для простейших членов ряда и взяли верх. Напр[имер], все три бутилена могли бы быть рассматриваемы как происшедшие через замещение в этилене. Надо заметить, что при таком рассмотрении происхождения углеводорода относят его всегда к простейшему, фактически существующему углеводороду, а такой углеводород в данном случае для бутилена есть этилен. Если взглянем на формулу бутилена, то видим, что это есть этилен, в котором на место одного атома водорода встал этил (та часть формулы, в которой произошло замещение, стоит в скобках); или вторая возможность объяснения бутилена — это то, что бутилен есть этилен, в котором произошло замещение двух атомов водорода (двумя метилами); или третье объяснение бу-

тилена — как этилена, в котором два атома водорода, но только принадлежащие одной группе, заместились метильными группами:



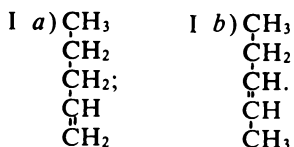
Стало быть, давая название для каждого изомера бутилена, будем иметь: первый — этил-этилен, второй и третий — диметил-этилен, второй по строению симметричен, третий несимметричен. Однако такие названия для этих членов ряда не употребляются, а привыкли их называть бутиленами с некоторым прибавлением; первый называют просто бутилен, или нормальный бутилен, второе вещество называют псевдобутилен, хотя это название нерационально: это не ложный, а настолько же настоящий, как и первый, но привычка берет свое и название это остается до сих пор. Третий бутилен называют изобутиленом.

В амиле. C_5H_{10} обыкновенно прибегают к этому же принципу и отличают именами, основанными на симметрии различных случаев изомерии. Для 5 атомов угля вы имеете, как было говорено при углеводородах предельных, три таких случая группировок:

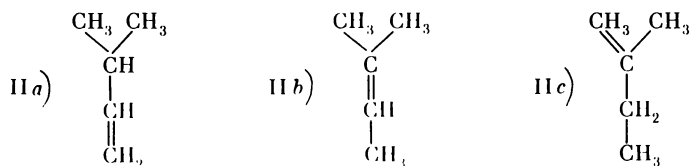


Нетрудно видеть, что амилены все относятся к I или II, случай же III не имеет места. В самом деле, для того чтобы представить себе происшедшим амилен из такого предельного углеводорода, из пентана, нужно отнять два атома водорода и по условию двойной связи это отнятие должно произойти от двух уже соединенных непосредственно между собою атомов углерода, а в пентан (III) 5-й C, соединяя четыре другие атома угля, вовсе не содержит водорода, почему и отнять его нельзя.

Что касается до случая I, то будем иметь возможность поместить в нем двойную связь двояко, и, следовательно, случаи распределения групп будут:



Что касается до строения углеродного ядра II, то можно думать о трех случаях помещения двойной связи:



Вот действительно все возможные случаи группировок для амилена, их всего 5, как я и сказал выше. Прилагая к ним прежнюю номенклатуру, мы имеем в первом случае *Ib* симметричное замещение в этилене, это симметричный метил-этилен; далее *Ia* имеем случай замещения одного атома водорода в этилене группой, называющейся нормальным пропилом, или просто пропилом, следовательно, соединение это пропилен-этилен. В *IIa* тоже замещение одного атома водорода радикалом того же состава C_3H_7 , но остаток такого строения называется изопропилом, следовательно, весь углеводород будет изопропил-этилен. В *IIb* вы имеете замещение в этилене трех атомов водорода тремя метильными группами — триметил-этилен, и в *IIc* — случай замещения в этилене же, но не симметрично одного атома водорода этилом, другого же атома метилом — несимметричный метил-этилен-этилен. Принцип ясен, и дальше идти в разборе названий и строений нет надобности. Прибавлю к этому, что, разумеется, и при пропилене можно приложить этот принцип. С этой точки зрения пропилен является этиленом, в котором один атом водорода замещен метилом, а отсюда обыкновенный пропилен будет называться метил-этиленом:

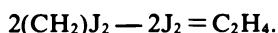


Замечу еще, что иногда приходится называть и такие группы состава C_nH_{2n} , которые не обладают строением, дающим возможность этому веществу существовать отдельно, но это не мешает этой группе находиться в соединении. Напр[имер], из этих двух веществ $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}$ и $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH= \end{array}$ только первое в отдельности существует как

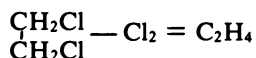
отдельная частица, второе же отдельно не получается, но оно входит в соединение, ему дается особое название "этилиден" и в соединениям, содержащим этот остаток, дают название этилиденных производных.

Лекция XI. Познакомившись со взглядом на строение углеводов этиленного ряда и их номенклатурой, мы должны перейти теперь к их образованию и их свойствам как физическим, так и химическим. Кроме общих случаев образования углеводов, напр[имер], сухой перегонкой, мы имеем здесь случаи специальные, случаи чистых реакций. Чистые реакции заключаются вообще в переходе от веществ предельных к углеводам этиленного ряда и основываются на потере чего-либо из состава предельного вещества. Собственно говоря, материалом являются в этом случае преимущественно спирты, т.е. вещества предельные, формула которых $C_nH_{2n+1}(OH)$, т.е. спирт есть предельный углеводород, в котором один атом водорода замещен водным остатком. Ясно, что если от спирта отнимем элементы воды H_2O , то образуется вещество C_nH_{2n} — углеводород этиленного ряда. Таким способом действительно может быть получено довольно значительное число непредельных углеводов этого состава. Берут соответствующий по количеству угля спирт и действуют веществом, способным отнять воду. Таким веществом может явиться, напр[имер], по отношению к обыкновенному или этильному спирту серная кислота. Но для некоторых спиртов употребление серной кислоты оказывается неудобным в особенности потому, что она действует и на образующийся углеводород, переводя его дальше в новые вещества, какие — мы увидим после. Вследствие этого отнимающим веществом для некоторых спиртов вместо серной кислоты лучше служит хлористый цинк. Нельзя сказать, чтобы эти реакции вели к совершенно чистым продуктам, иногда их только выгодно употреблять, потому что они просты и скоро ведут к цели, но не должно никогда забывать, что рядом с известным углеводородом получаются нередко его полимеры и даже изомеры, так как серная кислота может действовать полимеризующим и изомеризующим способами, и в тех случаях, где дело идет о переходе совершенно чистом, т.е. о таком, где бы строение углеродного ядра и распределение атомов

остались, какими были раньше, тогда предпочитают, вообще говоря, получение углеводорода не прямым, а косвенным отнятием воды или, если хотите, отнятием не воды, а галоидоводородной кислоты. Дело в том, что почти всякий спирт легко переводится в соответствующий так называемый галоидангидрид (йодюр, бромюр или хлорюр) через замещение водного остатка галоидом, положим хоть йодом; затем, если вы имеете такой йодюр, то, действуя достаточно энергично едкой щелочью, обыкновенно концентрированным спиртовым раствором едкого кали или натра, иногда с примесью сухой щелочи, отнимают элементы йодистоводородной кислоты и получают тот же углеводород C_nH_{2n} . Кроме этих способов отнятия воды или йодистоводородной кислоты из предельных [галоидных производных] углеводородов, существуют некоторые, так сказать, более частные способы, напр[имер], случай образования синтетическим путем при действии цинк-органических соединений на некоторые вещества. К случаю синтетического образования, при котором количество угля в частице возрастает, можно причислить полимеризацию метилена. Вы припомните, что углеводород состава CH_2 не существует отдельно, если же пробуем отнимать элемент, соединенный с ним, напр[имер], от такого соединения, где эта группа связана с йодом, то йод выделяется и CH_2 удваивается:



Есть потом случаи образования, которые, собственно говоря, относятся к этой же категории отнятия некоторых элементов от веществ предельных, но которые не могут быть признаны общими, потому что прилагаются только к известным веществам, — это отнятие галоида. Если вы имеете вещество $C_nH_{2n}G_2$ (где G — какой-нибудь галоид), то обыкновенно, действуя достаточно энергично весьма мелким цинком, пылью его, или металлическим натрием, можете отнять галоид и освободить группу C_nH_{2n} . Припомним, что такой случай образования имеет некоторый особый интерес, заключающийся в том, что иногда группа C_nH_{2n} представляет строение, неспособное являться в виде самостоятельной частицы. Тогда отнятие происходит с большим трудом и сопровождается перегруппировкой. Если возьмем бромистый этилен или хлористый и отнимаем бром или хлор, реакция идет гладко и получается свободный углеводород; если возьмем соединение

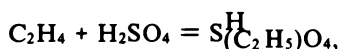


— хлористый [этилиден],⁴⁸ отнятие хлора возможно, но совершается с трудом, причем одна часть вещества перейдет в другие сложные углеводороды, другая часть (перегруппировывается и) дает углеводород C_2H_4 , тождественный с полученным в предыдущем случае. Вот главные способы получения углеводородов этиленного ряда, имеющие и практическое значение.

Что касается до свойств этих углеводородов, то о физических свойствах нечего сказать. Все то, что говорили мы про предельные углеводороды, применимо и здесь. Сначала имеем дело с газами, затем с телами жидкими, более или менее летучими, затем с жидкостями малолетучими и, наконец, с телами твердыми. Общее замечание, которое можно здесь сделать, заключается в том, что [снижение количества]⁴⁹ водорода в частице уменьшает ее летучесть. Так, напр[имер], этан гораздо труднее превращается в жидкость, чем этилен. Сгущенный в жидкость этилен употребляется как охлаждающее средство, причем достигается температура гораздо более низкая, чем, напр[имер], испарением закиси азота и т.п.

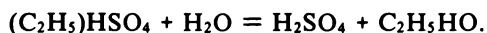
Углеводороды этиленного ряда интересны по химическим свойствам, и главной выдающейся стороной будет способность прямо присоединять к себе частицу различных веществ. Эти присоединения могут быть чрезвычайно разнообразны, так, напр[имер], при некоторых условиях к этилену присоединяется водород, причем этилен, очевидно, переходит в состояние насыщенное к предельному углеводороду этану. Этот переход, правда, не происходит при простом прикосно-

вании водорода, нужно иметь посредника — губчатую платину, требуется нагревание. Некоторые другие реагенты, другие частицы присоединяются с гораздо большей энергией, в особенности галоиды. Все эти углеводороды, как увидите на деле, с галоидами, преимущественно хлором и бромом, мгновенно соединяются, происходят энергичные реакции, теряется цвет и запах галоида, получается производное состава $C_nH_{2n}G_2$, маслообразное вещество, одаренное меньшею летучестью, чем сам углеводород. Это образование маслообразного продукта с хлором, прежде всего замеченное для этилена, не могло не броситься сразу в глаза, чем и обуславливается эмпирическое название этилена — маслородный газ. Но не только галоиды, а также и галоидоводородные кислоты могут присоединяться к этим углеводородам с большей или меньшей легкостью. Зависит это от натуры углеводорода и натуры кислоты. Что касается до этой последней, то довольно интересно здесь обратное отношение к содержанию галоидов. Всякий знает, что хлор между галоидами энергичнее брома, а бром энергичнее йода по отношению к водороду, а углеводороды являются, скорее всего, аналогами водорода, следовательно, и к ним галоиды относятся различно: хлор входит в соединение легче всего, бром труднее, йод еще труднее. Но взяв галоидоводородные кислоты, трудность присоединения их будет идти в обратном порядке, всего труднее присоединить хлористоводородную кислоту, легче всего — йодистоводородную кислоту. В сущности говоря, это отношение понятно и с точки зрения химической механики³⁰. Углеводороды выделяют более тепла с хлором, и, следовательно, энергия соединения в хлористоводородной кислоте менее, чем у других галоидоводородных кислот, которые при образовании разбивают менее тепла. Присоединение может идти еще и с серной кислотой, но в то время как для галоидов и галоидоводородных кислот присоединение идет чрезвычайно просто, в серной кислоте на первый взгляд дело кажется сложнее. Серная кислота, присоединяя к себе углеводород этиленного ряда, дает производное, которое называется серновинной кислотой, или напр[имер], для этиленного производного этило-серную кислоту и т.д., причем само название указывает, что получается вещество с кислыми свойствами. Это кислое вещество представляет одноосновную кислоту, т.е. один атом водорода оказывается в серной кислоте не замещенным, происшедшее же замещение совершилось таким образом, что данный углеводород присоединил к себе один из двух водных атомов водорода серной кислоты. Возьмем этилен C_2H_4 и серную кислоту SH_2O_4 , тогда в результате имеем образование вещества, которое представляет серную кислоту с наполовину замещенным водородом, и замещение совершилось этим углеводородом, присоединившим к себе один атом водорода кислоты:



а C_2H_3 есть алкогольный радикал, так что можно отсюда вывести, что серновинная кислота представляет серную кислоту, в которой один атом водорода замещен алкогольным одноатомным радикалом. Не только водная серная кислота, но и безводная и пироксерная кислота входят в подобное соединение, но получается вещество более сложное, которое представляет как бы это вещество без двух частиц воды. Но интересно, что это соединение с серной кислотой может служить обыкновенно посредником для соединения с водою. Углеводороды прямо с водою не соединяются, вы можете их нагревать в присутствии воды, оставлять долгое время с нею в прикосновении — изменения нет. Но достаточно обыкновенно бывает прибавить несколько капель серной кислоты, чтобы соединение началось с большею или меньшею легкостью. Иногда и другие кислоты, напр[имер], азотная, без сомнения, в силу того же процесса могут вызвать такое соединение. Дело в том, что присутствие кислоты здесь, если можно так выразиться, представляет фермент, с одной стороны, вода не соединяется с углеводородом, а кислота легко, с другой стороны, вода легко действует на образующуюся серновинную кислоту

и действие это заключается именно в том, что водный остаток воды присоединяется к углеводородному радикалу, а водород воды становится на место его и дает серную кислоту, другими словами, вы имеете разложение водой серновинной кислоты на спирт и свободную серную кислоту:



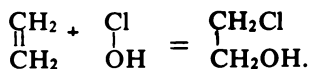
Свободная серная кислота опять может действовать на углеводород, и в конце концов вы получаете превращение всего взятого углеводорода в спирт, т.е. серная кислота дает вам возможность гидратировать вещество. Прямая гидратация без серной кислоты или, правильнее, вообще без кислоты невозможна. Эта реакция принадлежит к числу многих реакций, встречающихся в минеральной и в органической химии, где одно вещество своим присутствием заставляет другое входить в соединение. Иногда количество этого вещества, играющего роль фермента, может быть очень мало, иногда образование его соединения почти незаметно, но во всяком случае роль этого вещества сводится к образованию промежуточного соединения, которым здесь и является серновинная кислота. В нашем случае может быть некоторое затруднение с первого взгляда в понимании того, как в присутствии большого количества воды, так легко разлагающей серновинную кислоту, может это же вещество образоваться, но это есть вообще случай обратных реакций. Известно, напр[имер], водород раскисляет железо с образованием водяного пара, а водяной пар разлагается железом с образованием водорода и окиси железа. Все дело в том, при каких условиях реакция происходит и какое вещество [образуется] в большем количестве. Можно представить, что в смеси веществ, способных химически взаимодействовать, происходит постоянно, так сказать, движение, что и составляет понятие о подвижном равновесии. Вещество действует одно на другое и в ту сторону, и в другую, и когда, напр[имер], установится реакция так, что число частиц, образующихся и разрушающихся, будет одинаково, две эти обратные реакции компенсируются, то может казаться, будто изменения нет. Но представьте себе, что это равновесие установиться не может, что один из продуктов удаляется, вследствие чего в конце концов Вы получаете полное превращение в известном направлении.

Чтобы возвратиться к случаю восстановления окиси железа, надо помнить, что здесь водяной пар, образующийся при реакции, постоянно уводится струей выделяющегося водорода, чем устраняется обратный ход реакции. Если же оставим водяной пар тут, то восстановление окиси идти не может, т.е. иначе установится такое равновесие, когда количество водяного пара настолько возрастает, что в данный момент столько разложенных частичек окиси восстанавливается, сколько восстановленных разлагается. Итак, реакция может идти в смысле образования водорода только в первом случае.

Прилагая то же рассуждение сюда, к серной кислоте, можно представить, что в каждый данный момент находится очень малое количество серновинной кислоты, но она разлагается водой с образованием продукта, далее изменяться неспособного, именно алкоголя, а потому в конце концов все количество взятого углеводорода окончательно соединяется с водой. Прибавлю, что соединение с водой достигается и другими, тоже косвенными путями, напр[имер], имея соединение с галоидоводородной кислотой, т.е. галоидное производное, обрабатывают его водою в иных случаях с поташем или обрабатывают каким-нибудь окисным гидратом, окисью серебра, олова, свинца³¹, смотря по натуре того галоидного соединения, которое взято, и этим способом достигают замещения галоида водным остатком и, следовательно, перехода к спирту. Таким образом, кроме перехода через серновинную кислоту или подобных кислородных кислот, возможен переход и через галоидоводородные соединения, т.е. переходя через хлорюр, йодюр, бромюр углеводорода, однако первый прием проще.

Далее к углеводородам этиленного ряда могут присоединяться также и другие

вещества, напр[имер] хлорноватистая кислота. Тут, с одной стороны, происходит присоединение хлора к углеводородам, а с другой — водного остатка, т.е. эта кислота является как соединение хлора и водного остатка:

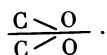


Затем в особенности интересным представляется, но не для всех углеводов в той же степени удобным соединением этих углеводов между собою. Это соединение происходит, если углеводороды подвергаются известным влияниям. Подробности теперь об этом оставим до отдельного конкретного случая, где рассмотрим его ближе. Заметим только, что, напр[имер], серная кислота, хлористый цинк, иногда и другие соединения, напр[имер], фтористый бор, вызывают уплотнение вещества. Напр[имер], от известного углеводорода C_4H_8 , одного из бутиленов, с чрезвычайной легкостью мы можем переходить через серную кислоту к C_8H_{16} и $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, смотря как ее употребим, т.е. можем полимеризовать частицу вещества, удвоя и утроя. Затем надо заметить, что при некоторых условиях вещества этого углеводородного ряда могут подвергаться другого рода усложнению, не полимеризации, а именно усложнению. Если на углеводород C_3H_6 действовать предельными галоидными соединениями, напр[имер], йодистым метилом, то в присутствии вещества, способного овладеть галоидоводородной кислотой, напр[имер] извести, магнезии, окиси свинца, происходит замещение водорода радикалом, взятого в виде йодистого соединения. Напр[имер], если вы имеете углеводород C_3H_6 да действуете на него йодистым метилом CH_3J в присутствии вещества, способного к соединению с йодистоводородной кислотой, то можете один, два и более атомов водорода заместить метилами CH_3 и перейти к C_6H_{12} , C_7H_{14} . То же самое прилагается, очевидно, к тому случаю, когда будет взят йодюр с тем самым количеством углерода, которое в нем находится. Напр[имер], в C_4H_8 , т.е. йодюре, отвечающем бутилену C_4H_8 , точно так же получаем замещение водорода бутилена этой группой, а замещение этой группой ведет к C_8H_{16} , т.е., в сущности, достигаем той же полимеризации, которая совершается при действии серной кислоты. В результате мы, значит имеем в одном случае полимеризацию через удвоение, в другом — полимеризацию через замещение, результат один; или обобщая это, скажем, что сам процесс полимеризации сводится к замещению водорода более или менее сложным алкольным радикалом. Вот главные реакции углеводородов этого ряда. Еще разве можно прибавить ко всему сказанному одно — это действие кислорода, окисление. Эта реакция ведет обыкновенно к разрушению углеводородных частиц, т.е. к получению из них веществ более простого состава и содержащих, разумеется, кислород. Вещества эти могут быть различны, это могут быть неокисленные вещества с меньшим количеством водорода или кислотные вещества с большим количеством кислорода, смотря по тому, какова натура углеводорода. Но во всяком случае присоединение кислорода или действие кислорода на частицу подчиняется тому правилу, которое, понятно, вытекает из самого представления нашего о строении этих веществ. Именно окисляющие реагенты действуют на углеводород этиленового ряда так, что углеводород раскалывается по месту двойной связи. Если бы мы взяли, положим, какой-нибудь углеводород, все равно где имеющий два атома угля, соединенные двойной связью, то всегда на счет размыкания двойной связи происходит присоединение чего бы то ни было, а в нашем случае кислорода. При этом простейший случай присоединения кисло-

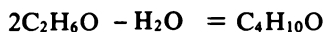
рода такой: $\begin{array}{c} \text{C}_x \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_y \end{array} \text{O}$, но получаемое таким образом, или, лучше, долженствующее

образоваться, вещество на деле из углеводорода обыкновенно не получается, но происходит дальнейшее присоединение кислорода с распадом его и полу-

чаются более или менее окисленные продукты, которые заключают весь уголь углеводорода, подвергнутого окислению, причем на одной стороне — весь уголь одной стороны частицы, на другой стороне — весь [уголь]⁵² другой части:

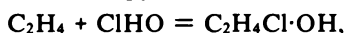


Переходя, в частности, к этим веществам, я замечу, что вещество C_2H_4 , или маслородный газ, который составляет простейший член этиленного ряда, получают различно, но обыкновенный способ его получения заключается в действии серной кислоты на этиловый спирт. Мы на деле это увидим и увидим свойства этилена. Для этого требуется большое количество кислоты и нагревание, но когда реакция пошла, то можно обыкновенно приливать к смеси струю подогретого винного спирта и реакция идет дальше. Здесь именно входит то обстоятельство, что вещество кислоты действует как фермент. Дело в том, что всегда в смеси имеем некоторое количество продукта действия кислоты на спирт, т.е. серновинной кислоты, дальнейшее действие кислоты на серновинную кислоту дает свободную кислоту и этиленный газ, а этот газ, равно как и водяной пар, который происходит здесь, выделяется, через что получаем возможность серной кислотой, остающейся в колбе вместе с телом, подверженным изменению, т.е. спиртом, образовать новое количество этиленного газа тем же путем. Но нельзя думать, что реакция ведет к образованию чистого этилена. Обыкновенно это образование сопровождается происхождением еще так называемого эфира. Эфир — особое вещество, которое, можно сказать, представляет промежуточное тело между спиртом и этиленом. Если вы возьмете спирт и вычтете из него воду, то имеете этилен: $C_2H_6O - H_2O = C_2H_4$. Если возьмете две частицы спирта и из них вычтете воду, то имеете



— эфир, который есть продукт меньшей потери воды. Это вещество в некотором количестве всегда образуется при данной реакции. Кроме эфира, обыкновенно образование этилена сопровождается еще обугливанием, так что при реакции выделяется и сернистая кислота. Вот почему получаемый нагреванием серной кислоты с винным спиртом газ пропускают сквозь раствор щелочи, сквозь известковое молоко или едкое кали, промыв его предварительно водой и серной кислотой, или серную кислоту можно поставить после. Дело в том, что вода поглощает сернистый ангидрид, щелочи окончательно его удаляют, а серная кислота удерживает пары воды, эфира и спирта. Таким образом, получается бесцветный газ, представляющий достаточно чистый этилен. Вещество это обладает особым, довольно неприятным, скорее можно сказать, эфирным запахом и горит весьма ярко. Углеводороды этиленного ряда, заключающие менее водорода, горят, очевидно, с большим выделением света. Высшие члены ряда будут коптить потому, что в данном объеме будет находиться больше углерода, но для этилена и для следующих членов — пропилена и бутилена — имеем наибольшую силу света без выделения копоти. Напр[имер], струя этилена, довольно большая, при горении не коптит, а у более сложных членов ряда даже тонкая струя коптит, если приток воздуха не усилен искусственно. Что касается до тех продуктов, которые этилен способен давать, подвергаясь присоединениям, то здесь обращает внимание серная кислота. Этилен, надо заметить, не соединяется с серной кислотой при обыкновенной температуре, и долгое время не знали приемов для их соединения. Бертелло первый показал, что большое количество сотрясаний, взбалтываний этилена с серной кислотой при обыкновенной температуре может заставить этилен раствориться в кислоте. То же растворение удалось сделать, заменив большое количество взбалтываний возвышением температуры, именно около 120° поглощение этилена серной кислотой идет легко, в результате получается

этило-серная кислота, из которой далее, действуя водой, получаем винный спирт. Такой способ превращения этилена в винный спирт и мог бы иметь практическое значение, если бы нашли способ получения этилена дешевым путем и в большом количестве. Теперь малое количество этилена получают сухой перегонкой в светильном газе. Попытки готовить винный спирт из этилена, полученного сухой перегонкой, сопровождались полной неудачей, разумеется в смысле промышленном, а не научном. Другой случай присоединения, который стоит заметить, это присоединение хлорноватистой кислоты. Вещество, которое здесь происходит, как нетрудно видеть:



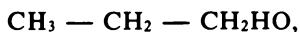
представляет тот же спирт с разницею, однако, тою, что на место атома водорода к этилену присоединился хлор, или, все равно, вместо атома водорода в радикале этиле стоит атом хлора, т.е. вещество представляет однозамещенный, однохлоренный этиловый спирт, или так называемый этилен-хлор-гидрин.

Между другими реакциями соединение с галоидо-водородной кислотой происходит удобно, особенно при некотором нагревании. Но одна из реакций до сих пор не достигнута — это реакция уплотнения. Полимеризация этилена оказывается возможной только с большим трудом, и чистой реакции полимеризации этилена до сих пор не найдено. В тех случаях, когда получались полимерные продукты, являлась такая сложность состава частиц, что продукты не могли быть изолированы и исследованы, чистого перехода в полимеры для этилена до сих пор не знаем⁵³.

Лекция XII. Теперь мы перейдем к некоторым подробностям относительно строения углеводородов этиленного ряда. Для простейшего существующего углеводорода этого ряда — этилена изомерия невозможна, равно как и отвечающий ему алкоголь только один. Не то в следующем углеводороде C_3H_6 — пропилене. Это вещество, как знаем, построено обыкновенно так:



Алкоголей, заключающих то же самое количество угля, известно два: нормальный пропиловый и изопропиловый. В самом деле, в пропане может быть два случая замещения водорода водным остатком: или в одной из метильных групп, или в метиленной, т.е. получается один такой пропиловый спирт:



другой такой:

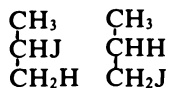


Теперь спрашивается, что будет, если мы будем отнимать воду из того и из другого? Нетрудно предсказать, и это действительно отвечает фактам, что берем ли мы пропиловый спирт нормальный или изопропиловый, в обоих случаях приходим к одному и тому же пропилену. В самом деле, закон образования пропилен таков, что вместе с водным остатком уходит водород от соседнего атома угля, согласно нашей гипотезе двойной связи. Ясное дело, что от крайней ли группы уйдет водный остаток, а от средней водород или наоборот, и в том и в другом случае получается одно вещество: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$.

Итак, можно взять тот или другой пропиловый спирт, тот или другой йодюр, чтобы отняв галоидоводородную кислоту, перейти к пропилену, результат один, но он может быть достигнут неодинаково легко. Вообще оказывается, что когда водный остаток, или галоид, стоит около углерода, менее гидrogenизированного, то выделение водного остатка, или галоида, совершается с большей легкостью, так что из изопропилового спирта отнятие воды идет легче, чем из нормального пропилового спирта, из йодистого изопропила, отвечающего формуле $\text{CH}_3 - \text{CHJ} - \text{CH}_3$, легче уходит йод, нежели из йодистого пропила, отвечаю-

шего формуле $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{J}$. С другой стороны, если мы обратимся к обратным реакциям, реакциям присоединения, то тоже является вопрос, как они происходят. В этилене CH_2 этого вопроса нет; в самом деле, мы можем представить, что при

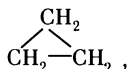
присоединении йодистоводородной кислоты йод становится на одну сторону, водород на другую: куда ни встанет йод, все одно — строение остается симметричным. Другое дело с пропиленом. Здесь имеем два возможных случая присоединения. Если, напр[имер], присоединяется йодистоводородная кислота, то может получиться йодур, отвечающий изопропиловому или нормальному пропиловому спирту:



Спрашивается, когда какой случай наступает? Общее правило таково, что обыкновенно галоид встает к углероду, менее гидрогенизированному, следовательно, получаются не нормальные спирты, а те, которые уклоняются более от нормы, т.е. содержат меньше водорода около того угля, с которым связан водный остаток. Но из этого не следует, чтобы при некоторых условиях невозможно было присоединение галоида и водорода в обратном порядке⁴⁴. Вообще мы можем сказать, что если углеводород имеет несимметричное строение и если к нему присоединяется частица, которая в момент присоединения делится на неодинаковые две части, конечно, эквивалентные, то может разнообразиться образование продуктов. Если присоединяется частица из одинаковых двух атомов брома, хлора, то этого разнообразия нет, но когда присоединяется йодистоводородная кислота — йод и водород или серная кислота — водород и остальной остаток серной кислоты, то может случиться присоединение и в том и в другом направлении, и именно такое, где отрицательная, или кислая, составная часть, т.е. остаток серной кислоты, галоид, становится наичаще возле менее гидрогенизированного атома углерода.

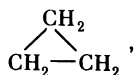
Что касается до свойств пропилена, то это бесцветный газ, имеющий способность соединяться с галоидоводородной кислотой легче этилена. Вопрос о полимеризации его еще не установлен. Указываемо было Бертелло, напр[имер], что пропилен может полимеризоваться действием серной кислоты, но нельзя отвечать, что работа произведена была при обстоятельствах, достаточно ручающихся, что полученное вещество было совершенно чисто.

Затем, что касается другого "пропилена", *триметилена*, вещества такого строения:



то на него имеем указание одного только химика Фрейнда. Опыты его были повторены у нас в лаборатории, экспериментировали с небольшими количествами, не особенно тщательно, правда, но результатов Фрейнда получено не было. Итак, сообщая о нем с этой оговоркой, предупреждаю, что нельзя ручаться за верность его опытов, Фрейнд утверждает, что если отнимать металлом галоид от бромистого триметилена $\text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$, соединения, изомерного с бромидом $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, то получается углеводород, не тождественный с обыкновенным пропиленом. Получается бесцветный газ, который горит, подобно пропилену, светлым пламенем; но при действии на него галоидов, именно брома, входит [бром] не легко в соединение, а с трудом; в результате получается не тот бромистый пропилен, который происходит из обыкновенного пропилена $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, а бромистый триметилен, из которого сначала и был получен. Если представим, что углеводород не чист, смешан с предельным [углеводородом], то тогда, кроме

присоединения, идет замещение, а при этом нет причины думать, что не может произойти расстановка галоидных атомов, соответствующая бромистому триметилену. В сообщении Фрейнда нет гарантии в чистоте исходного углеводорода, а потому можно с большим правом думать, что замеченные реакции и принятые за главные происходили на счет примесей. Другое доказательство Фрейнда состоит в том, что при присоединении к его углеводороду йодистоводородной кислоты получается йодюр, отвечающий нормальному пропиловому спирту. Действительно, если таково строение газа:

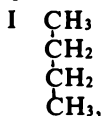


то, разумеется, что другого йодюра и произойти не может, за исключением нормального. Где бы йод ни встал, разрывается связь и получается всегда один и тот же йодюр. Но дело в том, что нет ручательства за невозможность получить этот нормальный йодюр из пропилена обыкновенного строения $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ при некоторых условиях. Итак, ограничиваясь только сказанным, мы не имеем права утверждать, что имеем дело с двумя изомерными пропиленами и вообще, что при трех атомах угля замкнутая группировка может существовать наверное.

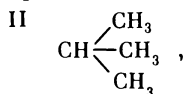
Для C_4H_8 действительно мы имеем изомерию, не подлежащую сомнению. Откидывая те случаи, для которых фактов нет (случаи замкнутой группировки), мы можем ограничиться бутиленами такого строения, в которых два атома угля соединены двойной связью, а так как случаев строения для самой группы с 4 атомами угля два, то, как видели, получаем 3 возможных бутилена:



Получение этих веществ обыкновенно происходит из бутильных спиртов, т.е. спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$. Можно действовать на некоторые из этих спиртов серной кислотой, но тогда обыкновенно реакция не чистая и, кроме главного бутилена, получается какой-нибудь из его изомеров. Если же мы идем через йодюр, тогда имеем более чистые реакции, при которых можно перейти к определенному бутилену. Если возьмем два бутана: один диэтил

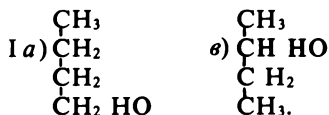


нам знакомый, или симметричный бутан, другой бутан несимметричный, который мы называем три-метил-метаном:

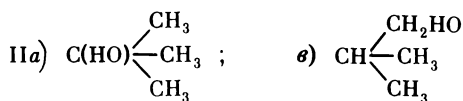


и затем представим себе случай замещения водным остатком водорода в этих бутанах, то увидим, что двум бутанам и трем бутиленам будут отвечать четыре различных бутиловых спирта. В самом деле, вы можете вставить в бутан I водный остаток или в группу метильную, или в метиленную, и так как здесь половина совершенно одинаковая, симметричная, то вопрос, в которую из этих по-

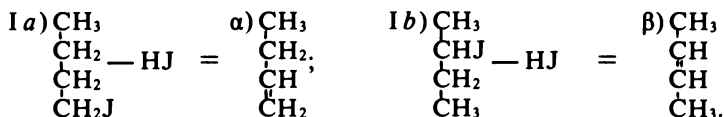
ловин становится водный остаток, излишен; но существенно различно, встанет ли водный остаток в этом бутане в CH_3 или CH_2 . Итак, имеем два спирта из бутана (I):



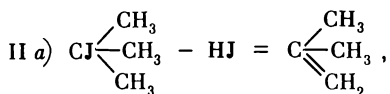
В бутане II ясно точно так же может произойти постановка HO или на место водорода группы CH , или на место одного из водородов в группе CH_3 , в которую из метиловых групп все равно. И тут, стало быть, имеем два спирта:



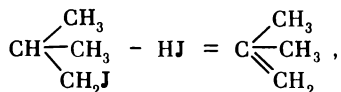
Из каждого спирта можем иметь йодюр и из них бутилены:



От йодюра (Ia) мы необходимо должны перейти, отнимая йодистоводородную кислоту, к нормальному бутилену а. Сам йодюр этого состава и спирт несут название нормальных, или первичных, и, значит, от йодистого бутила нормального можно перейти только к нормальному бутилену. В самом деле, сами вы будете уводить галоидоводородную кислоту из Ia, то с йодом отделится водород от соседнего атома угля и останется бутилен а, если же вы возьмете йодюр (Ib), т.е. если возьмете случай замещения водорода водным остатком или йодом в одной из этих двух метиленных групп, то здесь уже можно мыслить два случая; йод может увести водород или от соседнего атома угля группы CH_3 , или от группы CH_2 , и только опыт может решить, который случай наступает. Факты показывают, что с большей легкостью вообще уводится галоидом водород от угля, менее гидрогенизированного, и, следов[ательно], в нашем случае от CH_2 . И действительно, получение из йодистого бутила (Ib) бутилена ведет к бутилену строения б, это бутилен, который называют псевдобутиленом. Наконец, если вы обратитесь к третьему случаю II, то здесь опять имеете или замещение водорода йодом в группе CH и отсюда бутилен строения (IIa):



так как йод может увести водород только от одной из этих трех метильных групп, или имеется такой йодюр, что йод замещает водород группы CH_3 (IIб)⁵⁵:

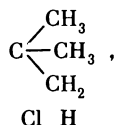


отнимая HJ , получаете опять тот же самый бутилен: другому нет места, йод увелет водород из группы CH , и между C и CH_2 поместится двойная связь. Итак, первому случаю группировки четырех углеродных атомов в бутане нормальном

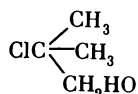
отвечают два различных бутилена, полученных различными способами отнятия водорода, из двух же остальных спиртов (IIa и b) всегда получается один бутилен, называемый *изобутиленом*.

Все бутилены представляют при обыкновенной температуре бесцветные газы, сравнительно легко сгущающиеся в жидкость, нормальный бутилен около -5° , псевдобутилен сгущается в жидкость при 0° и кипит при $+1^{\circ}$, изобутилен с более скученными атомами угля — вещество более летучее и кипит при -6° .

Их отношение к реагентам представляет известные оттенки, часто интересные. Что касается до присоединения, напр[имер], галоидов, то понятно, что тут различия распределения для одного и того же бутилена нет, но из каждого бутилена получается особый бромюр. Если же присоединяется частица, состоящая из двух неодинаковых половин, то тогда разнообразие будет более значительно. Если, положим, присоединяется йодистоводородная кислота к нормальному бутилену, то йод встанет к углю, менее гидрогенизированному, водород к более гидрогенизированному; стало быть, получаем не нормальный йодюр, из которого исходили, а [йодюр] другого строения. Напротив, присоединяя йодистоводородную кислоту к псевдобутилену, мы получим всегда тот же продукт, из которого исходили. Итак, оказывается, что из двух различных бутиленов, действуя на них йодистоводородной кислотой, мы приходим к одному и тому же йодистому бутилу. Случай совершенно понятный. Там для пропилена переходим от двух спиртов к одному и тому же пропилену, здесь от двух углеводородов ряда C_nH_{2n} мы переходим к одному йодюру, а следов[ательно], и [одному]спирту. С другой стороны, такой переход служит к постепенному переводению одного спирта или йодюра в другой. Мы берем йодистый нормальный бутыл, отнимаем йодистоводородную кислоту, получаем нормальный бутилен; но присоединяя йодистоводородную кислоту к нормальному бутилену, получаем йодюр такого строения: $CH_3CH_2CHJCH_3$, а он даст псевдобутилен. Следов[ательно], дана возможность перехода от одного углеводорода к другому через ряд превращений. Если вы теперь представите, что это последовательное присоединение и выделение происходит при таких условиях, при которых проследить его не можете, то в результате является изомеризация. И действительно, есть много таких случаев, когда какой-нибудь бромюр при нагревании оказывается весь изомеризованным. Дело в том, что сначала диссоциирует этот продукт на бромистоводородную кислоту и углеводород, затем происходит соединение, но это присоединение продуктов диссоциации происходит в новом порядке и получается бромюр нового строения. Что касается до изобутилена, отвечающего, как видели, двум спиртам, то для него доказана возможность присоединения в обоих направлениях только различными методами. Если на изобутилен действуем йодистоводородною или вообще галоидоводородною кислотою, то галоид становится к группе C, а водород к CH_2 :



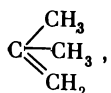
если на изобутилен действовать хлорноватистой кислотой, то хлор станет опять-таки к группе C, а (HO) к CH_2 :



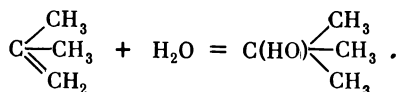
Теперь, если мы заместим этот хлор водородом, а это возможно, напр[имер], водородом *in statu nascendi*, то в результате получим тот спирт, который назы-

вается изобутильным и существенно различен от бутильного спирта третичного, с тем же строением ядра, и который, подобно тому спирту третичному, дает изобутилен отнятием воды. Так что, стало быть, от двух различных спиртов, изобутильного и третичного бутильного, мы можем перейти прямым или непрямым отнятием воды к изобутилену, а от него, смотря по тому что к чему присоединяем, можем перейти опять *ad libitum*³⁶ к тому или другому спирту, но особенно легко к третичному, так как его образование отвечает тому условию, которое в большинстве случаев наступает, именно присоединению галоида к наименее гидrogenизированному углю. Заметим еще, что этот изобутилен с большою легкостью полимеризуется.

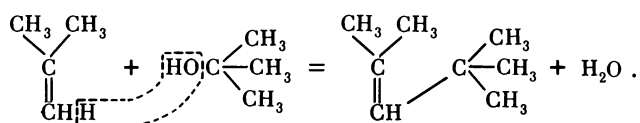
Лекция XIII. Я уже указывал ранее, что не все углеводороды этиленного ряда способны в одинаковой степени полимеризоваться; очевидно, здесь существует какая-то правильность, которая не может теперь быть сформулирована, но которая сводится на то, что углеводороды, где к одному атому угля примыкает большее число других атомов угля, т.е. углеводороды, где ядро углеродное построено ненормальным образом, легче полимеризуются. Из углеводородов, которые мы описали, этилен и пропилен почти не полимеризуются вовсе, между бутиленами, смотря по их строению, находим различное отношение. Для бутилена нормального полимеризация еще не достигнута; что касается до псевдобутилена, то опытом показано, что полимеризация идет трудно и нечисто; тогда как для изобутилена, который удовлетворяет строению



где к одному атому угля примыкают три других, полимеризация происходит легко и полимеризующим реагентом является серная кислота. Если вы пропускаете струю газообразного изобутилена в серную кислоту, то чем серная кислота концентрированнее, чем больше позволили возвыситься температуре, тем менее летучие продукты получаются. Во всех случаях газ превращается в бесцветное маслообразное вещество, и если перегонять, то оказывается, что точка кипения лежит тем выше, чем более возвышена была температура во время опыта и чем крепче кислота. Если вы действуете по возможности осторожно серной кислотой, в известной степени разведенной при охлаждении, то тогда главным продуктом действия изобутилена на серную кислоту является утроенная частица, следовательно $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ трибутилен, или изотрибутилен. Можно достигнуть более простой полимеризации, но она наступает, можно сказать, не непосредственным действием серной кислоты на газ, а требует особого приема. Если вы изобутиленом действуете на разведенную серную кислоту, то изобутилен поглощается и в жидкости находится бутило-серная кислота, отвечающая серновинной кислоте. Еще лучше получается это вещество, если изобутилен, охлаждением сгущенный в жидкое состояние, оставить в прикосновении с серной кислотой, разведенной в известной мере; тогда мало-помалу весь углеводород растворяется. Очевидно, так как углеводороды в водной жидкости нерастворимы, то растворение в этом случае определяется химическим изменением: сначала происходит присоединение элементов серной кислоты непосредственно, а затем присоединением элементов воды достигается переход в бутиловый спирт, соответствующий изобутилену, а именно в третичный, в котором водный остаток примыкает к негидrogenизированному атому угля:

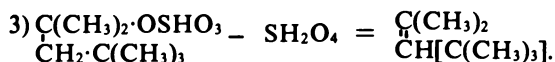
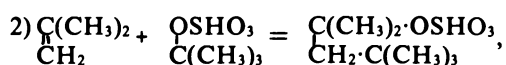
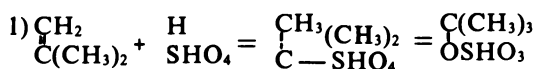


Таким образом, действуя на изобутилен разведенной серной кислотой, имеем серную кислоту, бутиловый спирт и воду. Если возьмем третичный спирт с серной кислотой, разведенной в той же степени, имеем тот же результат — однородную жидкость, которая, если ее подогреть, выделяет бесцветное прозрачное маслообразное вещество, образующее легкий слой и оказывающееся не утроенным уже, а только удвоенным изобутиленом C_8H_{16} , или изодибутиленом. В этом последнем случае, где мы имеем промежуточное образование спирта, несколько лучше выражается ход самого усложнения, а изучение отношений обоих углеводородов при окислении устанавливает это еще лучше. Оказывается, что мы можем свести, как было сказано, подобное усложнение к замещению. В самом деле, когда изобутилен присоединяет элементы воды, то образующийся спирт будет иметь строение третичного бутилового спирта. Если вы от этого спирта отняли бы водный остаток с одним водородом, то возвратились бы к изобутилену, но в измененных условиях, именно в присутствии серной кислоты, хотя частью изобутилен получается, но в значительном количестве получается удвоенное вещество и происхождение этого вещества сводится на то, что частица бутилового спирта, образовавшаяся, и частица бутилена, которая заключает два неизменяющихся метила и одну метиленную группу, теряет водород вместе с водным остатком и при этом что водный остаток захватывает водород для образования воды не из той же частицы, а из другой, изобутиленной, тогда в бутилеене остается вместо CH_2-CH два атома угля C и CH , принадлежащих двум различным частицам, соединяются, и получаете такую схему образования изодибутилена:



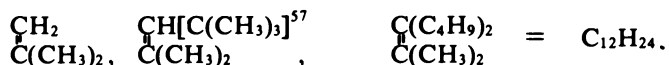
Эта формула строения показывает, что изодибутилен есть как бы продукт замещения водного остатка в бутильном третичном спирте остатком изобутилена, потерявшего один атом водорода или же изобутилен представляет частицу изодибутилена, в которой алкогольный радикал, называемый третичным бутилом, заместил один атом водорода в группе CH_2 . Что действительно строение его таково, показывает отношение вещества при окислении. Было замечено, что углеводороды этиленного ряда подвергаются реакциям главным образом в месте двойной связи. Когда же вы окисляете изодибутилен, то получаете распадение между C и CH , т.е. по месту предполагаемой двойной связи и происходят два вещества, одно с тремя атомами угля, а другое с пятью, откуда становится вероятным, что двойная связь устанавливается, как изображает формула. То вещество, которое с 3 атомами угля, оказывается, содержит 2 метиловые группы, вещество, содержащее 5 атомов угля, содержит 3 метиловые группы; первое вещество есть обыкновенный ацетон, второе — триметилуксусная кислота. Теперь вы имеете в двух этих веществах, образовавшихся при окислении изодибутиленной частицы, всего 5 метиловых групп. Если бы в реакции происходило простое удвоение изобутилена без изменения строения, то в этих двух изобутиленных частицах находилось бы только 4 метиловые группы, следовательно, одна CH_3 произошла во время реакции, а она могла образоваться только в силу присоединения водорода к метиленной группе CH_2 . Этому понятию вполне отвечает и ход реакции. Сначала происходит присоединение, а потом выделение элементов воды, а так как она присоединяется и выделяется в присутствии серной кислоты, которая может играть роль фермента, то полимеризующее действие этого вещества с этой точки зрения весьма понятно; серная кислота действует не просто своим присутствием, а потому что входит в переходящее, непостоянное соединение — бутилосерную кислоту, которая, гидратируясь, переходит в спирт и серную кислоту; эта последняя

отнимает воду от спирта и углеводорода, *дегидратирует*, и дает начало дибутилену снова соединяться с C_4H_8 в бутилосерную кислоту и т.д. Изложенный взгляд на образование изодибутилена видоизменяется несколько иначе, хотя результат будет тот же. Можно представить, что предварительно, в силу неопределенности полимеризующейся частицы две частицы вступают между собою в соединение, а потом опять выделяют нечто: напр[имер], одна частица изобутилена, присоединяя SH_2O_4 , дает бутилосерную кислоту (1), которая и присоединяется ко второй частице изобутилена (2), из такого-то продукта выделяется 1 частица серной кислоты, причем и происходит новое неопределенное соединение (3):

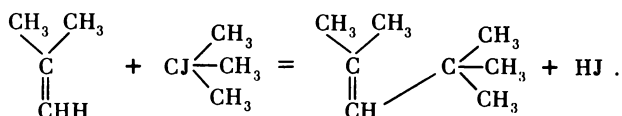


Взгляд кажется несколько сложным, но он имеет свое основание в том, что в некоторых из подобных реакций с точки зрения, допускающей предварительное присоединение и последующее распадение, лучше объясняется образование или возможность [существования] вещества такого строения, которое действительно фактически получается в происходящих продуктах. К этому надо прибавить еще, что изодибутилен, о котором говорим теперь при бутилене, с которым он связан по происхождению, есть не что иное, как одно из многих возможных видоизменений октилена, т.е. углеводорода этиленового ряда, содержащего 8 атомов угля в составе.

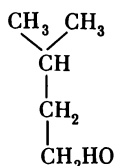
Если вы представите себе, что тот же ход превращения повторится еще раз, то, очевидно, вы будете иметь изотрибутилен. В самом деле, выше мы пришли к убеждению, что изобутилен есть случай замещения атома водорода радикалом третичного бутильного спирта. Представьте себе, что в двуплотненном бутилене, или в этом изобутилене, еще водород заместился третичным бутилом, и вы будете иметь утроенную частицу, [т.е.] изотрибутилен:



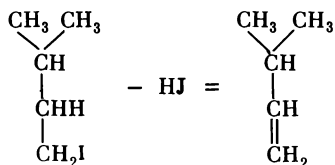
Действительно, реакция окисления трибутилена показывает, что, несмотря на его как бы непосредственное образование уплотнением, в сущности, он тоже построен по шаблону замещения, т.е. он также представляет замещение в изобутилене водорода бутилом, по два раза повторяющееся. Этот взгляд, рассматривающий такие усложнения углеводорода, как продукты замещения, подтверждается и тем, что можно достигнуть образования тех же самых уплотненных веществ другим несколько способом. Мы можем взять изобутилен и йодистый бутил или даже, быть может, вообще какой хотите йодистый алкольный радикал какого бы ни было строения. Если вы затем смесь сгущенного в жидкого изобутилена и этого йодюра нагреваете в присутствии вещества, которое способно отнять йодистоводородную кислоту, напр[имер], извести, то в результате получается именно замещение:



Вместо йодистого бутила можно взять йодистый метил, этил, вероятно, получите подобное же замещение. Итак, и общий способ синтеза более сложных углеводов этого ряда исходя из более простых подтверждает взгляд на полимеризацию как на замещение и сводится не к непосредственному взаимному соединению двух частиц, но к тому, что сначала присоединяется частица того вещества, которое затем способно вести реакцию дальше, напр[имер], частица серной кислоты. Из всего сказанного следует, что изобутилен есть первый углеводород, на котором полимеризация хорошо выражена. Затем понятно во всех более сложных углеводах, где дана возможность подобной постройке частиц со скученными углеродными атомами, во всех них непременно будут некоторые изомеры, которые способны к полимеризации; и действительно, между амиленами мы имеем такие углеводороды. Описывать все *амилены* числом 5 мы не будем, напомним только о наиболее обыкновенных. Во-первых, амилен, который получается из обыкновенного амильного спирта; это вещество называется также амильным спиртом брожения, по способу получения, и *изо-амиловым спиртом*. Впоследствии мы познакомимся с ним ближе, теперь же замечу, что это вещество имеет такое строение:

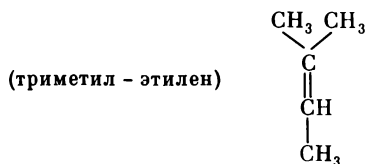


где видите, что 3 атома угля соединены последовательно, из них один с водным остатком, а другой — уголь, который соединен не с двумя, а с одним только атомом водорода, удерживает 2 метильные группы. Если вы этот амильный спирт переводите в йодур, если затем из йодюра отнимаете йодистоводородную кислоту, то получаете тот *изоамилен*, который можете назвать *изопропил-этиленом*:

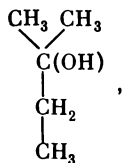


Этот амилен, или правильнее, выразительнее, *псевдопропил-этилен*, обыкновенно не совсем чистое вещество, он содержит примеси других видоизменений амилана. Здесь интересно то, что если тот же самый *изоамиловый спирт* подвергается действию хлористого цинка как вещества, отнимающего воду (а этот прием и теперь еще обыкновенен, а прежде почти исключительно употреблялся), в таком случае происходит не простое отнятие воды, но еще *изомеризация*. Дело сводится, так же как при полимеризации, к присоединению, разница только в том, какую частицу это присоединение и выделение захватывают, смотря по этому происходит *изомеризация* или *полимеризация*. Представьте себе, что к *изопропил-этилену* к двум атомам угля присоединились элементы воды так, что к CH_2 встал водород и образовалась группа CH_3 , а к CH (рядом с CH_2) встал водный остаток. Если затем этот водный остаток, или галлоид, выделяясь захватывает водород уже не от группы CH_3 , а от CH , а оно так должно быть, потому что группы, менее богатые водородом, менее сопротивляются действию реагентов, то получаете другой амилен, не тот, который получается, если захватывается водным остатком водород от CH_3 . И вот при действии хлористого цинка происходит не только

отнятие воды, но главная часть вещества получается имеющей строение



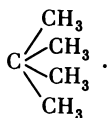
Само собою разумеется, что взяв спирт, который отвечает строению



я разумею спирт, который из предыдущей формулы легко получается присоединением воды — это спирт, который содержит водный остаток возле группы C, то из него получается тот же амилен с выделением воды легче и в большем количестве. Этот самый известный из амиленов, называемый триметил-этиленом, есть вещество, которое главным образом происходит при действии на обыкновенный спирт брожения хлористого цинка и у которого, по крайней мере по тем исследованиям, которые сделаны, особенно важна способность к полимеризации. Это вещество, если вы его сравните с изобутиленом, оказывается весьма близким к нему. В самом деле, представьте себе, что в этиленной группе изобутилена один атом водорода заместился метилом, и получите формулу этого амилена — триметил-этилена. И действительно, он совершенно так же, как изобутилен, подвергается полимеризации. Так, известно, что под влиянием серной кислоты он может дать ди-амилен, три-амилен и даже высшие, более усложненные продукты полимеризации, но оставшиеся до сих пор еще не исследованными и несомненно имеющие связь с триметил-этиленом. Стоит, пожалуй, заметить, что на триметил-этилене, веществе бесцветном, кипящем при 35°—36°, весьма хорошо видно влияние серной кислоты, которая может быть сделана и более слабой, не полимеризующей, хотя вызывающей превращения, и полимеризующей. Если вы амилен запаиваете с серной кислотой известного разведения, то можете при обыкновенной температуре получить полное разрушение этого вещества. Оно, разумеется, обуславливается образованием соответствующего соединения, которое называем амосерной кислотой, соответствующей серновинной кислоте. Если эту жидкость подвергаете нагреванию, то вместо того чтобы выделился диамилен, как из изобутилена, вы получаете выделение маслообразного слоя, состоящего из уплотненного и неуплотненного вещества. Последнее вещество главным образом представляет состав амилена. Если оставить амилен в этой жидкости, он опять растворится, кроме некоторого количества, именно того, которое уплотнилось. При повторных нагреваниях и при оставлении потом смеси для остывания будете увеличивать количество уплотненного вещества. Если изменить крепость серной кислоты, уплотнение идет гораздо более сильно, так что здесь определяется и видна очень хорошо энергия действия серной кислоты, в каком направлении идет реакция, захватывает ли она одну или две частицы. Об углеводородах, более сложных, этого ряда мы вообще распространяться не будем, я остановлюсь только на немногих членах.

Во-первых, между углеводородами C_6H_{12} , довольно распространенными и принадлежащими к гексиленам, особенно стоит упомянуть два видоизменения. Одно потому, что оно представляет вещество наиболее известное и легко получается

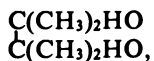
вследствие доступности материала; это гексилен, который происходит из йодистого вторичного гексила, получаемого из маннита, вещества, которое при окислении совершенно соответствует правилу распада по месту двойной связи и дает, с одной стороны, кислоту, называемую нормальной масляною, $C_4H_8O_2$, с другой стороны; кислоту уксусную, заключающую $C_2H_4O_2$. Более интересным по строению будет другой гексилен, для которого соответствующего вещества мы не знаем у низших углеводов C_nH_{2n} . В самом деле, то, что мы видели у одного из пентанов, т.е. у предельного углеводорода с 5 атомами угля, невозможно для 5 атомов угля в непредельном соединении, но возможно для 6 атомов. Я разумею случай, в котором углеродные пай по возможности более сжаты. В предельном углеводороде пентане, который называли тетра-метил-метаном, вы имеете случай, где к одному атому угля примыкают 4 других атома угля:



В непредельном углеводороде такое строение невозможно, по крайней мере пока придерживаемся гипотезы двойной связи. В самом деле, из такого предельного углеводорода отнятие двух атомов водорода от соседних атомов угля оказывается невозможным, потому что здесь существует один атом угля, у которого нет водорода, между тем как от него-то и должно произойти отнятие одного водородного атома, так как только с ним соединены все остальные атомы угля; следовательно, здесь от углеводорода со сжатым строением невозможно отнять водород. Но для 6 атомов угля можем получить соответствующий случай, так выражаясь, с голыми угольными паями, когда имеете два атома угля, соединенных взаимно двойной связью, а к этим атомам угля примыкают метильные группы, их 4 в частице. Для гексилена этот случай строения возможен, и он является представителем особого симметричного строения, его называют тетраметил-этиленом. Он приготовлен Павловым из соответствующего спирта, которого формулу получите, если в формуле тетраметил-этилена придадите одному из атомов угля водород, а другому водный остаток:



Вещество это представляет жидкое тело, интересное в том отношении, что в его производных выражается в значительной степени способность образовывать кристаллические тела, способность, представляющаяся там, где количество метильных групп в частице значительно: мы помним, напр[имер], тетраметил-метан, вещество, которое при охлаждении застывает в кристаллы, здесь же в тетраметил-этилене, хотя имеем вещество жидкое и не кристаллизующееся само собою, но производные его кристаллически. Так, напр[имер], присоединяя 2 атома брома, получаем твердое кристаллическое бромистое соединение; то же самое мы имеем и в соответствующем гидроксильном соединении



которое тоже кристаллично.

Что касается до гептилена, октилена — углеводов, хорошо исследованных, то они почти ничем не отличаются от упомянутых углеводов; понятно, что диамилен будет относиться к дециленам, тогда как изодибутилен будет соединением из ряда октиленов. Но стоит сказать, что здесь аналогия превращения проведена несколько далее, чем у предельных, у которых высших членов почти нельзя изолировать, напр[имер] в парафине. Здесь показаны некоторые углево-

дороды значительно [более] сложного состава в довольно чистом состоянии: так, церотен с [26]⁵⁸, мелен с 30, цетен с 16 атомами угля. Давно известно, что такие высокие углеводороды способны к прямым присоединениям, между тем низшие углеводородные вещества этого ряда, напр[имер], изобутилен, оказываются к присоединению, напр[имер], хлора неспособны, а только к замещению, так что вопрос в натуре галоида и в строении частицы. Некоторые сложные частицы гораздо легче подвергаются замещению, или вообще можно сказать, что сложные частицы углеводородов этиленного ряда более легко присоединяют, чем простые ненормального строения.⁵⁹

Лекция XIV. За углеводородами этиленного ряда, общая формула которых C_nH_{2n} , следует поставить непосредственно более неопредельные углеводороды, т.е. содержащие еще двумя атомами водорода менее. Эти углеводороды называются обыкновенно от первого члена ряда *ацетиленными*. В самом деле, самый простой возможный здесь член ряда, заключающий, согласно общей формуле C_nH_{2n-2} , на 2 атома угля наименьшее количество водорода, т.е. тоже два атома, есть углеводород *ацетилен*, знакомый нам уже до некоторой степени. Ацетилен — вещество единственное в своем роде, так как его удастся получить прямым соединением угля с водородом, когда электрический ток, дающий вольтову дугу, проходит между угольными полюсами в атмосфере водорода. Но этот способ получения углеводорода составляет, как увидим, частный способ, обыкновенно же пользуются другими приемами. Однако прежде чем перейти к получению, обратим внимание на строение этих веществ.

Если мы будем далее развивать гипотезу, которая была указана и которая, по крайней мере насколько исследована, находится в согласии с фактами, гипотезу двойной связи, то, очевидно, здесь должны допустить существование двух случаев: во-первых, может случиться, что от углеводорода этиленного ряда потеряется два атома водорода, не менее, от соседних, конечно, атомов угля, соединенных между собою простой связью. Положим, мы имеем 3 атома угля C , между которыми



два атома соединены двойной связью; в таком случае, очевидно, мы будем иметь в частице связь двойную, два раза повторяющуюся, и в нашем примере мы должны ожидать углеводород состава⁶⁰

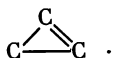


— средний уголь безводородный является насыщенным двумя атомами угля, из которых каждый соединен с двумя атомами водорода. Строение частицы будет симметричное. Но кроме того, мы можем представить себе, что в этой группе из трех атомов угля происходит выделение двух атомов водорода от углеродных атомов, которые между собой уже соединены двойною связью. Следуя тому же принципу, мы примем, что здесь устанавливается *тройная связь* большей неопредельности, и тогда атомы водорода в такой частице должны быть так расположены:



Строение частицы будет несимметричное, хотя средний атом угля здесь, как и в первом (I) случае, с водородом соединен не будет. Ясно, что для случая двух только атомов угля такого различия не может быть, тогда мы можем только допустить существование тройной связи, т.е. эта гипотеза допускает один углеводород строения C_2H_2 и два различных изомерных углеводорода состава C_3H_4 . Затем эти два случая: случай с повторяющейся двойной связью и с тройной связью — должны

повторяться во всех высших углеводородах, хотя там, само собою разумеется, может наступать еще такое различие, что, напр[имер], тройная связь может быть помещена в том или другом месте, две повторяющиеся двойные связи могут быть тоже помещены в разных местах частицы. Если допустим еще возможность соединения атомов угля тем замкнутым способом, о котором уже шла речь, то тогда случаи I и II придется дополнить таким случаем:⁶¹



Но так как ничего фактического, что бы говорило о возможности такого углеводорода, не существует, то мы и не будем о нем говорить. Что касается до первых 2-х формул (I и II), то они опираются в значительной степени на факты. Мы знаем, действительно, только один углеводород состава C_2H_2 и главным образом знаем два изомерных углеводорода состава C_3H_4 , а затем знаем и довольно разнообразные, хотя вообще малоисследованные углеводороды тоже общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, заключающие, напр[имер], 4, 5, 6, и более атомов угля. Я останавливаю внимание только на некоторых из наиболее простых углеводородов, которые и более известны.

Что касается до номенклатуры этих веществ, то если строго проводить принцип, предложенный Гофманом и прилагаемый на практике, в особенности к предельным углеводородам, надо было бы назвать их так: метин, этин, пропин и т.д., но обыкновенно и здесь, повинувясь более привычке, употребляют не эти названия, хотя они были бы рациональные, но названия, данные этим углеводородам первоначально. Так, напр[имер], углеводород C_2H_2 , единственный в своем роде, заключает то же количество угля, как уксусная кислота, а радикал уксусной кислоты называется ацетилом, откуда и этот углеводород получил свое название ацетилена. Затем углеводород состава C_3H_4 строения, как увидим, такого:



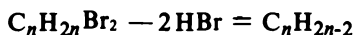
сделавшийся известным прежде, чем ацетилен, находится в некотором отношении к веществам, заключающим радикал C_3H_5 ; этот радикал получил название аллила, потому что соединения его встречаются в чесноке *Allium sativa*⁶², а отсюда явилось название для аллиллена C_3H_4 . Затем, когда был открыт другой изомер аллиллена:



то предложили, чтобы напомнить близость его к аллилену, назвать более простым именем аллена. Между углеводородами C_4H_6 наиболее известный называется кротониленом, потому что существуют кротоновые кислоты с тем же количеством атомов угля. Углеводород C_5H_8 назван был валериленом от валерьяновой кислоты, которая заключает C_5 в своем составе, следовательно, опять прилагается принцип, приложенный к ацетилену.

Что касается до способа образования этих углеводородов, то, подобно другим углеводородам, они происходят при сухой перегонке органических веществ, которая дает главным образом ацетилен. Но общий способ происхождения, прилагаемый почти всюду, и притом способ весьма чистых реакций, заключается в переходе к этим углеводородам от веществ этиленного ряда или, пожалуй, от предельных углеводородов, так как этиленные углеводороды сами могут получаться из предельных соединений. Этот общий переход заклю-

чается в том, что галоидное соединение подвергается действию щелочей, т.е. таким сильным энергичным влияниям, при которых выделяется галоидоводородная кислота. Обыкновенно употребляются спиртовые растворы кали или натра, или алкоголяты натрия, т.е. вещество, происходящее действием металлического натрия на обыкновенный этиловый или винный спирт. Реакция весьма понятна. Вещество C_nH_{2n} , этиленный углеводород, может дать, присоединя галоид, соединение, несомненно, такого состава $C_nH_{2n}Br_2$. Бром употребляется преимущественно. К подобному бромистому соединению или галоидному вообще можно перейти через замещение в предельном углеводороде. Если на это соединение действуем щелочью, то, смотря по силе действия, выделяется одна частица бромистоводородной кислоты, и тогда происходит вещество, являющееся продуктом замещения одного атома водорода в этиленном углеводороде бромом. При достаточно же сильном действии отнимающего вещества выделяется еще раз бромистоводородная кислота от $C_nH_{2n-1}Br$, или, что все равно, выделяются две частицы бромистоводородной кислоты [из] $C_nH_{2n}Br_2$ и получается углеводород C_nH_{2n-2} :



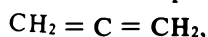
Вот общий способ образования этих углеводородов, состоящий в переходе от веществ более предельных к этим менее предельным веществам. Но здесь следует оговориться. Нельзя утверждать, чтобы каждое галоидное производное, каким бы образом ни было получено, непременно должно превратиться в непредельный углеводород ацетиленного ряда; могут быть и существуют такие случаи, где подобного выделения, напр[имер], бромистоводородной кислоты не происходит; так, положим, первая степень выделения имеет место, получается вещество C_nH_{2n-1} , а затем, как энергично ни действуем, бром сумеем заместить, но вместе с водородом выделить его не сумеем, или бывает еще так, что одно изомерное видоизменение способно к выделению бромистоводородной кислоты с переходом к непредельному веществу, а другое неспособно, что определяется строением. Именно те случаи, которые отвечают изложенным выше группировкам, т.е. там, где устанавливается двойная связь, повторяющаяся два раза, или где может двойная связь этиленного углеводорода перейти в тройную, там такое выделение имеет место. Где же атомы водорода распределены между углеродом и атомами брома иначе, выделение HBr не происходит.

Сказать о физических свойствах углеводородов ацетиленного ряда почти нечего. Интересно разве оптическое отношение, как увеличение светопреломления и т.д. связано с таким усложнением строения, каково повторение двойной связи. Наружные физические свойства изменяются так же, как и в других рядах: сначала следуют газообразные вещества, потом жидкие и, наконец, возможны твердые; прибавим еще, что с уменьшением количества водорода уменьшается несколько и летучесть.

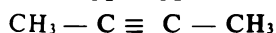
Между химическими свойствами этих углеводородов одно общее заключается в том, что они способны, как и все непредельные углеводороды, присоединять к себе в особенности галоиды в том именно количестве паев, которое позволяет веществу возвратиться к пределу, т.е. для углеводорода C_nH_{2n} этиленного ряда мы, присоединя Br_2 , имеем уже случай достижения предела; для углеводорода C_nH_{2n-2} имеем случай присоединения и двух атомов брома, и, пожалуй, при более энергичном действии четырех атомов брома. В первом случае мы имеем переход от типа более предельного к другому типу тоже предельному, между тем при присоединении 4 атомов переходим к предельному типу. Затем есть еще одно крайне характерное свойство этих углеводородов, которое особенно хорошо выражено в простейшем члене ряда и которое с самого начала обратило внимание химиков на этот углеводород. Это свойство давать особое соединение, содержащее в своем составе металл, причем исклю-

чительно некоторые металлы способны производить эти соединения и только с некоторыми углеводородами ацетиленного ряда. Этой способностью между металлами особенно отличаются серебро и закисная медь, взятые в щелочном или всего лучше в аммиачальном растворе. Правда, и для других металлов, напр[имер], для К и Na, были показаны такие соединения, они возможны, но всего лучше и легче образуются медные и серебряные соединения. Эти соединения состоят главным образом в обмене водорода на металл. Все эти соединения очень характерны: они тверды, окрашены в определенный цвет и отличаются большей или меньшей разлагаемостью, так что некоторые из них даже взрывают при нагревании или при трении; другие, положим, труднее разлагаются, но если не при нагревании, то кислотами, причем выделяется первоначальный углеводород, т.е. металл опять заменяется водородом кислоты. Эта способность углеводородов ацетиленного ряда дает возможность изолировать их в чистом состоянии из смеси.

Не все однако углеводороды ацетиленного ряда способны именно к такой реакции. Оказывается, что одно изомерное видоизменение дает эту характерную реакцию, другое — не дает. Разбирая строение этих углеводородов, насколько о нем можно судить по разным данным, заключаем, что условие образования этих металлических производных лежит в присутствии группы $C \equiv CH$, т.е. надо, чтобы два атома угля соединены были тройной связью и один из них имел при себе водород. Этому условию удовлетворяет формула аллилена. Точно так же, это свойство, как увидим дальше, переносится и на некоторые углеводороды большей еще неопределенности, но опять-таки заключающие ту же самую группу $CH \equiv C$. Вы можете представить себе углеводороды, которые не заключают тройной связи, где повторяется двойная, напр[имер], как у аллена:



и они не дают металлических производных; можете представить себе углеводороды, которые имеют тройную связь, но не имеют водорода около атома угля, напр[имер], в видоизменении кротонилена:



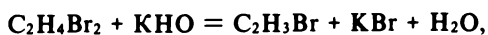
такие вещества опять-таки не дают металлических производных.

Вот в чем заключаются главные, общие черты углеводородов ацетиленного ряда.

Преходя, в частности, к этим углеводородам, мы встречаем прежде всего *ацетилен*. Вещество это было замечено давно, но узнано как самостоятельный углеводород только Бертело. Уже раньше Бертело замечалось, что внутри медных газовых трубок образуется иногда красное вещество, которое взрывает при некоторых условиях: при нагревании и ударе; это, как мы знаем, есть ацетиленистая медь. Бертело же первый получил ацетилен в чистом состоянии и показал его способность к соединению с серебром и медью. Затем были найдены и обыкновенные способы его получения действием едкого кали или натра в спиртовом растворе на бромистый этилен. Далее Бертело показал еще, что ацетилен весьма часто образуется не только при сухой перегонке, но и при неполном сгорании углеродисто-водородных и т[ому] п[одобных] летучих органических веществ. Дело в том, что водород при низкой температуре имеет сравнительно большее сродство к кислороду, чем атомы углерода, почему и происходит его выделение или распадение вещества, что ведет к образованию ацетилена. Если налить в цилиндр, напр[имер], эфир, весьма горючую органическую жидкость, и затем его зажечь, то при недостаточном притоке воздуха внутрь цилиндра образуется ацетилен, дающий с аммиачальным раствором серебра металлическое производное в виде белого, нерастворимого в воде осадка.

Опыты. Таким образом, можно получить ацетилен неполным сгоранием.

Если в обыкновенной бунзеновской горелке огонь проскочит внутрь, то тоже развивается ацетилен, что можно узнать по неприятному запаху. Если продукты такого горения пропускать через аммиакальные растворы заиси меди или серебра, то получаем осадки. Если устроить опыт иначе, можно получить постоянные и бóльшие количества ацетилена. Для этого заставляют идти горение обратно, расставляя приборы так, чтобы не газ горел в воздухе, а воздух в газе, чем обуславливается неполное сгорание и образование ацетилена. Обыкновенный же пособ там, где хотят получить ацетилен в незначительном количестве, но чистым заключается, как сказано, в обработке бромистого этилена спиртовой щелочью, которая ведется так, что в колбу, снабженную газотводной трубкой и содержащую раствор едкого кали, приливают бромистый этилен. Колба подогревается и уже здесь происходит распадение, но сначала образуется еще бромистый винил, вещество неопредельное этиленного типа; поэтому образующиеся пары проводят через другую колбу, которая содержит кипящий спиртовой раствор едкого кали или натра, где бромистый винил подвергается дальнейшему разложению, а затем уже его пропускают в аммиакальный медный или серебряный раствор и получают осадок:



Остается этот осадок промыть и разложить какой-нибудь кислотой, напр[имер], соляной, чтобы ацетилен получился в чистом состоянии.

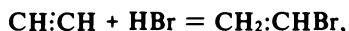
Ацетилен представляет бесцветное газообразное вещество, которое способно превращаться в жидкость, но не легко: требуется без малого 50 атмосфер давления при температуре +1°. Запах его характерный, неприятный.

Ацетилен интересен и в химическом отношении. Напр[имер], он до такой степени сильно реагирует с галоидами, что если вы его смешиваете, напр[имер], с хлором даже на ярком простом дневном свете, то происходит вспышка, при которой частица ацетилена разрушается с выделением копоти, угля. Если очень осторожно действуете галоидом, происходит соединение. Если действуете хлористой сурьмой, то происходит галоидное соединение $\text{C}_2\text{H}_2\text{SbCl}_3$, способное при перегонке отдавать галоид SbCl_3 и доходить до вещества $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ ⁶³. При разложении подобных веществ едким кали, очевидно, должно идти выделения хлористого или бромистого водорода, но только неполное, т.е. вы можете дойти maximum опять до типа C_nH_{2n} . Если бы вам удалось еще удалить один атом брома с водородом, то получили бы монобромацетилен:



характерное вещество, способное самовозгораться на воздухе, так как оно, постепенно окисляясь, развивает тепло и происходит вспышка. Не только с галоидами, но и с галоидоводородными кислотами также происходит соединение ацетилена. К полученному соединению еще раз может присоединиться HBr , причем оказывается, что бром всегда встает к одному углю, а водород к другому: CHBr_2 , т.е. получается вещество, которое по нашей номенклатуре CH_3

должно называться бромистым этилиденом:



Интересна еще сопособность ацетилена соединяться с самим собою. Это соединение имеет место при достаточном нагревании ацетилена, причем оно никогда не бывает удвоением ацетилена C_4H_4 , но встречается как C_6H_6 или

C_8H_8 . Эти два вещества интересны тем, что они принадлежат к ряду ароматических углеводородов. Первый C_6H_6 есть бензол, второй C_8H_8 — стирол.

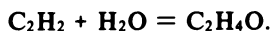
Лекция XV. К тем реакциям ацетилена, о которых было говорено, можно прибавить еще некоторые, довольно интересные. Так, напр[имер], к ацетилену в присутствии губчатой платины можно присоединить водород, если пропускать через нее смеси водорода и ацетилена; тогда, говорят, происходит гидрогенизация вещества:



Гидрогенизация происходит также, если металлическое соединение ацетилена обрабатывается в щелочном растворе некоторыми металлами, напр[имер], цинком. В силу действия цинка на едкую щелочь выделяется водород и, присоединяясь к ацетилену, дает опять этилен:



или при более сильном действии, напр[имер], цинка [и] алюминия, получается полная редукция до этана C_2H_6 . Кроме того, ацетилен способен к гидратации, т.е. способен присоединять к себе воду и давать соединение

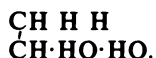


Мы знаем, что такие присоединения для углеводородов этиленного ряда дают возможность перехода к алкоголям, т.е. вода входит как водород и водный остаток. Здесь же оказывается отношение другого рода и самые условия реакции другие. Долгое время не умели совсем гидратировать ацетилен и, напр[имер], Бертелло, который пробовал произвести гидратацию посредством (обыкновенного приема) серной кислоты и получить вещество, которое он считал алкоголем неопредельным, но которое потом при ближайшем исследовании оказалось так называемым кротоновым альдегидом, а этот, в свою очередь, происходит из уксусного альдегида. Каким образом он получается, мы увидим впоследствии, теперь достаточно заметить, что уксусный альдегид имеет именно эту формулу C_2H_4O , так что можно рассматривать ацетилен гидратированный при действии серной кислоты как уксусный альдегид, превращенный в кротоновый, т.е. две реакции последовательно идут одна за другой. Уксусный альдегид, хотя и представляет формулу как бы соединения ацетилена

с водой, но водного остатка он не заключает, а имеет строение $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \leq N \\ || \\ O \end{array}$, т.е. со-

держит метиловую группу в соединении с группою $C \begin{array}{l} \nearrow H \\ \searrow O \end{array}$, где атом угля насыщен кислородом и водородом. Эта группа характерна для альдегидов; альдегиды суть такие вещества, которые стоят между алкоголями предельными и кислотами, которые образуются или сухой перегонкой⁶⁴, или окислением спиртов. Многие спирты при окислении теряют два атома водорода и дают альдегиды, которые, присоединяя кислород, образуют кислоты. Здесь для нас важно только то, что альдегид имеет вышеуказанное строение, и хотя образуется под влиянием воды из ацетилена, но водного остатка не заключает. С первого взгляда между строением альдегида и гидратированного ацетилена как будто нет прямого отношения, однако оно существует и весьма удобопонятно, если принять во внимание то обстоятельство, согласное с фактами, что два водных остатка к одному атому угля в частице присоединиться могут только в редком исключительном случае, что там, где бы должно было получиться соединение водного остатка в количестве более одного эквивалента с одним и тем же атомом угля, в результате получается выделение воды и остается вещество, представляющее, так сказать, ангидрид того, которое должно было образоваться.

Вся реакция становится понятной, если принять во внимание и то обстоятельство, что обыкновенно группы кислородные, заключающие галоидные атомы, или вообще группы кислотного свойства имеют стремление сгущиваться, когда входит новая частица в состав вещества. В самом деле, если имеете случай присоединения галоидоводородной кислоты, как оно происходит? Галоид становится туда, где менее водорода, следовательно, где характер, так сказать, антикислотный, основной менее выражен. Если, напр[имер], вещество неопредельно, способно к присоединению и заключает уже галоид, то новые атомы галоида, или водного остатка, также представители более или менее кислотной функции, становятся около подобного атома, уже находящегося в частице. Так и здесь, если имеем случай присоединения к ацетилену такого количества воды, чтобы получилось вещество предельное, то должно ожидать по аналогиям, что водные остатки встанут оба в одну сторону, а оба водорода в другую:



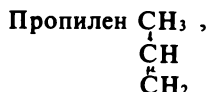
Но подобные вещества с двумя водными остатками при одном С легко выделяют воду на счет одного водного остатка и водорода другого водного остатка, освободившееся сродство угля насыщается оставшимся атомом кислорода, т.е. происходит переход от гидрата к ангидриду, в результате получается алдегид. Итак, из сказанного можно вывести, что ацетилен способен гидратироваться, но при этом образовался бы, если можно, гидрат непрочный, заключающий водные остатки около одного и того же атома угля, и так как подобные гидраты вообще легко превращаются в ангидриды, а в другом случае и вовсе не способны существовать, то и получается алдегид, который есть ангидрид прежде полученного гидрата. Однако хотя гидрат ацетилена неизвестен, его все-таки называют. Группа $\begin{array}{c} \text{СН}_3 \\ | \\ \text{СН} \end{array}$ уже нам знакомая, есть этилиден радикал,

названный так в отличие от изомерного ему этилена, но этилен, вещество, построенное симметрично, существует как отдельная частица, удовлетворяя гипотезе двойной связи, эта же группа не удовлетворяет гипотезе двойной связи и не существует отдельно. Двугидратные соединения углеводородных веществ называются гликолами, или двухатомными спиртами. Следовательно, ацетилен, гидратируясь, дает ангидрид этилиен-гликола и этот ангидрид есть альдегид. Вот к чему сводится реакция. Можно получить еще альдегид без полимеризации, т.е. без превращения в кротоновый альдегид, если действовать на ацетилен водой и бромной ртутью. Каким образом действует бромная ртуть, еще не выяснено вполне; хотя известно, что ацетилен с ртутными солями дает кристаллическое соединение, но оно не имеет того типа, который принадлежит вообще ацетиленным металлическим соединениям: те взрывчаты, разлагаются кислотами с выделением ацетилена, это же металлическое производное разлагается спокойно с образованием альдегида.

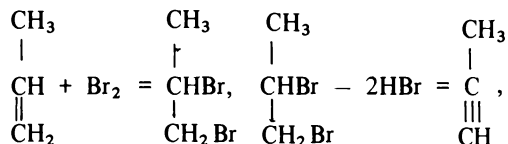
Коснувшись металлических соединений ацетилена, я скажу, что особенно хорошее, характерное образование металлических соединений наступает при действии натрия на ацетилен. Если в ацетилене нагревать металлический натрий, то происходит поглощение ацетилена и замена водорода натрием. Оказывается, что, смотря как действие было ведено и какие были количества вещества, получаем ацетиленистый натрий состава C_2HNa или C_2Na_2 , т.е. в последнем случае полное замещение водорода.

Перейдем к следующему члену — аллилену. Вещество это получается обыкновенно таким же образом, как и ацетилен, т.е. бромистый пропилен подвергается действию щелочей в спиртовом растворе, отнимающем бромистый водород. Реакция, если припомните строение пропилена, именно должна вести к

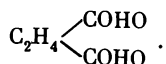
аллилену с таким строением, как мы его дали:



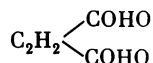
присоединяя Br и затем выделяя его вместе с водородом в виде



бромистоводородной кислоты, дает вышеупомянутый аллилен, причем между C и CH встанет тройная связь. Этот аллилен называется метилированным ацетиленом соответственно тому, как пропилен, из которого аллилен образуется, является метилированным этиленом. Этим способом аллилен приготавливался различными учеными, но найдены были другие способы образования исходя из бромистых соединений другого строения. Как для аллилена, так и ацетилена было затем указано на один способ происхождения, о котором я еще не упоминал и который интересен тем, что ведет к получению изомерного аллилена: это электролиз солей некоторых кислот. Было говорено, что если подвергать электролизу уксуснокислую соль или, пожалуй общее, соль предельной кислоты, то углеводородная группа, которая связана с карбоксильной группой в уксусной кислоте, т.е. метильная группа, освобождается и, удвоясь вследствие того, что она не представляет самостоятельной частицы, дает из уксусной кислоты этан. Если взять кислоту, которая заключает группу, способную существовать в отдельности как самостоятельная частица, то эта группа может выделяться без удвоения. Если, напр[имер], вы берете янтарную кислоту в виде соли и электролизуете, то результатом будет этилен. В самом деле, янтарная кислота заключает в составе C_2H_4 этиленного строения, т.е. симметричного, в соединении с двумя карбоксильными группами:

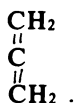


Если возьмете кислоту непредельную, которая заключает вместо этилена ацетиленную группу в соединении с двумя карбоксильными, то электролиз, выделяя карбоксильные группы, дает ацетилен. Такой способ образования ацетилена был показан Кекуле. Кислоты фумаровая и малеиновая



отличаются от янтарной на два атома водорода, дают при электролизе их солей ацетилен, но для приготовления больших количеств углеводорода эта реакция не имеет значения. Здесь же в отношении к аллилену она делается интересной. Дело в том, что существуют кислоты непредельные, гомологичные с фумаровой и малеиновой, которые заключают как бы аллиленную группу C_3H_4 в соединении с двумя карбоксильными группами. Таких изомерных кислот существует несколько. Две из этих кислот, испытанные в этом направлении, так называемые цитраконовая и мезаконовая дают обыкновенный аллилен, образующий металлические производные; третья же кислота, известная под именем итаконовой, изомерная с ними, при электролизе дает аллилен, не способный образовать металлических производных, т.е. аллилен с два раза

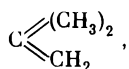
повторяющейся двойною связью. Есть и другие случаи получения аллилена такого строения, напр[имер], из глицерина можно некоторыми превращениями перейти к такому бромистому производному, которое представляет $C_3H_6Br_2$, но имеет другое строение, чем бромистый пропилен. Далее можно получить известными приемами $C_3H_4Br_2$, потом отнимать бром металлом и в остатке получают аллен



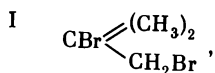
Оба соединения, одно аллилен настоящий, аналог ацетилен, другое, не имеющее более простого аналога, представляют вещества газообразные при обыкновенной температуре, оба одарены способностью сильно соединяться с галогенами, но только для аллилена $CH_3-C\equiv CH$ мы имеем возможность получить металлическое производное. Что касается металлических производных аллилена, то они напоминают производные ацетилен, но серебряные имеют более желтый цвет и не так взрывчаты, разлагаются при нагревании без звука, а со слабой вспышкой. Что касается других отношений этих веществ, то для аллилена оказывается возможной и существующей гидратация по способу Кучерова. Получаемое тело будет отвечать ацетиленному производному такого же происхождения. Сам аллилен ведь есть метилированный ацетилен; через гидратацию при пособии бромной ртути получается метилированный альдегид, который есть не что иное, как так называемый ацетон. Самый ход гидратации не будем разбирать, он тот же: к одному углю становятся водные остатки, к другому — водород.

Довольно интересно отношение аллилена к серной кислоте; происходит полимеризация. Мы говорили выше, что ацетилен достаточно нагревать, чтобы он утроился, переходя в углеводороды ароматического строения, или даже учетверился, но удвоения для ацетилен мы не знаем. Здесь повторяется точно то же самое: происходит утроение при действии серной кислоты и при нагревании, и в результате получается трижды метилированный бензол; в самом деле, три частицы аллилена ведут три метильные группы. Реакция аналогична ацетиленной. Этот трехметилированный бензол, притом симметричного строения, назван мезитилом. Вопрос о полимеризации аллилена остался неразработанным, и сам углеводород мало исследован. Но для высших углеводородов, более сложных, не заключающих тройной связи, а [содержащих], как нужно думать, повторяющуюся двойную связь, случаи полимеризации замечались, и вместо утроения получалось удвоение. Об этом скажу сейчас. Так, быть может, существует правильность, состоящая в том, что углеводороды с тройной связью могут утрояться, с дважды повторяющейся двойной [связью] аллиленного типа только удваиваться (это предположение имеет за себя факты⁶⁵ C_6H_{10} , в котором два раза двойная связь, и он совершенно в тех же условиях, как изобутилен, удваивается).

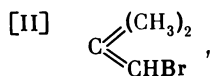
За этими двумя углеводородами, очевидно, помещаются углеводороды более сложные, с четырьмя атомами угля, могущие быть более разнообразными по строению. Интересно разобрать отношение, которое вытекает для них из сказанного. Не всегда легко переходить от одного углеводорода к другому, менее богатому водородом. Изобутилен, знакомый нам:



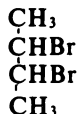
присоединяя бром, должен дать соединение⁶⁶



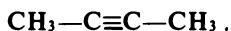
выделяя из него бромистый водород, получим



и далее реакция не пойдет, так как оставшемуся брому неоткуда взять водорода. Но взяв бутилен другого строения, напр[имер], бромистый псевдобутилен

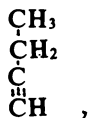


с удалением брома и водорода, мы получим вещество, потерявшее весь водород от менее гидрогенизированных атомов угля, между которыми встанет тройная связь:



Это будет случай строения, который, хотя и представляет тройную связь, но в отсутствии при ней атома водорода, почему металлического производного такой углеводород не дает. Такой углеводород действительно приготовлен. Если бромистый псевдобутилен обрабатывать едкой щелочью, получается летучее жидкое вещество, называемое *кротониленом*. Кротонилен металлических производных не дает, неопредельные свойства в нем выражены резко; при действии серной кислоты он полимеризуется, и полимеризация эта является не удвоением, а утроением, что подтверждает его аналогию с аллиленом и ацетиленом, а стало быть, и присутствие тройной связи. Если сравним такое вещество с ацетиленом, то здесь имеем замещение обоих атомов водорода метильными группами. Если ацетилен полимеризуется, утраиваясь в бензоле, и аллилен — в триметилированный бензол, то ясно, что это вещество должно усложняться в шестиметилированный бензол, гексаметил-бензол. И в самом деле, в нашей лаборатории сделаны опыты, которые показали, что кротонилен, получаемый из псевдобутилена действием серной кислоты, обращается в кристаллическое вещество гексаметил-бензол. Другие кротонилены, хотя и были под руками, но остаются мало изученными.

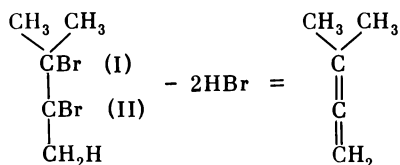
Само собою разумеется, что при расположении четырех атомов угля последовательно один за другим мыслим случай строения кротонилена, в котором вещество способно давать металлическое производное. Вот, напр[имер], если мы имеем вещество, построенное таким образом:



т.е. этилированный ацетилен, то он даст металлические производные.

Опыты Фаворского. Между углеводородами с пятью атомами угля замечу один только, хотя их известно несколько. Он особенно интересен на том основании, что на нем проделаны превращения в дальнейшие углеводороды, еще менее предельные. Если припомните наиболее известный из амиленных

углеводородов C_5H_{10} так называемый триметил-этилен, то, присоединяя бром и уничтожая таким образом двойную связь, имеем соединение:



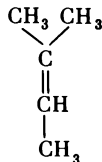
Если теперь удаляем бром едкой щелочью в спиртовом растворе, то он уводит за собой водород: бром I, по всей вероятности, уведет водород от CHBr , а бром II — от CH_2 ; получаемый углеводород во всяком случае не может иметь тройной связи. Этот углеводород называется *валериленом*⁶⁷ C_5H_8 ; металлических производных не дает. По опытам французского химика Бушарда, этот углеводород способен удвоиться. Удвоение валерилена, если верны опыты Бушарда, очевидно может вести к углеводороду состава $C_{10}H_{16}$ к дивалерилену, который по своим аналогиям становится в обширный класс своеобразных углеводородов — терпенов, куда принадлежит и скипидар. Как бы то ни было, не существует факт удвоения этого углеводорода, а не утроения. На него я и намекал, говоря, что, может быть, существует правильность, что одни углеводороды могут утроиться, другие только удвоиться.

Лекция XVI. Ряд углеводородов ацетиленных идет довольно высоко. Видоизменения, которые содержат 6 атомов угля, как диаллил, еще хорошо исследованы, но существуют и более сложные и уже менее исследованные углеводороды этого ряда. Поэтому, оставляя в стороне высоко сложные члены ацетилена⁶⁸, мы перейдем к более непредельным углеводородам. Между более сложными веществами, принадлежащими по формуле к ацетиленному ряду, мы находим углеводороды, которые встречаются в растительной природе в готовом уже состоянии и по своему характеру и значению примыкают к так называемым терпенам — углеводородам еще более непредельного состава. Поэтому об этих углеводородах я не буду здесь распространяться, замечу только, что к ним принадлежит ацетиленный по формуле, а по отношениям своим терпennyй углеводород *ментен* $C_{10}H_{18}$, как показывает название, происходящий из мяты. В мяте находится гидрат, или, лучше сказать, алкоголь, отвечающий этому углеводороду, ментол.

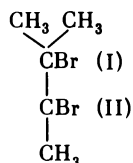
Из углеводородов более непредельных, чем те, которые мы до сих пор рассматривали, довольно порядочно исследован углеводород, содержащий C_5 , который примыкает к валерилену. Для C_4 мы, очевидно, тоже могли бы иметь углеводород более непредельный C_4H_4 , соответствующий формуле C_nH_{2n-4} , но его неизвестно. Углеводород же C_5H_6 , открытый впервые Ребулем, существует под именем *валилена*. Это вещество интересно в том отношении, что происходя от тел, не дающих металлических производных, оно само их дает. Условия происхождения металлических производных, по-видимому, те же, т.е. тройная связь при группе CH . Рассуждая теоретически в C_5H_6 , очевидно, можем иметь несколько типов. Имея в виду только, чтобы эта непредельность была достигнута, можно представить, что углеводород имеет двойную связь и тройную или двойную, три раза повторяющуюся, но входить в эти теоретические соображения излишне, так как нет фактов, которые подтвердили бы существование таких углеводородов.

Что же касается до валилена C_5H_6 , специально принадлежащего к этому ряду, то в нем надо предположить двойную и тройную связь, причем последней обуславливается возможность существования металлических производных. Строение валилена, как и валерилена, нельзя считать установленным; над ними

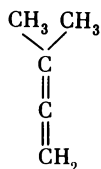
работали тогда, когда изомерные амилены не были достаточно один от другого отличены, но вероятно (так как преобладающее количество при действии хлористого цинка на амиловый спирт брожения будет триметил-этилен), что оба эти углеводорода происходят от триметил-этилена



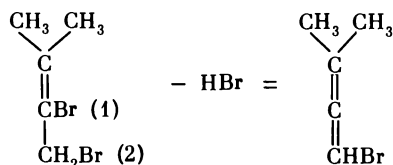
Присоединяя к триметил-этилену бром, получим соединение такого рода:



Затем, если далее будет происходить выделение HBr , то, следуя общему правилу, мы должны допустить, что бром I уведет водород от группы, наименее гидрогенизированной, т.е. из CHBr ; Br(II) имеет возможность увести за собою только водород от CH_3 , так как около другого соседнего с ним угля водорода нет. В результате имеем



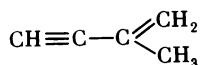
Если к такому валерилу присоединится Br_2 , то мы можем предположить, что нарушается одна какая-нибудь из двойных связей. Если произойдет присоединение брома в таком порядке $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}^1 \cdot \text{CH}_2\text{Br}^2$, тогда полное удаление брома вместе с водородом, очевидно, представляется невозможным. В самом деле, Br⁽¹⁾ может увести водород только от CH_2Br с образованием двойной связи, бром (2) не имеет возможности уйти с водородом, так как тройной связи образоваться не может за неимением водорода у соседнего угля; следов[ательно], в результате имеем формулу строения β :



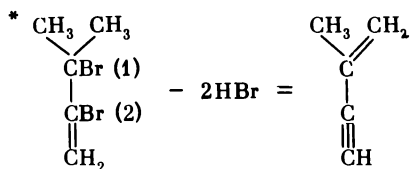
На деле, однако, оказывается, что можно отнять еще частицу HBr и перейти к валилену C_3H_6 . Следов[ательно], приходится допустить, что бром становится к атомам угля C и C, не имеющим при себе водорода, тогда имеем схему образования валилена с полным выделением брома, а вместе с тем и образование характерной группы, обуславливающей происхождение металлических производных, легко объясняется (формулу смотри дальше)*. Бром (II) уходит с во-

*См. сноску на с. 92. — Прим. ред..

дорогом из группы CH_2 , следов[ательно], вместо двойной связи устанавливается тройная; бром(1) уходит с водородом от CH_3 , и вот является формула валилена, для которой с этой точки зрения становится



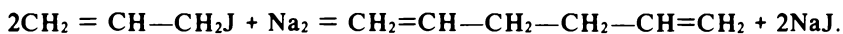
наиболее вероятным, что исходным материалом для этого вещества служил трехметилированный этилен:



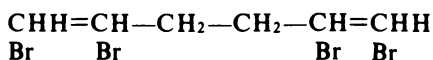
Валилен представляет бесцветную жидкость с точкой кипения 50° , дающую характерные металлические соединения с серебром и медью.

Если возьмем более сложные углеводороды этого ряда, то особое внимание обращают на себя вещества, заключающие в своем составе $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Эти вещества, являющиеся как бы полимерами валерилена, и представляют те углеводороды, которые, я сказал, распространены в природе и известны у химиков под именем терпенов; к ним по химическим свойствам принадлежит и ментен $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Собственно говоря, если бы строго, педантически держаться только формулы, то теперь следовало бы говорить о терпенах, но у них есть свои особые, характерные черты, тогда как у валерилена и валилена преобладает обыкновенный характер жирных углеводородов; поэтому лучше докончить сначала речь о последних жирных углеводородах, еще более непредельных, чем валилен, которые весьма замечательны по большему содержанию угля сравнительно с водородом, а также по изомерии с ароматическими углеводородами.

За общей формулой, отвечающей валилену $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$, имеем формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$; этой-то формуле отвечает углеводород C_6H_6 , который, как увидим дальше, представляет первый член ряда так называемых ароматических углеводородов, — бензол, но вместе с тем ту же самую формулу имеет углеводород с несомненно жирным характером, напоминающий по своей способности давать металлические производные и ацетиленные углеводороды и валилен, этот углеводород носит название дипропаргила. Но еще прежде скажем несколько слов об отвечающем ему низшем случае выделения водорода, именно C_6H_{10} . Это одно из видоизменений C_3H_5 может быть названо диаллилом $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, так как радикал C_3H_5 по своему местонахождению в виде различных соединений, в чесноке *Allium*⁶⁹, несет название аллила. Йодистый аллил теряет свой йод под влиянием металлов сравнительно легко, и так как радикал аллил в отдельности не существует, то он удваивается и переходит в диаллил. Через такое удвоение радикала должна получиться симметричная формула строения:



Диаллил может прямо присоединить четыре атома одноатомного элемента, напр[имер], брома, в двух местах:



*См. сноску на с. 92. — *Прим. ред.*

Затем, удаляя 4 НВг, мы получим C_6H_6 — *дипропаргил**, причем установится в двух местах тройная связь $C\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv C$, включая группу $C\equiv C$ с тройной связью, он может давать металлические производные. Дипропаргил — бесцветная жидкость, кипящая при 85° , металлические его производные — желтое для закисной меди, белое для серебра; оба включают два атома металла на 6 атомов угля, т.е. как бы оба атома водорода групп $C\equiv C$ подвергаются замещению металлом. Дипропаргил обнаруживает, несомненно, жирный характер, что ясно уже из образования металлических производных. Другое характерное свойство в смысле его принадлежности к жирному ряду заключается в способности присоединять к себе все то количество водорода или галоида, которое нужно для полного перехода к пределу, т.е. тахітум брома, который может присоединиться к дипропаргилу = $4Br_2$. Если мы возьмем ряд углеводов, напр[имер], этилен, валерилен, валерилен, валилен, дипропаргил, то во всех случаях имеем присоединение брома до полного насыщения, переход к предельному типу C_nH_{2n+2} .

Этилен присоединяет	Br_2 — $C_2H_4Br_2$
Амилен "	Br_2 — $C_5H_{10}Br_2$
Валерилен "	Br_4 — $C_5H_8Br_4$
Валилен "	Br_6 — $C_5H_6Br_6$
Дипропаргил	Br_8 — $C_6H_6Br_8$

Дипропаргил C_6H_6 , до сих пор по крайней мере, представляет вещество наиболее неопредельное из всех известных жирных углеводов; я говорю "жирных", потому что существуют другие ароматические углеводороды, где первый наиболее простой член ряда — бензол изомерен с дипропаргиллом, но здесь отсутствует способность перехода прямым присоединением к пределу⁷⁰, что составляет один из характерных признаков ароматических углеводов.

Прежде чем перейти к ароматическим углеводородам, должно остановиться на менее неопредельных углеводородах — терпенах, о которых было упомянуто.

Терпены. Вещества эти стоят до некоторой степени особняком не потому, чтобы они представляли какое-либо резкое разграничение от углеводов жирных, но скорее потому, что неизвестно между ними членов, которые позволяют указать на переход к ним, хотя и тут в отдельных случаях эти переходы существуют. Во-первых, терпены представляют вещества полимерные с валериленом, с другой стороны, терпены имеют способность при некоторых условиях терять водород и переходить к углеводородам или по крайней мере к одному из углеводов ароматических. Если, с одной стороны, удвоить валерилен, чего можно фактически достигнуть, если только верны наблюдения французского химика Бушарда, действием жара, получится терпennyй углеводород $C_{10}H_{16}$; с другой стороны, можно от $C_{10}H_{16}$ отнять водород и перейти к углеводороду $C_{10}H_{14}$, который представляет по своим свойствам настоящее ароматическое вещество, известное под именем цимолы. Итак, с одной стороны, мы имеем, по-видимому, переходы к терпенам от углеводов жирных предельных и, с другой стороны совершенно несомненно имеем, и даже многие, переходы от терпенов к цимолу и другим ароматическим веществам.

Как увидим дальше, в ароматических веществах приходится принять особую характерную группировку углеродных атомов. Теперь и является вопрос: что такое терпены, представляют ли они ароматическую группировку, но обога-

*Либман получил, надо заметить, не из диаллила, а из самого аллила производное, которое имеет водорода двумя атомами менее аллила, т.е. C_3H_3 , и дал ему название пропаргила, с одной стороны, напоминая, что он принадлежит по количеству углерода к пропиленному ряду, а с другой — на его способность давать серебряные соединения. Если вы имеете повторение той же потери H_2 вследствие отнятия бромистоводородной кислоты на обеих половинах диаллила, то получаете дипропаргил — симметричный углеводород.

ценную водородом, или наоборот, они представляют жирную группировку, но построенную так, что она весьма легко при некоторых условиях может переходить в ароматическую? Этот вопрос до сих пор не решен. С точки зрения более распространенной, хотя нельзя сказать, чтобы она опиралась на серьезные факты, терпённые углеводороды считаются гидрогенизированными ароматическими углеводородами. Во всяком случае, это вещества своеобразные и по своим отношениям, и, пожалуй, по своему значению в растительной природе. В самом деле, вещества эти почти исключительно там и встречаются. Обычно это пахучие жидкости, нерастворимые в воде, маслообразные, вообще называемые летучими маслами, у французов — эссенциями; значение их практическое немаловажно. Однако нельзя сказать, чтобы всегда летучие пахучие масла представляли терпены. Между этими маслами встречаются иногда сложные эфирные вещества с кислородом в составе или чисто ароматические углеводороды, но в огромном большинстве случаев присутствуют вещества терпённые. Если вы возьмете всю массу различных пахучих веществ, которые вырабатываются органами различных растений, то чаще всего, несмотря на большое разнообразие запаха, находим, что веществу принадлежит частичная формула $C_{10}H_{16}$, которую имеют настоящие, типические терпены. С другой стороны, взяв различные другие вещества, содержащие кислород в своем составе, некоторые углеводороды, несомненно терпённые, но имеющие более значительную частицу и менее распространенные, приходится принять, что в природе роль собственно принадлежит не столько частице $C_{10}H_{16}$, сколько группе валерилена C_5H_8 . За терпёнами с частицей $(C_5H_8)_2$ встречаете иногда терпен с частицей $C_{20}H_{32} = (C_5H_8)_4$, т.е. тетравалерилен, который, конечно, может быть рассматриваем как удвоенная частица $C_{10}H_{16}$. Существует еще терпен между $C_{10}H_{16}$ и $C_{20}H_{32}$, так сказать, вещество с полуторным характером, которое представляет тривалерилен, или так называемый полуторный терпен $(C_5H_8)_3 = C_{15}H_{24}$. Если привлечете к рассмотрению те вещества, которые заключают кислород, то между ними найдете немало таких, которые представляют сколько-нибудь раз повторенную группу C_5H_8 , соединенную или с кислородом, или с водою, так что группе C_5H_8 принадлежит в растительной природе какое-то особое значение: вы имеете множество веществ, которые удовлетворяют формуле $n(C_5H_8)O$ или $n(C_5H_8)H_2O$. Теперь является вопрос: но фактически существует ли указанное отношение между терпёнами, жирными и ароматическими углеводородами? И на это ответим, что это отношение существует, если только верны наблюдения Бушарда. В самом деле, углеводород $C_{10}H_{16}$, если он терпённое вещество, то, между прочим, имеет способность терять водород и переходить в цимол. Углеводороду $C_{10}H_{16}$, который не переходит в цимол, мы не имеем права давать название терпённого, потому что природные терпены все переходят в цимол. К этому факту нужно относиться с осторожностью, потому что, с другой стороны, мы имеем и такое наблюдение: диамилен $C_{10}H_{20}$ присоединением брома и отнятием брома с водородом может быть превращен в $C_{10}H_{18}$ — малоисследованный углеводород, так называемый *рутилен*, а затем в $C_{10}H_{16}$, а этот углеводород оказывается способным переходить в цимол. Итак, не каждый углеводород $C_{10}H_{16}$ есть терпённое вещество, но дивалерилен Бушарда способен, по его описанию, переходить в цимол, т.е. обладает свойством, характерным для природных терпёнов.

Спрашивается теперь, чем же эти природные углеводороды отличаются друг от друга? Я сказал уже, что по запаху. Вещества эти по преимуществу придают растительным частям тот определенный, характерный для каждого запах, которым они обладают, но при всем разнообразии запаха вещества эти по составу одинаковы. Достаточно сказать, напр[имер], что различные скипидары, которые суть терпены по преимуществу, летучие масла: лимонное, померанцевое, летучее масло можжевельное и т.п., по запаху чрезвычайно различные, все имеют

состав $C_{10}H_{16}$. Есть еще другой, весьма характерный признак, на котором может быть основано распознавание терпенов: отношение к поляризованному лучу света. Вы знаете, что круговая поляризация происходит при вращении плоскости поляризации, поляризованного луча, знаете, что некоторые вещества, напр[имер], пластинки кварца, вырезанные перпендикулярно к оси, обладают вращательной способностью. Такие тела способны к поляризации, распадаются на вращающиеся вправо и вращающиеся влево. Кварц, приведенный в растворенное состояние, напр[имер], в фуксово растворимое стекло⁷¹, оказывается свободным от поляризации, не вращает вовсе, следов[ательно], мы можем сказать, что здесь вращение связано с кристаллической формой: кристаллизованное вещество вращает, некристаллизованное не вращает. Есть и такие вещества, которые вращают и в кристаллизованном и в некристаллизованном состоянии, и наконец, существуют такие органические вещества, которые проявляют эту способность даже в состоянии парообразном. В состоянии парообразном, газообразном мы, понятно, имеем дело с частицами вещества; та зависимость между частицами, которая еще заключается в жидком и особенно выражена в твердом веществе, где удобоподвижности нет, в газе совсем отсутствует, в нем каждая частица отделена, и, следовательно, если вещество все-таки вращает, то, значит, мы имеем дело со свойством, принадлежащим частицам; поэтому эту способность вращения и называют частичным молекулярным вращением. Впоследствии мы увидим, что в некоторых случаях она связывается с некоторыми другими физическими свойствами. Теперь для нас достаточно сказать, что вещества, одинаковые в большинстве своих химических отношений, могут оказываться разными по вращению, и вот это в особенности прилагается к терпеным углеводородам. Мы здесь имеем дело с веществами, которые в большинстве случаев, если они не искусственные, а природные, обладают оптической деятельностью: одни вращают вправо, другие влево, одни больше, другие меньше, и это обыкновенно, хотя не всегда, связывается с различием запаха. Отношение к различным реагентам оказывается весьма сходным, так что мы не можем утверждать, чтобы это была изомерия в полном смысле химическая, та химическая изомерия, которая выражается в наших теперешних формулах. Химик Вант-Гофф (vant'Hoff) указал на особую гипотезу, связанную с этим свойством, которая пока еще мало признана, мало разработана, и потому про нее достаточно только упомянуть. По мнению Вант-Гоффа, вращение проявляется в таких случаях, когда один атом угля соединен по меньшей мере с 4 другими разнородными атомами или группами и различие вращательной способности обуславливается тем, что 4 разнородных атома или группы в одном случае расположены в одну сторону, а в другом в той же последовательности в другую, т.е. отношение то же самое, как между предметом и его изображением в зеркале, между правым и левым ухом и т.д. Это молекулярная дисимметрия во многих случаях действительно, насколько установлено химическое строение таких частиц, для которых наблюдается молекулярное вращение, эта гипотеза и подтверждается; но мы к ней не будем обращаться.

Итак, терпены отличаются при одинаковости частичной формулы запахом и различной оптической деятельностью.

Химически они, насколько исследованы, во всех своих отношениях сходны, и сколько до сих пор ни производилось в этом отношении опытов, все терпены без исключения способны переходить в один и тот же цимол. Цимол, надо заметить, оптически не деятелен и, следов[ательно], с уничтожением вращения и различия строения исчезает.

Лекция XVII. Я упомянул, что терпенные углеводороды имеют довольно важное практическое значение. Вещества эти обыкновенно в смеси с другими веществами распространены в растительном царстве, но в каких именно частях

растения определить трудно. Пахучие растения пахнут иногда корнем, иногда стеблем, листьями, цветами и пр. Резкий пример в этом отношении представляют хвойные. Если, напр[имер], возьмете летучие масла, которые находятся в стволе и в иглах нашей обыкновенной сосны, то найдете определенное и весьма заметное различие по запаху. Но я уже сказал, что далеко не всегда растения обязаны своим запахом терпенам и что в большинстве случаев терпены являются смешанными с еще более непредельными веществами. Таких примеров немало. Запах горького миндаля, свойственный не ему одному, но, напр[имер], листьям вереска, вишни и т.п., зависит от кислородного соединения, с которым мы познакомимся под именем масла горьких миндалей, или бензойного альдегида; запах корицы обуславливается присутствием коричневого альдегида, ароматического вещества; летучее масло американского растения из семейства вересковых, известного под именем *Gaultheria procumbens*, представляет вещество, принадлежащее к числу кислородных и специально к сложным эфирным соединениям. Но как ни разнообразна натура этих веществ, которые придают определенные запахи органам растений, первое место по распространению, во всяком случае, занимают терпены. Почти постоянно случается, что если данное растение в своих пахучих частях содержит терпен, то к этому терпену является примешанным еще какое-нибудь вещество, высшее по количеству угля, содержащее и кислород. Это вещество иногда способно являться в твердом состоянии, тогда как большинство терпенов являются жидкими веществами. На этом основании вы найдете в старинных книгах, так сказать, механическое различие составных частей летучих масел: одна часть — кислородная твердая — стеароптен, другая — жидкая бескислородная — элеоптен. Для химика это разделение ничего определенного не представляет, потому что как твердая, или кислородная, так и жидкая часть данного летучего масла могут быть чрезвычайно разнообразны; но вообще жидкая составная часть является терпеном в большинстве случаев.

Добывание этих летучих масел основывается в некоторых случаях на простом механическом приеме, в большинстве случаев на перегонке. Если надрезать стволы хвойных, то из них вытекает полужидкая смола, которая мало-помалу твердеет в воздухе и тогда представляет то, что называют терпентином. Терпентин — не определенный химический индивид, а смесь летучего маслообразного вещества с веществом маслообразным. Дело в том, что летучие масла терпенные в большинстве случаев обладают способностью поглощать кислород, выделяя водород, и превращаться в смолы, а так как вытекание этого вещества из надразов совершается в присутствии кислорода воздуха, то всегда идет окисление, результатом которого является терпентин, т.е. смесь продукта окисления с первоначальным веществом. Из терпентина при перегонке с водою, всего лучше с парами воды, уходит то, что делало его полужидким; это будет терпен, скипидар того или другого сорта, смотря по происхождению, а в остатке будет канифоль, или колофонь, которую можно также получить окислением из скипидара. Если взять пахучие части растения, перегонять их какой-нибудь летучей жидкостью (обыкновенно так устраивают перегонку, что пропускают через обрабатываемый материал водяные пары), то летучие вещества увлекаются парами и в сгустившихся в жидкость парах извлеченные масла всплывают или тонут вследствие своей нерастворимости. Если таким образом устроить перегонку, чтобы обработке подвергались самые растительные части, в дистиллате получаем прямо летучие маслянистые вещества. Разумеется, затем необходима дальнейшая обработка для того, чтобы очистить вещество и получить из него химический индивид. Часто первоначальным веществом является смесь летучих масел и обработка ведется на разделение ее фракционированной перегонкой. В некоторых случаях количество масел в растительном веществе так велико, что может быть употреблено выжимание.

Так, напр[имер], уже при пожатию просто пальцем лимонной или апельсинной корки получаем маслообразное вещество с характерным запахом. Выжимая прессом, получаем лимонное масло в большом количестве. Но и перегонкой эти вещества могут быть получены, причем она должна сопровождаться особым очищением масла. Так как терпены легко изменчивы, то перегонка, если хотят получить вещество по возможности в первоначальном, неизменяемом состоянии, должна вестись с некоторыми предосторожностями. Если, напр[имер], хотите получить скипидар, т.е. терпен хвойных растений в его настоящем, первоначальном виде, то надо держать температуру по возможности низкой и сверх того удалять нейтрализацией кислые вещества, которые тут могут присутствовать, потому что терпен при нагревании с кислотами изменяется. Если, напр[имер], для данного вещества желаете сохранить весь запах со всем его приятным оттенком, выгодно иногда подвергать перегонке растительные части не с водою, температура которой при кипении высока, а с винным спиртом или другою жидкостью, которая может быть потом удалена или промыванием, или испарением вследствие [более]⁷² низкой температуры кипения. Можно, наконец, в некоторых случаях употреблять легко летучие растворители, каковы, напр[имер], нефтяные масла и т.п., которые от более летучего вещества удаляются нагреванием, не оставляя ничего, ни даже запаха. Если вещество добыто с соблюдением всех предосторожностей, с удалением веществ, которые могли бы действовать химически при низкой температуре, и так, чтобы пар не был перегрет, то получаете терпен с его первоначальными свойствами.

Исследованиями были подвержены различные терпены, но более хорошо исследованы собственно терпены хвойных и между ними в особенности скипидар так называемый французский, который получается из приморской сосны *Pinus maritima*, затем наш скипидар по преимуществу из *Pinus silvestris* и английский скипидар из *Pinus australis*. Оказывается, что отношение скипидаров, получаемых из разных родов сосен, довольно близко, хотя они и по запаху, и по вращению различны. Различие понятно, потому что даже в различных частях одного дерева имеем терпённые вещества с различным запахом. Данные, которые сообщу, относятся по преимуществу к скипидару французскому, так как он более исследован и так как его свойства прилагаются к остальным скипидарам. Исследователей на этом поприще было много: из более старых могут быть названы Анри Сент-Клер Девилль и Бертело, из новых Рибан и Флавицкий. Однако нельзя сказать, чтобы все эти исследования выяснили строение терпённых веществ.

В большинстве случаев терпены — жидкости, иногда твердые вещества. Определенного о запахе нельзя ничего сказать. Точка кипения их лежит между 150—200°, колеблется больше или меньше в этих границах. Почти во всех случаях природный терпен обладает вращением в ту или другую сторону, и этот последний признак проходит через целые ряды их производных. Так, взяв разные производные определенного какого-нибудь скипидара, терпена и параллельно производные от другого терпена, заметим, что если эти терпены первоначально различались по оптической деятельности, то и все производные точно так же различаются по оптической деятельности. Но напр[имер], вы можете употребить такие реагенты, которые уничтожают оптическую деятельность и в результате дают вещества оптически недеятельные, тогда из обоих терпенов получают одни и те же продукты. Если же реакция идет еще дальше, совершается переход к цимолу, то из самых разнообразных терпенов имеем все тот же цимол, хотя цимолы возможны различного строения.

Между химическими отношениями одно из характерных — их окисляемость. Окисляемостью обладают более или менее все терпены: на воздухе они поглощают кислород, осмоляются, откуда является способность их к озонированию воздуха. Мы можем сказать, что энергия, выделенная при окислении терпена,

идет на сжигание частиц кислорода и образование озона (озон есть сожженный кислород)⁷³. На этом основывается не просто приятное действие пахучих веществ, но способность очищать и воздух, разрушая образующимся озоном различные вредные примеси. Способность к прямому соединению представляется в терпенах довольно резко, но нельзя сказать, чтобы определенно. Нечто подобное замечаем мы и в других углеводородах; напр[имер] полимеризованный бутилен, полимеризованный амилен, несомненно, вещества неопредельные, способные к прямому присоединению, но присоединить полное количество, напр[имер], брома к взятому количеству углеводорода нам обыкновенно не удается: часть брома присоединится, но еще не все количество взятого углеводорода обратится в предельный бромюр, как уже начнется выделение бромистоводородной кислоты. Все это только в еще большей степени прилагается к терпенам, так что до сих пор удавалось получать для терпенов присоединение только Br_2 : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$; присоединить бром до перехода к типу, более предельному или настоящему предельному, не удавалось; maximum, который был достигаем, это — C_nH_{2n} , т.е. 4 атома брома. На этих фактах, если они верно установлены, можно строить заключение о присутствии ароматической группировки в терпенах. Известно, напр[имер], что в цимоле, ароматическом углеводороде, мы тоже не можем присоединить все 6 атомов брома, но по натуре ли эти присоединения невозможны, т.е. вовсе ли терпены и ароматические углеводороды не способны давать предельных углеводородов, или они производят малостойкие соединения, вопрос нерешенный. Факт однако таков, что уже при действии галоидов со значительной легкостью начинается выделение галоидоводородной кислоты, выделение до такой степени легкое, что даже йод, наименее энергичный из галоидов, входит со скипидаром почти тотчас при прикосновении в сильную реакцию. Кстати заметить, что окисление окисляющим реагентом может идти до такой степени энергично, что сопровождается вспышкой. Известно, что иногда скипидар от прикосновения с крепкою азотной кислотой воспламеняется, от прикосновения с хлором, как известно, происходит выделение белых паров, доходящее до воспламенения и копоти, словом, вообще вещества окисляющие действуют легко и продукты присоединения образуются только при весьма осторожном действии с галоидами. Но если с галоидами трудно достигнуть присоединения, а, напротив, легче выделить галоид, то это будет хороший способ переходить к цимолу. В самом деле, если на бромюр терпенов действовать веществами, отнимающими легко бромистоводородную кислоту (некоторыми органическими щелочами, напр[имер], анилином), или действовать на него йодом или серной кислотой, то получается образование большего или меньшего количества цимола $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Если действие разыгрывается очень энергично, понятно, идет разрушение частицы, и в таком случае терпennyй характер утрачивается. Это видно в действии сильно окисляющих веществ. Смотря по степени окисления, получаются иногда вещества, характерные для терпенов, каковы терпениловая $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ и теребиновая $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ кислоты. Иногда при более энергичном действии окислителя получаются вещества с ароматической уже группировкой в составе, к этим веществам принадлежит *терефталева* кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

Есть, однако же, случаи и более чистого, более обильного, так сказать, присоединения к терпенам. Такой случай представляют в особенности галоидоводородные кислоты, главным образом бромисто- и особенно хлористоводородная, для которой сделано более исследований. Если на скипидар действовать осторожно при охлаждении, не давая смеси нагреваться, соляной кислотой, то она обильно поглощается и, наконец, может получиться вещество формулы



При некоторых условиях, напр[имер], действуя не газообразный соляной кислотой, а водной, и из некоторых терпенов легче, чем из других, получается вещество



В одном случае имеем достижение типа $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, ацетиленного, в другом типа C_nH_{2n} , этиленного. Вещества, которые таким образом происходят, могут быть рассматриваемы как хлористые соединения особых радикалов, напр[имер], о веществе II можем говорить как о соединении двух атомов хлора с радикалом $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, о [веществе] I как о соединении одного атома хлора с $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$. Представьте себе теперь, что вместо галоида встал в формуле I один водный остаток, в [формуле] II — два водных остатка вместо двух атомов галоида; вы видите те же самые отношения, которые повторяются между галоидными соединениями более предельных углеводородов и их спиртами, напр[имер] хлористыми этилом и этиловым спиртом ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}(\text{HO})$ — спирт, а $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ — его галоид-ангидрид, вещество, которое образовалось через замещение водного остатка галоидом).

Если терпены находятся продолжительное время в прикосновении с водою, подкисленной какою-либо кислотой, которая помогает гидратации, то происходит присоединение воды и можно получать вещества, которые относятся к вышеназванным веществам, действительно, как алкоголи к своим галоид-ангидридам. Особенно замечательно, если терпентинное масло долгое время находится в прикосновении с водою, лучше с примесью азотной кислоты и винного спирта; при этом происходит образование такого вещества, которое представляет по эмпирической формуле соединение трех частиц воды с одной частицей скипидара $\text{C}_{10}\text{H}_{16}3(\text{H}_2\text{O})$. Вещество это вы можете рассматривать как $\text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{HO})_3$, если эти $3(\text{H}_2\text{O})$ представите себе находящимися в виде водного остатка и H_3 . Формула $\text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{HO})_3$, что нетрудно видеть, является предельной формулой типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Это вещество действительно образуется и есть кристаллическое тело, которое называется *гидратом терпина*⁷⁴. Вопрос о том, представляется ли это тело действительно предельным веществом, остается, однако, открытым. Факт таков, что если слабо нагревать это кристаллическое тело, то из его состава выделится частица воды H_2O и получается вещество $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{HO})_2$. Отсюда название *терпин*, или гидрат скипидара. На основании легкой потери воды предполагается, что одна частица воды находится в кристаллизационном состоянии и что гидрат представляет вещество, не достигающее предельной формулы. Если на ангидрит, на терпин безводный, лишенный кристаллизационной воды, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{HO})_2$ осторожно действовать веществами, отнимающими воду, напр[имер], кислотами, то можно получить низшую степень гидратации — жидкое вещество состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ — борнеол. Что водный остаток здесь еще есть, за это ручаются реакции. В самом деле, вещества эти $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, как увидим после, обладают алкогольным характером, т.е. характером веществ с водным остатком. Реакциями, которыми гидратные вещества могут быть превращаемы в галоидангидриды, т.е. теми, которые служат для замещения водного остатка галоидом, можно переходить от терпина к галоидным соединениям, напр[имер], пятихлористый фосфор при действии на терпин дает соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$, так называемый двуххлористый гидрат терпентинового масла, терпена, точно так же из $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ получается монохлоргидрат, однохлористоводородный терпен. При этом следует заметить, что каждая из этих формул является принадлежащей обыкновенно целой группе веществ. В самом деле, в терпине гидрате, полученном из различных скипидаров, оптическая деятельность исчезла и в двуххлоргидрате, получен ли он путем замещения водного остатка в терпине или присоединением соляной кислоты к терпену, вращения тоже нет; но если возьмем монохлоргидрат,

то здесь имеем обыкновенно оптически деятельное вещество, которое, смотря по происхождению, может быть различным. Мало того, по-видимому, рядом с присоединением соляной кислоты всегда идет еще изомеризация. Что она может происходить, это понятно. Вы видели, как правильно происходит переход от одного бутилена к другому через то, что присоединилась галоидоводородная кислота и ее элементы, затем опять выделились, но в другом направлении. Так и здесь. Действуя осторожно на скипидар соляной кислотой, получается два хлоргидрата, один жидкий, другой твердый. Этот твердый хлоргидрат издавна обратил на себя внимание. Он открыт около начала нынешнего столетия и по своему наружному виду похож на камфару, почему и получил название *искусственной камфары*: это твердый монохлоргидрат терпентинового масла. Рядом с ним получается жидкий монохлоргидрат, который включает примесь твердого монохлоргидрата, представляющего продукт изомеризации. Если от этих различных веществ $C_{10}H_{18}O$ и $C_{10}H_{18}(HO)_2$ более или менее осторожно отнимать воду или от хлоргидратов соляную кислоту, то можно переходить к различным продуктам. Если действовать с большою осторожностью, напр[имер], мелом, как поступал Бертелло, из твердого хлоргидрата получается углеводородное вещество состава $C_{10}H_{16}$, твердой консистенции, камфароподобное. Это вещество получило название *камфена*. Как терпен есть общее название для всех жидких углеводородов и их полимеров, так камфен есть общее название для всех твердых углеводородов. Камфены, смотря из какого хлоргидрата выделены или из какого терпентинового масла они первоначально произошли, оказываются одаренными иногда способностью к оптической деятельности, и притом различной. Можно, напр[имер], работая осторожно, по способу Бертелло, получить особые камфены, которые он назвал: один — аустракамфен, другой — терекамфен, первый получен из английского, второй из французского скипидара. Оказывается также, что если с меньшей осторожностью выделять элементы галоидоводородной кислоты, то можно получить тоже твердые продукты, но уже лишенные оптической деятельности, а вместе с тем и различие: тогда из обоих сортов скипидара получают одно вещество; если вы отнимаете соляную кислоту из вещества, которое уже с самого начала не имеет оптической деятельности, получаете тот же самый недеятельный оптический камфен. Надо заметить, что для оптически недеятельного вещества, которое является в жидком состоянии, но, по-видимому, только вследствие недостаточной чистоты и способно быть твердым, существует особое название *теребен*. В него можно превратить в конце концов, когда вы уничтожаете оптическую деятельность, любой почти скипидар или терпен, причем теребен будет одинаков из какого бы вещества ни получился, тогда как при переходе вещества в разные камфены или терпилены, как называют жидкие углеводороды, полученные из $C_{10}H_{17}Cl$ при обработке щелочами, продукты могут получаться различные, смотря по первоначальному материалу.

Лекция XVIII. Мы говорили прошлый раз между прочим о гидратах терпена, и указано было на дигидрат и моногидрат. Для моногидрата точно так же, как и для терпена, известны изомерные видоизменения не только в смысле оптической деятельности, но и молекулярного состава. Как терпены есть твердые и жидкие (камфены и терпилены), точно так же известны гидраты, кроме жидких, и твердые. Сюда принадлежат многие вещества, которые получаются из природы в готовом состоянии, напр[имер], так называемая борнейская камфара, или борнеол, из растения *Dryobalanops Camphora*, представляющая такой твердый гидрат, несомненно алкогольного свойства. Кроме того, существуют камфоры, которые тоже находятся в определенном отношении к терпенам, т.е. тоже твердые, кислородсодержащие вещества, которые не являются гидратами. Так называемая лавровая, или обыкновенная, камфара представляет продукт

окисления терпена $C_{10}H_{16}O$. Нередко встречаются даже в природе и жидкие вещества, которые представляют ту же самую формулу и ту же самую величину частицы. Это, так сказать, окиси терпенов, и по-видимому, обыкновенная лавровая камфара есть окись того твердого камфена, о котором говорили прошлый раз. Это отношение, если только наблюдение верно, подтверждается возможностью превращения камфена в камфару через окисление кислородом воздуха при содействии губчатой платины. Но с другой стороны, близость камфары и терпенов, каких бы то ни было, особенно выражается тем, что из камфары отнятием воды точно так же, как из терпенов каким бы то ни было отнятием водорода, можно получить один углеводород $C_{10}H_{14}$ — цимол. Хотя камфен-гидраты, как борнейская камфара, так и камфеновые окиси, какова лавровая, или обыкновенная, принадлежат к другой области органической химии, к соединениям с кислородными атомами, но я должен упомянуть о них, чтобы указать на возможность перехода от камфары к гомологичным терпеным веществам. Пока еще факты здесь немногочисленны, но они ставят возможность существования гомологов терпенов вне сомнения. Мы знаем, что вообще гомологичными и по преимуществу аналогичными по химическим свойствам являются те вещества, которые происходят через постепенное замещение водорода алкогольным радикалом, как, напр[имер], этан является метилированным метаном, пропан — этилированным метаном, или, все равно, метилированным этаном, и т.д. Подобные замещения возможны и здесь. Если действовать на хлористое соединение состава $C_{10}H_{16}Cl_2$, получаемое из камфары через замещение кислорода хлором при действии PCl_5 , то можно, отнимая элементы соляной кислоты, в то же время атом водорода заместить радикалом, через что получают замещенные или алкилированные терпены (алкилами называют алкогольные радикалы: сокращенное название, составленное из начальных слогов "алкоголь" и общего для радикалов окончания -ил). В настоящее время известен, напр[имер], этилированный терпен — *этил-терпен* $C_{10}H_{15}(C_2H_5)$, *изобутил-терпен*, и здесь, вероятно, возможны различные случаи изомерии. Нет сомнения, что терпенная натура в этих веществах сохранилась, ибо сохранилась характерная часть терпена. Вещества эти оказываются трудно летучими жидкостями, и может быть, что со временем, кроме жидких производных, будут найдены и твердые вещества.

Этим коротким замечанием о гомологах терпенов я могу закончить их описание. Из сказанного видно, что эти вещества до некоторой степени примыкают к веществам жирным, с другой стороны, переходя в окисленные продукты, полученные и из ароматических углеводородов, какова, напр[имер], терефталевая кислота, переходя отнятием водорода в цимол, они становятся как бы на рубеже между теми и другими. И вот к этим ароматическим углеводородам, чрезвычайно характерной группе веществ, нам и следует перейти.

Ароматические углеводороды. Мы говорили о том, что простейшее вещество, которое является здесь первым членом ряда, есть C_6H_6 — так называемый бензол. Мы говорили, что общая формула для этих углеводородов, очевидно, будет C_nH_{2n-6} и что с той же формулой C_6H_6 существует и другое вещество, которое нами описано и несет на себе вовсе не ароматический, а так называемый жирный, или ацетиленный, характер, именно дипропаргил. Теперь спрашивается, во-первых, в чем заключается особенность ароматических углеводородов, и, во-вторых, связаны ли они с жирными углеводородами? Что касается до этого последнего вопроса, то мы знаем, что он разрешается утвердительно. Вы припомните образование бензола из ацетилена простою полимеризацией через нагревание, припомните также переход от аллилена к трехметилированному, а от кротонилену к шестиметилированному бензолу. Прибавлю к этому, что существуют подобные переходы и от кислородсодержащих жирных веществ. Так, напр[имер], ацетон, вещество, о котором нам

приходилось уже упоминать, где две группы метильные связаны карбонильно-ноу $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, под влиянием реагентов, отнимающих воду, напр[имер], серной кислоты, переходит в тот же самый углеводород, триметилированное производное бензола, который происходит и из аллилена. Значит, вообще переходы от жирных веществ к ароматическим существуют. Но тем не менее между каким-нибудь ароматическим веществом, которое происходит от бензола, как от центра или ядра, и между жирным проходит весьма значительное различие. В чем же различие это заключается, почему ароматические вещества составляют, так сказать, обособленную группу? Если мы обратимся к общей формуле углеводов, к которым ароматические вещества принадлежат, то увидим, что она допускала бы и более простые углеводороды: можно с теоретической точки зрения формул допустить существование $[\text{C}_3\text{H}_4]^{75}$, C_4H_2 , которые отвечают общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, но до сих пор такие углеводороды еще не приготовлены. Возможны ли они или нет, мы не знаем, но знаем, что то, что мы разумеем под именем ароматических свойств соединения, является только в веществах, содержащих *minimum* 6 атомов угля в составе. При известном представлении о строении ароматических веществ, которое позже будет мною развито, вы увидите, что в известном смысле, пожалуй, к числу ароматических веществ должен быть причислен тот фрейндовский пропилен, так называемый триметилен, о котором мы говорили несколько времени тому назад, но мы сказали также, что сам триметилен — вещество проблематичное, следовательно, говорить об отношении этого вещества, мало известного, к ароматическим веществам не имеем права. Строго держась фактов, говорим, что мы не знаем почему, на что так называемый ароматический характер обуславливается присутствием особого ароматического ядра, т.е. углеродной группы, особливим образом построенной, что этот характер встречается только при 6 атомах угля, что ароматическая группировка требует 6 атомов угля для построения. Спрашивается, в чем же заключается сущность характера ароматической группировки? Она особенно хорошо выражается на бензоле, простейшем центральном, так сказать, веществе. Это вещество, как нетрудно видеть, представляет тело, которое на 8 Н отличается от предела. Дипропаргил, как знаем, имеет ту же формулу, но отличается от бензола тем, что присоединяет как *maximum* 8 атомов брома, через что мы получаем предельное вещество. Бензол может тоже при соблюдении некоторых условий обнаружить реакции присоединения, но как бы мы его ни обрабатывали, *maximum* удастся присоединить к нему, а также и ко всем ароматическим веществам, какие бы они ни были, только 6 одноатомных паев, т.е. переход от ароматического вещества типа $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ к типу предельному $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ оказывается невозможным, если же переход совершается, то *maximum* к типу C_nH_{2n} , этиленному, непредельному, ближайшему к пределу. Однако несмотря на свою большую непредельность по частичной формуле, бензол и его гомологи и вообще ароматические вещества сравнительно очень плохо подвергаются присоединению; надо соблюдение особых условий, чтобы получить продукт присоединения, напротив, замещение идет легко. Правда, нельзя сказать, чтобы и между жирными веществами не было таких случаев. Еще не так давно, вы припомните, мы говорили о том, что изобутилен при действии хлора подвергается замещению, а не присоединению, что продуктов присоединения нельзя получить прямо. Там это свойство принадлежит известному изомерному видоизменению, здесь же всем ароматическим веществам без исключения; кроме того, вещества эти, раз присоединивши к себе какой бы то ни было атом или группу, так что производное дошло до типа этиленного, далее оказываются к присоединению неспособными, как будто мы получили тип предельный по содержанию; при этом вещество обыкновенно получается прочное, от которого можно отнимать водород, но присоединить что-нибудь дальше уже не

удается. Можно, следовательно, сказать: ароматические вещества построены таким образом, что, присоединивши к ним 6 атомов водорода или других одноатомных элементов, мы вполне их насыщаем, мы получаем из них соединения насыщенные, но неопредельные типа C_nH_{2n} . Далее, можно сказать, ароматические соединения отличаются от жирных веществ и значительной прочностью, и отчасти другими своими свойствами. Обыкновенно вещества эти одарены каким-нибудь определенным характерным, даже именно ароматическим для привычного обоняния, запахом. Затем они поддаются сравнительно трудно действию разрушающих реагентов, напр[имер], окислению, которое идет здесь не так легко, как у жирных веществ. Мало того, существуют случаи, где мы получаем из ароматических веществ именно в силу прочности их такие соединения, которые для жирных трудно получаются или вовсе не получаются, напр[имер], таковы между азотистыми веществами производные, которые называются нитрованными. Это простые углеродные вещества, где вместо водорода стоит NO_2 . Нитрованные вещества происходят из ароматических углеводородов очень легко прямым нитрованием, действием азотной кислоты или азотнокислых соединений, из жирных такое нитрование удастся лишь в виде исключения. Существуют затем азотистые производные, которые называются азосоединениями и диазосоединениями. И для этих веществ они, знаем, главным образом производные ароматические: в то время как от жирных веществ такие производные получаются только в исключительных случаях и при том не отличаются прочностью, для ароматических они хорошо характеризованы. Нередко способность к кристаллизации также некоторым образом указывает на ароматическое вещество. Между ароматическими веществами сравнительно часто мы имеем вещества с высокой точкой плавления, но легко улетучивающиеся; вещества по большей части кристаллические. Словом, взяв все характерные наружные признаки и присоединив еще химические отношения, как, напр[имер], неспособность доходить до предела⁷⁶, будем иметь хорошую характеристику ароматических углеводородов.

Но есть еще одно характерное для них обстоятельство, это именно отношение изомерии в замещенных продуктах. Если мы возьмем бензол, если затем в бензоле заместим чем бы то ни было один атом водорода, то получается, как бы ни варьировали условия замещения, всегда одно и то же вещество, один и тот же продукт замещения. В веществах углеводородных жирных, напр[имер], тех, которые имеют 4, 5, 6 атомов угля в составе, обыкновенно можно, изменяя условия замещения, получить изомеры, потому что то один атом водорода замещается, то другой. Здесь однозамещенных изомеров никаким образом не получается. Как скоро идем дальше, так сказать, на втором шаге замещения, точно так же на третьем, когда 2, 3, 4 атома водорода оказываются замещенными, вы получите изомерные соединения. Если замещены, наконец, 5 атомов водорода одинаковыми группами, одинаковыми атомами, тогда опять исчезает изомерия и получается пятизамещенное производное только одно.

Если взять не бензол только, а различные вещества, которые к нему примыкают, то оказывается, что в них уже отношение изменилось. Так, напр[имер], бензол весьма сильно противостоит окисляющему действию и не дает однозамещенных изомеров. Если возьмем какой-нибудь гомолог бензола, то, с другой стороны, оказывается, что в нем уже при замещении одного атома водорода можно получать изомеры, и притом в значительном числе, а во-вторых, если подвергаете такой гомолог окислению, оно совершается легко и получаются новые продукты. Изучение отношений бензольных углеводородов, т.е. гомологов бензола, при окислении, а в особенности открытие метода синтетического образования этих веществ весьма хорошо показали, в чем заключается дело; хотя и не дали ключа к разъяснению строения этих углеводородов, которое, т.е. строение, выведено было, так сказать, дедуктивно Ab. Kékulé не-

сколько позже. Чтобы перейти к гомологам бензола, нужно заместить водород бензола алкольным радикалом C_nH_{2n+1} , т.е. радикалом предельным или остатком предельного углеводорода без одного атома водорода. Мы можем искусственно, как увидим впоследствии, ввести на место одного атома водорода бензола этил, метил и т.д., можем ввести на место двух атомов водорода два этила, два метила или один метил, другой этил и получим, очевидно, формулы веществ гомологичных с бензолом C_7H_6 , C_8H_{10} , C_9H_{12} и т.д.; между прочим, к этому случаю относится и $C_{10}H_{14}$, цимол, о котором мы уже говорили при описании терпенов. Если мы изучаем окисление углеводов, искусственно полученных из бензола замещением, и сравниваем искусственно полученные замещенные производные бензола с самим бензолом и бензольными углеводородами, которые получают другими путями, то оказывается, что все гомологи бензола заключают жирную группу, которая при окислении и подвергается действию реагентов. Ароматическая группировка (бензольное ядро) сравнительно стойка, а жирная группировка при окислении легко изменяется и изменение это может быть более или менее глубоким, смотря по условиям. Если бензольный углеводород содержит одну только жирную группу, представляет один атом водорода замещенным, тогда она только и может легко окисляться, а другая нет, и такой, что обе окислятся. Окисление гомологов бензола идет довольно правильно; обыкновенно первыми окисляются радикалы, какой бы ни был их состав, — метил, этил, пропи, также бутил, амил с 5 атомами угля и больше; обыкновенно весь жирный радикал разрушается, и на счет всего состава его образуется карбоксильная группа $COOH$, та характерная группа, которая знакома нам как составная часть всякой органической кислоты.

Итак, стало быть, с одной, стороны, отношения этих углеводов при окислении, с другой стороны синтетический способ получения гомологов бензола дают возможность судить о том, в каком отношении эти вещества находятся к бензолу и какова натура того или другого ароматического углеводорода. Например, если мы знаем процентный состав, а не знаем степени замещения, то число карбоксильных групп, образовавшихся при окислении, укажет, сколько было замещено водорода.

Таким образом, если гомологи являются замещенными бензолами, то становится понятным, почему отношения их к изомерии несколько различны. Я сказал, что бензол однозамещенный один, тогда как двух-, трехзамещенный представляет уже случаи изомерии; но ведь любой из гомологов бензола сам есть замещенный бензол, как доказывает и окисление; следовательно, понятно, что C_7H_8 — углеводород, который представляет метилированный однозамещенный бензол, сам изомеров не имеет, но замещая в этом углеводороде водород, например, хлором, бромом, нитрогруппой и т.п., получаем случаи изомерии. Понятно также, что если углеводород C_8H_{10} представляет одноэтилированный бензол, однозамещенный, то опять изомерии для него не имеем, но может быть другой случай: бензол явится думетилированным, и тогда углеводород C_8H_{10} как двузамещенный представит возможность изомерии. Диметилбензол будет изомерен с моноэтил-бензолом, но, кроме того, диметилбензол представляет сам случай изомерии. Из сказанного выясняется до некоторой степени строение этих веществ.

Прежде чем идти дальше, надо познакомиться с номенклатурой; здесь существуют эмпирические имена, которые придется дальше употреблять нам.

Бензол иногда, особенно у французов, зовется бензином, или бензеном. Это вещество получило свое название от бензойной, или росноладанной, кислоты, встречаемой в смоле, известной под именем росного ладана⁷⁷ и происходящей из *Laurus benzoë*. Не знаю, откуда это прилагательное "benzoë" произошло, но оно перешло в химию и дало название первому члену ароматических углеводов. Бензол может быть получен из бензойной кислоты,

как прежде его и приготавливали, но, кроме того, мы имеем в настоящее время гораздо более серьезный источник получения бензола и многих ароматических углеводородов — это сухая перегонка каменного угля, совершающаяся при высокой температуре. Кроме того, в некоторых случаях ароматические углеводороды оказывались находящимися в природе в готовом состоянии в эфирных маслах рядом с терпеновыми или, так сказать, вместо терпенов, и тогда эти углеводороды получили название по имени растения, в котором находились. Так составилась целый ряд эмпирических имен. Далее я указал, что те углеводороды, которые происходят сухой перегонкой, представляют метилированные более или менее вещества, производные бензола, а углеводороды, которые встречаются в природе, включают и более сложные радикалы.

Второй член этого ряда углеводородов C_7H_8 называется *толуолом*, название, которое взято оттого, что он найден в так называемом толуанском бальзаме, особой полужидкой смоле, получаемой из тропических растений. В настоящее время источником этого вещества служит деготь каменного угля.

Вещество C_8H_{10} было найдено в масле или дегте, получаемом при сухой перегонке дерева, откуда взято и название его "ксилол", впоследствии времени оказалось, однако, что то же вещество находится и в дегте каменного угля. Затем нашли, что ксилол не один, а несколько, и в настоящее время приходится говорить об изомерных ксилолах.

Если возьмем углеводород C_9H_{12} , то здесь встречаемся с названием уже другого происхождения. В растении из семейства зонтичных *Cuminum cuminum*, римский тмин, найдено было вещество, которое окислением дает кислоту, названную куминовой. Оказалось, что из этой кислоты можно перейти к веществу углеводородному совершенно аналогично, как из бензойной кислоты переходим к бензолу. Отсюда название для этого вещества, "*кумол*", даже, пожалуй, в настоящее время кумолы. С другой стороны, то же самое вещество получается конденсацией аллилена и ацетона, при этом получается, как уже было сказано, триметилированный бензол, а это и есть формула C_9H_{12} . Отсюда другое название *мезитилен*.

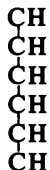
Наконец, $C_{10}H_{14}$ *цимол* в различных видоизменениях, между прочим, найден тоже в римском тмине.

В отношении к другим изомерам бензола употребляют более рациональные имена, которые указывают на натуру и степень замещения.

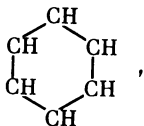
Лекция XIX. Последний раз я говорил о тех физических и главным образом химических особенностях, которые отличают довольно определенно ароматические соединения от жирных. Мы видели, что дело сводится к какой-то особой группировке, которую мы называем ароматической группировкой, или ароматическим ядром. Затем, если припомним, мы говорили, что в простом, самом основном из этих веществ — бензоле мы не имеем однозамещенных изомеров, но как скоро замещение идет далее, то изомерия появляется. Другая черта, весьма важная, заключается в том, что бензол, как и все ароматические вещества, никогда не доходит до предела, хотя способен присоединять к себе часть водород, частью галоиды. Когда такие продукты присоединения доходят до типа C_nH_{2n} , то получаются тела, имеющие предельные свойства. Все это вызвало, конечно, к объяснению строения этих веществ с химической точки зрения, и такое объяснение, наконец, единственно удачное и полное, было дано известным германским химиком, теперь профессором в Бонне Кекуле, объяснение это известно под именем "теория строения ароматических веществ Кекуле". Своей теорией Кекуле не только объяснил все в то время имевшиеся на лицо факты, но и предсказал огромное множество других фактов. Гипотеза, послужившая Кекуле для этой теории, весьма много способствовала развитию многих сторон нашей науки, и нет сомнения, что в основе ее лежит нечто реальное и заслуживающее особого внимания. Назад лет 20, до гипотезы Кекуле, ароматические соединения были разработаны менее, чем жирные,

в настоящее же время это одна из наиболее разработанных отраслей органической химии: на эту разработку стремились лучшие силы, по крайней мере значительная часть их. Но говоря о значении ароматической гипотезы Кекуле, я не хочу сказать, что и она не имела некоторых недостатков, нельзя сказать, чтобы все явления без исключения объяснялись ею, но ведь даже в тех случаях, где теория приобретает строго математическую форму, и там рано или поздно находятся явления, которые не подходят к ее выводам, напр[имер], теория света требует ныне усовершенствований и, может быть, принадлежит к тем, которые скоро заместятся иными; тем более это возможно для теории химической.

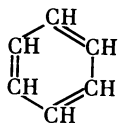
Принимая во внимание, с одной стороны, то, что невозможно превращение ароматических соединений в вещества, вполне предельные по составу, без разрушения ароматической группировки, с другой — невозможность получения из бензола однозамещенных изомеров [и] их производных, пришлось предположить, во-первых, что вся постройка бензольной частицы симметрична, что все атомы водорода имеют в ней одинаковое значение, одинаковое химическое отношение, во-вторых, что так построена эта характерная частица или такова эта группировка, что два сродства последней не могут освободиться, они заняты, так сказать, для образования самой ароматической группировки и не могут действовать на присоединяющиеся атомы, чтобы получилась предельная формула, присоединение останавливается на формуле C_6H_{2n} . Что касается до первого условия, то мы удовлетворим ему только тогда, если предположим, что 6 атомов угля все одинаково связаны с водородом, т.е., следов[ательно], каждому атому угля соответствует атом водорода, другими словами, что группа СН повторяется в бензоле 6 раз. Эту мысль мы выразили, если бы написали частицу бензола так: $(CH)_6$. В полном согласии с таким взглядом находится и то, что сам бензол получается легко утроением ацетилена, а ацетилен мы имеем основание считать состоящим из двух групп (CH) , из двух симметричных половин, если C_2H_2 повторится три раза, то имеем 6 групп CH . Но если 6 таких групп просто соединились последовательно, то нет никакой причины, чтобы в них была симметрия, потому что сколько бы раз ни повторялись такие группы, очевидно, средние группы будут находиться не в том же условии, как крайние; словом, в формуле



полной симметрии нет. Полная симметрия становится возможной только тогда, [когда] каждый из атомов угля одинаково соединен с другими атомами угля. Вот эти два основных условия и введены в гипотезу Кекуле. Затем сам же Кекуле указал на то, что представление о связи углеродных атомов, удовлетворяющее такому положению, может быть довольно различно. Можно, напр[имер], представить себе тот взгляд, который по простоте заслуживает предпочтение, не потому, чтобы он был ближе к истине, но что с ним проще рассуждать, взгляд, заключающийся в том, что атомы угля соединены последовательно один за другим и, наконец, последний, шестой, опять соединен с первым. Очевидно, если напишем таким образом соединенными атомы угля:

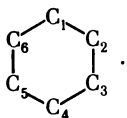


то получим замкнутую группировку, которую, если припомните, Фрейнд ныне предлагает для трех атомов угля — для триметилена. Это и есть наиболее известная, обыкновенная бензольная схема Кекуле. Для того чтобы короче изображать ее, обыкновенно не пишут атомов угля, а просто чертят шестиугольник. Если таким образом черчу эту формулу, я уже изображаю бензол, т.е. подразумеваю, что на всех углах стоит по атому угля и к каждому примыкает по атому водорода. Если же затем что-нибудь ставлю на одном из углов, напр[имер], X(одноатомный), то этим выражаю, что я беру замещенное производное, где вместо одного атома водорода стоит X. Когда вы взглянете на эту формулу, то с точки зрения строения, которого придерживались в других соединениях, приходится задать вопрос: ведь каждый уголь в этом изображении насыщен двумя соседними атомами угля и одним атомом водорода, след[овательно], углю принадлежит еще единица сродства; куда же это свободное сродство девается? Последовательность требует, чтобы и здесь принять двойную связь. Действительно, Кекуле предполагает, что двойные связи здесь существуют и точно так же, как атомы угля, расположены симметрично. Если вы начертите, подробно изобразите формулу, имеющую 24 единицы сродства, то каждый атом угля вполне будет удовлетворен:

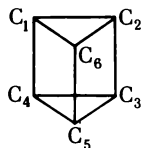


Обыкновенно эту двойную связь не принимают в расчет (мы увидим почему именно), а просто чертят шестиугольник.

Но говоря, Кекуле уже сам обратил внимание на то, что шестиугольник представляет не единственный способ, чтобы рассматривать ароматическую группировку, удовлетворя основным условиям — полной симметричности и невозможности доходить до предельного типа присоединением — можно смотреть еще иначе. Вместо двойной связи можно предположить такое соединение, где каждый атом угля, значит, C соединен с C₂, C₆ и C₄:



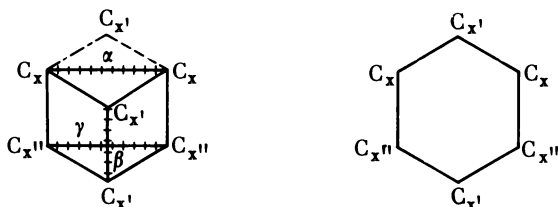
Эту мысль выразим, если начертим призму такого рода:



представив себе, что атомы угля лежат в этой призме на углах, имеете изображение, где предполагаете каждый атом угля соединенным с тремя другими. Можно взять еще различные другие схемы, напр[имер], звездчатую, но я не буду распространяться о них, достаточно заметить, что шестиугольник и призма — это те наиболее ходячие взгляды, которые употребляются всегда, когда нужно, но опять напомним не потому, чтобы они были лучше, а потому, что проще. Каждый из таких взглядов имеет свои невыгоды. Если вы возьмете теплотные отношения, количество тепла, выделяемое при сгорании бензола, то, по мнению основателя, отца, так сказать, термодинамики Томсона, бензольная схема, отвечающая 6-угольнику, не удовлетворяет его теплотной теории, связь же с 3 атомами угля, не допускающая

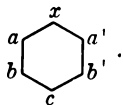
двойной связи, ей удовлетворяет. В опровержение шестиугольной и подтверждение призматической формулы бензола еще недавно в учебниках приводилось образование особого вещества — карбокситартроновой кислоты $C(OH)(COHO)_3$.

Говорилось о том, что она происходит из бензола окислением и что в ней атом угля является соединенным с тремя другими, след[овательно], и в бензоле атомы угля должны занимать такое же положение. Но сам Кекуле недавно опроверг фактическую часть дела, так что возражение потеряло силу. Взяв, с другой стороны, способность ароматических соединений, а в том числе и бензола, присоединять к себе максимум 6 одноатомных паев, очевидно, что схему 6-угольника приходится признать более удовлетворительною, чем схему призмы. Это, пожалуй, можно представить себе на чертеже. Предполагается, что при прямом присоединении уничтожаются двойные связи и в шестиугольной формуле мы получаем аналог насыщенного соединения без нарушения симметрии. Взяв же случай присоединения к призматической формуле, мы должны предположить здесь уничтожение некоторых связей и переход призмы в шестиугольник; если представим, что связи α , β , и γ уничтожены и что треугольник $C_x-C_x-C_x$ отвернут, имеем шестиугольник



Итак, с призматической формулой объяснение прямого присоединения более затруднительно и лишено аналогии. Напротив, в первом случае мы имеем весьма естественное объяснение освобождающегося двойного сродства, благодаря которому может присоединиться хлор, причем сохранится замкнутый тип, не имеющий ни двойной связи, ни свободного сродства, но не дошедший до предела по формуле. Казалось бы таким образом, что 6-угольник удовлетворяет вполне, но это заключение было бы несправедливо, есть обстоятельства, в которых шестиугольная формула заслуживает упрек.

Мы говорили, что когда замещение в бензоле простирается дальше, чем на один атом водорода, то являются случаи изомерии. В самом деле, с точки зрения этой группировки понятно, что если один водород здесь замещен одноатомным x , то симметрия группировки нарушена, теперь мы имеем атомы угля, стоящие ближе к замещенному месту, и такие, которые далее от него. Если не обращая внимания на двойную связь, взглянете на шестиугольную схему, то очевидно, приходите к заключению, что эти два атома угля a и a' к x или вообще к замещенному месту находятся в одинаковом отношении, атомы b и b' тоже в одинаковом положении, но отличном от первых, и, наконец, c — в положении, отличном как от положения первой, так и второй пары. Итак, когда замещен один атом водорода, является возможность различать по отношению к этому замещенному месту три случая (три изомера):



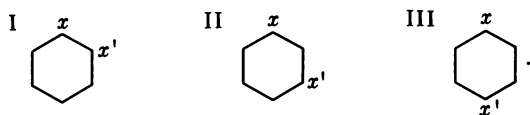
Если вы теперь примете в соображение двойную связь, тогда должны отличать большее число изомеров, и можно думать, что когда еще второй водород заместит x' , то тогда все случаи будут различны. В самом деле, по той схеме, где двойная

связь в стороне, отношения атомов угля a и a' к замещенному месту совершенно одинаковы; при двойной же связи имеем не то: один атом угля a или a' связан с х двойной, а другой простой связью, не все равно, казалось бы, поставить ли новый x' на место a или a' . На деле оказывается, что в двузамещенных производных существует только три изомера, не более, т.е. факты согласны с тем представлением, что двойной связи в частице вовсе нет. С другой стороны, надо заметить, что многие другие отношения говорят в пользу двойной связи, словом, вопрос не ясен, но так как шестиугольник без двойных связей удовлетворяет фактам, по крайней мере большинству их, и притом представляет простейшее представление, то обыкновенно его и придерживаются; его и мы будем придерживаться, не забывая, однако, что могут существовать другие схемы, которые почти так же удовлетворительно объясняют отношения бензольных производных и их изомерии.

Чтобы выбиться из затруднения, принимать ли двойную связь или нет, предлагают такой взгляд, что, в сущности говоря, зависимость химическая между атомами частицы и находятся в зависимости от движения; мы можем представить себе колебание групп, входящих в состав частицы, а как скоро таким образом мы относимся к делу, то спрашивается, можем ли мы представить себе, что двойная связь находится в том и другом месте.

Так или сяк, а только мы остановимся на 6-угольнике, отложив в сторону двойную связь, и с этой точки зрения посмотрим на факты и их выводы, которые вытекают из этого взгляда.

Я сказал, что если x заместил водород, симметрия схемы нарушена. Если еще раз входит x' или y , то все равно непременно получают изомерные соединения различные, смотря по тому, куда x' и y становятся. Положим, встанет второй x' в положение I; это, очевидно, случай, отличный от того, когда второй x' встанет в положение II, и от этих двух отличен будет еще третий случай, когда второй x' встанет в положение III:

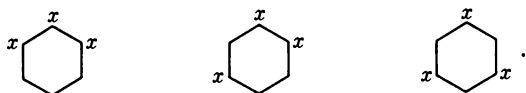


Все равно, будет ли замещающий элемент тот же самый x' , или другое вещество y — сложная группа или атом, мы можем всегда иметь повторение этих всех трех случаев. Действительно, все двузамещенные производные бензола, будут ли заключать они одну и ту же замещающую группу или две разные, являются в трех изомерах. С этой точки зрения, очевидно, различие трех изомеров заключается только в относительном помещении замещающих групп, а стало быть, если вы одну из этих групп удалите, у вас получается опять одно и то же вещество. Действительно, мы имеем множество фактов, подтверждающих такое представление. Укажу на один из них, и для того чтобы войти в некоторые подробности, которые объясняют общие факты, я буду называть некоторые ароматические вещества по имени и укажу на их строение.

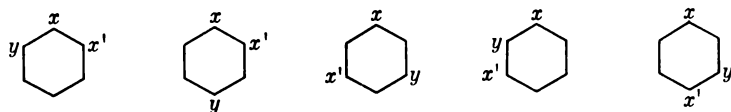
Мы имеем, напр[имер], случай замещения в бензоле одного атома водорода карбоксильной группой COOH , той группой, которая характерна для органических кислот и которая, мы говорили, является в так называемой бензойной, или росноладанной, кислоте. Если вы, кроме замещения одного атома водорода карбоксилем, заместите еще один атом водорода водным остатком, гидроксидом OH , то получают производные, которые называются оксibenзойными кислотами. Этих веществ три. Одно из них называется кислотой салициловой, так как может быть получено из другого вещества салицина, заключающегося в коре ивы, *Salix*⁷⁸. Другая кислота называется соб-

ственно оксибензойная, иногда мета-оксибензойной, и, наконец, третья изомерная кислота называется пара-оксибензойной кислотой. Если вы бензойную кислоту будете нагревать со щелочью, например, с известью, которая способна хорошо удерживать элементы угольной кислоты, то можете так же легко, как из уксусной, выделить угольную кислоту и получить бензол. Из всех трех изомерных оксибензойных кислот таким же путем, т.е. через удаление угольной кислоты, мы еще легче переходим к оксибензолу, или гидроксильированному бензолу, который известен под названием фенола, или карболовой кислоты, употребительного дезинфицирующего средства. Которую бы из оксибензойных кислот не подвергать упомянутому распаденню с выделением угольной кислоты и разрушения карбоксильной группы, получается один и тот же фенол. Две упомянутые кислоты, именно салициловая с большей, а пара-оксибензойная с меньшей легкостью, но при соблюдении некоторых условий могут быть опять получены из фенола фиксированием элементов угольного ангидрида. Косвенными путями можно и третью кислоту тоже получить из фенола. Все эти случаи фактически показывают, что исходя из одного вещества однозамещенного мы можем прийти к изомерным двузамещенным и обратно из этих изомеров, уводя которую-либо из замещающих групп, получать одно вещество. Очевиден несомненный и необходимый вывод, что изомерии обуславливаются только различным относительным положением двух групп в двузамещенном производном бензоле. Вместе с этим является, очевидно, необходимость говорить определенно о том или другом случае замещения, для чего существует особая номенклатура, которая нами отчасти и была употреблена. Соединения, заключающие замещающую группу в положении I (см. выше), называют ортосоединениями, или орто-рядом, положение II — мета-положением и III положение называют пара-. Следовательно, в вышеприведенном примере одно вещество называется ортооксибензойная кислота, или (по привычке) салициловая, другое — метаоксибензойная, третье — параоксибензойная кислота, а все вместе — оксибензойные кислоты.

Если, идя дальше, возьмем замещение не двух, а большего числа атомов водорода, то является существенным вопрос о натуре замещающих атомов. Я сказал, что все равно, заместить ли 2 водорода двумя x или y или y и x , как, напр[имер], в оксибензойных кислотах, где имеем 2 различные замещающие группы, все равно существуют только 3 изомера. Но когда мы имеем более чем два водорода замещенными, тогда вопрос о натуре замещающих групп существует. Нетрудно видеть, что если мы имеем $3x$, которые заместили водород бензола, то эти $3x$ могут встать: или все три рядом, или так, что только третий x отдельно, или так, что все $3x$ встали не рядом:



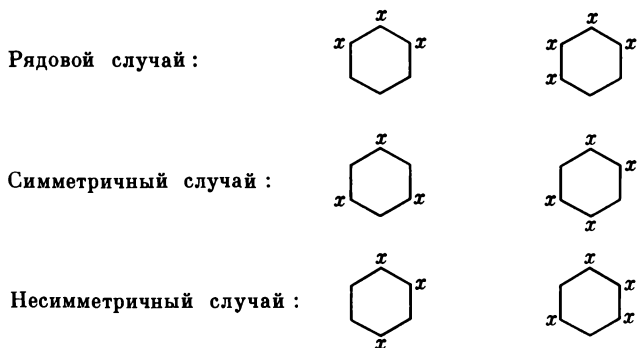
Ясное дело, что если мы вместо третьего x введем y , то дело не представится так просто. Возьмем три трехзамещенных одинаковыми группами бензола, очевидно, ими исчерпывается все разнообразие — четвертого положения нет. Но если имеем дело, напр[имер], с двумя x -ами и одним y -ом, то ясно, что число изомеров будет не 3, а 5, потому что мы можем различать еще два случая помещения x' в симметричном и несимметричном положении по отношению к y :



Если мы возьмем еще бóльшие случаи замещения, то оказывается, что при 4 замещающих группах и при тождественности их являются только 3 изомера. В самом деле, опять можно поставить все x -ы рядом или 3 x рядом, один отдельно или поставить два x рядом и два других рядом, но отдельно от первых, кроме этих трех положений, нового для 4 x не придумать. Если будет входить y , то число положений опять увеличится.

Если взять еще один x , то изомерия отпадает. Понятно, что если вы имеем 5 x -ов, то один только водород остается не замещенным — все равно который и, подобно тому как при однозамещенном бензоле, не имеее изомеров.

Итак, для двузамещенных производных бензина, будут ли одинаковы или неодинаковы замещающие группы, а для трех-, четырехзамещенных при условии тождественности этих групп, являются три изомерных видоизменения. Таковы выводы из гипотезы Кекуле и таковы факты. Прибавим еще, что вместе с этим является повод к несколько иной номенклатуре. В самом деле, называть положение орто-, мета- и пара- хорошо тогда, когда только 2 замещающие группы, но когда 3, то дело усложняется, а при 4 замещающих группах является еще большее усложнение. Имея все это в виду, нередко предпочитают другую номенклатуру, которую, однако, я буду употреблять безразлично с названиями орто-, мета- и пара-. Эта вторая номенклатура будет состоять в названиях: рядовой случай, симметричный и несимметричный. Напр[имер],



Названия орто-, пара-, мета- прилагаются преимущественно к двузамещенным, а названия рядовой, симметричной и несимметричной изомерии прилагаются два замещенных производных бензола ко всем случаям замещения.

Лекция XX. Номенклатуры, о которой было сказано в прошлую лекцию, очевидно, мало; нужно уметь еще выражать формулами отношение замещающих групп в бензойных производных. Достигается это различными способами: иногда тем, что ставят перед формулой буквы *o* — орто, *p* — пара, *m* — мета или же ставят цифры около формулы, обозначая ими занятые места; или еще пишут формулы особым образом, соответственно расположению атомов или групп, по способу, предложенному нашим ученым Вроблевским, но менее еще распространенному, чем он заслуживает. Все названные способы прилагаются следующим образом. Положим, имеем дубромбензол $C_6H_4Br_2$, где положение брома может быть разное: I способ

o- $C_6H_4Br_2$ — орто-;

m- $C_6H_4Br_2$ — мета-;

p- $C_6H_4Br_2$ — пара-.

Или если мы имеем определенное вещество, положим бензойную кислоту C_6H_5COOH , и в нее становится какая-нибудь группа, напр[имер],

водный остаток или бром, то опять имеем пара-, мета- и орто-положения, напр[имер], $m = C_6H_4COHBr$; но в некоторых случаях при большом количестве замещающих групп выгодно обозначать, в каком положении по отношению к первой замещающей группе, в данном случае к карбоксилу, находится вторая входящая группа; с этой точки зрения пишут иногда так: $C_6H_4mBrCOOH$, т.е. ставят букву около знака новой замещающей группы, указывая на место, которое она заняла в соединении по отношению к первоначальным группам.

Способ, принадлежащий Вроблевскому, хотя с первого взгляда несколько сложнее, но имеет ту выгоду, что прилагается ко всем производным какого хотите замещения, к производным рядовым, симметричным и несимметричным. Состоит он в том, что замещающие атомы или группы пишутся в формуле соответственно их расположению в шестиугольной схеме. Так, если написан двубромбензол $C_6H_4Br_2$, то это значит, что бром стоит в орто-положении; еще лучше писать каждый атом брома отдельно: C_6H_4BrBr . Если хочу написать мета-производное, то должен обозначить, что между двумя атомами брома есть расстояние, так сказать разделение одним атомом водорода, пишу C_6H_3BrHBr . Если хочу обозначить, что в схеме стоит один бром от другого на самом отдаленном месте, т.е. 2 атома брома разделены двумя атомами водорода, пишу симметрично $C_6H_2BrH_2Br$. Вы видите, что здесь расположение рядовое, симметричное и несимметричное прямо дает себя знать, и ясно, что этот принцип может прилагаться и к большему числу атомов, напр[имер]: $C_6H_3BrBrBr$ — рядовое, $C_6H_2BrHBrBr$ — несимметричное и $C_6HBrHBrHBr$ — симметричное расположение для трехзамещенного бензола.

Наконец, употребителен и также годен во всех случаях третий способ — обозначения цифрами. Для этого условились обозначать цифрами различные места в бензойной схеме, именно первое место, т.е. первое замещение, чем бы оно произведено ни было, отмечают цифрой 1; остальные места обозначаются последующими цифрами, причем можно было бы писать таким образом: 2 и 2, 3 и 3 и наконец 4, обозначая этим, что 2 и 2, 3 и 3 одинаковы по отношению к остальным и между собой; но при некоторых случаях выгоднее отличать каждое из 6 мест в бензоле, поэтому обыкновенно пишутся цифры последовательно: 1,2,3,4,5,6, причем тут замечается, откинув двойную связь, что 6 и 2, 5 и 3 имеют одинаковое значение. Следовательно, схемы будут следующие:



Принимая такое обозначение, пишут формулы следующим образом:

$C_6H_4Br_2$ (1:2) значит орто

$C_6H_4Br_2$ (1:3) " мета

$C_6H_4Br_2$ (1:4) " пара

Очевидно, что этим способом можно точно так же, как и другими способами, обозначать всякие замещения; для трехзамещенных:

1:2:3 — рядовой случай,

1:3:5 — симметричный случай,

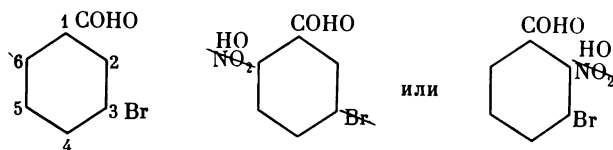
1:2:5 — несимметричный случай, словом, сейчас же цифры указывают на замещенные места.

Этими способами в немногих случаях придется пользоваться; но главным образом останутся привычные названия орто, мета и пара, и по крайней мере для двузамещенных они у нас будут брать перевес.

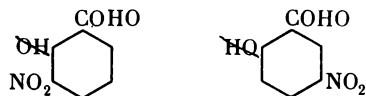
Та гипотеза строения, о которой говорили, удовлетворительно объясняет существующие явления, но чтобы она встала совершенно твердой ногой, надо было привести некоторые фактические доказательства, которые действительно и добыты. Мы говорим, бензол не дает однозамещенного изомера при каком бы то случае замещения ни было. Это можно понять, так как мы с точки зрения строения объясняли, что все атомы водорода в бензоле одинаковы. Но возможно другое объяснение, а именно можно сказать, что один атом водорода до такой степени склонен к замещению, что как ни изменяем условия, все они [как] один замещаются. Требовалось, стало быть, доказать, что другие атомы водорода, подвергаясь замещению, дадут то же вещество. Такое доказательство фактически дано. Не входя в подробности, скажу, что оно основывается на принципе, заключающемся в последовательном замещении в одну сторону и обратно в замене замещающих групп водородом. Если вы замещаете каким-нибудь x , положим, бензол, затем замещаете другой атом водорода в этом бензоле y -ом, то пока только за одно можете ручаться, что где бы y ни стоял, он стоит не на месте x . Если удалите x , то получаете однозамещенное производное. Если далее оставшийся y способен превратиться в x известными приемами, т.е. если можно ввести x на место, занятое y -ом, то останется сравнить оба однозамещенные x -ом производных. Оказывается, что они вполне тождественны, т.е. x , вставши на другое место, дает один и тот же эффект. Таким же образом идут дальше, замещают различные места x и y и возвращаются все к одному и тому же однозамещенному x -ом. Итак, благодаря этим опытам мы с достоверностью знаем, что все 6 мест в бензоле имеют одинаковое химическое значение. Подобного доказательства можно требовать, особенно в виду представления и двойной связи.

Также требует доказательства то предположение, которое я передал как доказанное, что места 2 и 6, 3 и 5 вполне одинаковы по отношению к 1, не будучи тождественны между собою. Такие доказательства даны целым рядом превращений. Укажу Вам эти превращения, называя сами вещества, чтобы показать, каким способом, фактами можно доходить до определенного и положительного заключения. Если Вы поставите на место 1, первозамещенное по условию, карбоксильную группу, имеете бензойную кислоту, т.е. вещество C_6H_5COOH . Бензойная кислота может замещаться дальше, и замещение это делается очень легко с ароматическими соединениями. Если вы возьмете то замещенное, которое называем мета-бромбензойной кислотой, будете иметь, следовательно, бром на месте 3 или, положим, мы даже не знаем, где он встал, тогда получается определенная бромбензойная кислота. Для дальнейшего замещения бромбензойная кислота нитруется; оказывается, что получаются кислоты состава $C_6H_4Br(NO_2)COOH$, т.е. так называемая монобромбензойная кислота переходит в бромнитробензойную кислоту и из одной и той же бромбензойной кислоты получается два изомера бромнитро. Ясное дело, что изомерия в этом случае должна обуславливаться неодинаковостью постановки вошедшей нитрогруппы по отношению ни к карбоксильной группе, ни по отношению к бром. Нитрогруппа известными превращениями может быть переведена в амидогруппу NH_2 , а она определенными реакциями может быть замещена гидроксильной группой OH , и бром может быть элиминирован через замещение водородом. Оказывается, в результате получается одно и то же вещество, которое называется орто-оксибензойная, или салициловая, кислота. Следовательно, различие двух бромнитробензойных кислот установливалось различной постановкой NO_2 по отношению к бром, а не

к COOH , которая и теперь остается, когда изомерии нет. Итак, с выделением брома исчезает причина различия, хотя нитрогруппа содержалась в бромнитробензойной кислоте, несомненно, на двух различных местах; это значит, что в бензойной кислоте есть два различных места, которые при замещении одной и той же группой дают один и тот же результат, т.е. что мы получили салициловую кислоту, которая, положим, заключает гидроксильную группу на 2 или 6 месте. Если эту салициловую кислоту подвергнем новому замещению, то замещение не может совершиться на том месте, где стоит гидроксильная группа, а только на остальных местах. Нитруя, можно получить две изомерные нитросалициловые кислоты, и если отделить из них определенными реакциями водный остаток, обе они превращаются в нитробензойную кислоту; нитробензойная кислота из двух различных нитросалициловых кислот получается одна и та же — это раз. Во-вторых, нитрованная салициловая кислота, которая получена нитрованием салициловой кислоты, не тождественна с той, которая получилась, переходя через нитрование бромбензойной кислоты и т.д. Следовательно, с одной стороны, группа нитро при нитровании салициловой кислоты встала не на те же места, где в первом случае при нитровании бромбензойной кислоты, ибо получились другие кислоты, и то же различие остается, когда удалена гидроксильная группа; т.е., иначе говоря, нашлись еще новые два места, не тождественные с двумя прежними по своему химическому отношению, но тождественные между собою и по отношению к карбоксильной группе бензойной кислоты:



Бромбензойная кислота. Нитрование ее и превращение в салициловую.



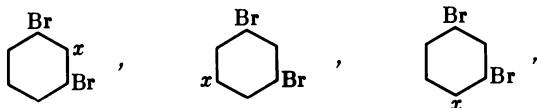
Нитрование салициловой кислоты: два изомера дают одну нитробензойную кислоту. Итак, фактически мы доказали, что все атомы водорода в бензойной группировке имеют одинаковое значение, что в однозамещенном бензоле мы имеем две пары водородных атомов, которые отличны одна от другой, но два атома в каждой паре тождественны между собою и, следовательно, остается 5-й атом, который неодинаков ни с теми, ни с другими. Все это будет основанием или подтверждением того представления, которое сформулировано в гипотезе Кекуле. Разумеется, факты, которые я привел, не единственные, можно и в других случаях иметь тот же результат.

Если мы обратимся теперь к тому различию, которое сделали между местами орто, мета и пара, то надо прежде всего определить, почему мы говорим, что такие соединения заключают действительно такое-то строение, а не другое, т.е. какие существуют тому доказательства. Привести доказательства здесь есть возможность, и я обращаю внимание на самые выдающиеся из них. Замечу, во-первых, что само замещение для орто-, мета- и пара-изомеров может идти различно. В самом деле, представим себе бензольную схему и производные орто, мета и пара, заключающие одну и

ту же замещающую группу или один и тот же атом два раза, каков, напр[имер], двубромбензол. Если в двубромбензол входит новая замещающая группа, то нетрудно видеть, что если в ортосоединении двубромбензола вставим еще какой-нибудь x и из ортосоединения имеем два изомерные производные двубромированные, заключающие один x ; действительно, так называемые орто-производные дают два изомера такого замещения:



Если вы возьмете мета-случай для двубромбензола, то видите, что здесь мы имеем уже не два, а три трехзамещенных производных. В самом деле, x может встать или между атомами брома, или на 5 место, которое одинаково в отношении мест 1 и 3, на которых стоит Br, или на место 4. Стало быть, здесь возможны три различных замещения:



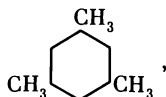
другими словами, если орто-двубромбензол при замещении дает только 2 изомера, то мета-двубромбензол в такой же степени замещения должен давать 3 изомера.

Возьмем, наконец, пара т.е. симметричный двубромбензол. Здесь различия нет, на какое бы место не встал x . Действительно, для пара-соединений не имеем случаев изомерных трехзамещенных производных.

Если мы имеем совершенно установленными для известных случаев известные определенные положения замещающих групп, то возможность перехода от одних производных к другим дает основание к тому, чтобы и другие производные причислять к тому или другому порядку замещения: рядовому, симметричному или несимметричному. Напр[имер], из тех веществ, о которых уже было упомянуто, мы видели, что возможно перейти от восстановления нитросоединений в амидосоединения, из амидосоединений можно действием азотистой кислоты перейти к гидроксированному соединению. Ясно, что есть шансы принять, что и в этих случаях группы, которые образовались через превращение, остались на тех же местах, другими словами, превращением одного вещества в другое устанавливает принадлежность нового вещества к тому же ряду, т.е. ряду орто-, симметричному или несимметричному.

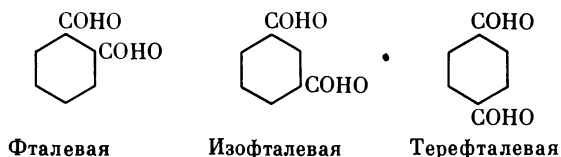
Кроме того, являются еще различные факты, которые могут доказывать то или другое распределение в частице. Приведу несколько из них. Существует, напр[имер], углеводород нафталин, представление о котором таково, что он находится в известном отношении к бензолу, и притом в таком, что мы имеем здесь бензольную группировку, в которой два места, или два атома угля, соседние участвуют в удержании других составных частей частицы. Если, следовательно, вы имеете такое представление о нафталине, то, очевидно, переходя от него к бензойному производному, должны получать орто-производные. Между прочим, окислением нафталина и получается дикарбоксилированное производное, известное под названием фталевой, или орто-фталевой, кислоты; с этой точки зрения кислота эта будет производное, которое содержит в бензоле две карбоксильные группы на месте положения орто-. Далее, напр[имер], если вы получаете тот замечательный переход, о котором выше говорили, к трехзамещенному бензолу посредством конден-

сации аллилена или ацетона, к триметилированному бензолу-мезитилу, то самый факт происхождения этого вещества из трех тождественных частиц уже заставляет подразумевать симметрию и думать, что в данном случае всего скорее получается симметричный триметилированный бензол. Кроме того, если бензол, напр[имер], триметилированный симметрично построен таким образом:



то очевидно, что все свободные места имеют одинаковое значение и что, следовательно, в нитропроизводном трехзамещенном бензола, ставя на место водорода нитрогруппу, изомеров не получаем; действительно, нитрованное производное мезитилена одно. Итак, с этой точки зрения можно принимать мезитилен как симметричный триметилированный бензол. Далее мы имеем возможность окислять одну из CH_3 [-групп] в карбоксильную группу, имеем затем возможность действием щелочей при нагревании выделить элементы угольного ангидрида, или, другими словами, получить опять соединение угля с водородом, из трехзамещенного производного симметричного перейти, очевидно, к метапроизводному двузамещенному. Действительно, если два остальные CH_3 окислить, получается изoftалева́я кислота, принадлежащая к мета-ряду. Словом, получение диметилированного бензола из симметричного мезитилена дает возможность верно заключить о положении двух метилов в частице. Подобными то доводами доказывается строение изомеров, переходя от одного вещества к другому и в особенности судя по положению карбоксильных групп. Большею частью можно получать доказательства, переводя новое вещество в карбоксилированное вещество. Это будет фталева́я кислота для орторяда, изoftалева́я для мета и терефталева́я (или пара), для параряда, двукарбоксилированный бензол. Но особенно для нас интересно, что та же самая терефталева́я кислота получается и при окислении терпенов или, пожалуй, при окислении цимола, в который все терпены превращаются.

Есть еще одно обстоятельство, на которое следует обратить внимание. Нельзя сказать, чтобы вообще эти реакции, о которых говорим, всегда шли с чрезвычайной гладкостью. В большинстве случаев можно сделать эти пере-



ходы и быть уверенным в выводе, но однако есть исключения, и вот может быть до некоторой степени поставлено в упрек всем подобного рода взглядам, а нередко и становится то, что иногда переходы бывают в вещества, принадлежащие другому ряду. Что такие переходы существуют, это фактически наблюдается, особенно при действии высокой температуры и некоторых реагентов. Напр., вы имеете бензол, который в одном месте замещен группой NH_2 . Группа NH_2 дает с бензолом известную каждому по имени щелочь—анилин, который участвует в приготовлении анилиновых красок. Если на место атома водорода в анилине вставим CH_3 , имеем метил-анилин. Ясное дело, что не одно и то же, будет ли стоять метил в амидном остатке NH_2 или вместо какого-либо водорода в бензоле. Оказывается, что

если вы метилированный более или менее анилин подвергаете достаточному нагреванию, то метильная группа из аммиакальной группы переходит в бензольную, т.е. получается перемещение метильной группы с одной стороны на другую. Как скоро выше приведенные факты существуют, то с полной достоверностью судить о принадлежности вещества к тому или другому ряду нельзя; но конечно, чем ниже температура, при которой реакция совершается, чем менее энергичны реагенты, которые вызывают реакцию, тем менее шансов на перегруппировку. Если, напр[имер], от определенного вещества не одним методом, а несколькими вы знаете переход к таким веществам, которых принадлежность к пара-ряду установлена, то и натура первого вещества как пара-вещества установлена; одного же перехода вещества, совершающегося при высокой температуре или при действии сильных реагентов, недостаточно, именно вследствие возможной перегруппировки.

Лекция XXI. Уже прошлый раз указано было на те факты, которые подтверждают кекулевскую гипотезу строения бензола. Вы видели, что фактически можно доказать одинаковое химическое значение каждого места в бензоле, занятого водородом, что можно точно так же доказать одинаковость продуктов первичного замещения в бензоле двух мест, еще двух мест, т.е. двух тождественных пар, причем пятое место нетождественно с остальными. Было указано также на некоторые выводы, которые вытекают непосредственно из гипотезы и которые затем, подтверждаясь фактами, позволяют судить о том, к какому ряду принадлежит данное вещество: симметричному, несимметричному или рядовому. Припомните, что если в двузамещенных бензолах замещать еще третье место каким-нибудь веществом, каким-нибудь атомом, не тождественным с первоначальными, первозамещающими, то число изомеров для ряда симметричного, или пара, для ряда несимметричного, или мета, и ряда рядового, или орто, будет различно.

Есть еще доводы для доказательства принадлежности вещества к тому или другому ряду, на эти доводы сейчас и укажу.

В самом деле, если мы имеем бензольную группировку и какое-нибудь замещенное производное, положим бензойную кислоту, то нетрудно видеть, что если будет замещено еще два атома водорода, то в случае, если является изомерия этих двузамещенных, которая, однако, уничтожается, когда один из заместителей удален, то это не может быть пара-соединением. Представьте себе, что вы имеете производное I с x и что на место пара-, или симметричное с x -ом становится y ; затем остаются, как видите, места, из которых одно пара- в отношении к x , другое пара- в отношении к y , имеют одинаковое значение. Если, следовательно, еще вставим какую-нибудь группу z , то полученное производное будет все одно и то же; различие будет только тогда, когда в одном случае z встанет ближе к x , а в другом ближе к y , т.е. мы можем иметь изомерные производные, трехзамещенные с x , y , z только на условии, что z помещен в одном случае в одном положении между x и y , а в другом — иначе. Если мы удаляем⁸⁰



затем y , т.е. опять ставим на его место водород, то тогда мы, очевидно, не можем перейти к тождеству, так как в одном случае группа замещающая z стояла на (месте) 5 и 3, а в другом ближе к x , на 2 и 6. Это показывает, что мы имеем y на пара-месте. Но положим, мы имели бы y

не на пара-месте, а на месте мета:



тогда является возможность получения через замещение z -ом двух изомеров, которые отличаются по положению этого z относительно y , но не будут отличаться по отношению к x . В самом деле, если z встанет на 2 или 6, тогда отношение к y различно, вещества будут изомерны. Но как скоро y будет удален, тогда два изомерные вещества перейдут к одному и тому же, что будет служить доказательством, что y станет на таком месте, при котором два других места остаются равнозначными по отношению к x . Z может встать еще на 4 и 5, и тогда по удалении y получатся два изомера. Можно, однако же, то же самое допустить и в другом случае, III:



если y стоит в орто-положении на 2 или 6 месте, то могут образоваться два различных замещенных случая 3 или 5. По отношению к x эти положения одинаковы, к y различны, т.е. два вещества трехзамещенные производные изомеры, но с удалением y изомерия уничтожается. В этом случае, стало быть, как и в предыдущем, мы можем иметь два изомера для замещенных x , y , z .

Итак, эти случаи изомерии замещенных производных нам позволяют отличить симметричный случай — пара- от обоих других: рядового и несимметричного, т.е. орто и мета. В то же время и орто-, и мета-положения также могут быть между собою различны в некотором отношении. Припомним, что несимметричное замещенное получается из трехзамещенного бензола чрез удаление одного из заместителей, именно среднего, производное, которое называется метарядом, так что поэтому мы имеем возможность отличить мета от орто, или несимметричное от рядового, а по тому, что было перед этим изложено, имеем возможность отличить орто и мета от пара. Вот этими замечаниями исчерпываются главные общие черты, которыми отличается гипотеза ароматических соединений.

Рассмотрим некоторые из приложений этой гипотезы к фактам. Основываясь на этой гипотезе, какие случаи изомерии можем мы иметь для производных замещенных одно-, двух-, трехбензольных углеводородов, разумеется, с предельными радикалами. Это нетрудно вывести, и прибавлю, что факты вполне согласны с теоретическими выводами. Мы имеем один только бензол C_6H_6 , так сказать, центральное вещество ароматических углеводородов; мы имеем один только толуол $C_6H_5CH_3$, который является метилированным бензолом, метилбензол; затем мы имеем ксилолы, или думетилированные бензолы $C_6H_4(CH_3)_2$, изомерные по относительному положению метильных групп; мы будем иметь здесь случаи орто, мета и пара. Ясно, что, кроме этих веществ с составом C_8 мы можем иметь еще вещество того же эмпирического состава — $C_6H_5C_2H_5$, этилбензол, для которого, как и для ксилолов, общая эмпирическая формула — C_8H_{10} . Дальше имеем $C_6H_3(CH_3)_3$ триметилированный бензол, который, очевидно, будет являться также в различных изомерных видоизменениях: симметричным (мезитилен), несимметричным (псевдокумол) и рядовым. Такую же эмпирическую формулу C_9H_{12} имеет углеводород $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$, где на

место одного атома водорода встал этил, на место другого метил. Далее мы можем иметь однозамещенный бензол той же эмпирической формулы с радикалом пропилом C_3H_7 .

Если мы пойдем еще дальше, то, очевидно, на первом месте встанет $C_6H_2(CH_3)_4$ четырехзамещенный, четырехметилированный бензол; затем будет четырехэтилированный бензол, или, напр[имер], двухэтилированный и двуметилированный бензол: два этила и два метила; затем следуют такие замещения, где два этила и два пропила с метилом и т.д., словом, будет значительный ряд изомеров. Толуол, ксилолы и кумолы уже исчерпывают, так сказать, не случаи, а, скорее, категории изомеров бензольных углеводородов. Эти категории, как видно, сводятся, во-первых, к натуре замещающих радикалов, во-вторых, к их положению. В частности, мы можем сказать, что два бензольных углеводорода могут быть изомерны, представляя одинаковую степень замещения, в силу того что замещающие радикалы разнo разделены; представляя одинаковую степень замещения, они могут быть различны еще потому, что сами радикалы различно построены. Напр[имер], все эти случаи встречаются у трех ксилолов, у кумолов (в том числе у мезитилена — трехметилированного бензола) в силу различного распределения метильных групп в частице; одинаковая степень замещения будет у двух пропилированных бензолов, которые, однако, представляют 2 разных вещества, смотря по тому, как построен замещающий радикал: мы имеем пропил-бензол и изопропил-бензол. Далее вещество может отличаться не по строению и расположению радикалов, но по составу радикалов. Так, мы имеем различие между тремя ксилолами и этил-бензолом в силу того, что радикал в одном случае имеет один состав, а в другом — другой, и тогда, понятно, степень замещения также различна. Та же категория различия может быть указана и в C_9H_{12} . Так как в $C_6H_4CH_3C_2H_5$ мы имеем двузамещенный бензол, то здесь, разумеется, является возможность различного расположения метильной и этильной группы, мы можем иметь для метил-этил-бензола случаи орто, пара и мета. Если мы имеем дело, напр[имер], с трехзамещенным бензолом, в котором замещающие радикалы различны или по крайней мере два отличны от третьего, то число случаев изомерии должно возрастать еще значительно. Теория здесь с особенной ясностью предсказывает, сколько имеем изомерных углеводородов бензольного ряда с известной формулой и величиной частицы. В C_8H_{10} имеем 4, в C_9H_{12} — 8 изомеров, для $C_{10}H_{14}$ еще больше, и очевидно, для высших членов ряда количество может быть огромное.

Как же фактически судить о том, что вещество представляет то или иное видоизменение? Об этом уже было сказано, напомним только, что если имеется углеводород неизвестного происхождения, [то] окисляя его, вы обыкновенно приходите к разрешению вопроса. Если же углеводород известного происхождения, то нередко строение первоначального вещества и путь, которым углеводород произошел, дают возможность судить о строении полученного углеводорода; часто мы имеем углеводороды, полученные синтетически, где уже без всякого сомнения самый ход образований указ[ывает], какое это вещество, и вот именно сравнение содержания синтетически полученных углеводородов при окислении и дало возможность вывести общее правило, руководясь которым мы по окислению можем судить о натуре и строении углеводорода. Это правило состоит в том, что каждый жирный радикал, какого бы он ни был состава, какова бы ни была его сложность, в конце концов будет материалом для образования карбоксильной группы, т.е. той группы, которая характеризует органические кислоты, и, следовательно, из данного ароматического углеводорода получится органическая кислота; если окисление не доведено до конца, если оно слабо, то из любого углеводорода может получиться кислота одноосновная (по крайней мере, в большинстве случаев),

т.е. одна из замещающих групп превращается в карбоксильную, другие же могут присутствовать, не превращаясь, и такое неполное окисление мало указывает на степень замещения. Когда окисление доведено до конца энергично, тогда количество образовавшихся карбоксильных групп, обуславливающее основность кислоты, указывает на степень замещения бензола. Трехметилированный бензол $C_6H_3(CH_3)_3$ может быть превращен полным окислением в трехосновную кислоту, $C_6H_4(CH_3)_2$ — только в двухосновную. Те же самые двухосновные кислоты, которые получаете из думетилированного бензола, могут также удобно получиться из метил-этил-бензола $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ независимо от различия замещающих радикалов. Из орто-производного, или рядового, в обоих случаях получается так называемая фталевая кислота, из мета-производного — изофталевая, а из пара-производного — терефталевая. Нельзя сказать, чтобы на первой степени окисления всегда непременно образовалась кислота, т.е. чтобы уже с самого начала происходила карбоксильная группа на счет одного из жирных радикалов, там присутствующих; при очень сложном окислении может быть и такой случай, что вместо кислоты имеем другие окисленные продукты, и именно образование таких продуктов уясняет тот ход реакции, который ведет к получению карбоксила из какого бы то ни было сложного радикала. Напр[имер], напишем формулу этил-бензола $C_6H_5CH_2CH_3$. Реакция вообще устремляется сначала на группы, менее гидрогенизированные, по крайней мере в жирных радикалах, к ароматическим это правило не прилагается; следовательно, если окисление идет на жирную группу, или, как говорят, на боковую цепь частицы, то менее гидрогенизированная жирная группа CH_2 окисляется прежде, чем CH_3 . Действительно, в этил-бензоле можно поставить на место двух атомов водорода кислород и получается не карбоксильная группа, а группа CO , связанная с CH_3 . Это та самая группа, которая встречается в известном нам ацетоне; разница только в том, что в ацетоне группа CO связана с двумя метильными группами, здесь же с C_6H_5 и метилом. Надо сказать, что C_6H_5 , т.е. остаток бензола, действующий как одноатомный радикал, встречаясь в каком-нибудь соединении, называется фенилом, отсюда $C_6H_5COCH_3$ будет фенил-метил-кетон. Кетонами же вообще называют тот разряд веществ, простейшим представителем которых является ацетон, который есть диметилкетон. Итак, образованию кислоты может предшествовать получение кетонного продукта. Идет окисление дальше, разрушению, или, лучше сказать, натиску кислорода, подвергается то место, которое уже окислено, следовательно, место связи CO и CH_3 : группа CO остается в соединении с HO , а CH_3 удаляется, т.е. связь CO с жирной группой разрушается и в результате получает C_6H_5COHO . По этому общему ходу окисления мы можем судить о степени замещения, а отчасти и о натуре замещающего радикала.

Одним из главных, практически важных источников получения ароматических углеводородов служит сухая перегонка таких веществ, которые разлагаются при достаточно возвышенной температуре. К таким веществам принадлежит каменный уголь, при перегонке которого для добывания светильного газа образуется много побочных продуктов, и в числе их в дегте каменного угля находится большое количество ароматических углеводородов. Каким же образом происходит здесь их образование? Конечно, ясной реакции такого образования мы не знаем, так как тут рядом идет масса реакций, но в сущности, имея в виду вообще действие жара на органические вещества, до некоторой степени можно понять, почему ароматические углеводороды здесь образуются. Если органическое вещество подвергается нагреванию, то оно распадается, отчасти сгорая на счет своего кислорода, если он есть, и продуктом распада, очевидно, является углеродное вещество с меньшим количеством водорода, так как этот последний способен энергично овладе-

вать кислородом. Известно, напр[имер], что одним из продуктов распадаения является ацетилен. С другой стороны, при сухой перегонке разных органических веществ вообще являются метилированные тела, так, напр[имер], ацетон, метиловый спирт, а также вещества, которые получаются, если перегонка ведется при более низкой температуре, особенно той, которая нужна для [сухой] перегонки дерева; к числу их принадлежит, напр[имер], аллилен, метилированный ацетилен. А раз мы имеем метильные производные — ацетилен да метилированный ацетилен, — то становится понятным образование углеводородов ароматических, так как ацетилен прямо конденсируется в бензол и даже в стирол C_8H_8 , который по эмпирическому составу есть тетра-ацетилен. Таким образом, нет ничего странного, что при сухой перегонке получают ароматические углеводороды, но исключительно углеводороды метилированные; до сих пор не найдено [ни] этил-бензола, ни метил-этил-бензола, ни пропил-бензола, что понятно, так как боковая цепь у них менее стойка и под влиянием жара разрушается; поэтому при сухой перегонке получаем главным образом, кроме бензола, толуол, ксилолы и триметил-бензол.

Итак, для метилированных углеводородов главным, практически важным способом получения служит сухая перегонка, но есть и чистые реакции такого получения. Во-первых, понятно, что можно получать эти углеводороды синтетически, как и всякие другие. Общий способ синтеза заключается в следующем. По способу Фиттига на монобром-бензол, смешанный обыкновенно с иодистым радикалом, напр[имер], иодистым метилом, этилом, пропилом, действуют металлическим натрием. Обыкновенно берут эфирный раствор обоих галоидопроизводных, в который кладут натрий, оставляют стоять и над натрием перегоняют. Реакция проста: бром от бензола уходит, иод уходит от взятого радикала метила или этила, и совершенно так же, как уже видели удвоение метила при отнятии иода из иодистого метила, происходит соединение остатков, фенильного и метильного, напр[имер]: $CH_3J + C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5CH_3 + JNa + BrNa$. Если вы имеете бром-толуол, то, вводя на место брома еще раз метил, получаете ксилолы. Если же вы возьмете такой бром-толуол, где бром стоит не в ароматической группировке, а в жирной, то, вводя в группе CH_3 на место атома водорода метильную группу, получите новые производные бензола, этил-бензол, но еще проще то же соединение получается, если будете этилировать бензол. Можно, следовательно, реакцию замещения вести как над самим бензолом, так и над его замещенными и доводить замещение до желаемой степени, причем знаем, какие радикалы введены.

Другой способ синтетического введения радикалов заключается в действии тоже галоидных жирных соединений в присутствии некоторых галоидных металлов; всего лучше здесь действует хлористый алюминий, как показали опыты Густавсона, Фриделя и Крафтса. Значение этого вещества общее, оно облегчает чрезвычайно различные реакции. Итак, если к бензольному углеводороду прибавлено немного хлористого или бромистого алюминия и затем приливается какой-нибудь галоидный радикал и [выделяется]⁸¹ соответствующая галоидоводородная кислота, то получается синтетически известный углеводород, напр[имер], метилированный бензол, причем можно доводить реакцию до степени пента-, гекса-метил-бензола. Кроме хлористого алюминия, так же действует хлористое железо, хлористый цинк и даже цинковая пыль, так как она легко превращается в хлористый цинк, образующийся на счет галоида или соляной кислоты, которую пропускают над пылью; обыкновенно, впрочем, не надо и пропускать галоида, так как в галоидном радикале всегда бывает достаточно свободного галоида.

Затем следует способ получения углеводородов разложением кислот, способ имеющий, однако, в химической практике довольно ограниченное приложение.

Это разложение совершенно аналогично тому, при котором образуется метан из уксусной кислоты. Если[действовать]⁸² при нагревании на бензойную кислоту щелочью, способной удерживать элементы угольной кислоты, получают бензол, т.е. из группы карбоксильной удаляется CO_2 , Н остается. Если возьмете кислоту толуиловую, которая представляет метилированную бензойную кислоту, вы получаете толуол, и притом очевидно, какую бы кислоту ни взяли: орто-толуиловую, мета- или пара-, имеете тот же толуол. Точно так же можно получать и другие углеводороды, то там, конечно, могут явиться случаи изомерии, смотря по натуре и числу карбоксильных групп.

Затем, если вы имеете соединение двух реакций, разложение кислот выделением элементов угольного ангидрида и реакцию окисления, то в ваших руках является возможность переходить от веществ более замещенных к менее замещенным. В самом деле, углеводороды окисляют так, чтобы одна из окисляющихся групп обратилась в карбоксил; полученную кислоту подвергают обработке, при которой выделяется угольный ангидрид на счет карбоксильной группы, водород остается, стало быть, от трехзамещенного бензола можно перейти к дву- и от дву- к однозамещенному. Возьмите какой-нибудь ксилол, окислите осторожно, получаете одну из толуиловых кислот; разлагаете ее щелочью и получаете толуол, окисляете толуол — получаете бензойную кислоту. Или возьмите точно так же один из трехзамещенных, метилированных бензолов — мезитилен, окисляете — получаете одноосновную кислоту, а от нее переходите к ксилолам. То же будет справедливо относительно остальных ксилолов, кумолов и т.д.

Лекция XXII. Сегодня нам придется сказать о частных свойствах бензола и его производных. Во-первых, что касается до физических свойств, то вы видели, что простейшие углеводороды, которые были показаны, вещества бесцветные, прозрачные, маслообразные, нерастворимые в воде и, прибавлю, легче воды. Точка кипения, разумеется, и здесь по мере усложнения состава повышается, но изомерия влияет на точку кипения и молекулярное состояние. Вы видели, что бензол тверд при 0° , а толуол—вещество жидкое, неза-стывающее. Оказывается, что не только радикал, натура радикала, но и его постановка имеет известное влияние на физические свойства вещества. Если возьмем, напр[имер], ксилолы, отличающиеся расстановкой двух метилов, то увидим, что орто-соединению принадлежит высокая точка кипения, пара-[соединению] — самая низкая и для мета-соединения она лежит посередине. Хотя различие не везде то же, то вообще пара-вещества наиболее склонные являться в твердом состоянии: пара-ксилол при охлаждении превращается в твердое, кристаллическое видоизменение, тогда как другие ксилолы не застывают. Что касается до абсолютной летучести, до высоты точки кипения, то бензол кипит при $80,5^\circ$, толуол — 111° и затем выше температура возрастает, хотя и не так быстро. Между высшими, более сложными углеводородами этого ряда являются нередко и кристаллические вещества, напр[имер], пентаметилированный бензол, шестиметилированный; одному из 4-метилированных бензолов, тетра-метил-бензолу $< >^{83}$, дано даже эмпирическое название дурол. Понятно, что и эти вещества, где осталось большее количество бензольного водорода, то сами радикалы сложные, также представляют вещества менее летучие, чем те, где радикал менее сложен. И здесь, как и в рядах жирных углеводородов, увеличенное количество метильных групп ведет в особенности к твердому состоянию: 4-метилированный, 5-метилированный бензол и т.д. — твердые вещества, между тем как изомеры, им отвечающие, но представляющие менее замещенный бензол, следовательно, вещества, заключающие более сложную жирную группу, являются в жидком состоянии.

Мы сказали, что в каменноугольном дегте встречаются метилированные производные бензола; искусственно, мы видели, можно получать синтезом

какие угодно вещества, какого угодно замещения и с какими угодно радикалами. В природе мы тоже встречаем различные ароматические углеводороды, которые не имеют метильных групп в своем составе, но зато и произошли не сухой перегонкой, так, напр[имер], под именем кумола известно вещество, которое получается превращением кислородной части куминового масла римского тмина. Куминовое масло (между прочим, включает, как помните, цимол в своем составе) есть твердое вещество, представляющее алдегид так называемой куминовой кислоты; альдегид может быть превращен в куминовую кислоту, а из нее потерей элементов угольного ангидрида совершается переход к кумолу. Кумол, изомер мезитилена, оказывается однозамещенным, именно изопропилированным бензолом, между тем как так называемый псевдокумол, тоже изомерный мезитилену, подобно этому последнему, встречающийся между продуктами сухой перегонки каменного угля, оказывается несимметрично триметилированным веществом. Другой пример — цимол, который составляет бескислородную часть того же масла римского тмина и который, как было сказано раньше, легко получается из разных терпенов. Прибавлю еще, что он получается также из простой камфары отнятием воды. Этот цимол оказывается двузамещенным бензолом, именно параметилпропилбензолом, где пропил имеет нормальное строение⁸⁴. Таким образом, и сама природа к различным углеводородам, получаемым сухой перегонкой, прибавляет несколько других; искусственно же получены синтетически различные углеводороды, хотя далеко не все же, которые, без сомнения, могли быть приготовлены.

Из более сложных упомяну об амилбензолах, об симметричных этилированных бензолах, следовательно, о веществах, которые имеют до 12 атомов угля в составе, представляя гомологи бензола. Понятно, что соответствующими реакциями превращения можно переходить к веществам несравненно более сложным; и нет причин думать, чтобы нельзя было приготовить хотя бы шестиамилированный бензол. Этим могу закончить описание физической стороны бензольных производных.

О химических отношениях ароматических углеводородов придется прибавить немного, так как выше при общем обозрении указано было на многие их свойства. Было сказано, что они способны к прямым присоединениям, однако до предела не доходят; водород, напр[имер], может присоединяться под влиянием сильно гидrogenизирующих веществ, напр[имер], крепкой иодистоводородной кислоты, только в количестве 6 паев, т.е. доводить [до] C_6H_{12} . Ароматические углеводороды гораздо более способны к замещению. Замещение галоидами происходит чрезвычайно легко, о чем еще скажу; другое замещение, характерное и столь же легко происходящее, совершается под влиянием азотной кислоты.

Затем характерно превращение этих веществ при окислении, на что мы уже и указывали в прошлую лекцию. Здесь следует заметить, что если хотя бы вести окисление в слабой степени, остановиться на превращении в карбоксильную группу, напр[имер], только одного или нескольких радикалов, то наиболее подходящим окисляющим реагентом является азотная кислота того или другого разведения. Напротив, если дело идет о том, чтобы довести окисление до конца, чтобы получить столько карбоксильных групп в частице, сколько жирных радикалов, подходящим окислителем является или смесь двуххромового кали с серной кислотой, или хромовая кислота растворяется в воде или еще лучше в крепкой уксусной кислоте, потому что она способна растворять самые углеводороды и, следовательно, обеспечить взаимодействие между окисляемым веществом и окислителем. Кроме того, с выгодой как окислители могут быть употребляемы щелочные вещества, напр[имер], хамелеон, марганцевокалиевая соль. И здесь есть интересные отношения:

окисление орто-соединений удастся по преимуществу при употреблении щелочных окислителей; в то время как кислые вещества заставляют соединения сгорать окончательно, при употреблении щелочного окислителя получается соответствующий правильный продукт. Хромовая кислота при окислении, напр[имер], ксилола даст из пара-ксилола терефталевую, или пара-кислоту, из мета-ксилола изофталевую, или мета-кислоту, но из орто-ксилола не дает никакой кислоты, а происходят продукты полного разрушения. При употреблении же умеренно щелочного окислителя с известной осторожностью из орто-ксилола удастся получить соответствующее правильное производное — фталевую или ортофталевую кислоту. Вообще можно сказать, что если при окислении вещество оказывается под влиянием кислого реагента сильно окисляющимся, склонным разрушаться, то это орто-производное.

Дальнейшее отношение различных ароматических углеводородов будет ясно из того, что будем говорить впоследствии о производных. Теперь скажу только, что к серной кислоте они относятся особенным образом, производя гораздо лучше, чем жирные вещества так называемые сульфопроизводные, сульфокислоты. Скажу, что сульфопроизводные представляют случаи замещения одного атома водорода [например, бензола] серной кислоты, лишенной одного водного остатка: $C_6H_5HSO_3$ — сульфобензоловая кислота. Затем интересно еще отношение ароматических веществ к некоторым ароматическим кислородсодержащим, и именно нитрованным веществам. По всей вероятности, многие вещества обнаруживают подобное отношение, но до сих пор это отношение было указано к двум по преимуществу. Существует, во-первых, так называемая пикриновая кислота $C_6H_2(NO_2)_3HO$, это случай замещения одного атома водорода в бензоле гидроксильной группой и трех других атомов водорода группами нитро — NO_2 . Пикриновая кислота имеет способность соединяться с бензольными углеводородами и даже, можно сказать, вообще с углеводородами, имеющими ароматическую группировку в составе. Другое же подобное вещество есть динитроанный антрахинон. О составе этого вещества не скажу, так как еще его материнского вещества нам неизвестно, но это тело принадлежит к числу кислород- и нитро-группу заключающих веществ и способно тоже соединяться с некоторыми углеводородами. Соединения углеводородов как с пикриновой кислотой, так и с этим последним веществом являются кристаллическими телами, окрашенными иногда в определенный, очень характерный цвет; форма, растворимость, определенность вида — все это позволяет, во-первых, оценить по этим соединениям чистоту вещества, которое имеется под руками, а во многих случаях дает также способ получения вещества в совершенно чистом виде. Напр[имер], готовят некоторое кристаллическое соединение с пикриновой кислотой и разлагают это соединение щелочью; пикриновая кислота входит в соединение, а углеводород освобождается в чистом, первоначальном виде. Следовательно, и для характеристики натуры некоторых ароматических веществ, и для изолирования их в чистом виде, иногда же и для определения величины частицы годятся эти соединения с кислород-содержащими нитрованными веществами и по преимуществу с пикриновой кислотой. Этим закончу описание собственно бензольных углеводородов, разумея под этим те вещества, которые представляют общую формулу C_nH_{2n-6} , т.е. являются более или менее сложными гомологами бензола.

Но затем является огромная масса, почти бесконечное количество более или менее сложных, более или менее неопредельных по формуле углеводородов, которые представляют те или другие производные бензола, т.е. заключают так или сак ароматическую группу. Говорить в отдельности о каждом из подобных производных невозможно по огромному количеству их, и потому мы ограничимся тем, чтобы указать только главные категории, главные,

так сказать, пути, по которым из бензола могут происходить более или менее сложные вещества с этой характерной ароматической группировкой в составе. Прежде всего приходится здесь поставить, как более близкие к бензолу, вещества неопределенные по отношению к бензолу. Бензол, как приходилось уже говорить, во многих случаях содержится так, как бы он был предельный: он склонен к замещению, как соединения предельные; от него получаем целый ряд производных, как и от других предельных углеводородов. Но есть вещества, которые заключают бензольную, ароматическую группировку и неопределенный жирный радикал. Простейшим из этих веществ будет, понятно, такое, которое заключает остаток простейшего неопределенного углеводорода, т.е. этилена. Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, если потеряет один атом водорода из своего состава, может принять в себя остаток бензола, радикал фенил, и получается вещество, которое к этилированному бензолу будет относиться так же, как этилен к этану. Радикал — C_2H_3 , как говорили, называется винилом; стало быть, продолжая прежнюю номенклатуру, которую везде употребляем, мы будем иметь параллельно этил-бензолу — винил-бензол. Но здесь кстати сказать, что у медали есть обратная сторона: мы с одинаковым правом можем принимать эти углеводороды как за производные бензола, так и какого-либо жирного углеводорода, напр[имер] этилбензол может быть обозначен именем фенил-этан, и быть может эти названия иной раз по отношению к неопределенным углеводородам являются более выразительными. В самом деле, говоря "винил-бензол", употребляем название не так часто встречающееся; названием "винил-бензол" не так ясно рисуется картина отношения, как "фенил-этиленом", который, очевидно с первого взгляда, есть вещество неопределенное и относящееся к фенил-этану, как этилен к этану. Но обыкновенно, собственно говоря, этот винил-бензол, или фенил-этилен, и так не называют, а по старой привычке дают ему название *стирола* или также иногда *циннамола*. Понятно также, могут существовать и его неопределенные гомологи, напр[имер] аллил-бензол, который, очевидно, тождествен с фенил-пропиленом, но только во втором случае нам приходится считаться со строением вещества гораздо более, чем когда говорим "аллил-бензол". Название "аллил-бензол" обозначает строение, потому что аллил имеет одно определенное строение, точно так же как бензол; когда же говорим "фенил-пропилен", то должны смотреть, какой пропилен и как он замещен, так как даже, если принять только один пропилен, откинув фрейндовский, то и тогда может быть разница в строении.

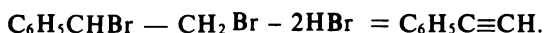
Стирол, или циннамол, — углеводород хорошо изученный. Название "стирол" напоминает вам *Styrax liquida*, которая есть бальзам — полужидкая смола, собственно смесь смолы с маслообразными веществами, известная под именем жидкого стиракса, и которая может служить источником получения стирола. Затем коричная кислота, получаемая из коричневого летучего масла, или альдегида своего, чрез окисление и называемая *Acidum Cinnamyllicum*, или также *Zimmtsäure* от слова *Zimmt* — корица и от названия *Laurus cinnamomum* — коричный лавр, может употребляться как материал для получения стирола. Если Вы из этой коричной, или цимтовой, кислоты выделяете элементы угольного ангидрида, в результате получаете циннамол, или стирол, или винил-бензол, или фенил-этилен. Это же вещество по отношению к этил-бензолу может быть прямо получено из него, точно так же как этилен получается из производных этана. Если в этильной группе этил-бензола заместить один атом водорода бромом, то можно, действуя едким кали, рядом с бромом отнять водород и перейти к стиролу:



Здесь особенно ярко выступает отношение одного вещества к другому, предельного к непредельному.

Стирол есть бесцветная, прозрачная, маслообразная жидкость, отличающаяся свойствами, которые приходится ожидать в таком непредельном веществе. Во-первых, оно легко подвергается соединению, энергично присоединяет к себе бром и вообще [ведет себя] совершенно подобно этилену. Но с другой стороны, интересно, что для этилена мы не знаем почти продуктов конденсации, тогда как для фенилированного этилена она происходит весьма легко. При некоторых условиях можно получить из стирола удвоенный стирол, дистирол называемый, а если нагреть его до температуры довольно высокой или даже оставить стоять, то он мало-помалу конденсируется, образуя более сложные частицы, и в результате получается так называемый мета-стирол — название старинное, неудачное, так как "мета" в замещенных продуктах имеет другое значение. Величина частицы мета-стирола неизвестна. Мета-стирол иногда является в виде аморфного, белого просвечивающего вещества, иногда в виде бесцветной стекловидной массы. Одно из самых замечательных отношений этого мета-стирола заключается в том, что он при нагревании опять переходит в свой мономер. Случаи такого перехода существуют, но довольно редки. Здесь мы можем вспомнить красный и желтый фосфор: красный есть полимер желтого, и нагреванием можно образовать красный фосфор из желтого, а затем обратно более сильным нагреванием перейти к мономеру — желтому фосфору. Остается еще прибавить, что отношение подобных непредельных ароматических углеводородов к окислению совершенно такое же, как углеводородов предельных, т.е., напр[имер], из винил-бензола получается в конце концов бензойная кислота.

Очевидно, что на этом пути нет причины видеть конец в винил-бензоле, но, подобно переходу от этилена к ацетилену, можно и отсюда перейти далее и к ацетиленированному веществу. Если вы присоедините к винил-бензолу два атома брома, если затем действуете энергично едким кали, чтобы отнять галоидоводородную кислоту, то вместе с двумя атомами брома уйдут два атома водорода и вы можете перейти к веществу, представляющему фенилированный ацетилен, или, как его еще называют, к ацетенил-бензол:

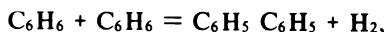


Это вещество оказывается тоже жидкостью, но притом обладает способностью именно соответственно своему строению давать металлические производные с серебром и закисной медью.

Кроме получения ацетенил-бензола из углеводорода этиленового типа посредством дальнейшего отнятия водорода, можно к этому веществу переходить и другими путями. Упомяну, напр[имер], о получении его потерей элементов угольного ангидрида из соответствующей кислоты, известной под именем фенил-пропиоловой. Очевидно, что эта кислота должна быть к коричной кислоте в таком отношении, как ацетиленовое производное к этиленовому, т.е. если вы из формулы коричной кислоты вычтете два атома водорода, то должны получить фенил-пропиоловую кислоту; прибавив к формуле ацетенил-бензола, или фенил-ацетилена, элементы угольной кислоты, получаете фенил-пропиоловую кислоту и, прибавив к этой последней два атома водорода, имеет формулу коричной кислоты:

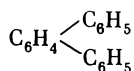


От более сложного углеводорода этого ряда, по всей вероятности можно идти и дальше, однако в этом направлении опытов пока нет, но понятно, что нет причины, чтобы не мог существовать, положим, фенил-валлилен, фенил-дипропаргил или фенил-диаллил и т.п. Этим мы исчерпали бы, таким образом, производные бензола, где замещается водород в бензоле и где общий признак заключается в том, что ароматическая группировка встречается только один раз. Но очевидно, что если мы можем рассматривать выше приведенные углеводороды как случаи замещения в бензоле, то, с другой стороны, мы можем их рассматривать как замещение в жирном углеводороде остатком бензола; другими словами, так как фенил и сам может замещать, то нет никакой причины, чтобы не было веществ, которые представляли бы замещение бензольного водорода фенилом, и здесь мы будем иметь переход к веществам, где бензольная группировка повторяется более одного раза. Эти вещества и происходят сравнительно легко или известными подходящими рациональными реакциями, или просто действием жара. Последний случай происхождения понятен: так как бензильный водород⁸⁵ легко замещается, довольно легко удаляется различными влияниями, то под влиянием высокой температуры, а еще лучше высокой температуры и слабого окислителя



каким в этом случае является, напр[имер], окись свинца, водород из двух частиц бензола выделяется, и остатки соединяются между собою.

Пожалуй, всего правильнее рассматривать все соединения как соединения равноправных остатков, в данном случае фенила с фенилом, а пожалуй, и дальше следующая степень замещения будет представлять соединение фенилена с двумя фенилами. Фенилен, как само название показывает, будет углеводород, относящийся к бензолу, как этилен к этану, т.е. бензол без двух атомов водорода. Следовательно, будет иметь формулу



Получение таких веществ вообще просто. Если возьмете бензол и пропускаете его чрез накалившую трубку над окисью свинца, получается дифенил $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ и дальнейшие продукты конденсации. Взяв, напр., монобром-бензол и отнимая от него бром металлом, остатки соединятся между собою, и вот почему при синтезе гомологов бензола по способу Фиттига из иодюра алкогольного жирного и монобром-бензола получается всегда и дифенил. Если взять бензол более бромированный, то можно получить и более конденсированные продукты. Затем, так как и галоидные соединения алюминия помогают выделению элементов бромистоводородной кислоты на счет галоида, находящегося в соединении с алюминием и водорода других частиц, то в присутствии их синтез тоже возможен.

Дальше в этом направлении усложнений мы не найдем, да и фактов, сюда относящихся, мало, но очевидно, что можно идти гораздо дальше и получать постепенное накопление бензольных группировок, из которых одни будут более обладать водородом, другие менее. Мы имеем, напр[имер], дифенил, затем дифенил-бензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ и трифенил-бензол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и понятно, что совершенно аналогично, идя дальше, имеем такие углеводороды, где, напр[имер], два равноправных остатка фениленных будут соединены между собою, и опять таких углеводородов можно предсказать множество. Понятно, что из самой формулы полученных углеводородов мы вправе сделать некоторые выводы, напр[имер], бром-дифенилов будет три изомера,

так как уже в дифениле имеем бензол однозамещенный, стало быть, как только еще один атом водорода заместится, приходится считаться с его изомерами, можем иметь орто-, мета- и пара-монобром-дифенил.

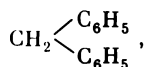
Все эти более или менее сложные вещества представляются кристаллическими, плавкими, более или менее летучими при обыкновенной температуре, по крайней мере более простые из них, и каждое может явиться родоначальником целого обширного класса производных.

Лекция XXIII. Усложнения, происходящие чрез непосредственное соединение бензольных группировок между собою, могут происходить, разумеется, и для гомологов бензола, и в таком случае, очевидно, должно различать в них способ происхождения. Возьмем простейший из гомологов бензола $C_6H_5CH_3$ — толуол. Ясно, что если толуол подвергнется такому точно уплотнению, как это мы видели для бензола, то чрез потерю одного атома водорода в ароматической группе может получиться диметилированное производное дифенила:



которое действительно известно, называется дитолилом и принадлежит к категории тех производных, которые можно представить происходящими от дифенила, дифенил-бензола, трифенил-бензола и т.д. чрез замещение водорода жирными радикалами.

Но возможен еще такой случай, что замещению подвергнется не бензольный водород, а водород жирной группы CH_3 , и один из простейших случаев такого замещения есть:



т.е. будет фенилироваться, замещаться фенилом, толуол и притом в жирной группе. Получаемое вещество представляет, в сущности, не что иное, как двуфенилированный метан. Вставши на эту точку зрения и написавши для ясности эту формулу таким образом: $CH_2(C_6H_5)_2$, очевидно, далее ожидаем $CH(C_6H_5)_3$, пожалуй, и $C(C_6H_5)_4$, т.е. имеем дифенил-метан, трифенил-метан, тетрафенил-метан. Подобные вещества тоже кристаллические углеводороды, заключающие, как видите, и ароматическую, и жирную группировку и отличающиеся от дитолила тем, что здесь ароматические группировки между собою непосредственно не соединены. Такие углеводороды известны, их получено много.

Способы получения могут быть различны, но сводятся к тому, что, напр[имер], взяв $C_6H_5CH_2Cl$, так называемый хлористый бензил, действуют на него бензолом в присутствии хлористого алюминия, или взяв хлористый бензил и монобромбензол, отнимают галоид и получают дифенил-метан. То же вещество можно получить и чрез замещение водорода в толуоле. Или так, существует тело, называемое оксиметилен, или, пожалуй, муравьиный альдегид; вещество, которое представляет метан, где один атом кислорода замещает два атома водорода CH_2O . Если теперь на смесь этого вещества и бензола действуем серной кислотой, отнимающей воду, то на счет кислорода оксиметилена и водорода бензола выделяется вода и в результате синтетически получается опять дифенил-метан.

Применяя тот же прием да только в измененном виде, вы можете получить трифенил-метан. Напр[имер], можно взять хлороформ, т.е. вещество, которое представляет состав $CHCl_3$, и в присутствии хлористого алюминия вместо

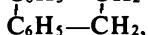
каждого из атомов хлора ввести фенильную группу; или можно взять C_6H_5 — $CHCl_2$ и точно так же ввести на место хлора два фенильных остатка.

Однако особого интереса отношения⁵⁵ этих веществ не представляли бы, если бы не было некоторых других отношений, которые впоследствии выяснятся и которые, с одной стороны, имеют техническое значение, а с другой — и научный интерес.

Мы говорили, что где существует группа жирная, напр[имер], CH_3 , или более сложная, там окисление дает группу карбоксильную: [от] толуола переходим к бензойной кислоте: точно так же будет, разумеется, и при более сложных углеводородах, хотя бы, напр[имер], в [ди-]фениле: если имеем атом водорода замещенным метилом, то окисляя получаем фенилированную бензойную кислоту. Но если жирный остаток имеет иной состав, напр[имер], только CH_2 или CH , как, напр[имер], в трехфенилированном веществе, тут как происходит окисление? Оказывается, и это правило общее не только для ароматических, но и для жирных веществ, что группа CH_2 переходит при окислении в группу CO , CH окисляясь дает группу $C(OH)$, т.е. окисление в обоих случаях, так сказать, идет до *maximum'a*. В самом деле, *maximum* окисления в первом случае есть тот, что два одноатомных атома водорода замещаются одним атомом кислорода; во втором случае водород может заместиться одноатомной кислородсодержащей группой — гидроксилом. Разумеется, есть случаи, где подобное окисление фактически оказывается не происходящим на том основании, что частица распадается прежде, чем группы CH_2 и CH подвергнутся окислению, почему получаются нечистые продукты окисления. Проверить ход окисления можно следующим образом. Если имеете соединение жирного радикала с фенилами, то группа CH_2 окисляясь дает вещество кетонное, если же имеете группу CH и если вещество ранее не распадается, то при окислении она гидроксيليруется и получается вещество спиртовой функции.

Что касается технического интереса, о котором я сказал, то он относится по преимуществу к трифенил-метану. Впоследствии мы увидим, что целые плеяды красок анилиновых, скорее ароматических, относятся именно к этому веществу как к своему генератору, т.е. вещества эти могут быть рассматриваемы как производное чрез то или другое замещение в трифенил-метане. Сюда принадлежат так называемый фуксин, анилиновые краски — синяя, зеленая и проч. и затем безазотные краски, напр[имер], розоловая кислота.

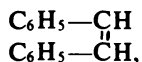
Кроме метанных производных, возможны и более сложные производные; мы можем представить себе фенилирование и в других веществах. Мы говорили о том, что любое производное бензола, гомолог бензола, может быть рассматриваемо не только как замещенный бензол, но и как углеводород жирный, замещенный фенилом. Понятно, что замещение фенилом может повторяться более одного раза, можно иметь дифенил-этан, дифенил-этилен, можно иметь дифенил-пропан и т.д., словом, огромный ряд углеводородов. Укажем на некоторые, самые простейшие из этих веществ. Напр[имер], если мы имеем тот же толуол $C_6H_5CH_3$, он может дать производное, происшедшее через потерю водородного атома не из ароматической группировки, а из жирной, стало быть, после чего остатки соединятся; получаем, очевидно, удвоение остатков толуола, представляющее двуфенилированный симметричный дифенил-этан $C_6H_5-CH_2$



вещество, которое обыкновенно называют дибензил, потому что группировке $C_6H_5CH_2$ дают название бензила.

Если теперь вы от бензила отнимете еще водород, а это возможно,

напр[имер], чрез замещение бромом и чрез отнятие бромистоводородной кислоты, то получаете



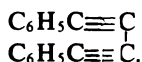
т.е. дифенил-этилен. Очевидно, дибензил и дифенил-этилен будут относиться между собою как бензол этилированный к бензолу винилированному или, лучше, как фенил-этан и фенил-этилен.

Предшествующий ряд можно дополнить, приписав еще дифенил-ацетилен $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$.

Всем вышеизложенным трем веществам присвоены еще особые названия: первому — *дибензила*, второе характеризуют именем *толуилена*, или *стильбена*, а третье называют *толаном*.

При одном уже взгляде на эти вещества можно предсказать их отношения. Стильбен будет соединяться с двумя одноатомными паями; толан способен соединяться с 4 одноатомными паями и, несмотря на присутствие ацетиленовой связи, не должен и не дает металлических производных. Каждое из этих веществ, которое хотите, может явиться опять началом целого ряда производных чрез замещение в бензольной группе. Входить в эти подробности не буду, замечу только, что все эти вещества по происхождению и по строению связаны с довольно интересной группой стильбенных производных, которые, как увидим впоследствии, происходят чрез уплотнение бензольного алдегида или летучего масла горьких миндалей. Вещества эти по наружности, как вообще углеводороды подобного уплотнения, представляют твердые, кристаллические тела. Из других отношений характерно одно: так как здесь углеводородные ароматические группы между собою непосредственно не соединены, то при достаточно сильной реакции окисления и т.п. с разрушением жирной группировки разъединяются ароматические группировки и получаются производные бензойной кислоты. Замечу, кстати, что не всегда происходит разъединение, когда жирные группировки являются связью. Разъединение произойдет, если окисление ведется энергично, но иногда можно окислить вещество совершенно без разрушения. Мы имеем пример: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ — углеводород метилированный, производное дифенил-метана, или, если хотите, производное, представляющее фенил и толил, замещающий водород в метане, и, следовательно, это будет фенил-толил-метан (толилом называется остаток толуола). Если такое вещество окисляете, то, согласно указанной правильности, получается превращение CH_2 в CO , а CH_3 в $\text{CO}(\text{OH})$; получается кислота, которая вместе с тем имеет характер кетона; это есть кетоно-кислота, называемая бензолбензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NO}$; о ней у нас речь будет впереди.

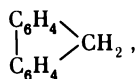
Если мы пойдем несколько дальше, то можно получать производные более сложные, и между этими более сложными производными жирных углеводородов можно одним путем удвоения прийти к весьма интересному телу — диацетенил-бензолу. Если, напр[имер], металлическое производное фенилированного ацетилена $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNa}$ осторожно подвергается отнятию металла галоидом или окислением слабым окисляющим веществом, как, напр[имер], раствором красной кровяной соли, то с выделением металла получается углеводород состава



Как видите, достигаем весьма значительной степени неопредельности, 16 атомов угля только на 10 атомов водорода, тогда как, напр[имер], в толане $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. На этот углеводород $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ обращаю особое внимание, он интересен и как углеводород, богатый углеродом, и, с другой стороны, тем, что является на-

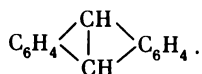
чалом, материнским веществом, опять красильного вещества, весьма важного в практике, — кубовой краски, индиго (синей краски). Исследования, сделанные Байером, показали, что, подобно тому как трифенил-метан является центром красок анилиновых, так диацетенил-бензол является началом индиго⁸⁷.

Во всех тех производных, о которых я говорил, вы имеете участие обыкновенно одноатомных групп, но говоря о дифениле, мы сказали, что можно допустить соединение многоатомных групп, напр[имер], C_6H_4 — фениленного остатка двухатомного с другим фениленным остатком; подобное же отношение можно иметь и здесь. Так, напр[имер], к подобному случаю мы могли бы причислить $C_6H_4=CH_2$, соединение, которое еще неизвестно; но вещество



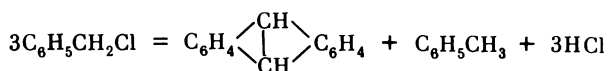
представляющее соединение двух фенилов между собою и с группой CH_2 , получено; это углеводород, известный под именем *флуорена* — эмпирическое название, основанное на том, что он флуоресцирует. Вещество это опять послужит началом целого ряда углеводородов.

Все сказанное показывает, какое существует огромное разнообразие углеводородов, в которых бензойная группировка повторяется более одного раза, вследствие ли непосредственного соединения бензойных группировок, вследствие ли их соединения посредственно чрез жирные, боковые цепи. Но, кроме того, есть случаи, где соединения, как видите во флуорене, происходят, так сказать, вдвойне — и так и сяк, и подобные случаи соединения могут быть весьма многочисленны; некоторые из них заслуживают быть упомянутыми. На первом плане по своему практическому значению и по исследованности становится углеводород изомерный с толаном, тоже, следовательно, $C_{14}H_{10}$, но имеющий другое строение и другие свойства, известный под именем *антрацена*. Этот углеводород находится в дегте каменного угля вместе с другими углеводородами, откуда впервые был добыт в виде твердого вещества, имеющего красивую голубую флуоресценцию. Вещество это, оказывается, принадлежит к числу таких, где участвуют многочисленные группы, как жирная, так и ароматическая; это тело заключает в себе две ароматические группировки и две жирные. Так как продукты сильных реакций на это вещество, напр[имер], действие расплавленного едкого кали и т.д., представляют производные бензольные, заключающие один раз ароматическую группировку, то отсюда следует вывод, что две ароматические группировки в антраcene между собою непосредственно не связаны, и вот та формула строения, которую обыкновенно приписывают антрацену:

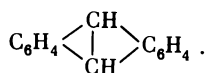


Вы видите, что здесь есть некоторая близость к флуорену, о котором только что упомянуто⁸⁸.

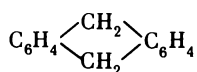
Антрацен может образоваться, кроме сухой перегонки, и различными иными путями, которые более или менее говорят за указанное строение. Так, хлористый бензил $C_6H_5CH_2Cl$ при нагревании в запаянных трубках с водою или другими веществами, отнимающими хлористоводородную кислоту, способен превращаться в антрацен:



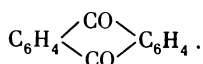
—остаток, C_6H_5CH чрез потерю водорода от C_6H_5 и удвоение C_6H_5 дает ту же группу:



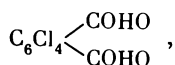
Но что действительно антрацену принадлежит такая формула, это в особенности является ясным из некоторых других способов его происхождения. Нужно заметить, что антрацен, во-первых, может восстанавливаться до известной степени. В самом деле, на счет уничтожения связи между $CH-CH$ можно представить себе присоединение водорода: двуводородистый антрацен



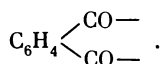
известен. Раз возможно это превращение, становится возможным и замещение водородов групп CH кислородом; получается вещество, которое по отношению к антрацену составляет как бы продукт замещения двух водородов двумя атомами, т.е. неэквивалентным количеством кислорода. Подобные продукты замещения водорода кислородом атом за атомом для ароматических углеводородов встречаются и несут особое название хинонов; следовательно, для антрацена имеем антрахинон, вместе с тем это вещество есть quasi-кетон⁸⁹, заключая кетонную группу



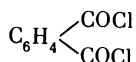
С другой стороны, припомните фталевую кислоту; она хоть орто-производное бензола, в котором два атома водорода замещены карбоксилowymi группами, следовательно, имеем формулу



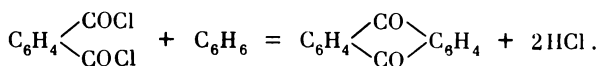
т.е. содержит группу



Если возьмете хлористое производное, где вместо водного остатка стоит хлор, то имеее хлор-ангидрид фталевой кислоты

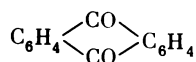


На это вещество, действуя бензолом в присутствии хлористого алюминия, вместо обоих атомов хлора можно поставить двухатомный остаток C_6H_4 , т.е. получить антрахинон:



Итак, с одной стороны, способы образования антрацена из вещества известного строения, с другой — его распадение при сильных реакциях на бензойную кислоту показывают, во-первых, что здесь ароматические группировки непосредственно между собою не соединены, во-вторых, что есть жирная

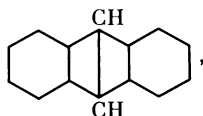
группировка, которая, очевидно, захватывает ароматическую в двух местах, и в-третьих, так как мы можем получать



и т.п. из производных фталевой кислоты (орто-ряда), значит, жирная группировка находится к ароматической в орто положении.

Если возьмем случай образования из кислоты бензоил-бензойной $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, отвечающей фталевой, о которой говорили недавно, то отнятием водорода и водного остатка мы перейдем к антрахинону.

Все эти соединения указывают, что антрацен может быть изображен такой подробной формулой строения:



т.е. он представляет две бензольные группировки, которые в орто-положении соединены двумя атомами угля, между собою соединенными. Если хотите, это — этан, в котором 4 атома водорода замещены симметрично двумя фениленными двухатомными группами.

На этом углеводороде мы остановили наше внимание несколько подробнее, во-первых, потому, что интересна его изомерия с толаном, о котором выше упоминали, и с углеводородом *фенантrenom*, о котором скоро скажу, во-вторых, интересно его отношение к свету. Если он подвергается в растворах действию света, то получается мало-помалу гораздо менее растворимое кристаллическое соединение того же состава, как антрацен, называемое *пара-антраценом*. Очевидно, это вещество представляет полимер антрацена, потому что, будучи расплавленным, снова превращается в обыкновенный антрацен. Этот случай полимеризации вещества только под влиянием света не единственный, так как бромистый винил, или монобром-этилен, по опытам Львова, также полимеризуется только под влиянием света, а не химических реактивов.

Антрацен интересен затем по своему техническому значению, подобно тому как интересны трифенил-метан и диацетенил-бензол. К антрацену примыкает одно весьма важное красильное вещество. Если в антрацене представим себе оба угля групп CH окисленными, то имеем антрахинон, и если затем вместо двух атомов водорода ставите два водных остатка, то получаете красильное вещество ализарин, которое, значит, является дигидроксилированным антрахиноном. Ализарин благодаря получению антрацена посредством сухой перегонки каменного угля фабрикуется в большом количестве на химических заводах, так что в настоящее время культура марены упала, тогда как прежде она служила единственным источником этой весьма распространенной краски.

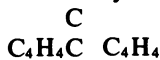
Этим закончу описание усложнений углеводородов, какие происходят вследствие удвоения, или, лучше говоря, накопления ароматических ядер чрез их взаимодействие или с помощью жирных группировок, и перейду теперь к одной замечательной форме тоже усложнения уплотнения, но где ароматические ядра, так сказать, взаимно друг друга дополняют, где каждое из них, взятое отдельно, само по себе неполно, так что некоторые атомы углерода принадлежат как одному, так и другому ядру.

Лекция XXIV. Заканчивая прошлую лекцию, я сказал, что существует еще один способ усложнения ароматического ядра, ведущий к особому порядку углеводов более сложных и по эмпирической формуле более неопределенных, чем бензольный ряд. Простейшим представителем, на котором все яснее выражается этот принцип образования, является углеводород *нафталин*, бывший издавна предметом многих исследований, но отношения его, в особенности к бензолу, установились только в последнее время, после развития теории ароматических соединений Кекуле.

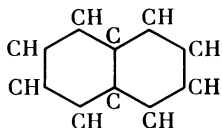
Нафталин имеет состав $C_{10}H_8$, следовательно, представляет вещество значительной неопределенности — C_nH_{2n-12} . Это вещество по всем своим отношениям: по способности трудно присоединять водород и галоиды и после присоединения легко их выделять, по значительной способности обменивать водород, по образованию нитрованных и других соединений — несет на себе, несомненно, признаки ароматического вещества. Ароматическая натура нафталина доказывается еще и тем, что если нафталин подвергается осторожному окислению, напр[имер], азотной кислотой, то получается фталевая кислота, а она, как мы уже знаем, есть продукт окисления орто-двузамещенных производных бензола. Если мы берем бензол, в котором 2 водорода в орто-положении замещены двумя жирными радикалами, то при употреблении в особенности щелочных окислителей дойдем до орто-фталевой, или просто фталевой, кислоты. Теперь кстати заметить, что свое название фталевая кислота получила от нафталина, так как окислением его она впервые и была получена.

Если приложим к нафталину тот взгляд, который уже был приложен нами к бензолу и его гомологам, то нафталин является орто-двузамещенным бензолом, следовательно, его образование сводится к тому, что в остатке от бензола C_6H_4 двух атомов водорода не достает и на их месте в орто-положении стоит все остальное; это остальное будет C_4H_4 . Какая же это группа, жирная или ароматическая? Если C_4H_4 будет представлять два отдельных жирных радикала, заключающий каждый C_2 , то это должны быть радикалы весьма значительной неопределенности; но нафталин не оказывается неопределенным, как неопределенные жирные углеводороды соответственного состава, он способен к прямым присоединениям настолько же, насколько бензол, с другой стороны, нет реакций, которые указывали бы на присутствие жирного вещества в нафталине. Если вы вставите на место водорода в нафталине хлор, то охлоренные продукты его также не способны к двойным разложениям, как и хлоробензолы. Итак, надо предположить, что жирной группировки в нафталине вовсе нет, а есть только ароматические, т.е. что есть только ароматический водород, ароматический углерод, что неопределенным в смысле неопределенности жирных углеводов он назван быть не может.

За одну ароматическую группировку в нем ручается образование фталевой кислоты; спрашивается, в каком же отношении должен находиться остаток C_4H_4 , чтобы согласовать нахождение только ароматических, так сказать, углеводов в нафталине с его составом, в котором, очевидно, не достает угля, чтобы признать два отдельных ароматических ядра, как признаем их в дифениле. Впервые Эрленмейер предложил гипотезу относительно строения нафталина, гипотезу, предполагающую, что нафталин заключает два бензольных ядра, имеющих два атома угля общие. В таком случае мы можем написать его формулу так:



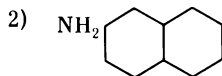
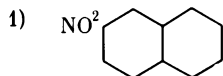
и сказать, что в некоторых случаях правая сторона является бензольным ядром, в других — левая, иными словами, это C_2 относится к обоим остаткам C_4H_4 одинаково. В смысле теории Кекуле надо изобразить это двумя шестиугольниками, соединенными



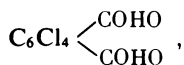
так, что один бок будет общим и на концах его будут стоять атомы угля без водорода.

Такое-то строение нафталина действительно и считается доказанным, доказанным не на основании только тех соображений, о которых я сказал, но на основании и всей совокупности известных фактов относительно самого нафталина и его производных. Одним из таких фактов является возможность образования продуктов, которые происходят так, что в одном случае бензольное ядро, в них находящееся, надо принять происшедшим на счет одной стороны нафталиновой частицы, а в другом — на счет другой. Я сказал, что когда фталевая кислота происходит из нафталина, то, очевидно, часть нафталинного состава разрушается, т.е. одна из групп C_6H_4 служит материалом для образования двух карбоксильных групп.

Если, стало быть, удастся получить превращение таким образом, чтобы в одном случае разрушалась одна сторона частицы, а в другом другая, и если в обоих случаях результат будет один и тот же, то мы будем иметь фактическое доказательство симметричности двух сторон в формуле нафталина. Такие доказательства действительно даны. Если подвергать окислению не просто нафталин, а нитроованный нафталин, то получается нитрофталевая кислота. Если же нитронафталин подвергнуть сперва редукиции, причем нитро-группа переходит в амидо-группу NH_2 , и затем окислить, то происходит не амидофталевая кислота, а просто фталевая кислота, т.е. в обоих случаях разрушению подвергается сторона не нитроованная, а в другом замещенная, т.е. та, которая образовалась из нитроованной восстановлением:



Другой случай заключается в следующем. Если нафталин при известных условиях подвергается окислению, то два атома водорода могут заместиться двумя атомами кислорода, следовательно, получится так называемый нафтохинон $C_{10}H_6O_2$. Совершенно подобное превращение может происходить с нафталином, в котором уже произошло замещение водорода хлором. Если мы имеем $C_6H_4C_2Cl_2O_2$, то при окислении получим фталевую кислоту, т.е. разрушается не сторона C_6H_4 , а замещенная сторона, заключающая хлор и кислород. Действуя на $C_6H_4C_2Cl_2O_2$ пятихлористым фосфором, можно заместить кислород хлором: $C_6H_4C_2Cl_2Cl_2$; теперь при окислении получается опять фталевая кислота, но уже четырех-охлоренная:



т.е. в первом случае разрушалась охлоренная сторона, во втором случае при большем замещении хлором разрушается сторона незамещенная, а результатом в обоих случаях является фталевая кислота с бензойной группировкой.

Этими фактами можно считать строение нафталина установленным. Вместе с тем видим, в чем заключается особый способ конденсации бензойных групп: получаем частицу, которая представляет две ароматические группы неполные, взаимно дополняющиеся.

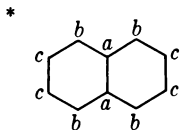
Очевидно, можно идти и дальше. Можно представить себе, что еще дальше происходит подобное накопление ароматических групп, и если затем, приставляя большее и большее число бензойных ядер, которые взаимно дополняются, будете сравнивать эмпирический состав углеводородов, то при одинаковом усложнении имеете правильное возрастание величины частицы: бензол C_6H_6 , нафталин $C_{10}H_8$, их разность $=C_4H_2$; дальше имеете $C_{14}H_{10}$ — ту же разность C_4H_2 , еще далее $C_{18}H_{12}$ — разность C_4H_2 и т.д. Эти углеводороды существуют. Все они носят на себе признаки ароматических углеводородов, и вот, напр[имер], углеводород $C_{14}H_{10}$, ближайший за нафталином, находящийся в таком же отношении к нафталину, как нафталин к бензолу, будет изомером толуилена, но существенно от него отличается — фенантрен.

Переходя к частному описанию этих углеводородов, скажем, что нафталин принадлежит к числу очень прочных углеводородных веществ и образуется при высокой температуре из весьма многих органических соединений. Даже такие простые вещества, как болотный газ, и те при достаточно высокой температуре дают некоторое количество нафталина. Вы можете получить также некоторое количество нафталина, пропуская винный спирт чрез до красна накалившую трубку. Отсюда, очевидно, уже должно быть заключение, что нафталин встречается везде, где есть сухая перегонка при высокой температуре, почему каменный уголь является главным источником получения нафталина, как и всех других подобных углеводородов: нафталин, антрацен, фенантрен и т.п. — все они находятся в продуктах сухой перегонки каменного угля, нефтяных остатков и пр.

Нафталин получается, очевидно, из тех порций сухой перегонки каменного угля, которые кристалличны, т.е. имеют высокую точку кипения; так он и добывается. Так как нафталин имеет приложение отчасти и техническое, как продукт, из которого можно доходить до красильных веществ, то его добывание совершается фабричным путем. В чистом виде нафталин имеет вид листоватых, белых флуоресцирующих кристаллов. Запах нафталина особый, довольно характерный, более или менее известен каждому; это запах сажи, которая всегда содержит немного нафталина, как продукт сухой перегонки. Из других свойств нафталина, заметим: он плавится при 79° , кипит без разложения при 218° , в воде, конечно, нерастворим, в спирте плохо, хорошо растворяется в различных летучих маслах, напр[имер], скипидаре, в нефтяных маслах, а также в некоторых других жидкостях: хлороформе и т.п.

Нафталин в смысле химическом приравняется бензолу, но есть, однако, и одно важное отличие, которое вытекает уже прямо из формулы нафталина и которое вполне отвечает фактам, а именно вы видите, что в нафталине нет симметрии по всем направлениям.

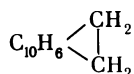
Если вы будете рассматривать* значение атомов угля, имеющих при себе водород, то они по отношению к месту, называемому место спайки *aa*, очевидно, будут распадаться на две категории: четыре (*b*) атома угля, ближе находящиеся к месту спайки, неодинаковы с прочими (*c*) атомами угля, а следовательно, и атомы водорода им принадлежащие также различны, значит, уже на первой степени замещения можно получать для нафталина два производных. И действительно, все однозамещенные производные нафталина, как впоследствии увидим, являются в двух видоизменениях, которые различаются



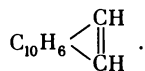
названиями α и β . Продуктов замещения нафталина весьма много; мы остановим наше внимание только на некоторых, которые и в нафталине являются исходной точкой для целого ряда веществ; это именно замещение алкогольными радикалами, или алкилами, как называют иногда алкогольные радикалы. Замещения эти идут совершенно так же, при тех же условиях, при каких получается, например, бензол метилированный, этилированный и т.д. Исследования здесь немногочисленны, так как интерес имеется второстепенный. Впрочем, одно обстоятельство, одну черту физических свойств стоит заметить, а именно метилированные, этилированные замещенные нафталина — вещества не твердые, но жидкости, хотя труднее летучие, чем нафталин, но жидкие при обыкновенной температуре. Кроме того, эти вещества не легче воды, как огромное большинство, почти все жидкие углеводородные тела, а немного тяжелее, тонут в ней, хотя не быстро.

Кроме продуктов замещения, в которых радикалы алкогольные многоатомные. Подобно тому как видели происхождение дифенила, флуорена и т.п., так и здесь возможны некоторые такие производные. Из них укажем только на *аценафтен* и *аценафтилен*, кристаллические углеводороды; один находится и в дегте каменного угля как продукт сухой перегонки.

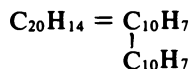
Аценафтен есть нафталин, в котором два водорода замещены группой этилена $C_{10}H_6C_2H_4$. Если берем нафталин этилированный $C_{10}H_4C_2H_5$ и если это вещество подвергается отнятию водорода, хотя бы действием высокой температуры, тогда уходит атом водорода от $C_{10}H_7$ и от CH_3 , следовательно, имеем



— это и есть аценафтен. Если еще отнимете 2 атома водорода, то между жирными группами поместится двойная связь, и будем иметь вещество жирное непредельного типа — *аценафтилен*:



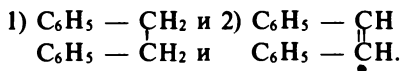
Затем возможно от нафталина происхождение и того ряда производных, которые отвечают дифенилу. В самом деле, при известных условиях, например, при отнятии от монобромнафталина брома, можно получить углеводород *динафтил*, который представляет состав



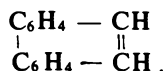
— два остатка нафталина, два[нафтила]⁹⁰, как называют радикалы нафталина, соединенные между собою и относящиеся к нафталину, как относится дифенил к бензолу.

Идя далее, мы сказали уже, что можно представить три бензольных ядра, которые взаимно дополняются так и сая. И вот одним из этих веществ является $C_{14}H_{10}$ — *фенантрен* — углеводород кристаллический, встречающийся в дегте каменного угля, труднолетучий, легкоплавкий. Фенантрен может быть получен искусственно, и эти пути получения вместе с его отношениями, превращениями под влиянием реагентов, особенно окислителей, указывают на его строение и различие от антрацена. Дело в том, что если мы возьмем жирные углеводороды двуфенилированные, заключающие два атома угля жирные, то из них можем переходить к фенантрону, как от нафталина к ди-

нафтилу, от бензола к дифенилу. Эти углеводороды знакомы:



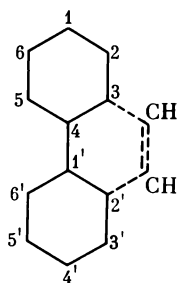
Первый есть не что иное, как симметричный дифенилированный этан, который мы знаем под именем дибензила, а второй — симметричный дифенилированный этилен, известный под именем толуилена, или стильбена. Если вы подвергнете эти вещества действию высокой температуры, особенно в присутствии окиси свинца, то чрез удаление водорода получаете соединение ароматических групп между собою — образование фенантрена



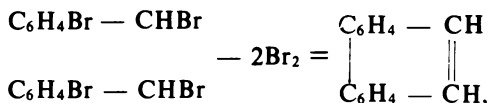
Выше еще я забыл сказать, что и нафталин подобным образом синтезируется из фенилированного бутилена, имеющего такое строение, что углеводы соединены последовательно: при высокой температуре получается явление замыкания и образование нафталина.⁹¹



Теперь с первого взгляда кажется, что в фенантрене вы имеете СН — СН жирную группировку, но в сущности этого нет; на деле вы имеете дифенил, в котором ацетилен заместил два атома водорода, что не мешает веществу представлять чисто ароматический характер. В самом деле, возьмем схему. В дифениле два бензольных ядра соединены между собою. Если

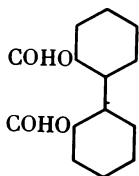


в орто-положении вы будете иметь замещение группами СН, т.е. в 3 и 2' встанут С с Н, и если эти СН между собою вдвойне соединены, то имеете еще бензойное ядро. Что замыкание происходит на месте орто, доказательством служит не только то, что вообще к такому уплотнению, такой внутренней конденсации склонны по преимуществу орто-соединения, но это доказывается еще и тем, что можно произвести замыкание без высокой температуры, а просто взять бромированный толуилен или бромированный дибензил и от них отнятием брома перейти к фенантрону:



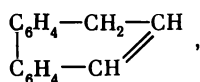
при этом произойдет замыкание в двух местах. Но это происходит тогда, когда бром в каждой фенильной группе находится по отношению к жирной в орто-положении; только из орто-производных получается таким образом фенантрен. Это строение как производного дифенила доказывается тем, что при окислении можно из фенантрена получать производные дифенила. Сначала окисление ведет к образованию так называемого фенантренина, но

при соблюдении некоторых условий доходит до дифеновой кислоты, т.е. до такого дифенила, в котором на орто-месте, около места спайки, стоят карбоксильные группы:



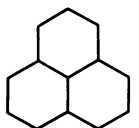
Это [дает] возможность, не нарушая связи двух бензольных ядер, которые находятся в дифениле, перейти от фенантрена к такому продукту [и] доказывает, что фенантрен есть производное дифенила.

Лишне говорить, что фенантрен может иметь ряд замещенных жирными радикалами производных, они мало исследованы; но можно идти дальше в различных, так сказать, направлениях. Представьте себе, напр[имер], что в фенантрене между C_6H_4 и жирным радикалом вдвинулась еще группа, напр[имер], CH_2 . Тогда имеете более сложный углеводород



который содержит одним атомом угля больше. Он известен под названием *флуорантена*, указывающим, что углеводород имеет отношение к флуорену⁹².

Затем возможны, очевидно, такие углеводороды, которые представляют, так сказать, смесь типов. Напр[имер], в постройке фенантрена, с одной стороны, можно видеть бензольное ядро, а с другой — нафталиновое ядро; к ним еще может примкнуть 6-угольник; и действительно, такие углеводороды есть, по крайней мере предполагают их существование, хотя они малоисследованы:⁹³



Сюда можно причислить *хризен*, *пирен* и т.д. Это будут углеводороды, происходящие таким нарастанием бензольных ядер, которые взаимно дополняются. Каждый из углеводородов является центром, около которого группируется масса производных, и где конец этого усложнения углеводородов, до сих пор еще не установлено.

Что касается до производных самих углеводородов, то укажем сначала на то, что слово "*производные*" можно понимать в весьма обширном смысле. До сих пор, говоря о производных, мы упоминали только о более простых, более близких, которые не выводили нас из группы углеводородных веществ; иногда приходилось, правда, упоминать о замещенных галогидных, замещенных нитрованных, но главным образом говорили о производных, где заместителями служат углеводородные радикалы. Кроме углеводородных радикалов, можно взять многообразные группы, которые могут замещать водород в углеводороде, и одну из них, именно карбоксильную мы часто встречали; кроме нее, могут встречаться гидроксильные группы, группы альдегидные, состоящие из угля в соединении с водородом и кислородом и проч., и проч. Подобные группы

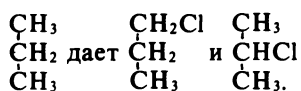
придают веществам известную, характерную определенную функцию. Напр[имер] гидроксильную группую определяется функция алкогольная, далее известные группы определяют функции гидратные, альдегидные и т.д., а такие тела — алкоholes или спирты, кислоты, альдегиды и пр. — составляют, так сказать, весь предмет органической химии. Оказывается, что углеводороды, в сущности, есть тела, около которых группируется вся органическая химия. Возьмите любое тело из тех, которые опишем еще, и всегда можно свести его на известный уже углеводород или на соединение нескольких углеводородов, в которых произошло то или другое замещение. Вот почему я посвятил более подробное описание углеводородам; заканчивая этот отдел и переходя к следующему, я уже не буду входить в подробности, предполагая их известными, а буду просто ссылаться на прежде сказанное.

Лекция XXV. К упомянутым нами углеводородным органическим соединениям всего ближе примыкают галоидные производные этих веществ. В самом деле, если мы представим себе замещение водорода галоидом, замещение, как знаем, эквивалентное, пай за пай, то с первого взгляда ясно, что тип соединения, степень его сложности не нарушается. Напротив, когда входят многоатомные элементы: кислород, азот и проч., они могут вводить за собой новые пай или даже новые группы, т.е. могут служить посредниками для связи нескольких радикалов в одну частицу, чрез что первоначальный тип утрачивается. На основании этого галоидные производные удобнее всего описывать после каждой данной группы веществ, и нам в настоящее время, следуя этому принципу, следует говорить о *галоидных производных углеводородов*.

Мы знаем довольно подробно различные углеводороды с их различным строением и натурой, почему по отношению к их галоидным производным я буду краток. Мы имеем галоидные производные, если представляем себе, что большее или меньшее число атомов водорода в углеводороде заместилось галоидом. Очевидно, здесь мы можем различать соединения по степени замещения, по натуре галоида и, мало того, еще по положению галоида. Очень часто встречаются случаи, где углеводород один, а галоидных производных для этого углеводорода более одного; очевидно, для этого нужно только, чтобы не все атомы водорода в данном веществе были одинакового химического значения. В бензоле, напр[имер], мы, очевидно, можем иметь один случай замещения *одного* атома водорода галоидом; при двух атомах галоида мы уже имеем известную изомерию. В жирном соединении, которое не представляет изомеров, подобно бензолу, очень часто при первом шаге замещения есть изомерия. Если имеете этап

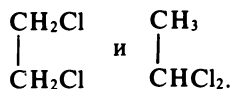


где все атомы водорода вследствие симметрии однозначны, то, понятно, однозамещенное соединение не будет представлять изомерии. Для пропана, который точно так же не представляет сам собою изомеров, однозамещенные галоидные производные будут являться в двух изомерных видоизменениях, так как возможно замещение в CH_3 и CH_2 , т.е.



Если перейдем к замещению более высокому, то является большее число случаев изомерии. Если один атом водорода замещен галоидом в этане, то уже нарушена симметрия и тогда атом хлора или вообще галоида, приходящий вновь, может встать или около первоначально вошедшего галоида, или в другой

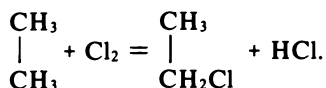
половине, и, следовательно, двузамещенных веществ два:



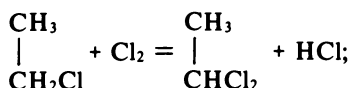
Из этого видно, что вообще замещенные галоидные производные углеводов могут быть крайне разнообразны, чрезвычайно многочисленны и гораздо многочисленнее и разнообразнее, чем сами углеводороды, для которых также могут существовать чуть не бесконечные случаи изомерии.

Что касается до происхождения галоидных производных, то способы, которые прилагаются для получения хлористых и бромистых соединений, одинаковы, но иод становится совершенно отдельно по случаю своего малого сродства к водороду. Галоидные производные фтора⁹⁴ мало известны, и про них достаточно сказать, что они могут существовать и получаются таким же способом, какие существуют для хлористых, бромистых и иодистых соединений.

Главный способ происхождения хлористых и бромистых производных — прямое замещение. Вообще говоря, если хлор или бром действуют на углеводород, то водород в большем или меньшем количестве выделяется в соединении с галоидом, образуя галоидоводородную кислоту, а на место выделившегося водорода атом за атомом становится галоид. Самый простейший случай будет, напр[имер], для этана:



Если действие идет дальше, то второй атом водорода точно так же замещается:



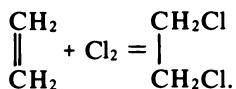
если реакция идет еще дальше, то замещается третий водород, и т.д. На деле реакция так чисто и последовательно обыкновенно не происходит, а сразу образуется несколько продуктов замещения. Можно, конечно, установить условия так, что одно соединение будет преобладать, но обыкновенно нельзя получить совершенно чистой реакции: рядом с однозамещенным получаются идвузамещенные и часто более замещенные. Получение этого прямого замещения удастся при разных условиях: иногда вещество немедленно подвергается действию галоида при прикосновении, иногда приходится употреблять нагревание, иногда нужно содействие света, чтобы охлорение или обромление произошло.

Если теперь мы обратимся к иоду, то оказывается, что прямое замещение для него невозможно. Действуя иодом, вы не выделите водорода из органического соединения, не заместите его, так как образующийся при замещении иодистый водород обратно переводит иодистое производное в углеводород. Но можно несколько изменить реакцию, взяв другое вещество, которое могло бы разрушать иодистый водород (выделять водород), и тогда иод встанет на место водорода в углеводороде. Таким веществом является кислород или, правильнее, все окисляющие вещества, а между ними в этом случае самое подходящее — иодноватая кислота или все равно иод и щелочь, потому что в присутствии щелочи образуется иодноватая кислота; тогда водород из HI выделяется в виде воды, а иод становится на место водорода в углеводороде. Однако все-таки эта реакция не идет так хорошо, как обромление и охлорение. Иногда можно вставить иод в органическое соединение обычным разложением хлористого или бромистого соединения, так, напр[имер], есть случаи, что иодистое соединение получается при действии хлористого или бромистого соединения на известное металлическое соединение иода.

Понятно, что такое замещение, о котором я сказал, возможно для всякого углеводорода при некоторых условиях независимо от его предельности или непредельности; но если углеводород неопределен, то, кроме замещения, является еще возможность образования галоидных производных чрез присоединение; во многих случаях присоединения избежать нельзя, а приходится получать продукты присоединения, потом замещения, а потом от происшедшего предельного вещества опять, отнимая галоид или галоидоводородную кислоту, можно перейти к непредельному веществу. Понятно, что во многих случаях можно прийти таким образом к одному и тому же результату, в некоторых же случаях — к результатам различным. Один из более простых случаев будет, если вы берете этан и подвергаете его охлорению. Сначала происходит замещение атома водорода атомом хлора, на второй ступени опять замещение атома водорода и в той же самой половине частицы, в которой уже встал галоид. Надо сказать, что все новые пары галоида становятся уже около вошедшего прежде. Если же поставите вопрос, куда становятся при замещении атомы галоида, когда на все атомы водорода равного качества, то можно сказать, что вообще, если охлорение идет без нагревания или со слабым нагреванием, подвергается замещению водород наименее гидрогенизированной группы; если же охлорение совершается при высокой температуре, напр[имер], галоид действует на пары вещества, то обменивают свой водород наиболее гидрогенизированные группы.

Если вы получите чрез замещение C_2H_4 , то чрез присоединение хлора к этилену, не-
 CH_2Cl_2

предельному углеводороду, очевидно, получаете другой охлоренный углеводород симметричного строения:

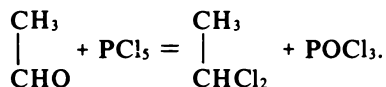


Во многих случаях может быть и так, что и чрез замещение, и чрез присоединение получаются одинаковые продукты. Замечу, что способ присоединения прилагается к иоду, как и к другим галоидам, хотя менее энергично.

Кроме этих двух способов, замещения и присоединения, существует еще весьма общий способ, который по преимуществу служит для получения галоидных производных в чистом виде. Это способ замещения же, но только не водорода, а водных остатков. Нам приходилось говорить, что вещества, которые представляют углеводороды, обменившие свой водород на водные остатки, будут спирты, или алкоголи. От этих-то различных спиртов чрез замещение водного остатка галоидом и можно переходить к галоидным производным углеводородов. Вы, конечно, знаете, что замещение гидроксильных групп совершается вообще при действии галоидных соединений фосфора. Поэтому если действуете пятихлористым фосфором на гидрат, то кислород гидроксила образует хлорокись фосфора, 2 выделившихся атома хлора делятся так, что один выделяется в соединении с водородом в виде соляной кислоты, другой становится на место выделившегося гидроксила. Другие соединения фосфора могут также служить для замещения галоидными группами; получение хлористого *фенила*, хлористого сульфурила основывается на подобной реакции, т.е. замещение гидроксильной группы хлором. В этом заключаются главные общие способы происхождения галоидных производных углеводородов.

Первым частным случаем происхождения их является замещение кислорода хлором. В некоторых случаях тоже галоидные соединения фосфора, действуя на вещества ангидридные, т.е. содержащие кислород не в виде водного остатка, а кислород, обеими единицами родства связанный с углем, обменивают кислород на хлор — образуется хлорокись фосфора, причем хлор становится на место кислорода в эквивалентном количестве; два атома хлора за один атом кислорода.

Напр[имер], вещество $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$ может быть получено не только путем прямого охлорения, но также путем замещения при действии пятихлористого фосфора на вещество CH_3CHO , которое называется уксусным алдегидом:



Кроме того, наконец, существуют способы образования галоидных производных, которые, можно сказать, исключительны, прилагаются только для известных частных случаев, при которых они и рассм[атриваются].

Со способами происхождения галоидных производных является весьма тесно связанной их номенклатура (номенклатура нельзя сказать, чтобы была достаточна). Существующая номенклатура нельзя сказать, чтобы была достаточна во всех случаях различно построенных изомеров, но в наиболее важных случаях достаточна; в редких же случаях, кроме имен, употребляют формулу соединения. Вообще случаи замещения выражаются словами „охлоренный“, „обромленный“; к иоду соответствующего слова, „оиоденный“, не прилагается, но употребляют другой оборот, прямо прибавляют имя галоида к тому веществу, в котором обромление, охлорение, присоединение иода произошло, говорят: хлор — такое-то вещество, иод — такое-то вещество. Если хотят обозначить в то же самое время количество галоида, то прибавляют латинское, греческое или даже русское числительное, напр[имер]: бром-бензол — это бензол, замещенный бромом; но если хотят обозначить, что именно получается, говорят: моно-бром-бензол, двубром-бензол, трибром-бензол. Если же числительного нет, то в большинстве случаев это значит, что имеется первая степень замещения. Иногда прилагательные „хлористый“, „бромистый“ связываются не с именем вещества существующего в отдельности как частица, а с именем радикала, который в этом веществе предполагается существующим, т.е. группою, которая действительно может встречаться в ряде производных, и в этом случае уже независимо от способа происхождения употребляется одно имя. Напр[имер], CH_3Cl — вещество, которое можно назвать одноохлоренный метан, или короче монохлор-метан, или еще короче хлор-метан, но обыкновенно привыкли его называть хлористым метилом, как бы он ни получился, т.е. составляют имя из названия галоида и радикала метила — способ, который прилагается и в других производных. По отношению к веществам гидратным, понятно, такие вещества как CH_3Cl , CH_3J являются галоидоангидридами, специально хлорангидрид, иод-ангидрид, и к веществам, происшедшим таким образом чрез замещение, в особенности прилагается такое название: прилагательное в соединении с именем радикала, который рассматривался присутствующим в гидрате. Напр[имер], этиловый спирт или алкоголь есть гидрат группы C_2H_5 — радикала этила, отсюда берутся названия: хлористый этил, бромистый этил и т.д. хлористый пропил, хлористый изопропил, смотря по тому, куда встанет один атом галоида, так как два моно-хлор-пропана изомерны.

В некоторых соединениях название употребляется иногда от способа образования, и это в известных случаях выгодно для того, чтобы обозначать изомеры. Так, положим, соединение симметричного строения



получается присоединением хлора к этилену и называется хлористым этиленом или еще подробнее двуххлористым этиленом. Соединение несимметричное того же состава $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$ получается или, как указано, чрез замещение кислорода в алдегиде, или еще раз охлорение этана, или чрез охлорение хлористого этила; отсюда этому веществу дают два названия, „хлористый этилиден“, которое напоминает о происхождении из алдегида и изомерии с хлористым этиленом;

другой способ происхождения чрез охлорение хлористого этила дает тому же самому телу название "охлоренный хлористый этил" или короче "хлористый хлор-этил". Обыкновенно название первоначально давалось по способу получения, только впоследствии констатировалась натура вещества, тождественность с таким то веществом, а название между тем удерживалось; отсюда и существуют эти два названия хлористый этилиден и хлористый хлор-этил.

Затем является вопрос, далеко ли может идти замещение? Ответить на этот вопрос вообще возможности нет, это зависит от состава, от построения частицы. Вообще говоря, для того, чтобы замещение шло далеко, нужно, чтобы частица обладала некоторою прочностью, а этой прочностью могут, как знаем, обладать, во-первых, простые вещества углеводородные, а во-вторых, ароматические. И действительно, для простейших углеводородных тел и для ароматических углеводородов замещение может идти до конца. Так, напр[имер], для метана мы можем получить полное замещение, сполна охлоренный метан или четыреххлористый углерод, точно так же получим шестиохлоренный или сполна охлоренный этан, сполна охлоренный бензол, нафталин; но, напр[имер], сполна охлоренного пропана мы не знаем, сполна охлоренного толуола тоже, хотя пятиохлоренный толуол легко может быть получен. Если же охлорение⁹⁵ ведется дальше, то частица распадается: напр[имер], из толуола выделится метильная группа и получится шестиохлоренный бензол. Таким образом, стало быть при большом количестве галоида, накапливающемуся в частице, является стремление к выделению или, правильнее, к расщеплению частицы на более простые углеводороды, заключающие менее углерода. Ко всему сказанному прибавлю только еще, что на замещение иногда имеет важное влияние присутствие известных веществ, напр[имер], замещение идет далеко в присутствии некоторых хлористых металлов, и на первом плане здесь стоят хлористый, бромистый алюминий, кроме того хлористый цинк, хлористое железо и некоторые другие вещества содействуют замещению.

О физических свойствах галоидных производных можно сказать тоже нечто общее. И здесь, как и везде в углеводородах, самые простейшие вещества — газы, потом идут летучие жидкости и далее твердые вещества. Здесь определителем физических свойств является, во-первых, сложность частицы, напр[имер], хлористый метил—газ, хлористый этил — почти газ, при обыкновенной температуре газообразен, тогда как хлористый пропилен — летучая жидкость. Но кроме сложности частицы, количества угля и водорода, играет роль натура галоида и количество его, и вообще можно заметить, что бромистые соединения нужно принять менее летучими, чем хлористые, иодистые еще менее летучими, чем бромистые. Накопление галоида также соединено с уменьшением летучести, напр[имер], хлористый метил—газ, а двуохлоренный метан или хлористый метилен уже летучая жидкость, при обыкновенной температуре не газ. При большом количестве галоида является твердое состояние. Но было бы ошибочно думать, что строение здесь не играет роли. Вы можете, напр[имер], найти из двух галоидных производных изомерных между собою, одно жидкое, другое твердое не в силу количества галоидов, а вследствие различного построения углеводородных групп.

Относительно химических свойств галоидных производных надо сказать, что вообще они, за некоторыми исключениями, более или менее склонны к двойным разложениям. Понятно, что, так как галоид обладает сильным сродством к веществам металлическим, то часто галоидные производные могут быть разложены таким образом, что с одной стороны, образуется металлическое соединение галоида, а с другой стороны то, что было соединено с металлом, становится на место галоида. Этим отношением галоидных соединений весьма часто в лаборатории и пользуются, что делает галоидные соединения весьма ценными в руках химика для получения того или другого вещества, определения в известном смысле его натуры и т.д. Это главная роль галоидных соединений именно воз-

возможность посредством них получать производные, которые заключают в своем составе новые группы, т.е. те, которые были в соединении с галоидами; они двойным разложением вносятся на место металла, который исключают и который в соединении с галоидом выводится.

Относительно подробностей буду краток. Начну с простых веществ. Во-первых, рассмотрим галоидные производные с одним атомом угля в составе. Это будет, очевидно, CH_3Cl и соответствующие бромистое и иодистое соединения CH_3Br , CH_3I — хлористый, бромистый, иодистый метил. Затем соединение, заключающее два атома галоида: CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2I_2 — хлористый, бромистый и иодистый метилен; соединения, которые будут заключать три атома галоида: CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 , и наконец соединения, где хлор, бром и иод соединены с углем и водорода нет: CCl_4 , CBr_4 , CI_4 — четыреххлористый, четырехбромистый, четырехиодистый углерод. Вещества CHCl_3 , CHBr_3 , CHI_3 носят еще названия хлороформа, бромформа и иодоформа.

Для этиленных соединений мы будем иметь, как я говорил, $\text{C}_2\text{H}_3\text{G}$, где G — какой-нибудь галоид; затем $\text{C}_2\text{H}_4\text{G}_2$ и т.д. и наконец для хлора имеем C_2Cl_6 , сполна охлоренный этан. Так как неопределенного углеводорода, отвечающего метилу не знаем, то понятно, что непосредственных его галоидных соединений тоже неизвестно, но неопределенные соединения галоидные, отвечающие этилену $\text{C}_2\text{H}_3\text{G}$ и более галоида, наконец C_2Cl_4 существуют. Точно так же, напр[имер], C_2HBr (пишу Br как более известное производное), отвечающее ацетиленному типу, тоже существует, соответствующего же C_2Br_2 не знаем. Остановимся на этих веществах как представителях простейших галоидных соединений.

Хлористый метил может быть получаем, как Реньо его получил: охлорением метана при действии рассеянного света. Но эта реакция не чистая, проще он получается из метильного спирта, или метильного алкоголя, и общий способ, который здесь прилагается, заключается в действии галоидоводородной кислоты, а не галоидного соединения фосфора, способа более общего. Часто галоидоводородная кислота с удобством употребляется для такого действия, а чтобы не брать готовой кислоты, берут поваренную соль, серную кислоту и спирт, перегоняют вместе и в результате получают галоид-ангидрит спирта или хлористый, бромистый метил. Таким образом можно приготовить вещества из соответствующих этиловых соединений. Там же, где надо получить иодистое соединение, иодистый метил, там играет роль фосфор. Можно в некоторых случаях тоже получать иодистые соединения и действием галоидоводородной кислоты, но в практическом отношении это менее удобно. Иодистоводородная кислота на алкоголи действует обыкновенно не иначе, как при нагревании. Однако там, где алкоголь дорог, напр[имер], или по натуре легко превращается в галоидоангидриды, такой прием может быть предпочтен; когда же имеется дешевый этиловый или метиловый спирт, обыкновенный прием заключается в действии галоидных соединений фосфора и, собственно говоря, не готового иодистого фосфора и взаимодействие между реагентами вызывается разное. Иногда действуют так, что берут спирт, в нем растворяют иод и прибавляют белого фосфора по кусочкам, или берут спирт с галоидом, прибавляют красного фосфора или, напр[имер], берут спирт, растворяют в нем галоид и затем эту жидкость понемногу приливают на фосфор белый или красный, который находится в перегонном снаряде.

Чтобы дать понятие о свойствах галоидных производных, скажу, что CH_3Cl газ, CH_3I жидкость, тяжелая, летучая весьма, кипящая при 43° . Теперь, что касается до хлористого метилена CH_2Cl_2 , то он получается и охлорением метана, но хорошо получается и иначе, так напр[имер], чрез замещение кислорода в соответствующем алдегидном веществе. Оно может быть получено еще особым, частным способом, который однако же может быть распространен, хотя практического значения не имеет, — чрез действие хлора на иодистое соединение. В самом деле, если на иодистое метиленное соединение действовать хлором, то иод вытес-

няется, а хлор становится на его место; и вообще иодистые соединения путем действия хлора или брома переходят легко в хлористые или бромистые.

CH_2Cl_2 — это летучая жидкость. Соединение CH_2I_2 иодистый метилен не может быть получен ни замещением, так как иод этих реакций не дает, ни из спирта, так как спирт, отвечающий CH_2I_2 с двумя водными остатками неизвестен, и приходится получать это соединение особым способом, особым приемом из соединения более замещенного. Вот здесь является одно весьма интересное обстоятельство. Следует сказать, что в то время, как хлор и бром способны выделять водород и замещать его, для иода дело совершенно стоит обратно. Я сказал, что иодом вы не можете выделить водород из органических соединений, теперь прибавлю, наоборот иодистоводородной кислотой вы можете заместить иод органического вещества водородом. В самом деле, если на замещенное иодистое соединение вы действуете иодистоводородной кислотой, то в конце концов при достаточно энергическом действии, при нагревании, вы замещаете весь иод водородом; мало того, вы можете брать и другие галоидные соединения, действовать на них иодистоводородной кислотой и перейти к углеводороду, потому что галоид более энергично выходит вон в соединении с водородом, а на его место должен встать иод, но он при действии иодистоводородной кислоты замещается водородом. Итак, иодистоводородная кислота есть сильно восстанавливающее средство. Подобным средством служит и водород в состоянии выделения, но здесь именно практическое значение имеет иодистоводородная кислота. Стоит только осторожно нагревать иодоформ с иодистоводородной кислотой, чтобы получить иодистый метилен. Это не исключает возможности образования его другими способами. Если действовать иодоформом на этилат натрия или калия, т.е. винный спирт, в котором водород замещен натрием или калием, то получается иодистый метилен.

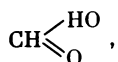
Что касается до хлороформа и иодоформа, то образование обоих основано на реакции разрушения и замещения. Если галоид действует в присутствии щелочи на винный спирт, т.е. на вещество, которое заключает в частице 2 атома угля, то в результате получается вещество с одним атомом угля — иодоформ, если действовали иодом в присутствии щелочи и хлороформа — при действии на спирт белильной извести.

Наконец, охлоренные соединения безводородные — напр[имер], четыреххлористый углерод — жидкость, кипящая при 77° , получается не только полным охлорением углеводородов, но также и другим путем, дающим синтезированный углеводород: действием пятихлористой сурьмы на углессеру. Соединение образуется легко, обнаруживается сильная реакция, причем сера выделяется в свободном виде, замещаясь хлором. Так как из четыреххлористого углерода можно обратным замещением, напр[имер], водородом в состоянии выделения переходить к самому углеводороду, то, следовательно, таким образом можно получить синтетически CH_4 — болотный газ, хотя и не прямо. Что касается до четырехиодистого углерода, то единственный способ получения его состоит, как показал Густавсон, в обмене хлора на иод действием иодистого алюминия на четыреххлористый углерод. О свойствах этих соединений сказать можно, что хлороформ есть известное вещество употребляемое для анестезии, тяжелая, бесцветная, пахучая ароматическая жидкость. Иодоформ — имеющее медицинское значение вещество, твердое, кристаллическое, желтое с особым характерным запахом, напоминающем шафран; бромформ — тоже жидкость.

Четырехиодистый углерод — красное твердое вещество, кристаллизуется в октаэдрах.

Лекция XXVI. Следует сказать несколько слов о химических свойствах этих веществ. Хлористый и иодистый метилы могут быть употребляемы для двойных разложений сравнительно легко. Иодистые соединения по преимуществу разлагаются серебряными производными, серебро содержащими веществами; кроме того,

щелочи разлагают эти вещества, и даже вода, если взять достаточно большое ее количество и при более или менее продолжительном нагревании. Если вещества заключают большое количество галоида, как, например, хлороформ или иодоформ, то строго говоря, в присутствии щелочи или воды на место каждого галоидного атома при нормальной реакции должны встать водные остатки. Но водные остатки обыкновенно не удерживаются около одного атома углерода, а на счет их выделяется вода и остается кислород, напр[имер], хлороформ или иодоформ со щелочью вместе $\text{CH}-(\text{HO})_3$ дает:



а это есть не что иное как муравьиная кислота, *acidum formicum*; откуда название хлороформа и иодоформа.

Переходя к более сложным соединениям мы будем иметь, как уже говорили, хлористый этил, иодистый этил и т.д. Все эти вещества интереса для нас не представляют; но вещества с двумя атомами галоида несколько более интересны, потому что здесь встречается изомерия, напр[имер], $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ и т.п. могут являться, как было сказано, в двух изомерах. Интересно еще, что изомерия является между прочим выраженной в молекулярном состоянии, напр[имер], иодистый этилен — кристаллическое тело, представляет кристаллы бурого цвета (в чистом состоянии они белого цвета), между тем иодистый этилиден — вещество жидкое и бесцветное, легко, впрочем, бурящее на воздухе.

Понятно, что может быть весьма много таких веществ, которые заключают в составе не один атом галоида, а два сразу, напр[имер], хлор и бром, иод и хлор, и т.д. Иодо-бромистый этилен — вещество кристаллическое, симметричного строения. Интересно здесь при двух атомах угля существование неопредельных галоидопроизводных. Так напр[имер], между неопредельными галоидопроизводными стоит заметить $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ бромистый, иодистый винил, так называемый монобром-иод-этилен; вещество это получается, если бромистый этилен подвергается действию щелочей и выделяются элементы бромистоводородной кислоты. Еще интереснее, пожалуй, это C_2HBr , однобромленный ацетилен C_2HBr , который, в свою очередь, может быть получаем отнятием брома и водорода едкими щелочами, напр[имер], из вещества состава:



т.е. из бромистого бром-этилена.

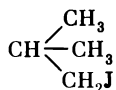
В этих неопредельных веществах весьма сильно выражена способность к прямому соединению и довольно интересно то, что рядом с этим способность к двойным разложениям почти отсутствует, между тем как предельные галоидные производные с весьма большою легкостью обменивают иод на бром.

Способность к прямому соединению, выраженная довольно резко, по-видимому, резче, чем в соответствующем углеводороде, ведет к тому, что напр[имер], $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$, бромистый винил, легко (разрушается) полимеризуется, — черта замечательная, потому что этилен сам не полимеризуется⁹⁶ даже такими сильными реагентами, как серная кислота, тогда как бромистый винил, т.е. монобром-этилен действием света обращается в белое твердое вещество, не обладающее летучестью и имеющее очень сложный состав. В то же время неопредельная натура монобром-ацетилена выражена в его способности соединяться легко не только с галоидами, но и с кислородом. Это вещество, как только коснется воздуха, дымит и даже воспламеняется; если же его окислять медленно, то присоединяется кислород [и] получается монобром-уксусная кислота.

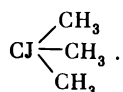
Если пойдем дальше в различных рядах, где более и более возрастает количество угля, то особенное внимание обращают только вещества с одним и двумя галоидами в составе. Здесь интересна та черта, что строение начинает обнару-

живать свою определенную характерную роль. Напр[имер], если возьмем производные одногалогенные, соответствующие бутану, то оказывается, что одни из них гораздо легче обмениваются, другие труднее, одни легче распадаются с выделением галоидоводородной кислоты, другие труднее, иные, напр[имер], так легко, что даже образование их прямым охлорением делается невозможным. Словом, видно, что химическое отношение в значительной степени оказывается зависимым от строения вещества.

Останавливаться более на этом отношении галоидных производных мы не будем, мы еще много раз встретимся с различными галоидными производными как веществами, которые дают возможность готовить то или иное соединение, перейти к тому или другому производному. Вот иодистый изобутил



и иодистый третичный бутил



Оба последние представляют одно-иод-триметил-метан, но в одном случае иод стоит на месте водорода в CH, в другом на месте водорода в CH₃.

Относительно непредельных веществ, которые имеют более или менее угля в составе, замечу только, что в непредельных веществах появляется обыкновенно, как довольно характерная черта состава, как бы некоторая едкость запаха.

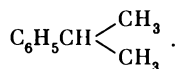
Из того, что сказано о бензоле с его гомологами, можно судить о строении и разнообразии ароматических галоидных производных. В бензоле самое замещение происходит весьма легко и прямым действием галоида при нагревании, и в особенности легко при содействии хлористого или бромистого алюминия. Особенно можно рекомендовать эти вещества тогда, когда дело идет о замещении многих атомов водорода. В таком случае получаются продукты или жидкие, как первая степень замещения, напр[имер], монобром-бензол, или твердые, как высшая степень замещения, напр[имер], гексахлор-бензол, шестиохлоренный бензол, вещество твердое, кристаллическое.

Как только имеют дело с гомологами бензола, заключающими боковую цепь или кроме ароматического еще жирный остаток, то различают два рода производных. Возьмем простейший случай напр[имер], толуол, т.е. метилированный бензол, и вы, очевидно, имеете возможность получить обромленное производное или такого состава C₆H₄BrCH₃, или C₆H₅CH₂Br — замещение в метиле. Это два существенно различных случая постановки галоида в галоидо-производных ароматических веществах с боковой цепью или в жирную или в ароматическую группу. Теперь существуют способы, посредством которых замещение по преимуществу происходит в ароматическом ядре, и другие, при которых замещение по преимуществу происходит в боковой цепи. А именно, показано, что если замещению подвергается вещество прямым действием галоида или прямым действием галоида при содействии какого-нибудь другого вещества (можно заметить, что, напр[имер], при охлорении бензола или толуола содействующим веществом является иод вследствие образования хлористого иода) при обыкновенной температуре, то оно обращается на ароматическую группировку. Если же вы подвергаете охлорению или вообще замещению при нагревании, тогда замещение обращается на водород жирной группы. Это обстоятельство тотчас же выражается и по отношению полученного вещества к различным реагентам. Вообще галоид, вставши в ароматическую группировку, напр.,

галоид в монобром-бензоле, бромистом фениле, стоит так прочно, что двойное разложение почти невозможно. Здесь мы встречаем общие черты как ароматических соединений, так и жирных. Я сказал, во-первых, что при обыкновенной температуре охлорению или обромлению в жирных веществах подвергается наименее гидрогенизированная группа, и после, заметим, что галоид из непредельных веществ труднее выводится двойными разложениями, тогда как галоид предельных веществ сравнительно легко обменивается. И здесь, если охлорим толуол, то при обыкновенной температуре замещение происходит в наименее гидрогенизированной ароматической (группировке) группе. Толуол неопределен по эмпирической формуле и действительно галоид, вставший на место водорода в ароматической группе, двойными разложениями не выводится, тогда как галоид, который встал в жирную группировку, двойным разложением подвергается легко.

Таким образом имея, стало быть, вещество в готовом состоянии, мы можем различить, где поставлен галоид. Если же мы имеем возможность наверное получить известный продукт замещения, то употребляя тот или другой прием, получаем произвольную постановку галоида, но при этом не следует думать, чтобы этот способ был безупречен, чтобы при образовании по преимуществу одного вещества не образовалось другого. Но все-таки можно направлять реакцию в ту или другую сторону по преимуществу. Отсюда и необходимость номенклатуры, известным образом приспособленной. В некоторых случаях такая номенклатура хорошо выработана, для простейших, по крайней мере, случаев. Вещество это $C_6H_4BrCH_3$ химик назовет бромистым толилом, а $C_6H_5CH_2Br$ — бромистым бензилом. Припомним, мы говорили, что если от этих двух веществ отнимем бром, тогда остатки соединятся и мы получаем из первого дитол, а из второго дибензил, — видна связь названий.

Разумеется, что когда мы имеем более сложные углеводороды бензольного ряда, тогда разнообразие замещений чрезвычайно увеличивается. Возьмем для примера пропилированный бензол, напр[имер], который может быть построен или так $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ или так



Здесь мы имеем возможность благодаря существованию двух галоидных производных пропана перейти синтезом к тому или другому производному из них. Если мы в таком пропилен-бензоле или изопропилен-бензоле стали бы замещать галоидом водород, то явились бы различные случаи изомерии. Предполагая замещение только одного атома, мы можем иметь здесь монобром-пропилен-бензол с постановкой брома в ароматической группировке, уже замещенной, т.е. имеем рядовой, симметричный и несимметричный монобром-пропилен-бензол. По отношению к жирной группировке опять можно иметь 3 случая различной постановки, которые существенно различны. Итак, только для нормального пропилен-бензола мы имели бы непременно 6 изомеров. Затем для изопропилен-бензола точно также имеем 3 случая постановки в ароматической группировке: орто-, пара- и мета-, и два случая постановки в жирной группе. Таким образом, только для двух пропилен-бензолов⁹⁷ имеем 11 монобром-пропилен-бензолов, из них 6 с постановкой в ароматической и 5 с постановкой в жирной группе.

Если возьмете замещение дальнейшее, то понятно, что кроме замещения двух атомов водорода двумя атомами брома в ароматической группировке вы можете иметь помещение их как в жирной группировке и, наконец, смешанный случай постановки и в жирной, и [в] ароматической; тогда два атома брома являются существенно различно относящимися к реагентам: один легко обменивается, другой трудно.

Ароматические галоидопроизводные с помещением галоида в жирной группе получают теми же способами, которые имеем и для жирных веществ, т.е. если боковая жирная цепь предельна, галоидопроизводное получается замещением, если непредельна — присоединением. Так, напр[имер], если возьмете винилбензол, он же стирол или монофенил-этилен, то ясно, здесь можно присоединить или два атома брома в жирной группе и получаете кроме прямого замещения и присоединение, образуется определенное галоидное соединение.

Употребление всех этих способов к усложнению условий замещения имеет громадное значение, потому что по преимуществу, переходя чрез галоидные производные, мы получаем многообразные другие вещества, и далее при описании различных классов органических веществ будут встречаться такие реакции, в которых галоидные производные углеводов занимают более или менее видное место. Этим закончу описание галоидопроизводных углеводов.

[СПИРТЫ]

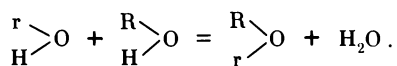
Лекция XXVII. Теперь нам приходится перейти к описанию углеродистых соединений, содержащих кислород.

Наиболее простой случай содержания кислорода, случай, в котором кислород не вызывает усложнения частицы, будет тот, когда имеем дело с соединением гидратным, т.е. когда более или менее водорода в частице замещено кислородом, на половину насыщенным водородом, другими словами, водным остатком. Эти соединения мы встречали не раз и называли их именем *алкоголей* или *спиртов*. Вы видите, что название *алкоголь*, или *спирт*, или *гидроксильное* соединение углеводородного радикала, или гидрат углеводородного радикала — то же самое, собственно говоря. Понятно, что такие гидроксильные вещества могут быть различаемы, с одной стороны, по натуре того углеводорода, из которого могут быть представлены происходящим замещением, и, с другой стороны, могут быть различаемы по количеству гидроксильных групп, которые в них присутствуют: мы можем иметь моно-, ди-... гексагидраты углеводородных радикалов, и все это будут *спирты*, но только свойства их, конечно, различны, как то увидим дальше. Так как присутствие водного остатка в таком веществе определяет особую химическую функцию, особый химический характер вещества, ту функцию, которую называем *алкогольной*, то понятно, что два водных остатка будут характеризовать более выраженную или скорее более распространенную *алкогольную* функцию, т.е. эффект, который может производить вещество с одним водным остатком, будет вдвое больше, если присутствуют два водных остатка, втрое больше, если три и т.д., словом химическое значение вещества как *алкоголя* определится количеством водных остатков. Отсюда и различие *алкоголей* по их *атомности*. *Атомность* определяется количеством водных остатков. Подобно тому как в кислотах основность, в щелочах кислотность обуславливается тем или другим количеством водных остатков, тем же самым обуславливается и *атомность* спиртов или *алкоголей*. Мы будем различать спирты одно-, двух-, трех-атомные и очевидно является вопрос: далеко ли идет эта атомность? В настоящее время мы знаем *шестиатомные* спирты; спиртов большей атомности не знаем, хотя не мыслим ручаться, что они не существуют. Что касается до натуры углеводородного радикала или, все равно, того углеводорода, от которого данный *алкоголь* произошел чрез замещение водным остатком, то здесь можем различать предельные углеводороды и непредельные, а следовательно, и спирты предельные и непредельные, спирты жирные и ароматические; степень предельности тоже может быть различна. С другой стороны при одинаковой предельности вы можете различать в углеводородах построение частицы. Вы знакомы с изомерией, и понятно, что изомерные углеводороды, предельные или непредельные, будут представлять случаи изомерных *алкоголей* предельных или непредель-

ных, и число изомерий для алкоголей будет, конечно, значительно более, чем для самих углеводов, в силу того же, что уже рассмотрено при галоидных производных. Вы видели там, что для пропана, положим, существуют два хлористых, иодистых или бромистых, с одним атомом галоида замещенных производных, а пропан не представляет изомерии; также точно мы упоминали уже, что имеем два различных пропиловых спирта, отвечающие пропану. Из всего сказанного видно, что алкоголи могут значительно разнообразиться и что в этом разнообразии особенно важное значение принадлежит атомности спирта.

В чем же заключается алкогольная функция, которая характеризует эти вещества? Определить это в немногих словах трудно, надо указать на факты, которые характеризуют ее. В прежнее время для характеристики алкоголя привели бы более признаков, чем приведу теперь, останавливаясь на одном преимущественно, но зато общем. Прежде приписывали алкоголям некоторые превращения или способность к ним, которые теперь, как мы знаем, свойственны только некоторым спиртам и недостают другим; но один признак общий для спиртов — это их способность образовывать так называемые сложные эфиры или сложно-эфирные производные, а эта способность заключается в том, что спирты относятся к кислотам до некоторой степени как щелочи, т.е. нейтрализуют кислоты. Правда, сами спирты не представляют вовсе ни малейших щелочных свойств и ход нейтрализации кислот или образование сложных эфиров, как увидим, другой, чем образование солей, но факт таков, что заставляя взаимодействовать кислоту и спирт, при некоторых условиях часть кислоты нейтрализуется, соответственное, эквивалентное количество спирта исчезает, происходит точно так же, как при образовании солей из кислоты и щелочи, выделение воды, а то, что получается, будет сложный эфир, в известном смысле аналог соли.

С этой точки зрения очевидно, что сложный эфир есть продукт замещения водного водорода кислоты радикалом спирта, или все равно, продукт замещения водного водорода спирта радикалом кислоты. В самом деле, что такое кислота? Это есть некоторая группа R, для азотной кислоты, напр[имер], NO₂, которая соединена с водным остатком. Точно так же алкоголь, если возьмем алкоголь одноатомный, есть группа углеводородная г, которая соединена с водным остатком. Когда оба эти вещества, кислота и алкоголь, взаимодействуют, то выделяется вода и образуется новое вещество, которое представляет сложный эфир. Вот уравнение полной этеризации⁹⁸, полного насыщения:



Совершенно одинаково можете приложить это уравнение к образованию соли, как мы приложили его к образованию сложного эфира. Если бы г был металл, то азотная кислота и едкий натр дали бы селитру, как азотная кислота со спиртом дает азотное-этиловый сложный эфир и воду. Очевидно, это вещество есть в сущности соединение радикала кислоты и радикала алкоголя посредством кислорода, как соль есть соединение радикала кислоты и металла посредством кислорода; но мы можем относить кислород и к спирту, и к кислоте: в одном случае будем иметь замещение водорода в кислоте радикалом спиртовым, в другом — замещение кислорода в спирте радикалом кислотным; оба взгляда оправдываются, одинаково законны и отвечают фактам. Теперь аналогия идет дальше. Подобно тому, как данную соль вы можете разложить иногда просто водою, а щелочами почти всегда (или кислотами), с освобождением кислоты и щелочи, которые в них были, точно так же и сложный эфир можно разложить или водою, тогда получаете обратный ход реакции — кислоту и алкоголь, или щелочью, тогда, само собою разумеется, получаете соль кислоты и алкоголь, или, если разлагаете кислотой, то получаете в некоторых случаях и

свободный спирт, хотя последняя реакция для спиртов наименее характерна и менее удается. Затем далее, если вы берете два сложных эфира, если взаимодействуете ими, то до некоторой степени опять происходит распределение составных частей так, что происходит обмен подобно тому, как он возможен и для солей. Все это указывает как бы на аналогию между спиртами и щелочами; она несомненно и прежде выражалась во взгляде на спирты аналогично щелочам как на гидрат окиси известного радикала. Я говорил, что было время, когда этиловый спирт, который пишем теперь $C_2H_5(OH)$, рассматривался как гидратный окисел радикала этила $(C_2H_5)O \cdot HO$. Это было то время, когда пай кислорода принимали [равным] 8, а не 16 и когда едкое кали совершенно соответственно писалось как гидрат окиси калия $KO \cdot HO$; когда серная кислота рассматривалась как $SO_3 \cdot HO$, прилагая значение формулам в половину меньшее, т.е. $O = 8$, $S = 16$. Словом, аналогия, параллелизм между спиртами и щелочами уже давно замечен и выражался в радикальной теории.

Стало быть, если вы имеете органическое вещество, кислород содержащее, то вы имеете право называть это вещество алкоголем, если при нагревании этого вещества с кислотой некоторое количество кислоты подвергается нейтрализации и если затем получаете соединение, которое в свою очередь может быть опять разлагаемо с выделением той же кислоты, а иногда и спирта, который употреблен.

Другая реакция хотя общая всем спиртам, но менее характерная, потому что она обща всем гидратам, хотя бы они были не спиртовыми, это замещение водного остатка галоидом, образование, стало быть, галоид-ангидрида, реакция, известная из того, что было говорено об образовании галоидопроизводных углеводов и известная еще по некоторым фактам из области минеральной химии. Если, следовательно, вопрос идет о том, имеется ли водный остаток в частице, то может быть употреблен способ и метод замещения водного остатка галоидами. Если получающееся при этом вещество кислорода не содержит, а произошло замещение пай за пай галоидом, то это был гидрат углеводородного радикала и, след[овательно], спирт.

С другой стороны, между алкоголем и щелочами, между сложными эфирами и солями есть довольно значительная разница. Во-первых, реакция образования солей происходит почти мгновенно или вообще чрезвычайно быстро, реакция же образования сложных эфиров совершается обыкновенно медленно, и это в особенности характерно. Это общая характеристика углеродистых соединений, что они обыкновенно вступают в реакцию с трудом, но раз образовавшееся соединение оказывается довольно прочным. Точно так же и здесь: если сложный эфир образовался, то нельзя сейчас разложить его мгновенно; даже употребляя сильные щелочи потребуются время прежде, чем разложение совершится. Точно так же, если вы возьмете соль, совершенно растворимую в воде, если, след[овательно], молекулярное влияние образующейся соли исключилось, что имеете приближение к спиртам, к образованию сложных эфиров. В самом деле, если кислота и щелочь дают соль нерастворимую или две соли при смешении способны давать нерастворимую соль, то реакция происходит тотчас; но тогда, когда имеете кислоту слабую и щелочь слабую, а образующуюся соль растворимую, мы вправе, пользуясь опытами Бертелло, заключить, что насыщение до конца не доходит, оно близко к пределу, но некоторое количество кислоты и щелочи остается. Если имеете две соли, которые растворимы, и смешиваете их вместе, причем могут образоваться только растворимые же соли, то можете утверждать, что здесь разложение идет не до конца и что имеете дело с 4 солями в растворе. Вот в этом отношении разница между спиртами и щелочами, солями и сложными эфирами не резка, только то, что там выражается нерезко, здесь выражается с большей резкостью. В самом деле, если кислота и щелочь сначала не нейтрализуются вполне, то уже нейтрализация происходит тем полнее, чем они будут более

разведены; но нужны очень точные методы, чтобы определить присутствие свободного спирта; а здесь спирт и кислота этеризируются далеко не до конца и получается смесь спирта, сложного эфира, воды и кислоты еще не прореагировавших, находящихся в состоянии равновесия.

Затем характерно и то, что нужен некоторый промежуток времени для реакции алкоголей и кислот. Что касается до времени, то это один из общих и существенных факторов для многих реакций углеродистых соединений. Если возьмем в самом деле углеводород и хлор, вы не получаете мгновенно замещения хлором, но когда произвели это замещение, то полученное хлоропроизводное в большинстве случаев не дает непосредственной реакции на хлор, т.е. не дает муты с азотнокислым серебром. Вот эта черта небыстрого вступления в реакцию, но известная прочность образовавшегося вещества выражается и здесь. Смешайте кислоту и спирт, оставьте эту смесь; чрез некоторое время, чрез несколько часов при обыкновенной температуре нередко, хотя не всегда, можно будет констатировать, что еще сложного эфира почти или даже вовсе не образовалось. Но оставьте долее эту смесь — и начинается образование сложного эфира, которое идет прогрессивно более и более; быстрота и количество образовавшегося вещества опять обуславливается натурой и кислоты, и алкоголя; но когда, наконец, реакция дошла до известной степени, то оказывается граница, за которую она далее не переходит и граница эта будет определяться натурой вещества.

Быстрота реакции в значительной степени зависит от температуры. Если вы имеете реакцию и если в первый момент, в первый час времени при обыкновенной температуре ее незаметно вовсе, ее как бы нет, то те же самые вещества при нагревании уже реагируют гораздо быстрее и в тот же самый промежуток времени, когда ничего не образовалось без нагревания, при нагревании образуется, идет образование сложного эфира, и чем сильнее будет нагревание, тем реакция идет быстрее.

Относительно того, что реакция, как бы быстро или медленно она ни двигалась, достигает границы, надо заметить, что она от температуры уже не зависит; обыкновенно, ведется ли этеризация так или сяк, оставшиеся продукты одинаковы (иногда, впрочем, есть разница, но ничтожная).

Затем эта невозможность вести этеризацию до конца становится понятной, если вы припомните, что вода разлагает сложный эфир. Разложение соли водой — это почти исключение, хотя известно немало случаев, [когда] средняя соль превращается в основную, которая осаждается, но случаи разложения средней соли на основание и кислоту водою менее часты, тогда как здесь уже без исключения каждый эфир разлагается водою. Это разложение ведет к образованию кислоты и спирта, которые между собою опять реагируют. Ясно, след[овательно], что наступит момент, когда должно произойти равновесие, наступит момент, когда относительное количество веществ для данных условий давления и температуры будут находиться в такой пропорции, что такое же количество частиц кислоты и спирта взаимно этеризируются, какое получается вследствие разложения эфира водою, и тогда процесс этерификации и процесс обратный будут взаимно компенсироваться, и реакция достигнет предела.

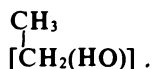
Я сказал, что предел и быстрота реакции зависят от кислоты и алкоголя, но для этого нужно ближе рассмотреть по меньшей мере натуру различных алкоголей, и вот к этому рассмотрению мы и обратимся, оставив на первый случай в стороне алкоголя высшей атомности, также и непредельные, и остановимся на алкоголях одноатомных предельных, наилучше изученных и наиболее известных.

Я сказал, что назад тому несколько десятков лет к характеристике алкоголей примыкали некоторые другие характерные черты, которые теперь я не привожу, как принадлежащие некоторым спиртам, но отсутствующие у других. Это обстоятельство указывает, что алкоголи можно разделять на различные категории, и особенно резко различается отношение алкоголей одноатомных предельных к

окислению. Есть такие алкоголи, которые, если вы окисляете, сначала теряют из состава два атома водорода, затем окисление идет дальше, вместо потерянных атомов водорода присоединяется атом кислорода и получается кислота. Такое отношение, напр[имер], мы имеем между алкоголем, положим, наиболее известным этиловым или обыкновенным спиртом и уксусной кислотой; C_2H_6O (пишу формулу, не обозначая водного остатка) будет частичная формула этилового спирта. При осторожном окислении он дает C_2H_4O , а при дальнейшем — уксусную кислоту $C_2H_4O_2$. Вот этот промежуточный продукт, C_2H_4O , будет алдегид, сокращенное название alcohol dehydrogenatum.

Действительно чрез потерю водорода происходит алдегид, а он, окисляясь, даст кислоту с тем же количеством угля в составе. Для этилового спирта мы не знаем изомеров, но если взять следующий спирт более сложный C_3H_8O , спирт пропиловый, существующий в двух изомерах, оказывается, эти изомеры при окислении относятся совершенно различно. Во-первых, один $CH_3-CH_2-CH_2OH$ дает C_3H_6O и при дальнейшем окисляющем действии он окисляется в $C_3H_6O_2$, т.е. реакция аналогична реакции окисления этилового спирта: из пропилового спирта получается пропионовый алдегид и пропионовая кислота. Но взяв другой пропиловый спирт $CH_3-CHNO-CH_3$, из чего получаем вещество C_3H_8O , которое оказывается не тождественным, а только изомерным с пропионовым алдегидом и притом тут главное различие между пропионовым алдегидом и этим веществом того же состава заключается в том, что при окислении оно вместо превращения в кислоту превращается в смесь кислот более простого состава, т.е. подвергается не просто окислению, а распадается на частицы менее сложные. Вот это вещество того же состава, как пропионовый алдегид, но не окисляющееся, будет знакомое нам уже тело ацетон или диметил-кетон. Если мы сделаем шаг дальше, если мы возьмем изомерные спирты с 4 атомами угля в составе, тогда окажется, что повторяются сначала эти же обе категории спиртов. Мы найдем между бутиловыми спиртами $C_4H_{10}O$ такие, которые дают при окислении алдегид и кислоту, найдем такой спирт, который дает особого рода кетон с 4 атомами угля в составе и, след[овательно], не дающий соответствующей кислоты — кетон распадается, окисляясь, — и наконец между бутиловыми спиртами встретится спирт $C_4H_{10}O$, который оказывается вовсе неспособен терять даже водород окислением и, след[овательно], которому соответствующего вещества C_4H_8O , алдегида или кетона вовсе нет. Таким образом, мы различаем всего 3 категории спиртов: или спирты, которые окисляются в алдегид и кислоту, или спирты, которые при окислении дают кетон, не окисляющийся в кислоту с тем же количеством атомов угля, наконец, при 4 атомах угля имеем еще спирты третьей категории, которые вовсе не окисляются. Эти-то 3 категории и приходится различать. Прежде знали только ту категорию, которая характеризуется превращением в алдегид, как винный спирт, и потому в то время можно было бы к признакам спиртовой функции присоединить еще способность переходить окислением в алдегид или кислоту. Если возьмем углеводороды различного строения, из которых эти спирты производятся замещением водорода водным остатком, делается ясно, в чем тут разница. Мы знаем, что существует один только этан CH_3 , след[овательно], продукт замеще-

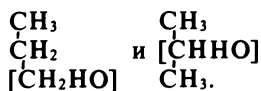
ния одного атома водорода водным остатком будет только такой:



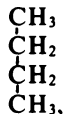
Пропан мы знаем тоже только один



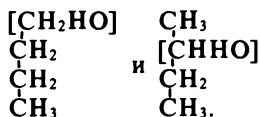
и если в нем произойдет замещение, то могут быть два случая: или заместится один атом водорода в группе CH_3 , или заместится один атом водорода в группе CH_2 . Вы видите, получаем два спирта различного строения и, действительно, фактически знаем два пропиловых спирта, отличающиеся по ходу окисления:



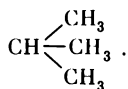
Идем дальше. Для бутана нормального, или диэтила,



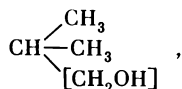
очевидно, могут быть два случая замещения: первый случай, когда опять-таки в одной из метильных групп произойдет постановка водного остатка; другой случай, где водный остаток встанет в одной из групп CH_2 , а обе CH_3 [группы] останутся нетронутыми:



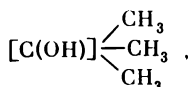
Но есть еще другой бутан, который мы называем триметилметаном:



Для этого случая мы, очевидно, можем иметь опять или постановку водного остатка к CH_3 :



или постановку водного остатка в CH :



а все три группы CH_3 нетронуты.

Если теперь взглянете на эти формулы, то увидите сейчас две категории спиртов: у одной большей водные остатки примыкают к углеродным атомам, содержащим водород, у другой (1 бутиловый) водный остаток стоит у угля, не содержащего более водорода. В этиловом спирте и в одном из пропиловых спиртов мы имеем группу характерную $\text{CH}_2(\text{HO})$. В другом пропиловом спирте имеем группу $\text{CH}(\text{HO})$ и в одном из бутиловых спиртов эту же группу, тогда как в других двух бутиловых спиртах имеем группу $\text{CH}_2(\text{OH})$, какая имеется и в этиловом, и в пропиловом спирте. Наконец, имеем один бутиловый спирт, который заключает особую группу $\text{C}(\text{HO})$, где уголь не гидрогенизирован вовсе, т.е. заключает только водный остаток и нет более другого водорода.

Итак, оказывается действительно три категории спиртов по строению и три категории по отношению к окислению: спирты, где присутствует $\text{CH}_2(\text{HO})$, способны превращаться в альдегид и кислоту; спирты, заключающие $\text{CH}(\text{HO})$, спо-

собны превращаться в кетон, претерпевать только первую степень окисления и не дают кислоты с тем же количеством атомов угля; спирты с группой $\text{C}(\text{HO})$, представляющей негидрогенизированный уголь в соединении с водным остатком, при окислении прямо распадаются, не производя веществ с равным количеством атомов угля. Эти спирты и различаются как спирты первичные, спирты вторичные и спирты третичные. Почему эти названия им даны, это сейчас увидим. Замечу кстати, что, как видно и из формул, существует один первичный этиловый спирт, существуют два пропиловых спирта, первичный и вторичный, существуют четыре спирта бутиловых, которые таким образом разделяются на категории: 2 первичных, один вторичный и один третичный. Если вы будете затем рассматривать ту группу, которая является в спирте соединенной с характерной алкогольной группой первичной, вторичной или третичной, то оказывается, что эта группа ничто иное, как алкогольный радикал. Напр[имер], этиловый спирт представляет соединение радикала метила с первичной алко[ольной] группой $\text{CH}_2(\text{HO})$; первичный пропиловый — соединение радикала этила с той же группой; вторичный — соединение двух метилов с вторичной алкогольной группой $\text{CH}(\text{HO})$ и т.д.

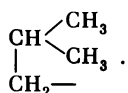
Лекция XXVIII. Я сказал, что названия алкоголей "первичный", "вторичный", "третичный" лежат в связи с номенклатурой. В самом деле, пока мы имеем только, напр[имер], один, два или три спирта, тогда номенклатура "первичный, вторичный, третичный спирт" может быть достаточна; но вы сейчас видели, что есть случаи с 4 изомерными спиртами, из которых два — одной категории, след[овательно], нужно искать другой принцип номенклатуры; и этот принцип, хотя не вполне удовлетворительный, уже существует.

Кажется, мы не раз говорили, что собственно со спиртов более или менее и началась химическая номенклатура, да еще с кислот; так, напр[имер], названия "метил", "этил" от радикала метильного, этильного спирта. Точно так же и для спиртов берут название радикала метила и производят различные названия других спиртов, частью прибавляя некоторые слоги, частью рассматривая спирты более сложные как продукты замещения в спиртах менее сложных и именно в спирте наиболее простом метиловом. Номенклатура эта принадлежит Кольбе. Для краткости метиловый спирт Кольбе предложил назвать карбинолом и рассматривать другие спирты как продукты замещения водорода в радикале метиле этого карбинола. Таким образом и является первая степень замещения, далее вторая степень замещения и третья, и последняя, очевидно, степень замещения, так как четвертый атом водорода в этом типе метана предельном замещен водным остатком, т.е. возможны первичная степень замещения, вторичная и третичная. Итак, первичные спирты будут однозамещенные производные карбинола, и мы можем назвать этиловый спирт по этой номенклатуре метил-карбинолом $(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{HO}$, пропиловый спирт — этил-карбинолом $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{HO}$, вторичный же пропиловый спирт, это двузамещенный карбинол, будет диметил-карбинол $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{HO}$. Затем, идя дальше, будем иметь бутиловые спирты: пропил-карбинол $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{HO}$, затем этил-метил-карбинол $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}\text{HO}$ наконец будет триметил-карбинол $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{HO})$. Но если мы перейдем теперь к названию четвертого спирта, то здесь принципа этого недостаточно. В самом деле

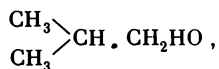
и $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{HO}$ и $\left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) > \text{CH} \text{CH}_2\text{HO}$ — однозамещенные карбинолы, различие

только в натуре замещающих радикалов; в первом случае радикал C_3H_7 первичного спирта, а во втором случае радикал C_3H_7 , другим образом построенный, радикал вторичного спирта. Стало быть надо теперь выдумать для самих этих радикалов названия, которые бы их отмечали. Для этого радикалу первичного спирта присваивают название собственно пропила, радикалу же вторичного спирта присваивается название изопропила или псевдопропила. Если мы имеем,

как для бутилового спирта, два первичных спирта, то тогда название бутила присваивается радикалу первичного спирта, построенному так: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, а название изобутила присваивается радикалу первичному же, но другим образом построенному:



Те спирты, которые представляют, так сказать, последовательную цепь атомов углерода, т.е. содержат CH_2 сколько-нибудь раз, затем группу CH_3 и первичную алкогольную группу, называются еще *нормальными первичными*. Таким образом, диметил-карбинол называется еще изопропильным спиртом;

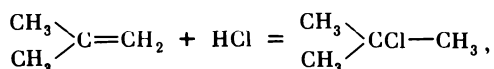


с точки зрения Кольбовской номенклатуры — изопропил-карбинол, но его называют чаще изобутиловым спиртом. Принципа единичного, общего, который бы был достаточен для всевозможных спиртов, здесь нет, но смешение этих принципов пока для нашего ежедневного употребления не вредит и мы увидим впоследствии при частном описании спиртов, как они прилагаются; где взяла верх привычка, там употребляется старое название, напр[имер], бутиловый спирт; там, где имеем дело с веществом, которое принадлежит более новым временам, рациональные названия, например, триметил-карбинол и пр., довольно хорошо установились. Но иногда говорят и просто: вторичный бутиловый спирт, третичный бутиловый спирт, так как их только по одному. Очевидно, там, где будем иметь больше атомов угля в частице, можем иметь случаи, где уже несколько спиртов не только первичных, но и вторичных и третичных; впрочем, к этому еще возвратимся далее.

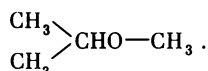
Итак, вот какова натура спиртов, их различие по категориям и их номенклатура. Каково же их происхождение? Прежде всего замечу, что спирты не только схематически, но и фактически представляют продукты замещения водорода в углеводородах посредством водного остатка. Правда, такое замещение не удастся прямо, но оно может быть осуществлено при посредстве галоида и это есть один из случаев образования спиртов. Если какой-нибудь предельный углеводород подвергается осторожному действию хлора или брома, затем полученные галоидные продукты обрабатываются так, чтобы на место галоида встал водный остаток, то в результате получается спирт или обыкновенно смесь спиртов. В самом деле, большею частью замещение так идет, что получается несколько изомерных галоидных продуктов, и след[овательно], при постановке галоидов на место водных остатков получаются изомерные спирты первичный и вторичный, а иногда [и] третичный. Самый способ замещения водорода галоидом известен. Что касается до способа замещения галоида водным остатком, то он бывает различен. В некоторых случаях достаточно подвергнуть галоидное вещество нагреванию со значительным количеством воды, и реакция замещения совершается с большей или меньшей легкостью, иногда трудно, как, напр[имер], вообще для спиртов первичных, иногда очень легко, как для спиртов третичных. Но если реакция с водою не идет, то тем не менее замещение может быть осуществлено, употребляя соль какой-нибудь кислоты: для хлористого соединения берется обыкновенно калиева соль, для иодистого — серебряная. В таком случае при соответственных условиях происходит элиминирование галоида с металлом соли, и в результате является сложный эфир, т.е. соединение посредством кислорода радикала кислоты, которая находилась в соли и радикала галоидного производ-

ного. Раз сложный эфир получен, то он, если не водою, то щелочью может быть омылен, как говорят о разложении сложных эфиров, и получится спирт. Этим способом, очевидно, переходим от углеводов предельных, указывая, что фактически существует связь, выражаемая формулой схематически. Вместе с тем это есть один из способов образования одноатомных предельных спиртов из веществ с тем же количеством угля; это образование не синтетическое⁹⁹.

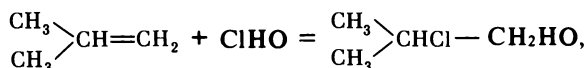
Другой случай образования той же категории будет из углеводов непредельных. Говоря об углеводородах, мы касались этого предмета. Мы знаем, что углеводороды непредельные, напр[имер], хоть этиленного ряда, способны присоединять если не прямо воду, то кислоту, напр[имер], которая представляет водный тип; можно присоединить серную кислоту, галоидную кислоту, хлорноватистую кислоту, и было говорено, что таким образом от изобутилена можно перейти чрез присоединение галоидоводородной кислоты к галоидному соединению, которое чрез замещение галоида водным остатком ведет к спирту третичному, а чрез присоединение хлорноватистой кислоты к такому галоидному соединению, которое при замещении хлора водородом ведет к первичному изобутильному спирту. Реакция эта идет так: С в соединении с двумя метильными группами и CH_2 присоединяет галоидоводородную кислоту:



и теперь ясно, что если галоид заместится водным остатком, то получается третичный спирт:



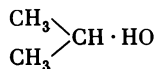
Если присоединяем хлорноватистую кислоту, то присоединение идет так: хлор тоже встанет к наименее гидрогенизированному углю, а водный остаток по другую сторону двойной связи:



а если затем замещаем хлор водородом, то получаем изопропил-карбинол, или изобутиловый спирт. Если мы возьмем бутилен другого строения, именно такого, где все 4 атома угля соединены между собою, то знаем, что здесь есть случай и такой: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и такой: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$; первый будет так называемый нормальный бутилен, второй — псевдобутилен. Если присоединяете к этим веществам галоидоводородную кислоту или воду, то вставьте всегда галоид и водный остаток к наименее гидрогенизированному углю CH , и, следовательно, переходите к вторичному спирту метил-этил-карбинолу. Если действовать на углеводород серной кислотой, получаете так называемую серновинную кислоту, т.е. вещество, которое изображает серную кислоту, где один атом водорода замещен алкольным радикалом, и обыкновенно такая серновинная кислота не только при действии щелочей, но и воды может выделить спирт.

Далее могут быть указаны случаи образования спиртов, опять-таки принадлежащие к категории не синтетических и не аналитических, от веществ, которые заключают в составе кислород. Такими веществами являются те продукты окисления, о которых мы говорили как не образующихся из спиртов. В самом деле, если вы кислоты подвергаете восстановлению, как — не вхожу в подробности, то получаете алдегиды, и если алдегид восстанавливается, то получается спирт. Спирт из алдегида восстанавливается особенно при действии водородом в состоянии

выделения в щелочном растворе. Что касается до кетонов, то и они в свою очередь восстанавливаются и притом очевидно из алдегидов получают спирты первичные, а из кетонов вторичные. Вот этот-то способ образования вторичного спирта



из кетона и именно из $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ имеет некоторый исторический интерес. В самом деле, строение ацетона было известно давно, и по известному строению ацетона нетрудно было уже догадаться, как построен спирт, из него происходящий: в кетоне присутствуют две группы метиловые, с группой CO , и эти две группы присутствуют в спирте.

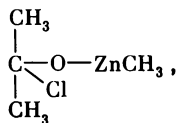
Что касается до *третичных* спиртов, то понятно, что эта категория происхождения для них не имеет места, так как для них не существует продуктов окисления с тем же количеством угля в остатке. Замечу, что здесь, в образовании спиртов восстановлением, лежит, с другой стороны, так сказать, и общий переход восстановлением группы алдегидной в первичную алкогольную, а группы кетонной во вторичную алкогольную группу, т.е. если имеем вещество с группой CHO , где как водород, так и кислород соединены прямо с углем, то такая группа, присоединяя водород, дает группы первично алкогольные. Если вы имеете группу CO без водорода, то она, присоединяя водород, дает группу кетонную; в одном случае у угля данной углеродной группы остается одна единица сродства, в другом две.

Затем есть немногочисленные случаи образования спиртов, можно сказать, нечистые, но в практике имеющие наибольшее значение, где веществ, заключающих более угля, чем происходящий спирт. Это образование спиртов брожением. Мы впоследствии ближе рассмотрим это, теперь же скажем, что для спиртов нормальных, а часто и для изоалкоголей первичных, этот способ в практическом смысле заслуживает преимущества. Брожение есть превращение, которое основывается на расщеплении бродящего вещества, т.е. частица бродящего вещества распадается на частицы спиртовые, в которых количество угля менее значительно. Наконец есть чисто синтетические случаи образования спиртов, тем более интересные, что они дают возможность до известной степени судить о строении спирта, о натуре тех групп, которые входят в частицу. Один из случаев синтетического образования принадлежит спиртам вторичным, другой — спиртам третичным. Впрочем, для вторичных и третичных спиртов есть даже по несколько случаев синтетического образования, которые сводятся все к одному знаменателю. Дело в том, что третичные спирты вообще получают при действии цинкорганических соединений на галоидангидриды органических предельных кислот, простых или замещенных галоидом.

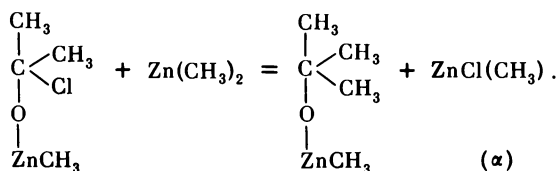
Возьму отдельный конкретный случай образования триметилкарбинола, т.е. третичного бутильного спирта, а стало быть и материал простейшего состава: галоид-ангидрид уксусной кислоты, так называемый хлористый ацетил $\text{CH}_3\text{—COCl}$ или уксусная кислота, в которой вместо водного остатка стоит хлор. Если сравните это с этиловым спиртом, то видите, что там, где в этиловом спирте два атома водорода, в уксусной кислоте один атом кислорода; это и есть образование чрез восстановление. Если на месте водного остатка в кислоте стоит галоид, имеете галоид-ангидрид кислоты.

Итак, если на хлористый ацетил действуют цинкметилом, то получается триметил-карбинол. Если к цинк-метилу осторожно при охлаждении приливать хлористый ацетил, то далее и тогда реакция идет весьма энергично; если при этом употребить две частицы цинк-метила на одну частицу хлористого ацетила, то в конце концов получается смесь, которая при стоянии мало-помалу кристаллизуется. Если полученную твердую массу разложить водою, то происходит

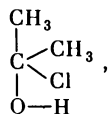
выделение газа, окиси цинка, хлористого цинка, и в жидкости содержится третичный бутиловый спирт, который может быть выделен перегонкой. Уксусная кислота отвечает хлористому ацетилу, как видели, весьма близко. Если вы возьмете бутиловый спирт C_4H_9OH да если сравните его с уксусной кислотой $C_2H_4O_2$, то увидите, что разница заключается в составе, — именно как бы в замещении одного атома кислорода уксусной кислоты двумя метильными группами. В самом деле, убавьте один атом кислорода, прибавьте два [радикала]¹⁰⁰ метила т.е. два атома угля, шесть — водорода, и получите бутиловый спирт. Тут уже, с этой точки зрения происхождения синтетического бутилового спирта из уксусной кислоты или ее производных, приходилось принять, что в образовавшемся бутиловом спирте заключаются три метиловые группы. Так с первого взгляда высказанная догадка и подтвердилась. Самый же механизм реакции далеко не так прост. Сначала действие цинк-метила обращается на кислород, причем хлор остается нетронутым и вот результат: получается



т.е. уголь группы CO отдает частью, но не совсем, свой кислород, который был соединен с углем двумя единицами сродства; он остается соединенным наполовину с углем, с другой стороны, с группой, состоящей из цинка и одной группы метила, другая же метильная группа соединяется с углем; хлор остался на своем месте. Вот первая фаза реакции, если вы прилили к галоидоангидриду кислоты металлоорганическое соединение; кислород служит посредником между металлоорганической группой и углем кислотной группы, связывая их вместе. Если теперь это вещество подвергается дальнейшему действию цинк-метила, а это дальнейшее действие именно и происходит, то в таком случае хлор, который в этом веществе находится, подвергается тоже замещению метилом:

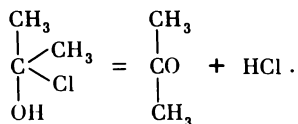


Металлоорганические соединения (т.е. такие, где металл связан с углеводородной группой) легко подвергаются действию воды, причем металл выделяется в виде гидратного окисла, а углеводородная группа в соединении с водородом в виде предельного углеводорода. Если, стало быть, вы подвергаете действию воды первоначальный или вторичный продукт, то результат в том смысле одинаков, что и здесь, и там выделится окись цинка и метан, группа ZnCH_3 уйдет, на место ее встанет водород воды и вы имеете водный остаток. Из соединения (α) очевидно вы получите триметил-карбинол $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$. Что касается до вещества



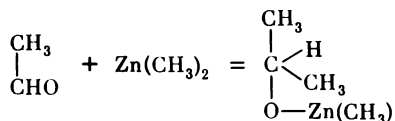
то оно весьма непрочное; вслед за образованием, вместе даже с образованием, оно подвергается распаденню: хлор вместе с водородом водного остатка уходят в виде соляной кислоты, которая, разумеется, действует на окись цинка, образуя хлористый цинк, а кислород соединяется вторым сродством с углеродом; в

результате получается ацетон:

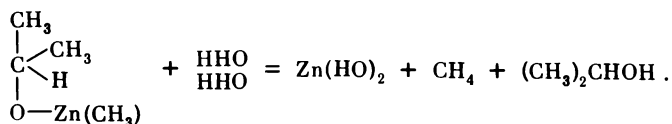


И действительно, если вы смешали хлористый ацетил или вообще галоид-ангидрид кислоты с металлоорганическим соединением, затем тотчас обработали массу водою, то получаете кетон, т.е. как будто галоид кислотного галоид-ангидрида заместился алкогольным радикалом. Реакция замечательна в том отношении, что она определенно указывает на строение кетона, а если вы припомните, что из кетонов получаются вторичные спирты, то ясно, что и строение вторичных спиртов может быть выведено из этого. Но если мы, не трогая водою образовавшийся первоначально продукт, оставляем под влиянием металлоорганического соединения, то происходит замещение хлора, которое было указано. Это замещение хлора очевидно должно связываться с происхождением еще одного вещества. В самом деле, вторая частица цинк-метила служит для замены хлора метилом и, след[овательно], сама превращается в цинк-хлор-метил, т.е. в соединение, которое заключает в составе хлор, и это-то соединение хлористого цинк-монометила вместе с главным цинк-органическим производным, производным бутилового спирта, и представляет ту кристаллическую массу, о которой выше сказал. В самом деле, если вы смесь оставляете стоять, она застывает в кристаллическую массу и заключает все выше названные вещества, соединенными между собою. Ясно, что действуя на эти кристаллы водою, вы получаете отсюда спирт, гидрат окиси цинка, метан, а кроме того и хлористый цинк, т.е. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCl_2 и CH_4 . Вот это общий способ синтеза третичных спиртов, но как он ни интересен с теоретической точки зрения, практического значения, общего, он не имеет и употребляется исключительно в некоторых случаях. В большинстве же случаев есть более удобные способы перехода к третичным спиртам. Скажу теперь еще, что если вместо простого галоид-ангидрида кислоты возьму галоид-ангидрид замещенный, то тогда может происходить замещение и этого галоида, т.е. если возьмем, напр[имер], хлористый моноохлоренный ацетил $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COCl}$, то получается замещение и второго хлора радикалом цинк-органического соединения, а в результате синтез еще более сложного спирта.

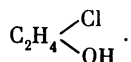
Лекция XXIX. Между синтетическими способами образования спиртов мы указали на один способ образования третичных спиртов действием цинк-органических соединений на галоид-ангидриды кислот. Подобный же способ синтетического образования существует и для вторичных спиртов; он состоит в действии цинк-органических соединений на алдегиды. Алдегиды заключают в себе характерную алдегидную группу CHO , где атом угля соединен одним сродством с водородом, двумя другими с кислородом и с этой группой CHO соединена характерная алкогольная группа¹⁰¹, напр[имер], CH_3 . Если цинк-органическое соединение действует на это вещество, то точно так же, как в случае действия на хлор-ангидрид реакция обращается на кислород, и кислород, отрываясь, так сказать, от группы CHO наполовину, является связующим звеном между углем и цинком металло-органической группы, т.е., напр[имер], цинк-метилом, который потерял один из двух атомов своего метила. Затем освобождающееся сродство угля служит, чтобы связать другую метильную группу, которая находилась в соединении с цинком:



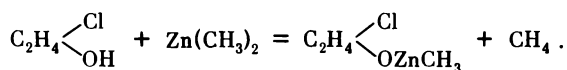
Наружный вид реакции, очевидно, есть как бы прямое соединение цинк-метила с альдегидом, взятым для реакции. Получаются обыкновенно кристаллические продукты, которые затем следует разложить водою. Цинк-органическая группа при этом разлагается с выделением водной окиси цинка и метана, т.е. если вы возьмете воду, то вода эта в количестве двух частиц войдет в реакцию таким образом, что два водных остатка воды дадут с цинком гидрат окиси цинка, из двух атомов водорода, которые от этих двух водных остатков остаются, один соединится с кислородом и образует водный остаток, другой примыкает к алкольному радикалу, образуя предельный углеводород, в данном случае метан; в соединении с радикалом, бывшем в альдегиде, остается группа СН с водным остатком, т.е. характерная группа вторичного спирта:



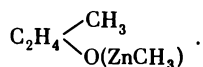
Этим способом, т.е. действием цинк-метила на уксусный альдегид, вы получили бы вторичный пропиловый спирт, диметил-карбинол. Эта реакция имеет практическое значение и для других более сложных спиртов, напр[имер], действие цинк-этила на уксусный альдегид дает этил-метил-карбинол. Эти синтетические способы занимают главное место, хотя, надо сказать, они не единственны. Есть еще, напр[имер], синтетический способ и также при пособии галоидного вещества и цинк-органического соединения; он состоит в действии цинк-органическим соединением на так называемый хлоргидрин. Хлоргидрин заключает и водный остаток, и галоид; так, напр[имер], вещество состава



есть хлоргидрин этиленный или, если хотите, это этиловый спирт, в котором один атом водорода замещился хлором. Если действовать на него цинк-метилом, то первая реакция заключается в том, что частица цинк-метила реагирует на водный остаток, атом водорода водного остатка с одним из метилов выделяется и получается замещение водорода группой $\text{Zn}(\text{Me})$, которая здесь играет роль как бы металла, производя алкоголят, как называют эти соединения, замещенных этого вещества:



Если цинк-метил в избытке, то метильная группа становится и на место хлора, и получается высшее спиртовое соединение:

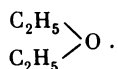


Способ этот не имеет распространения, он неудобен для практики, потому что получается не тот спирт, который можно было бы ожидать, а тот, который, казалось бы, не должен произойти. Именно, если мы берем соединение, так построенное, что этиленная группа соединена с хлором с одной стороны и с водным остатком с другой и если на место хлора встанет метил, то должны бы получить первичный пропиловый спирт $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{NO}$ так как группа $\text{Zn}(\text{CH}_3)$ удаляется при действии воды и замещается водородом; на деле же имеете вторичный спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}$, т.е. реакция сопровож-

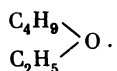
дается перегруппировкой, которая до сих пор не вполне еще выяснена. Здесь, кстати заметить, что подобная перегруппировка имеет место и при способе получения третичных спиртов действием кислотных галоидангидридов на цинк-органические соединения, а именно это имеет место при употреблении замещенных галоид-ангидридов; напр[имер], хлористый монохлор-ацетил, подвергаясь подобному превращению, должен бы, как кажется, дать третичный спирт более сложный, чем обыкновенный третичный спирт, полученный из неохлоренного галоид-ангидрида; и действительно, спирт получается, да только не третичный, а вторичный. Итак, здесь имеем случай получения вторичного спирта тогда, когда думаем получить третичный, в других же случаях наоборот получаем вторичный спирт, когда нужен первичный.

Нечто подобное может иногда наступать при еще особом способе получения спирта тоже синтетическом или который может принять характер синтетический, а именно при переходе к спиртам от органических щелочей или замещенных аммиаков, так называемых аминов. Если вы действуете на замещенный аммиак формулы $R(H_2N)$ (R обозначает алкогольный радикал, т.е. C_nH_{2n+1}) азотистым ангидридом или лучше прямо берете азотистую соль этого соединения, то при перегонке вещество распадается с выделением азота, воды и спиртового вещества (спирт есть вода, в которой на месте водорода стоит спиртовый радикал). Так как подобные аммиаки получаются по способу синтетическому, т.е. напр[имер], к аммиаку замещенному, заключающему этил, — этиламин — можно перейти от метильного спирта чрез присоединение известным образом углеводородных радикалов, то, следовательно, таким образом можно возвышаться в ряде спиртов, и есть только также случаи по отношению пропилового спирта, где вместо нормального пропилового спирта получается изопропиловый спирт, вместо первичного вторичный.

Затем надо упомянуть о тоже синтетическом способе образования спиртов и тоже при пособии металлоорганических соединений, но уже идя не от галоидных соединений, которые принадлежат к кислотам или спиртам, а от галоидных производных эфиров. Мы уже знаем, что такое сложные эфиры; но кроме сложных существуют простые эфиры; о которых говорили тоже не раз: это два алкогольных радикала, положим этиловые, соединенные посредством кислорода, или все равно, две частицы этилового спирта без одной частицы воды:



Этиловый эфир, напр[имер], может подвергаться замещению хлором и другими галоидами, но нам интересны собственно охлоренные соединения. Если возьмем охлоренный этиловый эфир, то действуя на такое вещество цинк-органическим соединением, можно ввести на место одного пая галоида или обоих, когда взят двуохлоренный эфир, можно ввести этиловые группы и получить опять соединение соответствующего же строения, в котором, однако, произошло усложнение спиртовых радикалов. Каждый спиртовый радикал более сложный можно рассматривать как гомолог простого, в котором водород заместился спиртовым же радикалом; так здесь фактически замещение это совершается; или, напр[имер], если на место водорода в этиловом эфире введем этил, то, очевидно, один из этилов обратится в бутыл какого-то строения и вместо эфира этильного $(C_2H_5)_2O$ получаете этил-бутильный эфир



Так как от эфира переход к спиртам возможен, то отсюда мы можем перейти, с одной стороны, к этиловому спирту на счет этилового радикала, а с другой,

к бутиловому спирту на счет бутилового радикала. Если мы имеем двуохлоренный этиловый эфир и один атом хрома заместился, а другой остался незамещенным, то это не мешает реакции, потому что хлор, стоит ли он в той половине частицы, которая замещена спиртовым радикалом, или в другой, может быть замещен водородом, напр[имер], при действии иодистоводородной кислоты. Можно, пожалуй, идти и дальше; можно, напр[имер], два радикала этильных поставить на место двух атомов водорода в один из двух этильных радикалов, присутствующих в эфире, тогда имеем вещество, которое, представляя эфир, т.е. два алкогольных радикала, соединенных кислородом, имеет еще более сложный характер, с одной стороны, содержит C_2H_5 , а с другой, этил двуэтилированный, т.е. один из гексильных радикалов строения $C_2H_3(C_2H_5)_2$.

Эти синтезы существуют, и надо полагать, что вообще можно от различных галоидозамещенных эфиров переходить через замещение галоида при пособии цинк-органических соединений алкогольными радикалами к другим более сложным спиртам.

Вот в этом главнейшие способы образования спиртов очерчены, но далеко не все они имеют практическое значение. Если мы сопоставим вместе все указанные способы, то из [них] уже следует вывод, что, имея в руках один спирт, мы можем от него переходить прямо или не прямо, так или сяк к другим спиртам более сложным того или другого строения, или можно, имея один спирт, переходить к другим той же сложности, но другого строения. Остановимся на этих переходах, которые имеют значительную важность, так как нередко один известный спирт составляет доступный материал и из него приходится искать пути к переходу к другому менее обыкновенному спирту.

Во-первых, что касается изомеризации, то она основывается почти исключительно на том, что от данного спирта посредством прямого или непрямого отнятия воды совершается переход к углеводороду этиленного ряда; затем этот углеводород этиленного ряда опять прямым присоединением воды или непрямым превращается в спирт. Способы этого превращения нам известны из описания углеводов. Мы знаем, что спирты дают углеводороды этиленного ряда под влиянием серной кислоты, с другой стороны, эти углеводороды от серной кислоты могут присоединять воду и переходить в спирт. Галоидные производные, галоид-ангидриды спиртов могут при действии щелочей терять галоидоводородную кислоту и давать углеводороды этиленного ряда; эти последние, в свою очередь, могут легко принимать галоидоводородную кислоту и в таких случаях обыкновенно даже, если только это возможно, происходит не тот спирт, который мы имели с самого начала; именно, если спирт был первичным, то переходя чрез углеводороды, мы почти всегда идем или к вторичному, или [к] третичному спирту. Это основывается, понятным образом, на том, что галоиды и водные остатки, как припомните из сказанного прежде, большею частью примыкают при присоединении к углю наименее гидрогенизированному, тогда как мы имеем в спиртах первичных атом угля, соединенный с водным остатком, с максимумом гидрогенизации. Этим способом вообще главным образом вторичные и третичные спирты и получаются там, где есть спирты первичные.

Так как иногда простое нагревание бывает достаточно для распада данного вещества, напр[имер], галоид-ангидрида спиртового на углеводород и на галоидоводородную кислоту, и так как с, другой стороны, может происходить и обратная реакция, то, понятно, могут быть случаи, где, напр[имер], галоидное производное спирта может быть изолировано простым нагреванием. Хотя мы здесь можем наблюдать только первичную и конечную фазу, видим, напр[имер], только переход от одного бромюра в другой, но можно себе представить реакцию, состоящую из распада и обратного присоединения, причем при присоединении элементы распределяются в обратном порядке: где стоял водород, там встанет галоид, где галоид — там водород.

Что касается до фактических переходов от спиртов более простых к более сложным, то из сказанного видите, что, во-первых, первичные спирты более сложные из первичных спиртов менее сложных прямо синтезом получаемы быть не могут, но косвенный синтез возможен. Первичный спирт окислением превращается в кислоту, кислота может быть превращена обратно в спирт, но превращение спирта в кислоту может быть и произведено синтетически. Не входя теперь в подробности, замечу, что от каждого данного спирта первичного, вторичного или третичного обыкновенно можно перейти к кислоте, которая будет заключать одним атомом угля более. Эта же кислота может быть переведена в свой алдегид с тем же количеством угля, а каждый алдегид способен восстанавливаться в спирт и, след[овательно], в конце концов от простого спирта, проходя через кислоту и алдегид, переходим к более сложному спирту. От первичных к вторичным спиртам можно переходить и более просто синтетически, хотя этот случай получения исключительно производится чрез амины; переход через хлоргидрины представляет случай редкий. Еще более употребительный способ перехода к более сложным вторичным спиртам состоит в том, что спирт может быть превращен в кислоту, кислота же может быть превращена известными приемами (сухой перегонкой известковой соли) в кетон, который будет заключать в частице уже значительно более угля, чем взятый спирт. Напр[имер], имеем этиловый спирт; окисление этилового спирта даст уксусную кислоту, сухая перегонка уксусно-известковой соли дает диметил-кетон с тремя атомами угля; восстанавливая это вещество, имеем вторичный пропиловый спирт; в результате, значит, от этилового спирта первичного мы перешли к пропиловому вторичному. Если мы из этилового спирта первичного синтезировали бы пропионовую кислоту, имеющую одним атомом угля больше, то от алдегида пропионовой кислоты перейдем к пропиловому же спирту, но первичному. Затем, действие цинк-органических соединений на алдегиды дает возможность переходить чрез алдегид от простейшего спирта первичного к более сложному вторичному. Наконец, третичные спирты более сложные могут быть получены из менее сложных при посредстве описанной прошлый раз реакции цинк-органических соединений на галоид-ангидриды кислот. Третичный спирт превращается в кислоту, кислота в галоид-ангидрид простой или замещенный в этот галоид-ангидрид при действии цинк-органического радикала служит для синтеза более сложного спирта. Цинк-органический радикал получается тоже из спирта: спирт переводится в галоид-ангидрид и нагревается с цинком, след[овательно], и цинк-органическое соединение также заключает спиртовый радикал. Значит, можно сказать, что имея известные спирты, можно синтезировать спирты более и более сложные. При настоящем нашем знании граница усложнения для синтеза спиртов является à priori не существующей; мы не можем сказать, чтобы, имея в руках спиртовые вещества, не могли бы перейти к другим несравненно более сложным.

О физических свойствах спиртов трудно сказать что-нибудь совершенно определенное. Спирты при более простом составе представляют жидкости более или менее летучие, обыкновенно смешивающиеся с водою в большей или меньшей степени. Более простые спирты смешиваются с водою во всех пропорциях и даже способны образовать с нею химические соединения, гидраты; более сложные спирты менее растворимы в воде, самые высшие почти вовсе нерастворимы. В самом деле, при некоторой сложности состава спирта приобретают маслообразный вид и делаются твердыми. Летучесть спиртов, как и углеводов, зависит от большей или меньшей сложности состава: чем больше угля, чем выше частица, тем менее летуч спирт. Чтобы указать на спирты различной степени сложности, с различными свойствами наружными, физическими, могу как пример простых спиртов привести винный спирт, алкоголь, как пример более сложных — сивушное масло, состоящее из смеси различных спиртов, главным образом амилового;

представителем твердых спиртов является, напр[имер], спермацет¹⁰², который сам по себе не спирт, но дает твердый спирт такого же типа; еще более сложные спирты приобретают вид, подобный виду воска. Но если с, одной стороны, изменения физических свойств обуславливаются сложностью, то с другой стороны, весьма большое влияние имеет и изомерия. Здесь влияние изомерии сказывается вообще так же, как и у углеводов, т.е. если в частице спирта более метильных групп, то вещество оказывается более летучим, другими словами, вторичные спирты более летучи, чем первичные, и третичные более летучи, чем вторичные. Несмотря на увеличение летучести в то же время при большем количестве метиловых групп является большая склонность к твердому состоянию и опять, как у углеводов, оно является только там, где метильные группы непосредственно связаны с углем. Так, между углеводородами тетраметил-метан — вещество, являющееся весьма хорошо в твердом состоянии, гексаметил-этан, напр[имер], — вещество твердое при обыкновенной температуре, тогда как углеводороды, которые имеют такой же состав и значительное количество алкогольных групп в составе, но где метильные группы прямо к углю не примыкают, являются жидкими. Триметил-карбинол между бутильными спиртами является твердым при обыкновенной температуре, а диметил-этил-карбинол, т.е. вещество, которое сложнее на одну степень, в котором также метильные группы, но одна из них соединена типической спиртовой группой через группу CH_2 , представляет вещество, которое только при охлаждении застывает. Третичный же спирт, напр[имер], метил-диэтил-карбинол, где один метил примыкает прямо к углю алкогольному, другие же два чрез группы CH_2 , представляет вещество при обыкновенной температуре жидкое, да и при охлаждении не превращается в твердое состояние или превращается очень трудно.

Замечу еще, что спирты служат хорошими растворителями для множества органических веществ, и вообще чем спирт сложнее, чем у него менее сравнительно кислорода в составе (одноатомный спирт), тем он легче растворяет вещества богатые углем и бедные кислородом; в особенности же хорошо растворяются те вещества, которые по натуре составных частей близки к составу спирта.

Затем можно сказать несколько слов про простейший из спиртов CH_3 ,

НО

метиловый. Этот простейший спирт, с которого начинается ряд, представляет ту особенность, что он, строго говоря, не есть первичный спирт и тем менее вторичный или третичный. В самом деле, это единственный спирт, который заключает три атома водорода около атома угля, у которого стоит и водный остаток; в остальных спиртах максимум водорода при этом угле $-\text{H}_2$. Метиловый спирт CH_3 называют древесным спиртом оттого, что он получается при сухой

ОН

перегонке дерева или, лучше сказать, древесины и веществ, к ней близких. Хотя метильный спирт — один из постоянных продуктов перегонки, но он не есть единственный и главный. Другим главным продуктом является при сухой перегонке дерева ацетон и некоторые другие кетоны. Если же возьмем и те продукты, которые составляют часть нерастворимую, то должны еще назвать масляобразные вещества, весьма разнообразные, являющиеся в дегте. Если принять во внимание также и вещества с кислым характером, то постоянным продуктом при сухой перегонке дерева будет уксусная кислота. Из этого видно, что для получения метилового спирта в чистом состоянии из продуктов сухой перегонки дерева приходится производить довольно сложный процесс. Но есть некоторые вещества в природе, которые уже заключают в своем составе метиловую группу. Между ними можно указать, пожалуй, на анисовое масло, а в особенности на масло растения из семейства вересковых, известного под именем *Gaultheria*

grosumbens. Итак, если дело идет о получении метилового спирта в чистом виде, то всегда лучше брать эти последние вещества за исходный материал, но так как ныне на химических фабриках метиловый спирт получается очищением древесного [спирта], то главным образом в лабораториях пользуются этим продажным спиртом. Процесс очищения заключается в том, что по удалении кислоты нейтральные продукты сухой перегонки подвергаются очищению механическим путем посредством фильтрации и перегонкой; более летучие вещества будут метиловый спирт и ацетон, которые обыкновенно и получаются в смеси. Если теперь хотят получить вещества совершенно чистые, то пользуются способностью метилового спирта входить в различные соединения. В некоторых случаях, напр[имер], он может (и это, обыкновенно, более дешевый прием) давать соединение с безводным сплавленным хлористым кальцием, в котором метиловый спирт находится как бы в кристаллизационном состоянии. Полученное соединение с хлористым кальцием выдерживает высокую температуру, но при прибавлении воды весь спирт освобождается, выделяется перегонкой и затем снова может быть обезвожен известью. Конечно, это прием грубый, не дает удовлетворительных результатов, так как нельзя полученное соединение совершенно очистить от ацетона. Если хотят поэтому иметь метиловый спирт совершенно чистый, то прибегают к превращению его в сложный эфир щавелевой кислоты, который кристаллизуется, или муравьиной, или бензойной. Вещества эти перегонкой, промыванием для бензойного эфира или кристаллизацией для щавелевого, могут быть получены чистыми, а разложение их может дать чистый метиловый спирт.

Лекция XXX. К тому, что сказано о получении метильного спирта, прибавим, что, разумеется, теми способами очищения, которые были сообщены, спирт получается, содержащим воду, почему его приходится еще обезвоживать. Таким обезвоживающим веществом для спиртов вообще, и для метильного спирта в особенности, служит всего лучше хорошо выжженная известь. Метиловый спирт, таким образом полученный, совершенно чист. Это вещество представляет бесцветную, прозрачную, легко подвижную жидкость, смешивающуюся с водою во всех пропорциях, кипящую при 65° . Вещество имеет запах почти тот же, как этиловый спирт, но от него отличается некоторым оттенком, который для привычного обоняния знаком и может вести к отличию. Метиловый же спирт в том виде, в каком он находится в продукте, обыкновенно содержит посторонние примеси и имеет тогда, как выражаются, пригорелый запах, присущий другим продуктам, получающимся вместе с ним при сухой перегонке дерева. Метильный спирт может служить растворителем и в некоторых случаях он предпочитается этиловому, хотя и тот одинаково хорошо употребляется. Метильным спиртом далее пользуются как веществом горючим: когда-то употреблялось спиртоскипидарное освещение, где горючим веществом является смесь спирта и скипидара. Точно также его употребляют для приготовления лаков как вещество, растворяющее смолы.

Что касается до химических свойств, которые для нас особенно интересны, то уже из самой спиртовой функции метилового спирта должно следовать, что он должен этеризоваться с особенной энергией и полнотой. О других не общих спиртовых свойствах, свойственных только известным спиртам, можно указать, что метиловый спирт хотя и не представляет в тесном смысле [слова] спирта первичного, но все же стоит близко к ним, т.е. он окисляется подобно первичному, образуя и алдегид, и кислоту. Отвечающая метиловому спирту $\text{HCN}_2(\text{OH})$ кислота есть кислота муравьиная HCO_2H . Алдегид метилового спирта получается однако с трудом, да и кислоту тоже получить с хорошим выходом из метилового спирта не так легко, как кислоты, соответствующие другим первичным спиртам. Дело в том, что муравьиная кислота окислением легко разрушается совершенно, и поэтому окисление должно быть ведено осторожно. Окисление метилового спирта в алдегид долгое время не удавалось, так что считали

получение метилового альдегида по меньшей мере этим способом невозможным, но ныне знаем, что получение его хорошо удается, если обработать, например, пары метилового спирта при высокой температуре, не доходящей до красного или темно-красного накаливания, в смеси с воздухом и размельченной платиной с асбестом или платинированным асбестом. Если такую смесь платины с асбестом нагревать в стеклянной трубке и пропускать над нею пары метилового спирта с воздухом, тогда сгущающаяся жидкость заключает метиловый или муравьиный альдегид.

Затем еще стоит обратить внимание на неспособность метилового спирта, теряя элементы воды, давать соответствующие углеводороды. Не все спирты, как увидим дальше, имеют эту способность, но большинству она принадлежит и потеря воды обыкновенно совершается легко. Метиловому спирту это свойство, понятно, не принадлежит, так как сам метилен не существует и весьма вероятно, что в тех случаях, когда отнимается воды более, чем нужно для образования метилового эфира, получается вместо метилена его гомолог этилен, чрез уплотнение. Вы припомните, что прямым выделением иода из иодистого соединения метилена чрез удвоение получался этилен; вероятно то же происходит и здесь.

За метиловым спиртом идет этиловый спирт C_2H_6O , т.е. вещество, которое, так называть, является главным представителем одноатомных спиртов, взятых вместе. Это то вещество, которое впервые сделалось известным и на котором изучены свойства, характеризующие нами ныне как свойства спиртовые. Это вещество еще у арабов получило название алкоголя, название, в настоящее время прилагающееся к целой группе веществ как обыкновенно индивидуальное, видовое название при расширении познаний сделалось названием рода и целого семейства веществ.

Этиловый спирт может быть получен теми общими способами, о которых уже говорили. Например, из этана можно получить его чрез замещение, из этилена чрез присоединение элементов воды. Так, относительно последнего мы знаем ныне, что при температуре $100-120^\circ$ поглощение этилена крепкой серной кислотой происходит легко, а чрез образующуюся при этом кислоту серновинную $C_2H_4 \cdot H \cdot SHO_4$ действием воды образуется винный спирт, поэтому можно думать, что если бы мы имели дешевый способ получения этилена, то стоимость получения из него спирта была бы очень низка.

Разумеется, все эти способы имеют интерес научный, но не имеют пока непосредственно практического значения. В практике этиловый спирт готовится исключительно тем способом, на котором установлено известное производство винокурения, именно брожением крахмалистых [и] сахарных веществ. Однако прежде, чем сказать что-либо о брожении, с которым мы будем не раз еще встречаться и которое поэтому опишу подробнее, замечу, что этиловый спирт дается нам, хотя в малом количестве, готовым в природе и при некоторых других процессах. Например, из искусственных процессов, в малом количестве, нечистый, конечно, он найден рядом с метиловым спиртом при сухой перегонке дерева. В природе он находится в растительном царстве в виде сложных эфиров, в некоторых зонтичных, например, в борщевике из рода *Herculeum*, пастернаке; затем в животном царстве, хотя иногда ненормальным продуктом, он является в моче при известной сахарной болезни, при сахарном мочеизнурении как вторичный продукт первоначально образующихся сахаристых веществ.

Что касается до получения этилового спирта брожением, то уже в древности, не давая себе отчета в самом ходе процесса, не будучи знакомы с его подробностями и теоретической стороной дела, до сих пор, впрочем, не вполне ясной, умели готовить посредством брожения этиловый спирт, равно как различные спиртовые напитки, вина и проч.; так древние германцы

таким способом приготавливали пиво. Еще тогда умели испарением и сгущением паров, перегонкой, дистилляцией получать более летучие вещества из менее летучих, а так как водные жидкости, еще содержащие разные примеси, подвергаясь брожению, дают в водной жидкости спирт, являющийся главным летучим веществом, то с давних пор стала известна возможность получать перегонкой перебродивших жидкостей горючую жидкость, которая в разведенном, водном состоянии и была предметом потребления. Некоторые ученые указывают на то, что открытие приготовления спирта, по значению спиртовых жидкостей, открытие чрезвычайно плодотворное, вряд ли может быть не причислено к великим открытиям. В самом деле, ныне мы знаем, какое громадное значение имеет это вещество и в каких огромных размерах идет его приготовление.'

Понятие о самом процессе, на котором основано брожение, можно сказать, все еще расширяется при большем и большем изучении и накоплении фактов. В самом деле, с явлениями брожения, явлениями нечистого брожения и, наконец, с явлениями той категории, которая всего ближе стоит к последним, мы встречаемся почти всюду. Явления эти частью служат на нашу потребу, частью являются для нас враждебными.

Брожением мы вообще в самом обширном смысле называем те химические изменения, того или иного характера, которым известные вещества подвергаются под влиянием другого вещества. Это другое вещество или остается, по-видимому, не измененным или изменяется как будто само по себе, не задевая того или другого главного вещества, которое бродит. Теперь мы рассмотрим натуру тех веществ, которые являются бродящими, т.е. изменяются, и других веществ, ферментов, вызывающих брожение.

Если остановимся сперва на тех веществах, которые вызывают изменение бродящих веществ, то прежде всего между этими последними веществами или ферментами можно сделать весьма резкое различие. В одном случае явление очевидно входит в область чисто химии, можно сказать, когда ферменты являются веществом только химическим, химическим индивидом или смесью химических индивидов, и тогда вещество или фермент, вызывающий брожение, не будет веществом организованным; очень часто при значительной простоте таких ферментов мы и не называем их ферментами, и самый процесс не называем брожением, хотя, строго говоря, отделить такого рода брожение и то, которое обыкновенно называется брожением или при которых действуют вещества, называемые ферментами, невозможно. Так, напр[имер], некоторое, сравнительно ограниченное количество серной кислоты может превратить довольно большое количество винного спирта в этилен, но еще большее количество винного спирта может под влиянием серной кислоты превратиться в эфир. Как видим, в известном смысле и серная кислота является ферментом, только действие ее вполне объяснено. Вещество, вызывающее изменение, само остается, по-видимому, неизменным, напр[имер], здесь серная кислота, между тем спирт распадается на воду и эфир; количество серной кислоты может быть незначительно, а количество превращенного в эфир спирта сравнительно огромное. Точно так же напр[имер,] знаем, что малое количество галоидного металлического соединения, в особенности галоидного соединения алюминия, вызывает с чрезвычайной легкостью действие галоидов на углеводороды, в особенности ароматические, или галоидные производные углеводородов. Без малого количества бромистого алюминия реакция идет медленно, но уже при некотором его количестве реакция, напр[имер], обромления совершается с чрезвычайною быстротою, и весьма малое количество бромистого алюминия достаточно, чтобы реакция шла энергично; бромистый алюминий не издерживается, как бы ни было огромно сравнительно количество прореагировавшего вещества. Но, повторяю, такие процессы обыкновенно не называют брожением и бромистый алюминий, серную кислоту и множество других веществ не назовут ферментами.

Есть немало таких процессов, где если и не называют самый процесс брожением, то уже вещество характеризуют как фермент, прибавляя только "фермент неорганизованный". Так, положим, в горьком миндале существует особое вещество, — впоследствии мы с ним еще встретимся, — амигдалин. В присутствии вещества, находящегося как в горьком миндале, так и сладком, вещества, азот содержащего и известного под именем эмульсина, амигдалин распадается с образованием бензойного альдегида или масла горьких миндалей, сахара и синильной кислоты. Малое количество эмульсина вызывает распад амигдалина. Под его влиянием распадается и другое вещество, принадлежащее к разряду глюкозидов, так называемый салицин; различные другие вещества, особенно глюкозидные, точно так же подвергаются действию эмульсина или, как его иначе называют, синоптаза. Это фермент неорганизованный. Зерно в момент прорастания содержит особое вещество (напр[имер], в хлебном зерне), которое тоже есть фермент неорганизованный и носит название диастаза. Под влиянием диастаза крахмальное вещество, будет ли то зерно других растений, клубни картофеля и т[ому] под[обное] крахмальное вещество превращается в вещество сахаристое, принимая воду, т.е. гидратируясь, подвергаясь процессу *гидратации*, присоединению воды. Подобный же неорганизованный фермент является, напр[имер], в желудочном соке, соке поджелудочной железы: это пепсин и панкреатин, которые условливают первую степень пищеварения, превращение белковых веществ в пептоны¹⁰³. Оказывается, что и растительное царство содержит подобные ферменты: так называемое дынное дерево, тропическое дерево, содержит особое вещество папаин, которое переваривает белки, растворяет их. Множество других случаев можно было бы привести и очень может быть, что пропасть еще различных процессов, нам враждебных, может совершаться при пособии и под влиянием, так называемых неорганизованных ферментов.

Спрашивается, как все выше названные ферменты действуют? Простейший случай, случай наиболее изученный, даст нам ответ на этот вопрос. Так, напр[имер], для серной кислоты при образовании эфира, для хлористого или бромистого алюминия (по исследованиям Густавсона) при образовании продукта замещения, для папаина (исследования Вюрца) мы знаем все одно и то же вещество, которое действует как бы своим присутствием, каталитически, т.е. чрез прикосновение, но действие в сущности химическое: каждое из этих веществ вступает в соединение с тем веществом, которое способно бродить, как говорилось, изменяться, и получающиеся соединения являются способными к такой реакции, к которой оно само по себе вовсе неспособно. Напр[имер], происходит замещение в полученном соединении, гидратация соединения, но в то же время, как скоро это совершилось, то первоначальное вещество, фермент весь или частью является как бы свободным и способным действовать снова на огромное количество нового бродящего вещества. Таким образом, игра химических сил, начавшаяся раз, продолжается до тех пор, пока все вещество подвергающееся брожению, не перебродит, т.е. изменится известным образом. Так бромистый алюминий будет действовать до тех пор своим малым количеством, напр[имер], на бензольный углеводород, пока есть свободный бром и углеводород, способный подвергаться замещению.

Кроме этих случаев ферментации или брожения и кроме неорганизованных ферментов существует другая и, так сказать, настоящая категория брожения или категория настоящих собственно брожений, которые происходят под влиянием ферментов организованных. Самое слово указывает нам, что здесь фермент является не каким-либо определенным химическим индивидом, не просто смесью индивидов, а соединением организованным, т.е. представляющим определенный низший обыкновенно организм, который способен жить, размножаться, который требует для своей жизни тех или других известных специфических условий, при которых только и начинается жизнь, и вот самый жизненный процесс

известного организма в известной среде, для того приспособленной, попутно вызывает определенное изменение другого вещества, здесь присутствующего; потому, говорю, изменение идет, что есть условия для жизни фермента. Иногда может случиться, что данный фермент может жить и в других условиях, но тогда обыкновенно развитие его бывает другое: присутствия же в данных условиях, такое вещество подвергается только определенному изменению, т.е. тогда развивается обыкновенный организм и вещество бродящее изменяется только в известном направлении, определяемом различными условиями, но, главным образом, натурой фермента. Если, прибавлю, что натура фермента определяется побочными условиями: температурой, присутствием веществ, необходимых для питания, кислая среда для одних, средняя или щелочная среда для других, то понятным становится, как тесно все это связано между собою. Но раз начинается развитие организма и вместе с тем брожение с изменением известного бродящего вещества, оно будет продолжаться и при благоприятных условиях может дойти до конца, т.е. все количество, которое способно бродить и подвергается действительно брожению. Количество фермента, которое для этого нужно, нельзя сказать, чтобы было бесконечно мало; нет, — но оно сравнительно весьма незначительно; обыкновенно небольшое количество фермента производит изменение большого количества вещества, подвергающегося брожению. Можно, конечно, представить такие условия, что количество фермента будет ничтожно или что далее он неспособен развиваться; тогда, конечно, брожение остановится. Дело в том, что при организованных ферментах является особая черта, которая у других, неорганизованных ферментов, так явно не выражена: фермент размножается как организм. Поэтому достаточно ничтожного его количества, чтобы в присутствии вещества способного бродить и других благоприятных условий, необходимых для существования и размножения фермента реакция шла до конца. Из этого же видно, как часто ничтожное количество низших организмов или их зародышей, встретившись в благоприятной почве для развития с такими веществами, которые способны изменяться, производят известные процессы.

Если мы возьмем всю область этих процессов, захватывая и то, что называем настоящим брожением, и то, что называем гниением, что представляет случай брожения животных и растительных веществ, и множество других болезненных процессов, которые после исследований Пастера мы увидели принадлежащими к брожению под влиянием низших организмов, мы увидим, в какой степени натура низших организмов играет роль, если не относительно натуры брожения, то, по крайней мере, интенсивности. Опыты Пастера в этом отношении показали, что можно, напр[имер], искусственным воспитанием низших организмов при известных условиях сделать их менее сильно действующими и, если они были носителями болезней, вызывать ту же болезнь, только в низшей степени. К этому прибавлю то наблюдение, что некоторые болезненные процессы не повторяются и слабая форма ее предохраняет от сильной; на этом основывается огромное практическое значение наблюдений Пастера. Так как для развития низшего организма необходима почва, так как она и при присутствии веществ, способных бродить, может быть неблагоприятна, т.е. вещество, способное бродить, есть, но нет других условий, нужных для развития, то понятно, почему в некоторых случаях некоторые организмы, наш собственный, напр[имер], может не подвергаться известной болезни, т.е. заражению, между тем как другой организм подвергается заражению, претерпевает целый ряд страданий и погибает. Является вопрос, как действуют эти ферменты, что они такое делают? Этот вопрос остается еще не вполне выясненным. Можно рассматривать, что вещество с самого начала действует вредоносно, т.е. действует как неорганизованный фермент, вызывая изменение, или так, что организм, развиваясь, мешает тем или другим способом известным нормальным процессам,

или вызывает другие процессы ненормальные. В самом деле, напр[имер], констатируется, что некоторые ферменты, дрожжи, как называют некоторые сорта ферментов, почти не вызывают брожения, если их развитие идет при свободном доступе воздуха; те же ферменты, но удаленные от действия воздуха, напр[имер], находящиеся не на поверхности жидкости, а внутри ее, вызывают сильное брожение. Отсюда явилось толкование, что кислород, который ферменты поглощают, в этом последнем случае развития вне доступа воздуха отнимается от бродящего вещества и этим дается веществу химический толчок, вследствие которого оно распадается. Еще давно, когда не знали ничего об организованной природе ферментов, Либих высказался, что явление брожения, собственно говоря, есть явление механического переноса движения из среды, в которой оно происходит, в другую, где подобного движения нет. В общих чертах это остается и теперь справедливо; самое явление развития есть движение своего рода и оно известным образом передается другому веществу, которое бродит. Если спросите о природе веществ, способных бродить, и о природе тех организмов, которые являются ферментами, то скажем вообще, что они разнообразны, но эти подробности не входят в область химии. Бродить способны по преимуществу сложные и главным образом растворимые вещества растительных организмов, те, которые составляют запас растительной пищи. Между ними главное место занимают так называемые сахаристые вещества и специально между сахаристыми веществами тела, которые у химиков называются глюкозами. К этому разряду брожений (брожения глюкозы, сахаристых веществ) принадлежит и то брожение, которым пользуемся для добывания винного спирта. Затем своего рода брожение представляет и то гниение, которому подвергаются вещества, азот содержащие, животного происхождения. С другой стороны, однако, нельзя сказать, чтобы не могли изменяться виды брожения для различных веществ; напр[имер], сахаристые вещества могут бродить не только производя винный спирт, но при других условиях и другие вещества, и данное животное вещество может не только гнить, но и подвергаться какому-нибудь другому распадению, особенно при измененных условиях, причем явится другой фермент. Итак, природа фермента играет важную роль.

Что касается вообще до ферментов, то это или низшие грибки, принадлежат скорее к растительному царству, как, напр[имер], ферменты винного брожения, пивного, виноградного, которые представляют неподвижные клетки и размножаются почкованием; в других случаях, напр[имер], в брожении, называемом масляным, которому подвергаются сахаристые вещества, или когда имеем дело с гниением, является иной фермент, другие организмы: схиномицеты, бактерии, организмыдвигающиеся, которые можно поставить между растительным и животным царством. Там, где являются в животном организме различного рода болезненные процессы, ферменты называются бактериями, роль которых все более и более расширяется в наших познаниях; они вызывают тысячи различных процессов. Вы видите теперь, что не только по отношению к изменению других веществ, которые характеризуем по продуктам, но и по отношению нас самих, наших болезней, нашего, наконец, существования явление это заслуживает внимания и требует большого изучения. Это изучение действительно и происходит, в особенности с тех пор, как исследования знаменитого парижского процессора Пастера все более расширяют познания об этом предмете.

Прежде чем перейду к подробностям исследований Пастера, отвечу на вопрос, который после сказанного, естественно, должен представиться. Мы говорим об организмах, но откуда они берутся? Если мы сами вызываем брожение, если мы хотим его направить к известной цели, то сами заботимся о том, чтобы среда была подходящая для того именно развития, которое даст нам желаемый процесс, и сами вносим зародыш организма; так, напр[имер], прибавка дрожжей при винном брожении есть искусственное вызывание брожения. Если

взять далее брожения органические, прививку оспы, перенесение заразы искусственно, все это есть тоже искусственная прибавка фермента и искусственное вызывание брожения. Но помимо того, что мы нарочно вносим их, природа сама снабжает нас ими более, чем желательно. Зародыши низших организмов плавают в воздухе и, когда попадают на благоприятную почву, начинается развитие, а вместе с тем известный процесс брожения, изменения, именно болезненный процесс.

Лекция XXXI. Сейчас было сказано, что зародыш низших организмов, действующий как фермент, присутствует в воздухе и, встречая благоприятную почву, развивается на ней. Вопрос этот можно считать в настоящее время, благодаря Пастеру, совершенно выясненным; но было время, а некоторые и теперь готовы допустить, что ферменты возникают в некоторых случаях сами собою помимо правила, которое говорит: *omne vivum ex ovo*¹⁰⁴. В настоящее время это правило общепринято, благодаря работам Пастера. Известно было и прежде, что вещества способны гнить или бродить, приходя в гниение или брожение, когда они коснутся воздуха, и могут не переходить в гниение или брожение, если воздух их касающийся, подвергается известной обработке; напр., пропускается через крепкую серную кислоту, сквозь раскаленную трубку и т.д. Против поставленных таким образом опытов делалось возражение вполне справедливое, что самые свойства воздуха, по крайней мере часть их, при энергической обработке подвергается изменению. Поэтому Пастером и было, с одной стороны, сделано множество опытов, в которых воздух без всякой насильственной или энергической обработки, приходя в прикосновение с известным веществом, не вызывал изменения, если были устранены зародыши; с другой стороны, прямым исследованием Пастер показал, что зародыши присутствуют в воздухе и прямо вызывают известного рода брожение. Этот последний прием известен: он заключается в процеживании воздуха чрез хлопчатую бумагу, растворимую в известной смеси спирта с эфиром при образовании коллодиума, и если такая бумага служила для пропускания чрез нее воздуха, то по растворении ее в смеси спирта и эфира остаются нерастворенными различные тельца, которые оказываются спорами низших организмов. Что касается до другого ряда опытов, именно где воздух, лишенный низших организмов, не вызывал брожения, то эти опыты были разнообразны. Укажу на то, что Пастер стерилизовал, как говорят, известные смеси жидкостей, лучше способные гнить или бродить, т.е. подвергал температуре достаточно высокой, чтобы все зародыши уничтожились; известно, что многие из них при 120°, а некоторые и при 100°, в особенности в сыром состоянии уже пропадают. Поэтому если баллоны, заключающие жидкости, нагретые до такой температуры, запаиваются, то изменяемая жидкость, настой мяса, сена, моча и т.п., может оставаться без изменения в течение долгого времени, по крайней мере, того изменения, которое характерно, как гниение или брожение, нет. Если в такой баллон впускается воздух, который по самому существу своему должен быть гораздо чище, то оказывается, что в огромном большинстве случаев действительно развития низших организмов и никакого брожения не бывает. Так, напр[имер], жидкость не подвергается изменению в баллонах, которые открываем на вершине высоких гор и, впустив только воздух, тотчас там запаиваем, или в баллонах, которые открываем с известными предосторожностями в глубоких подвалах, где никто не ходит и, след[овательно], где воздух находится в покое и нет причины зародышам носиться в воздухе. Тогда как открывая баллоны, напр[имер], на городском воздухе, в обитаемом месте, мы непременно получим брожение в баллоне, так как городской воздух оказывается, так сказать, почвою, засеянную зародышами. Разумеется, что тут надо множество различных предосторожностей, которые часто для других экспериментаторов были невдомек; так, напр[имер], обламывание запаянного

конца надо производить инструментом нагретым, чтобы на нем не было присутствия зародышей организмов; далее оказывается, что нет никакой возможности делать опыты со ртутью, разве если ртуть горячая, иначе всегда на ее поверхности находится множество различных пылец, на которых и присутствуют зародыши низших организмов. Словом, этими различными опытами, так или сяк поставленными, Пастер указал, что в тех случаях, где фермент искусственно не вводится, начало его развития лежит в тех зародышах, которые доставляются атмосферным воздухом. И в самом деле, мы имеем множество таких процессов, где нет надобности прибавлять дрожжей, а между тем брожение есть; сюда относится, как известно, приготовление вина из виноградного сока, так сказать, классический пример брожения вина, так сахарные жидкости, поставленные на воздухе и содержащие различные примеси, сами собою бродят. Но тоже самое брожение гораздо большей интенсивности, гораздо быстрее непосредственно вызывают, когда фермент вносится в жидкость, т.е. когда, напр[имер], он прибавляется в виде некоторой порции жидкости, уже перебродившей. Однако для того, чтобы брожение в том или другом случае, в случае ли занесения фермента намеренно или случайно, шло до конца, нужно чтобы были соблюдены известные условия, кроме присутствия тела бродящего и фермента; это общее условие — возможность питания организмов. Если, напр[имер], вы возьмете раствор сахара, который способен бродить, но который совершенно чист, никакого постороннего вещества не заключает, то мы можем заставить его бродить до конца, если прибавим значительное количество дрожжей, и пока существование этого прибавленного количества организмов будет продолжаться, так сказать, на счет тех веществ, питательных, которые вместе с ним внесены, идет брожение. Если брожение остановилось, то оно, значит, или дошло до конца, причем могут остаться еще действующие дрожжи, или оно может остановиться, не доходя до конца; тогда дрожжи оказываются отжившими, неспособными вызвать брожение, и при микроскопическом исследовании здесь оказывается отсутствие клеток в состоянии размножения. Если же наоборот имеете раствор, содержащий примеси, необходимые для питания, т.е. азотистые вещества, фосфорнокислые калиевые соединения в незначительном хотя количестве, то нет надобности в значительных количествах ферментов, достаточно посеять их и на этой почве, где он может развиваться, где имеются питательные вещества, фермент будет размножаться, произойдет брожение. Брожение продолжится, пока будет присутствовать неперебродившее вещество, напр[имер], сахаристое, и в результате количество дрожжей не только не убудет, но увеличится и весьма значительная доля дрожжей будет в состоянии полной жизненной энергии со способностью вызвать новое брожение в других жидкостях. Вы видите здесь, в чем заключаются условия и как велика аналогия в известных случаях между чистым брожением и некоторыми другими видами брожения, напр[имер], прививанием оспы нашему организму. Если оспа не привита, наш организм представляет почву, содержащую и вещество, способное изменяться, и служит пищей или, по крайней мере, служит для развития в данном случае организованного фермента; в результате же малого прививания происходит значительное количество развития оспенной лимфы, которая может служить для заражения другого организма, но в нашем организме, хотя он и содержит готовые условия развития, развитие все-таки невозможно; где оспа была привита, там, пожалуй, сейте эти семена, развития не произойдет. Таким образом между неорганизованными ферментами и между организованными в некоторых случаях оказывается значительная аналогия.

Далее, я сказал, что натура фермента определяет результат брожения, но в то же время сказано было, что известный фермент требует для своего развития известных условий, стало быть, дело в том, что известные условия определяют известное направление брожения, и это обстоятельство в практике имеет

важность. Так, напр[имер], фактически знаем, что фермент спиртового или пивного брожения развивается скорее в слабо кислой среде, и действительно, в такой среде главная доля сахара изменяется в этом направлении. Если вы имеете случай, где среда совершенно нейтральна и богата азотистыми веществами, то это опять служит почвою для брожения сахаристого вещества, но фермент разовьется другой, так называемый молочный, фермент молочного брожения, и изменение направится к образованию молочнокислой соли. Понятно, что если почва преимущественно благоприятствует тому или другому роду брожения, но если условия эти не абсолютны, то встречаются промежуточные процессы, т.е. два брожения смешиваются, собственно рядом идут спиртовое и молочное брожения. Уксусное брожение — то, где организм, вегетирующий на поверхности жидкости, служит для перевода кислорода воздуха в спирт. Следовательно, в практике, делая вывод из сказанного, оказывается нужно, чтобы условия были благоприятны по возможности для развития известного рода фермента, и, следовательно, для направления известного брожения, чтобы внося фермент искусственно, мы вносили его хорошего качества: это значит, во-первых, чтобы он был способен к развитию, напр[имер], дрожжи заключали много живых, еще молодых, способных к жизненным изменениям, клеток; с другой стороны необходимо, чтобы к этим ферментам было примешано по возможности мало посторонних ферментов, которые способны, хотя и не так хорошо, развиваться в той же среде, иначе вместо чистого брожения произойдет смешанное и результат уже будет худший. Вот почему так трудно, чтобы из данного количества материала произошло как можно больше брожения и это большое искусство — так направить дело, так соблюсти все условия: качество дрожжей, температуру — чтобы брожение спиртовое шло чисто и все, что может превратиться в сахар и спирт, получалось в этом виде.

Возвратимся теперь к нашему специальному случаю. Сахар — это вещество, которое является непосредственным материалом для получения спирта. Говоря "сахар", я разумею вообще глюкозы; глюкоза — это сахаристое вещество, эмпирический состав которого $C_6H_{12}O_6$. Нетрудно видеть, что, если вы отсюда вычтете элементы угольной кислоты, то получаете остаток, который представляет две частицы винного спирта, т.е.



и, следовательно, глюкоза распадается на угольную кислоту и винный спирт. Это однако только идеальное уравнение спиртового брожения; на деле всегда рядом с образованием известного спирта появляются побочные продукты. Так, напр[имер], при брожении виноградного сока, где сахар главным образом, переходит в спирт, всегда происходит, как показал Пастер, образование некоторого количества янтарной кислоты, одной из двухосновных кислот, и глицерина, одного из простейших трехатомных спиртов. Должно сказать, что чем ближе мы приближаемся к этому уравнению, тем дело выгоднее. Хотя глюкозы и составляют то вещество, которое подвергается брожению, но почти никогда они не являются действительно материалом брожения; обыкновенно для брожения служат такие вещества, которые способны переходить так или иначе в глюкозы. Это свойство принадлежит всем сахаристым веществам, напр[имер], наш обыкновенный сахар способен бродить при дрожжах, но исследуя смесь, которая находится в брожении и еще не перебродила, можно констатировать присутствие глюкозы; следовательно, первая фраза брожения есть переход в глюкозу. То же самое можно найти и в других веществах. Эти другие вещества, говоря вообще, главным образом будут так называемые углеводы, к которым принадлежит и сама глюкоза, и обыкновенный сахар. Углеводы суть вещества, из которых соткан растительный организм, древесина и те вещества, которыми растения питаются: вещества сахаристые, крахмалистые, камедистые. Углеводами же они называются

потому, что представляют как бы соединение угля с водою: водород и кислород в этих телах находятся в пропорции, в которой они входят в состав воды; так, напр[имер], одно из главных углеводных веществ — крахмал — имеет формулу $C_6H_{10}O_5$ (только с оговоркой, что это не формула частичная, настоящая, а формула, выражающая процентный состав); древесина имеет подобный же состав или близкий, по крайней мере, к этому. Все эти вещества так же, как и белый сахар, только труднее, превращаются в глюкозы. Углеводы, которые, как глюкоза, прямо бродят, представляют материал, который встречается во многих случаях, но редко в чистом виде, напр[имер], когда подвергают брожению виноградный сок, сок различных плодов, напр[имер], яблок, когда гонится водка из какого-нибудь плода, везде находится глюкоза. Преобладающим же материалом брожения служат или сахаристые, неглюкозные вещества, или еще чаще крахмалистые вещества. Приготавлиются, напр[имер], спиртовые вещества, заключающие винный спирт, из выжимок сахарного тростника, еще больше из выжимок свекловицы, из некристаллизующихся остатков, мелассов, которые получают при приготовлении свекловичного сахара; везде здесь присутствуют сахаристые вещества, которые, приняв воду, превращаются в глюкозу. То же самое и при крахмале; гидратируя его, получаете глюкозы. Действительно, все наши европейские материалы для получения спиртовых жидкостей, по преимуществу хлебные, представляют этот случай: хлебные зерна разных сортов, картофель и т.п. заключают в составе крахмал. Этот крахмал превращается в глюкозы, а потом уже бродит; превращение это вызывается искусственно тем или другим приемом. Известным и наиболее употребительным приемом служит прибавка солода, значение которого скажем ниже. Другой прием — обработка разведенной серной кислотой, которая позволяет, напр[имер], превращать сахаристое вещество и вещество древесины, т.е. готовить винный спирт, этиловый алкоголь из дерева, но практически такое древесное винокурение до сих пор не привилось¹⁰⁵. У нас почти исключительную роль для винокурения играет ржаная мука — и вот тот процесс, которому она подвергается. Размельченное хлебное зерно, мука крупного размола, подвергается затору, затиранию: в особых "заторных" чанах смешивается это вещество с тепловатой, известной температуры водой, к смеси прибавляется солод, затем все оставляется стоять на известный промежуток времени. В солоде, т.е. в проросшем до некоторой степени и затем высушенном хлебном, обыкновенно овсяном, или ячменном зерне присутствует вещество, которое называли диастазом. Дело в том, что когда молодой росток появляется, то он питается за счет крахмальных запасов зерна, крахмал же в воде не растворяется, следовательно, всасываться не может — и вот развивается диастаз, который своим влиянием на мучной или крахмальный запас зерна действует растворяющим образом и в переработанном состоянии запас поступает на питание ростка. Поэтому понятно, что в солоде, кроме диастаза, находится готовый крахмал и глюкоза, образовавшаяся в некотором количестве на счет крахмала зерна; отсюда известный сладкий вкус в пивном солоде. Когда прибавляется размолотый солод сравнительно в небольшом количестве, так как достаточно малого количества диастаза, чтобы произвести растворение крахмала, затор мало-помалу разжижается, т.е. крахмал муки переходит в растворимое сахаристое вещество, глюкозу. Когда брожение достигло известной степени, то или отстаивают, или сливают жидкость, как делают в Англии, или обыкновенно, как у нас, подвергают в других "квасильных" чанах обработке дрожжами. Вот тут начинается настоящее брожение, которое идет более или менее хорошо, более или менее энергично, смотря по качеству дрожжей, температуре и иногда осложняется каким-нибудь нежелательным процессом, уменьшающим главный процесс. Главный процесс заключается в том, что бродящая жидкость пенится вследствие выделения углекислоты. Далее, если, положим, к раствору глюкозы прибавите дрожжей

и питательных веществ и затем при температуре около 20° оставите стоять этот сосуд, то наблюдаете маленькие частички, крупинки, собственно растительные клетки, которые невооруженному глазу кажутся как бы пылинками. Они заставляют выделяться пузырьки газа, которые пристают к их поверхности; пузырьки эти растут до того, что крупинка всплывает на поверхность, где газовый пузырек отделяется и крупинка вновь падает, так что в жидкости видно постоянное движение дрожжевых частей снизу вверх и обратно и постоянная пена от углекислоты на поверхности. Когда все сахаристое вещество, подлежащее брожению, истреблено, то выделение газа останавливается, все дрожжи падают вниз, жидкость становится прозрачной. Тот же процесс происходит и в заторе, содержащем множество примесей. Когда наконец брожение кончилось, когда сахаристых веществ способных превращаться в спирт более нет, то жидкость подвергается перегонкам. Для того чтобы перегонка перебродившей жидкости давала уже с первого раза продукт, сравнительно богатый спиртом, приходится прибегать к особым более или менее сложным снарядам; это так называемые винокурные снаряды, медные вылуженные сосуды. Подробностей о них не сообщая, но принцип, который служит для получения с самого начала чистого продукта, по крайней мере богатого спиртом, важен и для химика, так как он употребляется в лабораториях: это принцип или ректификации, или дефлегмации, или того и другого вместе. Если имеете ряд сосудов и, положим, один сосуд, в котором находится перегоняемая жидкость, нагревается и, если жидкость поступает не прямо в холодильник, где она собирается, а в другой сосуд, то этот второй сосуд (который может быть подогреваем, если надо), будет самими парами нагреваться и, наконец, достигнет такой температуры, что наиболее летучие части из него перейдут в третий сосуд, из третьего тем же способом в четвертый и т.д., так что чем далее идет ряд сосудов, тем более и более летучие порции будут из него выходить. Подогреванием сосудов можно регулировать летучесть того вещества, которое выходит из последнего сосуда. Таким образом вы можете сразу производить целый ряд последовательных перегонки и в результате получаете отделение более летучего вещества от менее летучего, т.е. продукт, значительно обогащенный наиболее летучим веществом. Эта-то постепенная перегонка из одного сосуда в другой и называется ректификацией; отсюда название ректификаторов для сосудов, которые служат для ректификации.

Теперь процесс дефлегмации — это тот же самый, несколько другим образом постановленный процесс; здесь вместо последовательных перегонки идет ряд последовательных охлаждений. Этот-то вот последний процесс в малом виде играет роль в химической лаборатории. В самом деле, если пар вступает из перегонного снаряда не прямо в холодильник или в приемник, а должен проходить ряд сосудов, которые расположены над перегонным снарядом, то в них жидкость сгущается чрез охлаждение наружным воздухом или чрез искусственное охлаждение. Очевидно, что охлаждение поведет к тому, что в жидкое состояние обратно перейдут наименее летучие части, которые должны стечь обратно в перегонный снаряд, из которого вышли. Следовательно, процесс дефлегмации основан на том, что то, что сгустилось, стекает обратно в перегонный снаряд. Если снаряд так построен, что некоторое количество жидкости, переходящей в пар, сгущается и удерживается в этих сосудах над перегонным снарядом, а пары, поступающие вновь из перегонного снаряда, соприкасаясь с этими сгущенными жидкостями, сами охлаждаются, а нагревают ту жидкость, которая находится в сосудах, то вы имеете, следовательно, смесь принципов ректификации и дефлегмации. (Описание приборов Würtz'a, Linnemann'a, Глинского, Le Bel'я и Winsinger'a).

Этот принцип прилагается в малом виде к стеклянным дефлегматорам в лабораториях и в большом виде к перегонным снарядам для винного спирта. Можно, как делают иногда в лаборатории, искусственно поддерживать темпе-

ратуру этих снарядов на известной высоте и тогда можно сказать, что все, что кипит при высшей температуре, уйдет назад, а что при низшей, то перейдет в приемник.

Обыкновенный винный спирт однако же далеко не чист. В самом деле, так идеально хорошо брожение никогда не идет, чтобы получался только винный спирт, а получается еще несколько алдегидов вследствие окисления, и спирты высшие, гомологичные, которые составляют то, что называют сивушным маслом или фузелем вина, и придают ему неприятный запах, почему и ведут обработку для его удаления. Высшие гомологи кипят труднее обыкновенного спирта, на основании чего значительное количество примесей удаляется повторной перегонкой в особых ректификационных снарядах и многократные дефлегмации, посредством которых винный спирт отделяется в довольно чистом виде и такой крепости, что называется 90—95° спиртом, т.е. содержит в 100 частях по объему около 90—95 частей чистого спирта. Само собою разумеется, что при первоначальной перегонке и при вторичной, назначенной для очищения, в различных порциях дистиллата представляется разная чистота. Первые дистиллаты состоят иногда из веществ посторонних, весьма летучих, как напр[имер], алдегид, затем дистиллаты, которые представляют самый крепкий спирт, но еще не совсем чистый, и последняя порция составляет винный спирт с большим или меньшим количеством фузеля, который удаляется дальнейшей обработкой. Такой повторенной перегонкой отделение этилового спирта совершается хотя в значительно чистом виде, но далее для обыкновенного употребления еще негодный. Для того, чтобы устранить запах посторонних, высших спиртов, сивушных, он подвергается другому очищению, именно настаиванию на хорошо выжженном угле.

Лекция XXXII. Прошлый раз мы познакомились в общих чертах с брожением и винокурением. Мы получаем таким образом спирт в более или менее чистом виде в продаже, но никогда он не бывает вполне чист, вполне свободен от воды; даже так называемый абсолютный алкоголь, процеженный чрез уголь, содержит воду, хотя других примесей может и не содержать. Чтобы получить действительно совершенно абсолютный алкоголь, нужны довольно тонкие приемы, потому что последние части воды из спирта уходят с чрезвычайным трудом. Если, напр[имер], мы обработаем спирт целым рядом различных вытягивающих воду веществ, то обыкновенно следы ее все-таки остаются, если не соблюдены все предосторожности. Полное обезвоживание удается всего лучше или посредством безводного барита, или проще, дешевле, безводной известью, хорошо выжженной, но употребленной в таком количестве, чтобы известь наполняла колбу и лежала частью выше уровня алкогольной жидкости. Употребление барита до некоторой степени выгодно тем, что он действует быстрее, но зато дороже и сопряжено с потерей спирта, образующего с ним соединение. Известь дешевле, но требует продолжительного настаивания. Последний способ наиболее употребителен в лаборатории: абсолютный спирт, продажный, настаивают с хорошо выжженной известью в большом количестве, перегоняют из водяной бани и иногда еще ректифицируют, т.е. еще перегоняют над металлическим натрием; понятно, тогда уходят последние следы воды. Но таким образом очищенный и обезвоженный спирт сохраняется очень недолго, при свободном доступе воздуха, а, след[овательно], и влаги: он жадно поглощает воду и делается опять водным. Если дело идет о получении абсолютного спирта из спирта не абсолютного, из спирта более или менее разведенного, тогда приходится прибегнуть к другим обработкам, одной ректификации, многократной перегонки недостаточно, чтобы довести спирт до весьма значительной крепости, нужно еще употребить некоторые вещества, вытягивающие воду и из других приемов обыкновеннейшим будет употребление солей, легко растворимых в воде или имеющих способность соединяться с кристаллизованной водой. Так, напр[имер], если спирт перегонками доведен до значительной крепости, содержит 85 или того меньше процентов алкоголя,

тогда посредством выветрившегося и лишенного воды медного купороса, прокаленной глауберовой соли, посредством выветрившейся кровяной желтой соли можно отнять значительное количество воды из этого спирта, но проще употребить поташ. Вследствие легкой растворимости этого вещества в воде и полной нерастворимости его в спирте мы можем всегда отделить одно от другого; если я имею более или менее крепкий спирт и если он содержит все-таки значительное количество воды, то тогда поташ растворяется в таком спирте или, лучше сказать, поташ растворяется в воде, которая содержится в спирте и в результате получается из однородной жидкости два слоя: один слой водного раствора поташа, а другой слой уже сравнительно крепкого спирта. Если повторять эту обработку, употребляя поташ более или менее хорошо обработанный, т.е. не содержащий вовсе воды, то тогда можно довести спирт до значительной степени крепости, напр[имер], до 95—96% содержания. Но для удаления последних процентов воды требуется тот способ, о котором я уже сказал. Этот же прием употребляется и для обезвоживания других спиртов. Кстати, укажу на один неупотребительный, но курьезный, старинный способ делать спирт крепче. Спирт наливают в животный пузырь или вообще в сосуд, который имеет перепончатые стенки, смоченные водою, влажные. Если такой пузырь связать накрепко, подвесить или положить на открытом воздухе, то из него происходит испарение воды в большей мере, чем спирта. С первого взгляда кажется странным, что спирт — более летучая жидкость остается, а испаряется менее летучая, но дело в том, что здесь сквозь влажные стенки легче просачивается вода и, так как те же стенки менее склонны смачиваться спиртом, то на поверхности пузыря и происходит главным образом испарение воды.

Если спирт совершенно абсолютен, если это действительно абсолютный алкоголь, который впрочем редко имеем в руках, но к которому можно более или менее приближаться (напр[имер], до дробных долей процента), то он имеет следующие, всякому известные, свойства: полная бесцветность, очень слабый, особый, так называемый алкогольный запах, не тот, который встречаем в обыкновенном продажном винном спирте и который всегда обуславливается примесью сивушных масел, т.е. высших спиртов, а слабый ароматический; вещество кипит при $78,3^{\circ}$, уд[ельный] в[ес] при $0^{\circ} = 0,8064$, при $20^{\circ} = 0,789$. Спирт, как сказано, сильно притягивает влажностю из воздуха; если к нему прибавлять воды, то происходит смешение во всех пропорциях и при том, что особенно имеет значение в практике, происходит изменение объема и некоторое возвышение температуры; словом, здесь более чем простое смешение двух жидкостей, а есть действительно определенное взаимодействие. Можно сказать, спирт образует гидраты с водою, что справедливо и для некоторых других спиртов, где отношение спирта к воде однако установлено определенно, между тем как здесь смешение происходит во всех пропорциях. Как бы то ни было, но из факта взаимодействия между спиртом и водою с изменением, уменьшением объема явствует, что, если мы знаем удельный вес абсолютного спирта и удельный вес воды наибольшей плотности, то зная состав смеси спирта и воды, мы не можем без особого опыта определить удельный вес смеси и наоборот, по удельному весу смеси, если не имеем опытных данных, не можем судить, сколько в ней спирта и воды; удельный вес смеси не есть простое среднее между количеством обоих веществ, потому что при смешении происходит известное сжатие. Так как в практике определение состава спиртовых жидкостей имеет большое значение и интерес, то многие ученые занимались этим вопросом практически, определяя степень сжатия при смешении разных количеств спирта с водою и составляя посредством интерполяции таблицы. Опыты такого определения сделаны были разными учеными: Гей-Люссаком, фон-Рихтером, Траллесом — в прежнее, Д.И. Менделеевым в более недавнее время. Опыты эти дали весьма точные данные, и на основании их строятся таблицы, которые позволяют по удельному весу известной

жидкости, состоящей из спирта с водою, определять количество спирта. Так как удельный вес спирта неодинаков с удельным весом воды, или смесь легче одной воды, то очевидно, что процентное содержание будет выражаться совсем неодинаковой цифрой по объему и по весу: можно говорить о 80% спирте по весу и 80% спирте по объему, причем обе величины будут неодинаковы. В настоящее время различают по имени ученых, которые работали над этим определением, проценты объемные — траллесовские, и весовые — рихтеровские (исследования которого однако не вполне точны), и потому говорят: столько-то процентов Рихтера или Траллеса. С последним выражением "проценты" совпадают наши названия: узаконенная, определенная крепость спирта. Так как, очевидно, температура влияет на удельный вес, то само собою разумеется, что, если хотят найти удельный вес и по нем судить о крепости спирта, опыт нужно производить при определенной температуре. Инструментами ареометрическими являются алкометры, или, иначе, спиртомеры. Обыкновенно спиртомер является построенным для известной температуры, поэтому если не хотите обращать внимания на температуру, при которой делается определение, то надо вводить поправку. Чтобы избежать этой поправки, делаются особые инструменты, тоже ареометрические приборы, но где шкала несет деления, показывающие не удельный вес, а прямо проценты алкоголя, и так как мы имеем рихтеровские и траллесовские проценты, то на алкометре помечено два ряда цифр, обозначающие, с одной стороны, проценты Траллеса, а с другой, Рихтеровские. Понятно, что всегда спирт по Траллесу имеет высший процент, чем по Рихтеру. В этих алкометрах шарик, служащий отвесом при погружении в жидкость, служит и шариком термометра, а деления этого термометра представляют не градусы температуры, а поправку в процентах Рихтера или Траллеса, так что если вы имеете нормальную температуру, термометр не дает поправки, ртуть стоит на 0, если температура ниже нормальной, тогда жидкость кажется менее крепкой, ртуть в термометре опускается ниже 0 и показывает то число, которое нужно придать, чтобы получить настоящий градус; если ртуть выше 0, то термометр показывает число градусов, которое надо вычесть из показания шкалы. Само собою разумеется, что такие инструменты, важные для практики, строго точных показаний не дают; если приходится производить строго научное определение, тогда надо брать другие способы. Пока имеем дело с чистой смесью спирта и воды, можно этот способ употреблять прямо, но в практике весьма часто приходится иметь дело со смесями, где кроме спирта и воды присутствуют еще разные другие посторонние вещества, растворенные в жидкости, которые, очевидно, изменяют удельный вес; тогда алкометрические измерения прямо невозможны. Но так как большею частью примеси, находящиеся в значительном количестве, напр[имер], сахаристые, нелетучи, то достаточно бывает взять определенное количество испытуемой жидкости, перегнать ее, прибавляя, если нужно, воды к остатку, пока весь спирт не улетучится, и полученную жидкость вымерить алкометром. Если количество жидкости мало, то прибавляем воды, которая не мешает, так как знаем, что в таком-то объеме находится весь спирт, который был в спиртовой жидкости.

Такой прием определения крепости жидкости не единственный. Иногда употребляют и другие приемы, так напр[имер], устраиваются инструменты, называемые эбуллиоскопами, вапориметрами, где измеряется или температура кипения смеси, которую, очевидно, определяет известное, практически найденное содержание спирта и воды, или в другом случае — упругости пара при известной температуре. И то, и другое дает определенные указания, по которым можно заключить о крепости жидкости.

Что касается других физических свойств спирта, то прибавлю, что он служит растворителем для многих веществ, нерастворимых или плохо растворимых в воде, напр[имер], смолистых веществ, жирных, как масса стеариновых свечей

и т.п. Затем спирт, подобно воде, может входить в химическое соединение, где играет роль кристаллизационной воды. Такой случай был указан уже для метилового спирта и хлористого кальция.

Теперь скажем несколько слов о физиологическом действии спирта. Обыкновенное опьяняющее действие его известно, но оно принадлежит спирту разведенному; когда же он в высокой степени крепок, в нем есть и другое, прямо едкое, враждебное организму действие. Отнимая воду, он заставляет свертываться белковые вещества, вызывает воспаление в слизистых оболочках и действует вообще, как отравяющее в том количестве, в котором разведенный и принятый внутрь он вызывает только опьянение. Спирт, принятый внутрь, переходит в различные органы и при судебных исследованиях иногда с большою легкостью можно констатировать присутствие спирта в некоторых органах, в которых он появился вторично или третично. Так, напр[имер], можно констатировать иногда совершенно определенно присутствие спирта в мозге. Размельченные мозги в колбе нагреваются на водяной бане, чрез сухой слой их пропускается угольная кислота и затем газ проходит чрез охлажденные сосуды, заключающие воду, где спирт, увлеченный угольной кислотой, осаждается. Если эту жидкость ректифицировать, затем смешать с поташом, то получаете почти обезвоженный чистый спирт в таком количестве (несколько сантиграммов), которое видимо, которое можно зажечь, понюхать, с которым можно далее делать химические реакции. Между этими реакциями, которые характеризуют присутствие спирта, заслуживает внимания одна, про которую можно заметить, что она с, одной стороны, чувствительна, но с другой стороны принадлежит не одному спирту, а также многим другим органическим веществам, но однако же, что интересно, не принадлежит метиловому спирту, хотя основывается на образовании производного, стоящего по составу всего ближе к метиловому спирту: это образование иодоформа (Либих), вещества состава CHI_3 , следовательно, трехиодозамещенного метана. Этиловый спирт легко дает подобное соединение: его достаточно не в очень крепком состоянии нагреть с иодом или просто без нагревания прибавить едкой щелочи, кали или натра, до полного обесцвечивания иода и чрез несколько времени получается желтая или желтоватобелая муть, состоящая из мелких кристаллов иодоформа. Кристаллический вид его очевиден уже из того, что он являет собой блеск, когда взбалтываете (его можно получить и в виде блесток), характерный желтого цвета осадок, шафранный запах — хорошо характеризуют иодоформ.

Химические свойства спирта, его отношения известны. Мы говорили и об образовании сложных эфиров, и об окислении в альдегид и кислоту, и о распадении его с потерей воды на углеводород—этилен. Остается прибавить, что не только водный остаток в винном спирте, но и самый водород водного остатка может подвергаться замещению, именно C_2H_5 . Достаточно энергетического

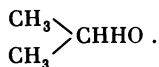
О—Н

действия некоторых безводных металлических окислов, как барит, чтобы произошло частью замещение с образованием особого вещества, алкоголята. Если взять такие энергичные металлы, каковы щелочные, напр[имер], натрий, и действовать им на абсолютный спирт, то происходит сильная реакция, натрий мало-помалу растворяется в спирте и образуется белое кристаллическое вещество, алкогольат натрия. Получить этим способом вещество в совершенно чистом виде без избытка спирта не удастся: при некотором сгущении раствора реакция замедляется, затем начинается выделение кристаллов, которые будут представлять алкогольат в соединении со спиртом. Если образовавшиеся кристаллы, кристаллическую массу, нагревать до $120\text{—}140^\circ$, то можно получить белый сухой порошок алкогольата; чистый, не содержащий винного спирта.

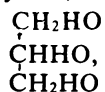
За этиловым спиртом непосредственно встанет *пропиловый* спирт, где уже

является изомерия. Первичный пропиловый спирт строения $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$ является побочным продуктом брожения, главным образом, при приготовлении винного спирта из свекловицы. При перегонках больших количеств сырого продукта выделяется некоторое количество его с точкой кипения 97° . Вот эта жидкость после очищения многократной перегонкой и является пропиловым спиртом. Теперь мы имеем пропиловый спирт в продаже, но было время, когда этот спирт получался синтетическим способом, переходя от этилового спирта к пропионовой кислоте с 3 атомами угля и редукция ее сначала в алдегид, потом в спирт. Открыт этот пропиловый спирт брожения французским ученым Шанселем, но долго не удавалось его изолировать, так что стали думать, что Шансель ошибся, и только в новейшее время, когда он был приготовлен синтетически, доказано, что брожение может служить источником и его получения.

Строение вторичного спирта таково:



Это вещество впервые было получено посредством восстановления ацетона; впрочем, если хотите, оно было и раньше получено, но понятия об изомерии спиртов не существовало, и спирт, полученный присоединением воды к пропилену при посредстве серной кислоты, считался тождественным со спиртом брожения. Потом, когда Кольбе развил свою теорию спиртов, то оказалась возможность существования изомерных спиртов как различных веществ, как различных степеней замещения водорода в метиловом спирте алкогальными радикалами, когда был получен пропиловый спирт восстановлением ацетона, тогда только догадались, что этот ацетонный спирт неодинаков с первичным пропиловым спиртом; он, оказалось, окисляется в ацетон и неспособен переходить в пропионовую кислоту — доказательство, что это спирт вторичный. Уже сказано выше, что можно от первичного спирта переходить к вторичному. Пропилен, каким бы образом ни был получен, мы знаем все один, а присоединение воды к пропилену дает иногда первичный спирт, иногда вторичный, но так как сам первичный пропиловый спирт — вещество, не особенно обыкновенное, не особенно дешевое, то приготовление вторичного спирта этим путем невыгодно, а скорее и проще готовить его синтетически из уксусного алдегида и цинк-метила или из иодистого изопропила, который сравнительно легко может быть получен из трехатомного спирта—глицерина. Дело в том, что в спиртах высшей атомности, заключающих, следовательно, более одного водного остатка, всегда между этими остатками бывают остатки вторичные. Очевидно, что больше двух первичных остатков не может и быть в частице с 3 паями угля и в других частицах *нормального* строения $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, а, следовательно, надо, чтобы рядом с первичными были или вторичные, или третичные, если атомность выше двух. Если возьмем какой бы то ни было атомности спирт, обработаем его иодистоводородной кислотой или иодистым фосфором, то часть водных остатков замещается водородом, один же иодом. Реакцию можно рассматривать правильнее так, что сначала все водные остатки замещаются иодом, но так как иодистоводородная кислота восстанавливает иодопроизводное, замещает иод водородом, то в результате получается замещение некоторых водных остатков водородом; один атом иода остается всегда около наименее гидрогенизированного угля, а следовательно, если мы имеем первичные и вторичные группы, то иод встанет около вторичной группы. Напр[имер], возьмем глицерин



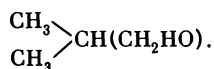
где две первичные и одна вторичная алкогальная группа; результатом обра-

ботки его иодистоводородной кислотой будет



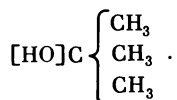
т.е. иодюр вторичного пропильного спирта или иодистый изопропил. Обработка же галоидного производного, напр[имер], водною окисью свинца, окисью серебра и водою, даже большим количеством воды ведет к замещению галоида водным остатком. Таким образом вторичный пропиловый спирт чаще всего и готовится. Получаемое вещество — бесцветная, прозрачная жидкость, растворимая в воде и кипящая легче, чем первичный спирт. Точка кипения вторичного спирта сильно отличается от первичного: там 97° , здесь 84° . Запах первичного и вторичного, особенно третичного спирта тоже различен: во вторичном является камфорный оттенок, который в третичном спирте весьма сильно выступает; вторичный спирт пахнет, как будто смесь запаха спирта и камфары, а у первичного пропилового спирта он почти такой, как у этилового, но с некоторым сивушным оттенком. Далее, еще не говоря об отличии в окислении, отличие между первичными и вторичными спиртами заключается в различной легкости распада: вторичные спирты вообще легче теряют элементы воды, производя углеводороды этиленного ряда, здесь пропилен.

Если ступим дальше, пойдем к *бутильным* спиртам, то встретим 4 различных случая. Замечу здесь, что первичный случай всегда определяется количеством спиртов предыдущих. В самом деле, что такое первичный спирт? Это радикал непосредственно низшего спирта, соединенный с первичной алкогольной группой (CH_2NO); первичный пропиловый спирт заключает эту первичную группу и радикал этил; спирт этиловый заключает ту же первичную группу с метилом. Ясно, что имея два пропиловых радикала различного строения мы должны иметь два первичных бутиловых спирта, один будет заключать нормальный пропил: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{OH})$, а другой изопропил:



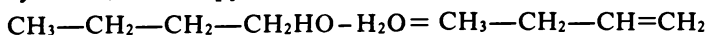
Число вторичных спиртов с четырьмя паями угля одинаково с предыдущим гомологом, т.е. возможен только один вторичный бутильный спирт $\text{CH}_3[\text{CH}(\text{HO})] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ — *метил-этил-карбинол*.

Лекция XXXIII. Два первичных бутильных спирта отличаются названиями: первый есть собственно бутиловый, или нормальный бутиловый, второй — изобутиловый, или бутиловый спирт брожения. Мы говорили уже, что возможен только один вторичный бутиловый спирт, именно метил-этил-карбинол, и, наконец, здесь, при 4 атомах угля, впервые становится возможным существование третичного спирта; это будет простейший между третичными, триметилкарбинол, или бутиловый третичный спирт

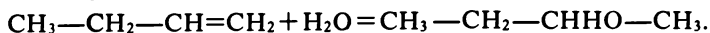


Нормальный бутиловый спирт принадлежит еще к числу редких веществ. Впервые вещество это приготовлено из соответствующей ему кислоты бутириновой, или нормальной масляной, которая получается особым масляным брожением. Посредством восстановления совершается переход от масляной кислоты к алдегиду, и восстановление алдегида водородом в состоянии выделения даст спирт. В настоящее время мы имеем более удобный, хотя и более курьезный

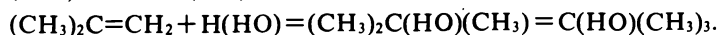
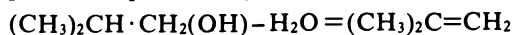
способ получения нормального бутилового спирта, но все-таки не делающий его доступным и дешевым. Это особого рода брожение глицерина под влиянием шизомикетных грибов, при котором получаются разные продукты и между ними нормальный бутиловый спирт. Вещество это, очищенное обыкновенными приемами, представляет бесцветную жидкость, кипящую при 116—117°. Оно обладает особым запахом, который напоминает запах сивушных и вместе с тем отчасти низших спиртов. В воде хорошо растворим, хотя не во всех пропорциях. Бутиловый нормальный спирт окисляется в соответствующий альдегид и соответствующую масляную кислоту. Если от него отнять воду, прямо или косвенно, то получается, как нетрудно видеть:



бутилен, который называем нормальным, и это собственно есть единственный способ получения нормального бутилена. Так как присоединение воды идет в обратном порядке, то из нормального бутилена этим способом происходит вторичный бутиловый спирт:



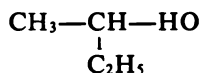
Другой первичный бутиловый спирт, бутиловый спирт брожения, сделался известен прежде всех других бутиловых спиртов. Его впервые исследовал Вюрц в продуктах брожения, получаемых из сивушного масла свекловичного вина. Только впоследствии, когда выяснилось отношение изомерии, когда установилось различие двух спиртов пропиловых и синтетически получены две масляные кислоты, нормальная и изомасляная, стали искать и спирт, который отвечает изомасляной кислоте, думая при этом, что нормальной масляной кислоте, получаемой брожением, отвечает и спирт брожения. Но оказалось, что спирт брожения не нормальный и что окисление его дает изомасляную кислоту, которая сама брожением не происходит. Это довольно счастливое обстоятельство в практическом отношении [и] дает возможность с одной стороны от продуктов спиртового брожения переходить окислением к кислоте (изомасляной), не образующейся брожением, и с другой стороны, от продукта масляного брожения переходить восстановлением к спирту, который прямо брожением не происходит (исключая шизомикетного брожения). Изобутиловый спирт — это обыкновенное вещество, которое находится в продукте. Он находится в сивушном масле вместе с другими спиртами и может быть получаем, как продукт фракционированной перегонки, в хорошем и чистом состоянии. Вещество это является бесцветной жидкостью, которая по наружности, по запаху, весьма напоминает спирт первичный нормальный, но [имеет]¹⁰⁶ точку кипения более низкую, 108°. Вообще вещества нормального строения имеют точку кипения выше, а строение, где метиловых групп больше, ниже. Так как изобутиловый спирт наиболее доступное вещество, то вы и найдете впоследствии, что там, где говорится о производных с бутиловым радикалом, то обыкновенно подразумевается изобутил. Глядя на строение изобутилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{·CH·CH}_2(\text{HO})$, нетрудно видеть с первого взгляда, что от него можно переходить отнятием воды к изобутилену и, следовательно, далее чрез присоединение к изобутилену элементов воды, в ином порядке, к третичному спирту.



Третичный бутиловый спирт получается, стало быть, из изобутилового, как вторичный из нормального бутилового спирта.

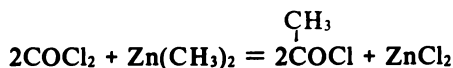
Вторичный бутиловый спирт получается разное: и восстановлением соответствующего кетона, который получается синтетически, и способом чисто синтетическим. Наиболее практичный способ между синтетическими, способ,

описанный уже раньше, — это действие на уксусный альдегид цинк-этилом; следовательно, вы имеете CH_3CHO альдегид, ставите посредством известных реакций водный остаток и этиловую группу и получаете вторичный бутиловый спирт



Но прежде чем Е.Е. Вагнер в нашей лаборатории установил этот способ получения бутилового вторичного спирта, он был исследован и получен уже Де-Люнием из эритрита. Эритрит — это четырехатомное спиртовое вещество, которое под влиянием иодистого водорода также может быть редуцировано в иодюр вторичного бутилового спирта, как это просходит с глицерином: $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ дает $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$. Затем он получен синтетически тем способом, который был нами тоже описан, из охлажденного этилового эфира чрез постановку на место хлора одной этиловой группы. Вторичный бутиловый спирт представляет бесцветную жидкость, более летучую, точка кипения около 100° . Вещество это имеет тот же характерный оттенок слабого камфарного запаха, который является во вторичном пропиловом спирте, и, конечно, подобно последнему, окисляется в соответствующий кетон.

Третичный бутиловый спирт был впервые мною получен довольно сложной синтетической реакцией, действием цинк-метила на фосгеновый газ, хлорокись углерода, причем сначала образуется хлористый ацетил чрез замещение,



и хлористый ацетил, как уже описано, при действии цинк-метила дает триметил-карбинол. Таким образом, это первое наблюдение привело к отыскиванию отношений хлористого ацетила к цинк-метилу и к получению спирта. Третичный спирт, однако, ныне этим синтетическим способом вообще не готовится, потому что есть способ гораздо более доступный, именно превращение изобутилового спирта брожения. Из спирта получается действием серной кислоты некоторого разведения изобутилен, хотя в нечистом состоянии; но можно получать более чистый изобутилен, поставив на место водного остатка иод и потом уже отнимая спиртовой щелочью иодистоводородную кислоту; изобутилен, присоединяя воду, легко превращается в триметил-карбинол. Для этого достаточно взять разведенную серную кислоту (1 объем воды на 1 [объем] кислоты) и пропускать в нее при сильном охлаждении — до -20° — струю изобутилена, который при этом сгущается в жидкость; изобутилен в запаянном сосуде оставляют стоять в течение суток при взбалтывании; происходит растворение, в жидкости находится бутилосерная кислота. Достаточно теперь ее развести водою, нейтрализовать водою и перегнать, чтобы получить триметил-карбинол. Обезвоживается триметил-карбинол поташем, а окончательно баритом. Спирт этот имеет способность соединяться жадно с водою и в этом гидратированном состоянии при обыкновенной температуре жидок. Существует далее определенный гидрат этого вещества, состоящий из двух частиц спирта с одной частицей воды; точка кипения около 80° ; жидкий при обыкновенной температуре гидрат застывает однако при охлаждении до 0° в кристаллическую массу. Если продолжительное время при нагревании около 100° действовать безводным, размельченным баритом на триметил-карбинол, происходит полное отнятие воды и получается вещество в чистом виде и вместе с тем в твердом состоянии. Это вещество кипит выше, чем водное, при 82° , а при 29° имеет постоянную точку плавления; кристаллизуется в ромбических призмах. Запах характерный, именно камфарный, свойственный третичным спиртам. Что касается до других характерных отношений этого спирта, то прибавим, что он растворим в воде

и, в то время как изобутиловый спирт брожения во всех пропорциях не смешивается с водой, триметил-карбинол смешивается.

Интересно обратить внимание на большую или меньшую легкость распада всех этих спиртов с образованием этиленных углеводов. Первичные нормальные распадаются труднее всего, изоспирты легче, вторичные и третичные еще легче. Распадение третичного спирта совершается с такою легкостью, что достаточно слабых реакций, напр[имер], достаточно немного нагреть с цинком, т.е. иод-ангидрид этого вещества, реакция идет весьма сильно и совершается тотчас образование предельного углеводорода триметил-метана и изобутилена, т.е. C_4H_{10} и C_4H_8 :



Затем стоит заметить, что галоид-ангидриды этих спиртов легко способны к двойному обмену и тем легче, чем дальше идешь от первичных спиртов к третичным. Напр[имер], третичный иодистый, хлористый бутил так легко обменивают галоид на водный остаток, что достаточно продолжительного хранения при обыкновенной температуре при большом количестве воды, чтобы данный галоид-ангидрид растворился. Относительно распада третичных спиртов на углеводород и воду нужно заметить, что легкость, с которой происходит распадение, заставляет все реакции двойного разложения третичного радикала быть нечистыми: рядом с двойным разложением идет и распадение, напр[имер], иодистый третичный бутил отчасти разлагается на иодистоводородную кислоту и бутилен.

В рассмотренных 4-х рядах спиртов с одним, двумя, тремя и четырьмя атомами угля мы имеем представителей всех категорий спиртов, которые собственно повторяются и дальше, почему о дальнейших спиртах будем говорить вкратце, исключая наиболее известных.

Амиловые спирты с 5 атомами угля. Нетрудно видеть, что они должны существовать в числе 8 видоизменений. Во-первых, каждый из бутиловых радикалов, если к нему прибавим CH_2NO , первичную алкогольную группу, дает соответствующий первичный амиловый спирт; стало быть, возможны 4 амиловых первичных спирта, затем три вторичных, один третичный. Что касается этих последних, то понятно, что вторичные изомерные амиловые спирты будут различаться строением радикалов, а третичный спирт действительно, как увидим, возможен один, так как он отличается от третичного бутильного спирта на один атом угля, т.е. в этом последнем надо заместить один атом метила этилом, чтобы получить третичный амиловый спирт, этил же не имеет изомерии.

Вот все формулы:

А. Первичные:

1) $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)CH_2NO$ — нормальный амиловый спирт с радикалом норм[ального] бутилового спирта.

2) $\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} \right] CH_2NO$ — изоамиловый спирт с изобутильным радикалом.

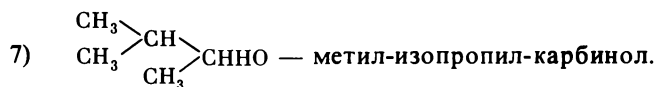
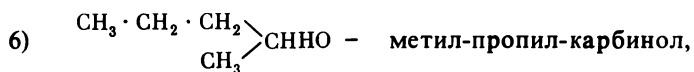
3) $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} CH_2NO$ — вторичнобутиловый радикал с первичной алког[ольной] группой.

4) $(CH_3)_3C-CH_2NO$ — радикал триметил-карбинола с первичной группой.

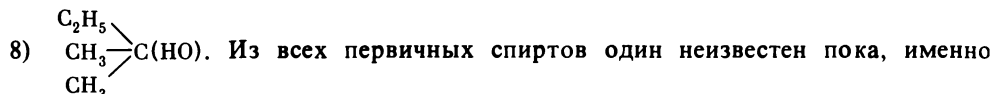
Затем В. Вторичные спирты будут представлять:

5) $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} CHNO$, и так как C_3H_7 может существовать в двух видоизменениях, то

имеем еще два спирта.

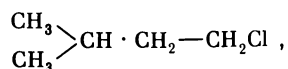


Что касается до С (третичного спирта), то он будет один:



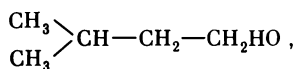
последний (4), и мало известен (3), наиболее обыкновенен (2), называемый амиловым спиртом брожения или изоамиловым.

Нормальный амиловый спирт получается, подобно нормальному бутиловому спирту, исходя из кислоты; сама же кислота, соответствующая этому спирту, называемая нормальной валерьяновой, приготовлена Либеном и Росси синтетически, исходя из нормального бутилового спирта, следовательно, способ получения ручается и за строение амилового спирта. Вещество это описывается как бесцветное, с сивушным запахом, легкое масло, с точкой кипения 137°. Изоамиловый спирт есть спирт брожения, но он однако же не является вполне чистым. Строение этого спирта установлено при приготовлении его синтетически, т.е. была опять получена изомасляная кислота, а из изомасляной кислоты синтетически приготовлен этот спирт. Так как изомасляная кислота отвечает изобутиловому спирту, то радикал изобутил находится и в этом спирте. Теперь оказывается, что амиловый спирт брожения хотя и заключает, главным образом, изобутил-карбинол, но рядом с ним, по меньшей мере, обыкновенно, если только не всегда, присутствует еще (3), тоже первичный спирт. Иногда же, судя по получаемому амилу, в амиловом спирте брожения присутствует, как кажется, некоторое количество нормального спирта, который изолировать в чистом виде нет возможности. Что касается до отделения спирта (3) из этой смеси, то это удастся особенно, если действовать на амиловый спирт брожения серной кислотой и полученную серновинную кислоту, т.е. кислый эфир серной кислоты, насытить баритом, если оба спирта присутствуют, то получаются две баритовые соли; более легко растворимую соль представляет производное метил-этил-карбинола, труднее — изобутил-карбинола. Если вы действуете на смесь этих спиртов соляной кислотой, то зная, что спирты неодинаково легко этерифицируются, получим легче хлористый изоамил:



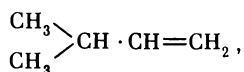
на известной степени можно достигнуть отделения одного от другого. Понятно, что эти (2) и (3) спирты, различно построенные, различаются, напр[имер], по продуктам окисления, строением кислот, которые из них происходят, точкой кипения и т.д. Так для обыкновенного изоамилового спирта (2) точка кипения лежит около 131,4°, для (3) при 128°. Но особенно интересно различие этих двух изомеров, которого между другими спиртами нет: амиловый спирт брожения обыкновенно является оптически деятельным, отклоняя плоскость поляризации влево. Оказывается, что если теми способами, на которые указано, разделять два спирта один от другого, то та часть, где находится спирт (3), оказывает более сильную оптическую деятельность и при полном отделении получается

амиловый спирт строения



вовсе недействительный и амиловый спирт с радикалом вторичного бутилового спирта действительный. Кислоты, которые получаются из обоих спиртов, также отличаются между собой: одна оптически деятельна, другая — нет. Однако надо заметить тот факт, что хотя путем брожения мы получаем сначала спирт указанного строения оптически деятельный, но можно при нагревании с едкой щелочью, с серною кислотой, лишить его совершенно оптической деятельности и все-таки не изменить строения, так что оптическая деятельность, так сказать, есть прибавочное свойство, в химическом смысле не необходимое, но указывающее только на определенное химическое строение. Первичный амиловый спирт с третичным бутилом не получен до сих пор, хотя это вещество можно получить, несомненно, различными путями, напри[имер], восстановлением соответствующей кислоты.

Интерес между другими веществами относительно строения заключается в переходе к ним от различных углеводов. Если обработаете различные амиловые спирты реагентом, отнимающим воду, то переходите к амиленам. Обыкновенным приемом отнятия воды для амиленов является действие хлористого цинка и продажный амилен именно получается действием хлористого цинка на амиловый спирт брожения, в котором эта составная часть преобладает. Казалось бы, следовательно, строение амилена должно было бы быть такое:



на деле же, оказывается, происходит дальнейшее превращение, перегруппировка и в результате имеете триметил-этилен $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$. Но сами мы и избегаем этой перегруппировки, т.е. превращаем амиловый спирт непосредственно в иодюр, и отнимаем затем иодистоводородную кислоту [и] получаем из обыкновенного амилового спирта брожения смесь различных амиленов, которых присутствие доказывается тем, что амилен, таким образом приготовленный, с различной легкостью действует на разные вещества, напри[имер], действуя иодистоводородной кислотой, серной, часть из него извлекаем, другая же остается. Этим путем Вышнеградский показал присутствие различных амиленов в амилене, приготовленном обыкновенным путем при помощи хлористого цинка и присутствие различных спиртов в амиловом спирте брожения.

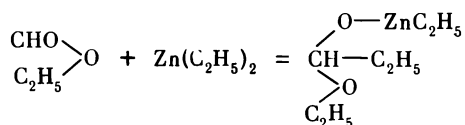
Мы говорили, что распадение с выделением воды при нормальном радикале идет труднее, при других радикалах легче, но в ряду амиловых первичных спиртов надо ожидать, что первичный спирт (4) с третичным бутилом в составе окажется вовсе неспособным к образованию амилена. В самом деле, условие образования этих углеводов заключается в отнятии водного остатка и водорода от двух соседних атомов угля, а здесь уголь, соединенный с первичной алкогольной группой, вовсе водорода не связывает, стало быть, от этого спирта возможен переход к амилену только при условии отнятия водорода от дальнейших атомов угля и образования замкнутой связи.

Вторичные амиловые спирты мы знаем в особенности благодаря исследованиям Зайцева. Между прочим надо сказать, что к некоторым спиртам применялся особый способ приготовления, способ, который имеет также приложение и к вторичному бутиловому спирту, но здесь приобретает практическую важность. Это действие иодюров и цинка или цинкорганических соединений на муравьиные эфиры. Если возьмем муравьиные эфиры того или другого состава

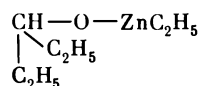
и алдегиды, то увидим, что в алдегидах группа СНО связана прямо с углем алкогольного радикала, а в муравьиных эфирах — при посредстве кислорода:



Реакция в том и другом случае будет довольно аналогична. При действии цинкэтила на муравьиный эфир первая фаза будет заключаться в том, что кислород группы СНО отделится для связи с цинкорганической группой, цинк-моноэтилом, тогда как другой атом этила примыкает к СН, следовательно, имеем:

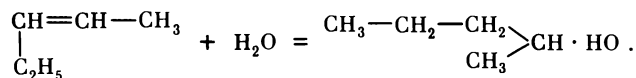


и далее



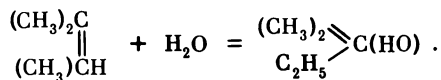
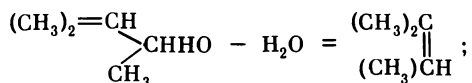
Группы, содержащие алкогольный радикал вместе с кислородом, посредством которого совершается присоединение к другой группе, называемые оксирадикалами, под влиянием цинк-органического соединения легко обмениваются на радикал, находящийся в цинк-органическом соединении. Стало быть, у нас результат таков, что окси-этил выделится и вместо него встанет просто этил. Хотя может казаться странным, для чего предпринимать замещение, когда кислород можно просто отнимать окислением, но здесь действительно происходит замещение кислорода. Если замещение произойдет, то получаем вещество, которое при действии воды выделит цинк в виде гидрата окиси цинка, этил в виде этана и водород встанет во вторичный радикал, образуя водный остаток. Этот способ есть чисто синтетический и был предложен А.М. Зайцевым, казанским профессором, для получения вторичных амиловых спиртов.

Свойства этих спиртов соответствуют, можно сказать, ожиданиям: точка кипения 116° для спирта с двумя этилами (5), 118° при радикале пропил (6), 112° для спирта с изопропиловым радикалом (7). Интересно заметить следующий факт, показанный Зайцевым: если от диэтил-карбинола отнимать воду, то вот какая двойная связь установится: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$. Если вы опять присоединяете воду к полученному амилену, то водный остаток и водород становятся уже на новое место и в результате очевидно является переход от диэтил-карбинола к нормальнопропил-метилкарбинолу:



Затем по отношению к этим вторичным спиртам еще интересны факты, заключающиеся в том, что изопропил-карбинол подвергается с крайней легкостью перегруппировке. При одном взгляде на него видим, что отнимая от него

воду и вновь присоединяя, имеем переход к третичному спирту:

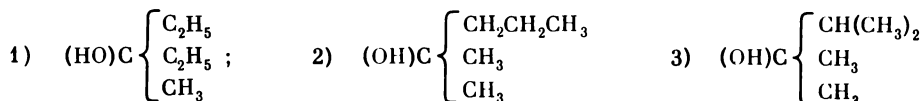


Подобная перегруппировка так легко совершается, что нет надобности готовить амилен и затем присоединять иодистоводородную кислоту, — все это происходит одновременно; если на изопропил-карбинол действовать иодистоводородной кислотой, то вместо иод-ангидрида вторичного получается иод-ангидрид третичный. Тут происходит и отделение воды, дегидратация, выделение, может быть, иодистоводородной кислоты и присоединение ее в новом порядке, так что производный иодюр этого вторичного спирта удастся приготовить не из спирта замещением иодом водного остатка, а чрез присоединение иодистоводородной кислоты к амилену соответствующего строения, т.е. к $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

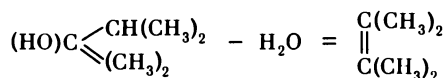
Третичный амиловый спирт впервые синтетически приготовлен Поповым действием хлористого пропионила на цинк-метил. Теперь он получается проще: хлористый цинк, действуя на амиловый спирт брожения, дает главным образом триметил-этилен, а он есть тот амилен, который, присоединяя воду, дает третичный амиловый спирт. Превращение это идет легко при низкой температуре (около 0°). Достаточно взбалтывать продажный амилен с серной кислотой известного разведения; триметил-этилен растворяется, другие вещества остаются; затем обрабатывая раствор, как для бутилового третичного спирта, получаем третичный амиловый спирт.

Вещество это кипит при 102,5° и превращается в твердое состояние гораздо труднее, чем триметил-карбинол; он застывает в кристаллическую массу при -12°. Здесь кстати заметить следующее. Нормально говоря, третичные спирты не должны давать вовсе кислот с тем же количеством угля в составе, но так как перегруппировка происходит легко, то некоторое количество их получается. Если триметил-карбинол окислять, то действительно происходит распадение частицы, но получается и некоторое количество изомасляной кислоты, той самой кислоты, которая отвечает изобутиловому спирту. Здесь мы имеем при окислении для небольшого количества вещества обратное превращение третичного в первичный спирт, только превращение это эфемерное, так как сейчас[же] идет и окисление.

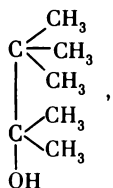
Лекция XXXIV. За амиловыми спиртами будут идти спирты гексильные, гептильные и т.д. Здесь возможно сравнительно огромное количество изомеров, так, напр[имер], 17 для гексильных спиртов, из них 8 будут первичные. Однако описывать все не стану, тем больше, что изомерия и натура многих из них еще не установлена хорошенько. Замечу только, что в гексильном ряду встречаем возможность получения изомерных третичных спиртов. На самом деле диэтил-метил-карбинол, пропил-диметил-карбинол с нормальным пропилом, с вторичным пропилом — вот три видоизменения, три изомера, которые возможны и приготовлены:



Один из них, именно с вторичным пропилом в составе, имеет тот интерес, что отнимая воду, получается тетраметил-этилен, гексилен, отвечающий случаю полного метилирования этилена:



Природа дает некоторые высшие спирты гексильные, гептильные в готовом состоянии; так, напр[имер], гексильные спирты найдены в виде сложных эфиров в масле борщевника гиганта, октиловый в том же борщевнике, *Herculeum giganteum* и *Sphondylium* и многих других зонтичных. Между этими высшими спиртами замечу один довольно курьезный третичный спирт, который приготовлен синтетическим путем, действием хлор-ангидрида триметил-уксусной кислоты на цинк-метил. Триметил-уксусная кислота будет вещество, представляющее уксусный радикал, где вместо трех водородов стоят 3 метила. Так как результатом окончательной реакции действия цинк-метила на хлор-ангидриды кислот является как бы замещение кислорода соответствующим количеством алкогольных радикалов, произойдет, следовательно, постановка еще двух метилов на место кислорода и в результате получается такой гептиловый спирт



для которого можно а priori уже предсказать способность являться в твердом состоянии, так как это вещество заключает большое количество метиловых групп, скученных, и представляет такой этиловый спирт, в котором заместились все 5 атомов водорода [метилом]¹⁰⁸; отсюда его название — пентаметил-этол. Интересен он по кристаллическому состоянию и в особенности по способности давать гидрат с чрезвычайной, можно сказать, жадностью. Если вы возьмете этот пентаметил-этол, обезвоженный баритом, то он имеет менее способности быть в твердом состоянии, чем когда он гидрат. Образование этого гидрата с переходом в кристаллическое состояние так резко определено, что если взять стеклянную трубочку, где заключена капля безводного жидкого пентаметил-этола и оставить открытой, то вследствие притяжения влажности из воздуха образуется масса кристаллических блесков гидрата. Запах его особенно сильный, третичный, так сказать, непоминает камфару и вместе с тем плесень.

Различные другие спирты, члены высших рядов с большим количеством угля в составе, сравнительно мало исследованы, и я упомяну еще только о трех спиртах, потому что они находятся в готовом состоянии в природе. О них мы знаем, что они первичные, потому что способны окисляться в соответствующую кислоту; строение же их не выяснено. Это будут спирты с 16, 27 и 30 атомами угля, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}[\text{HO}]$, $\text{C}_{27}\text{H}_{55}(\text{HO})$, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}(\text{HO})$. Все эти спирты являются в готовом состоянии в природе. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{HO})$ в виде сложного эфира в соединении с твердым веществом, известным под именем кислоты пальмитиновой, составляет то, что называется спермацетом. Наружный вид спермацета дает понятие о наружности спирта. Спирты эти при обыкновенной температуре — твердые вещества, жирные, представляют листоватые кристаллы. Спермацет есть жирное вещество, встречающееся в полостях черепа некоторых китовидных, особенно кашалотов и дельфинов; отсюда и название *Sperma cetus* (сало кита). Вещество это при омылении едкой щелочью разлагается на соль пальмитиновой кислоты, которая образует мыло,

и на жирное, нейтральное вещество, которое называется цетиловым спиртом или еще эталом¹⁰⁹. Этому спирту отвечает углеводород этиленного ряда, цетен, вещество, способное окисляться при сильном действии окисляющих щелочей и при высокой температуре в ту самую кислоту, которая в виде сложного эфира находится и в спермацете, стало быть в пальмитиновую кислоту, имеющую то же количество угля, как и цетен.

Другие два спирта, $C_{27}H_{55}NO$ и $C_{30}H_{61}NO$, принадлежат восковым веществам. Совершенно то же, что для спермацета, имеем здесь для так называемого китайского воска растительного происхождения. Главную массу этого воска составляет спирт $C_{27}H_{55}NO$ — цериловый, в соединении с церотиновой кислотой $C_{27}H_{54}O_2$, т.е. в виде церотиновоцерилового сложного эфира.

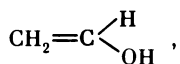
Спирт $C_{30}H_{61}NO$ находится тоже в воске, но пчелином, который заключает две части, не считая красящей и пахучей: одну, растворимую в спирте, — свободную церотиновую кислоту, которая в виде сложного эфира находится в китайском воске, другую составную часть, нерастворимую в спирте, названную мирицилом, который представляет пальмитиновый сложный эфир более высокого спирта мирицилового. Омыляя церотиновоцериловый и пальмитиномирициловый эфиры, получаем сами алкоголи; наружность воска и есть наружность этих алкоголей.

Взяв свою общность физических свойств спиртов, можете сказать, что сначала это жидкости водянистые, смешивающиеся с водою, затем маслообразные, жирные наощупь и, наконец, это вещества твердые, имеющие восковой вид, т.е. жирный, но с менее сальным характером. Первичная натура этих двух спиртов выражается в способности подвергаться окислению всего лучше при особом приеме нагревания со щелочью. Обыкновенно делают так: переводя спирт в кислоту, берут смесь едкой щелочи, напр[имер], натра, извести, смешивают со спиртом и нагревают. Происходит выделение водорода, т.е. можно сказать, что происходит окисление на счет кислорода водных остатков, в результате получается соль искомой кислоты.

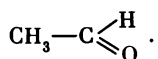
Мирициловым спиртом по всей вероятности ряд спиртов не исчерпывается. Мы знаем, синтетически получают кислоты, содержащие более 30 атомов угля в составе и нет сомнения, что этим кислотам могут отвечать спирты. Как далеко идет сложность, не выяснено и останется вероятно невыясненным, так как, чем сложнее вещество, тем труднее является определение его состава и индивидуальности, а, следовательно, и отделение от других веществ. Этими спиртами заключаю описание предельных спиртов одноатомных, за ними должны идти одноатомные спирты непредельные.

Спирты одноатомные непредельные. Совершенно так же, как мы производим спирты предельные чрез замещение водорода водным остатком в углеводороде с сохранением характерной углеродной группировки, так точно, если будем представлять замещение водорода в непредельных углеводородах, будем получать формулы непредельных спиртов. Но оказывается, что здесь теория и практика хотя друг другу не противоречат, но несколько расходятся, именно в том смысле, что некоторые из спиртов непредельных, которые схематически, по теории, должны существовать, на деле оказываются несуществующими. Понятно, что спирта $CN(HO)$ не знаем вовсе, потому что самый метилен нам неизвестен; та причина, которая там мешает образованию метилена, мешает и здесь образованию спирта. Спирт, отвечающий этилену $CN_2CH(HO)$, моногидроксильированный этилен, казалось, должен существовать; существуют же, напр[имер], хлористый винил или монохлор-этилен, моноиод-этилен; на деле, однако, этот спирт не получается. Хотя были когда-то Бертелло сделаны указания на получение его, но более тщательные, более точные опыты, главная часть которых принадлежит известному харьковскому химику Эльтекову, показали, что и здесь получается тот же обыкновенный, нормальный продукт, именно уксусный алдегид или его продукты конденсации. В самом деле, напишите формулу этого спирта C_2H_4O ;

это та же формула, которая принадлежит и алдегиду. Если это выразить несколько подробнее, то дело состоит вот в чем. В спирте имеем уголь, соединенным с водородом и водным остатком:

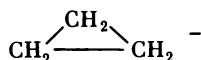


а в алдегиде имеем группу CH_3 , соединенную с С, который соединен с водородом и кислородом:

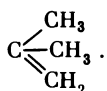


Вот эта последняя частица оказывается стойкой, а первая нестойкой и переходит в алдегид быть может уже в момент своего образования. Одно может быть, что подобные спирты, если бы удалось получать их при полном отсутствии воды, оказались бы существующими более или менее эфемерно, но до сих пор фактов, которые ручались бы за эту возможность, нет.

Если, идя дальше, возьмем углеводороды этиленового ряда с тремя атомами угля, то будем иметь такое отношение: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ — формула обыкновенного пропилена,

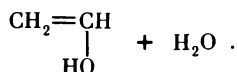


формула триметилена. Оставляя в стороне триметилен, вещество проблематическое, мало исследованное, в обыкновенном пропилене можно иметь, по-видимому, три различных случая замещения водным остатком. На деле однако оказывается, что там, где должно было бы получиться вещество состава $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{HO})$, получается вместо него алдегид; там, где должно было бы получиться вещество $\text{CH}_3\text{C}(\text{HO})=\text{CH}_2$, т.е. третичный непредельный спирт, является ацетон CH_3COCH_3 , т.е. отношение будет то же: водород встанет в группу CH_2 , а кислород обеими единицами сродства примкнет к среднему в формуле углю. Таким образом, для пропилена существует только один спирт, который имеет формулу $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{HO}$, т.е. существует только первичный спирт. За несуществованием винильного спирта $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{HO}$ этот спирт является простейшим представителем одноатомных первичных непредельных спиртов; ни вторичного, ни третичного непредельных спиртов в этих рядах (с C_2 и с C_3) не знаем. Пойдем дальше, возьмем бутилены. Их, как припомним, надо предположить 3 всего навсего. В нормальном бутиле мы можем представить себе 4 различные случаи замещения водным остатком, но если, как и выше, окажется невозможным существование третичного спирта и того вторичного, у которого водный остаток стоит при угле с двойной связью, то остаются возможными для бутилена нормального два спирта: $\text{CH}_2\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3\cdot\text{CHNO}\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$. Возможны ли другие два непредельных спирта, пока еще не знаем, так как факты с совершенною определенностью не отвечают, но может быть, что два спирта, один первичный, другой вторичный, возможны. Если возьмем затем тот бутилен, который называем псевдобутиленом, то от него возможны два случая замещения; но случай замещения, ведущий к третичному спирту, не существует, другой же $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, по-видимому, получен. Определенные стоят данные относительно изобутилена,

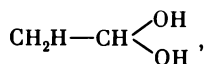


Здесь положительно знаем, что постановка водного остатка на место атома водорода в группу CH_2 , которая должна бы дать вторичный спирт, дает не вторичный спирт, а алдегид: водород переходит к негидрогенизированному углю и вместо группы $\text{CH}(\text{HO})$ получается алдегидная группа CHO . Напротив, другой спирт первичный, непредельный, который представит замещение в CH_3 какою-нибудь, метиле, с определенностью существует.

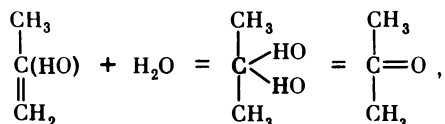
Если сопоставим все эти факты образования одних непредельных спиртов и несуществования других, то, по-видимому, можно прийти к такому выводу. Вообще невозможно существование тех непредельных спиртов, в которых водный остаток помещался бы около угля, соединенного с другим атомом угля двойной связью. В самом деле, все спирты, которые знаем, содержат водный остаток около угля, соединенного простою связью, около, так сказать, ненасыщенного места нельзя поставить водного остатка. Дело объясняется просто. Спирты непредельные, как и непредельные углеводороды, склонны к прямым присоединениям, но уже было сказано, что спирты, которые заключают водных остатков в количестве более одного, присоединенных к одному и тому же атому угля, почти не существуют и получаются только в исключительных случаях, обыкновенно же как скоро два водных остатка встречаются около одного атома угля, является стремление к выделению воды. Если взять это во внимание, то легко объяснить ход реакции. Представьте себе непредельный спирт $\text{CH}_2=\text{CHHO}$ в присутствии воды:



Если он имеет способность присоединять воду, водород и водный остаток, то водород по правилу присоединяется туда, где он уже есть, водный остаток примкнет туда, где есть водный остаток. В результате получаются два водные остатка около одного атома угля:



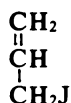
а такое соединение распадается с выделением воды и образованием алдегида. Совершенно также можно рассуждать и о пропилене. Если, напр[имер], имеем спирт,



то если к нему присоединится вода, к $\text{C}(\text{HO})$ встанет водный остаток, к CH_2 — водород, в следующий момент выделится вода из группы $\text{C} \begin{array}{l} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array}$, а кислород соединится прямо с углем, в результате [получается] кетон. Как бы то ни было, факт таков, что получаются исключительно спирты, заключающие водный остаток не около места двойной связи. На этом основании простейшим представителем непредельных одноатомных спиртов будет спирт *аллиловый*.

Об аллиловом спирте мы уже упоминали (впрочем, более об его радикале) по поводу иодистого аллила. Он получил свое название от *allium*, так как действительно аллиловый спирт, производные от него заключаются в виде сернистых соединений в чесноке, *Allium sativum*, и придают ему характерный запах. Получается иодистый аллил, как припомните, из глицерина. Если действовать на глицерин иодистым фосфором и удалять воду, глицерин брать безводным,

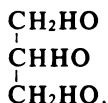
то получается иодистый аллил. В свою очередь, иодистый аллил,



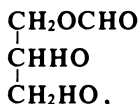
под влиянием иодистоводородной кислоты легко присоединяет водород и переходит

в иодистый изопропил $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CHJ}$. Таким образом, отношение просто

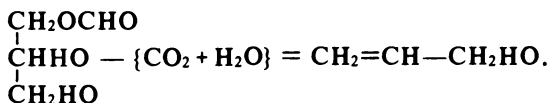
объясняется, и вот это дает возможность получать аллиловый спирт. Его готовят, или переходя чрез иодистый аллил, или прямее из глицерина. Впервые это вещество получено Гофманом и Кагуром действием иодистого аллила на щавелевосеребряную соль; получается щавелевоаллиловый эфир, который обработкой водным аммиаком может быть превращен в аллиловый спирт. Кислотные элементы элиминируются образованием амидного соединения. Такой способ однако не употребляется, а просто подвергают перегонке глицерин с безводной высушенной щавелевой кислотой. Если от щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ отнимете элементы воды, остается группа C_2O_3 , а вы знаете, что щавелевая кислота служит материалом для получения окиси углерода, так как от действия серной кислоты отнимается вода и группа C_2O_3 распадается на CO и CO_2 . Щавелевая кислота подвергается распадению и так, что из ее состава выделяется угольная кислота, а окись углерода и вода остаются как бы соединенными, представляя собою не что иное, как муравьиную кислоту CH_2O_2 . Мы увидим впоследствии, что, соблюдая известные условия, получают из глицерина и щавелевой кислоты муравьиную кислоту. Получение аллилового спирта основывается вот на чем. Муравьиная кислота, образующаяся под влиянием глицерина на щавелевую кислоту, реагирует [с] глицерином. Глицерин, как припомните, есть трехатомный алкоголь предельного состава



Представьте себе образование сложного эфира из этого спирта и притом однозамещенного, т.е. на место одного водорода в один из водных остатков становится радикал муравьиной кислоты, так называемый формил. Прибавлю, что сложный эфир глицерина и муравьиной кислоты — формин. Если ближе посмотрите на состав полученного соединения



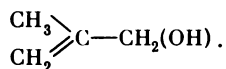
то видите, что если выделить элементы угольной кислоты и воды, является аллиловый спирт



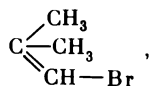
Так это выделение и происходит: образующийся формин под влиянием нагревания распадается с образованием аллилового спирта, угольной кислоты и воды. Получаемый таким образом аллиловый спирт при повторных перегонках и высушивании является в чистом состоянии. Он есть бесцветная жидкость, смешивается с водою, кипит при $96,5^\circ$ и имеет особый, не только спиртовой, но и несколько

едкий, как бы редечный вкус. Это общий признак непредельных соединений, галоидных и спиртов, — запах аналогичный с предельными спиртами и галоидными соединениями, но с особой остротой. Аллиловый спирт, как указывает принимаемая нами формула, есть спирт первичный, и действительно ему отвечает алдегид, называемый акролеином, и кислота акриловая. Акриловая кислота, а отчасти и акролеин получаются из этого спирта действием слабых окислителей, как окись серебра. Но если берете несколько значительное количество вещества и подвергаете его действию обыкновенных окислителей, то в результате у вас кислоты не получается, несмотря на первичную натуру спирта. Дело в том, что непредельные вещества, — это относится и к углеводородам вообще, — склонны подвергаться реакциям распада, которое обращается на место двойной связи. Это — то место двойной связи и здесь первое подвергается реакции и, прежде чем совершилось превращение первичной алкогольной группы в карбоксильную группу, частица распадается. В первичной натуре аллилового спирта нельзя сомневаться вот на каком основании. Если вы соединяете его с бромом, соединение удастся легко точно так же, как соединение пропилена с бромом; получается тяжелое масло, дибромистый аллиловый спирт, $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{CHBrCH}_2\text{HO}$, или пропиловый спирт, в котором два атома водорода замещены бромом; окисляя, вы превращаете его в дибромленную пропионовую кислоту.

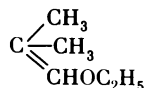
Из других спиртов известен хорошо только изопропенилкарбинол, или изобутенол



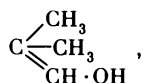
Если возьмете производное



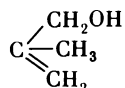
которое соответствует изобутилену, где стоит иод или бром, замещая водород в группе CH_2 , около двойной связи, то можно выделить этот бром двойными разложениями и заместить другими веществами или радикалами, только не водным остатком. На место брома можно поставить замещенный водный остаток, где вместо водорода стоит радикал алкогольный, напр[имер], этил; тогда получаете смешанный эфир этого непредельного спиртового радикала и оксиэтила:



Но подвергая то вещество реакциям, при которых должен выделяться непредельный спирт

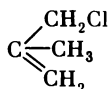


в результате получаем алдегид изомасляной кислоты. Спирт

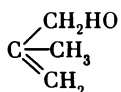


приготовлен очень недавно в нашей лаборатории Шешуковым таким образом. Если изобутилен подвергать действию хлора, то хлор не присоединяется, а ок-

лорает, чрез что получаем однохлористое соединение, имеющее состав:



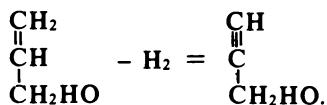
Это хлористое соединение при обработке водою с прибавкою углекислой щелочи, обменивает хлор на водный остаток и получается аналог аллилового спирта, первичный спирт с 4 атомами угля, который получил от авторов название изобутинола. Это вещество, если сравните его с аллиловым спиртом, есть аллиловый спирт, в котором в группе СН на место водорода встал метильный радикал, т.е. это есть метилированный аллиловый спирт:



Точка кипения его около 112° , запах напоминает аллиловый спирт и отчасти изобутиловый, кроме того вещество это имеет весьма интересную черту в характере, именно чрезвычайно легкую изомеризацию: если вы прокипятите его немножко с серной кислотой, то сейчас же получается переход к изомерному изомасляному алдегиду; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$. Реакция чрезвычайно легко обращается на место двойной связи, чрез что совершается изомеризация.

Кроме этих спиртов есть еще несколько. Они получаются особым синтетическим путем и, хотя мало исследованы, но заслуживают, чтобы о них сказать несколько слов. Они приготовлены Зайцевым, и заключают в составе аллиловый радикал. Интересно, что эти спирты представляют как бы вещества вторичные и далее третичные, так что неопредельные третичные спирты возможны при условии присутствия двойной связи не около водного остатка.

Лекция XXXV. Спирт наиболее простой, еще более неопредельный, чем описанные, будет тот, который отвечает аллиловому спирту и имеет такой состав: $\text{C}_3\text{H}_3(\text{OH})$ и называется пропаргиловым спиртом. Что касается до строения этого спирта, то отношение между ним и аллиловым спиртом то же самое, как между аллиленом и между пропиленом. Вероятно, могут существовать и изомеры, которые будут относиться производными не аллиллена, а его изомера аллена, но это пока область гипотез. Что же касается до пропаргилового спирта, то получим написанную формулу, если от аллилового спирта отнимем два атома водорода:

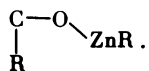


Это отнятие совершается тем же путем, как, напр[имер], переход к аллилену от пропилена, т.е. можно получить бромистое соединение и действием щелочи отнять бром вместе с водородом. Самое название пропаргиловый спирт напоминает принадлежность его к пропильным соединениям по количеству угля и, во-вторых, способность его давать металлическое производное с серебром. В самом деле, водород группы $\text{CH}\equiv$, как в аллилене, может замещаться металлом при действии на аммиакальный раствор серебряных солей и полученное твердое, порошокатое соединение, разлагаясь кислотами, переходит в пропаргиловый спирт. Наблюдения эти принадлежат бельгийскому химику Луи Анри.

Синтетически полученные спирты, о которых я упомянул, содержат в своем составе их неопредельные радикалы, происшедшие из предыдущих спиртов. По известному нам способу Вагнера, если действовать на алдегиды цинк-органи-

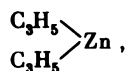
ческим соединением, получают предельные вторичные спирты. Если взять непредельный альдегид, так называемый акролеин, отвечающий аллиловому спирту и, следовательно, заключающий группу альдегидную в соединении с радикалом винилом, т.е. остатком этилена, потерявшего один атом водорода, то действуя на это вещество цинк-этилом, вы придете к образованию вторичной спиртовой группы и к замещению одного водорода радикалом цинк-органического соединения. В сущности, если перейдем чрез промежуточные фазы, приходим к тому, что из альдегида образуется вторичный спирт, а радикал, бывший в альдегиде, сохраняется; след[овательно], в этом случае получен винил—этил—карбинол $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{HO})-\text{C}_2\text{H}_5$.

Спирты, которые синтезировал Зайцев, отчасти были синтезированы им по тому способу, о котором мне приходилось упоминать прошлый раз, именно действием на сложный муравьиный эфир, частью на другие сложные эфиры (на уксусный), и, наконец, еще на ацетон. Но во всех этих реакциях играл роль непредельный радикал аллильного спирта, который Зайцев употреблял в виде иодистого соединения, иодистого аллила $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$. Понятно, что если получен синтетическим способом спирт, в который войдет этот радикал, то благодаря присутствию его в непредельном соединении, и притом если аллил встречается в частице один раз, а остальные радикалы суть радикалы предельные, происходящий спирт будет принадлежать к этиленному ряду. Если повторится присутствие аллила два раза, то в результате имеем спирт более непредельный, отступающий по непредельности еще на два атома водорода. Реакция с иодистым аллилом совершается так же, как и при предельных спиртах, т.е. действуя иодюром, действуют одновременно и цинком, положим, на муравьиный эфир. Если муравьиный эфир, т.е. радикал CHO муравьиной кислоты, соединенный кислородом с радикалом алкогольным, напр[имер], этилом, обработать иодистым этилом и цинком, то в результате имеем вторичный спирт. Точно так же, действуя иодистым аллилом на муравьиный эфир, в результате получаете вторичный спирт. Если мы возьмем уксусный эфир, в котором есть радикал метил, получится [вторичный спирт, в котором есть] радикал метил однажды и аллил. Если возьмем, наконец, ацетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, тогда в группу CO встанет аллил и один кислород с водородом образует водный остаток. Из всего этого видите, что можно таким образом переходить к спиртам вторичным с двумя непредельными радикалами, с одним предельным, другим непредельным, к спиртам третичным с двумя предельными, одним непредельным радикалом, только не к спиртам с тремя непредельными радикалами аллилового ряда. Реакция собственно имеет тот же характер, который указан для цинк-органических соединений и который имеет место при реакциях Вагнера, но есть здесь однако и особенности. Если припомните, реакция идет так. Мы имеем здесь окисленный уголь (до остального нам дела нет, будет ли это водород, формил или радикал уксусной кислоты и т.д.), и на него действует цинк, соединенный с двумя R : один R становится к окисленному углю, кислород которого отрывается одним средством и соединяется с группой — ZnR , т.е. образуется группа

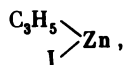


Теперь если действовать водою на подобное соединение, то радикал, соединенный с цинком, выделяется в виде предельного углеводорода, а цинк в виде гидрата окиси цинка. Когда действуете иодистым аллилом, реакция имеет подобный же вид, тоже имеем сложное соединение, разлагающееся водою, но существенная разница заключается в том, что разложение идет без выделения газов. Следовательно, предположить цинк-органическую группу в продукте действия иодистого аллила и цинка нельзя, иначе выделился бы газ, образо-

вался бы по крайней мере углеводород из группы C_3H_5 , оставшейся в соединении с цинком. Если примете во внимание, что соединения



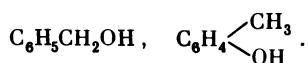
т.е. соответствующего цинк-этилу, цинк-метилу, цинк-аллилу не существует (это соединение не приготовлено и не может, по-видимому, существовать), то объясняется просто. Напротив, соединения такого состава:



иодистый цинк-моноаллил, т.е. аллил и иод, ртуть и аллил, как увидим, происходят очень легко; они могут рассматриваться как прямое соединение цинка с иодистым аллилом и т.д. Подобные соединения, мы можем сказать, существуют и для предельных радикалов, но там дело идет дальше: кроме соединений, где цинк связывает радикал и галоид, существуют соединения, где цинк связывает два радикала, здесь же реакция останавливается на первой фазе. Если примем во внимание, что в реакциях Зайцева именно вот это отношение выступает, то отсутствие выделения газа объясняется: аллил становится в соединение с углем, который подвергается действию, а кислород вступает в соединение не с цинк-органической группой, как при предельных углеводородах, а с группой, состоящей из цинка и иода, где цинк насыщен до половины иодом. Эти соединения при разложении водою дают иодистый цинк, окись цинка, на место ZnI встает водород, но, понятно, выделения газа не происходит. Вот, собственно, в коротких чертах то, что относится до образования спиртов.

Спирты эти представляют летучие жидкости, не твердые вещества, и их окисление тоже отличается своеобразием. Как аллиловый спирт нельзя или трудно прямо окислить в алдегид и кислоту, несмотря на его первичность, так и эти спирты подвергаются изменению по месту двойной связи и вместо того, чтобы вторичный спирт дал непредельный кетон, происходит распад, с образованием других веществ, напр[имер], констатировано образование окси-кислоты, заключающей кроме карбоксильной группы и гидроксильную.

Более непредельных алкоголей одноатомных жирного ряда не знаем, но зато теперь мы должны указать на целые, большие ряды спиртов, которые представляют производные ароматических углеводородов. Все то, что говорили о различных бензольных производных с их изомерией, опять находит приложение и здесь и притом с тою обширностью, можно сказать, которая принадлежит вообще замещенным бензольным производным, т.е. там, где для углеводорода не знаем изомерии, для замещенных производных она есть. Понятно, что самый простой случай образования алкоголя, это случай замещения в бензоле одного атома водорода водным остатком и понятно, что здесь мы можем иметь только один спирт, $C_6H_5CH_2OH$. Но если мы пойдем дальше, то для толуола, который сам по себе изомеров не имеет, очевидно мы можем иметь два изомерных, одноатомных случая замещения; будет случай постановки водного остатка в ароматическую группу, а другой случай постановки водного остатка в жирную группу:



Понятно, что эти два случая будут совершенно различны: в одном, очевидно, имеем группу первичную алкогольную, характерную, связанную с ароматическим радикалом, с фенилом, в другой имеем нетронутый жирный радикал и замещение

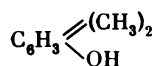
в фенильной группе. Если сравните оба вещества, то, очевидно, для бензола возможен только второй случай, т.е. постановка водного остатка в ароматическую группировку. Для всех остальных гомологов бензола постановка возможна или в ароматическую, или в жирную группу. Эти два случая проходят чрез все ароматические спирты и разделяют их весьма резко на две совершенно различные категории. Что касается до первой категории, где водный остаток связан с ароматическим углеводородом непосредственно, там, очевидно, ближе всего сравнить происходящий алкоголь с третичными спиртами жирными, хотя аналогия далеко не полна, но по крайней мере как там, так и тут мы не имеем вовсе водорода, связанного с тем атомом угля, к которому примыкает водный остаток, стало быть этим спиртам все-таки некоторая третичность, так сказать, принадлежит. И действительно, если хотите, есть черты, которые их связывают. Так, мы увидим, что между этими спиртами находим твердые вещества, похожие на триметил-карбинол, напр[имер], между этими спиртами имеем [не] окисляющиеся в кислоты с тем же количеством атомов угля; наконец, им принадлежит как бы несколько кислый характер. Может быть, с первого взгляда покажется странным, что указывают на это, как на характерную черту сходства с третичными спиртами, но сходство действительно существует, хотя отдаленное. Галоид-ангидриды кислот легко разлагаются водою с обратным переходом в кислоту, т.е. галоид, поставленный в кислоту на место водного остатка, вообще опять сравнительно легко замещается водным остатком при действии воды. Та же самая черта, как помните, принадлежит галоид-ангидридам, особенно хлор-ангидриду и иод-ангидриду, предельных третичных спиртов. В то время как галоидные соединения, галоид-ангидриды первичных спиртов, разлагаются трудно, вторичные тоже сравнительно трудно, галоид-ангидриды третичных спиртов стоит только нагреть с водою и даже при обыкновенной температуре достаточно обработать водою, происходит гидрат: галоид замещается водным остатком. Этой черты мы, разумеется, не находим, хотя от подобного спирта мы можем перейти к соответствующему галоид-ангидриду; но известно, что галоид, поставленный на место водорода в ароматической группировке, двойными разложениями почти не выделяется или очень трудно. Кислотные свойства с особенной легкостью характеризуют подобные ароматические спирты: гидрат углеводорода легко замещается металлом и эта легкость, не выраженная особенно у третичных жирных спиртов, у этих спиртов, имеющих третичный характер, выражается весьма сильно. Мы видели, что, напр[имер], в этиловом спирте мы можем заместить водород металлом только при действии металла энергичного и как таковым, т.е. взятым как металл, а не в виде окисла или щелочи. Здесь, напротив, достаточно действия щелочи и даже сравнительно не особенно энергичной щелочи, для того чтобы происходило замещение. Словом, эти вещества содержатся, как слабые кислоты, до такой степени это свойство, способность веществ растворяться в щелочах, образуя особые производные, и выделяться кислотами из щелочных соединений в свободном состоянии, так выражено в этих веществах, и в простейшем в особенности, что оно впервые даже получило название кислоты карболовой; название это, без сомнения, и теперь всякому известно, так как под именем карболовой кислоты это алкогольное вещество нередко продается и употребляется как могущественное дезинфицирующее средство. Но название "карболовая кислота" — название неправильное, в химии обыкновенно заменяется другим названием "фенол" (а фенил — название вот этого радикала). Замечу, что оно произошло от названия "фен", которое когда-то давали бензолу, а отсюда понятно и происхождение фенола, так как окончание "ол" вообще присваивается спиртам, как карбинол и т.д. Затем и здесь, подобно тому, как бывает и бывало вообще в области органической химии, название отдельного вещества делается нарицательным для целого ряда, и говорим "фенол" вообще, разумея под ним те алкоголи, которых водные остатки непосредственно помещены в ароматическую

группировку, т.е. связаны с ароматическим ядром, которые обладают слабokислыми свойствами, которые для них характерны и в некотором смысле сближают с третичными спиртами. Итак, один разряд спиртовых ароматических веществ будет фенол. Другой разряд существенно различен от фенолов; представителем его будет спирт состава $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, т.е. другим разрядом является собственно так называемые ароматические спирты или ароматические алкоголи. Понятно, что между этими последними, между ароматическими алкоголями вы найдете не только представителей этого ряда, но и многочисленные другие. В самом деле, от толуола может произойти только один спирт первичный, но напр[имер], взяв этил-бензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$ ясно тотчас же, что кроме замещения водорода в метиловой группе CH_3 , замещения, которое поведет очевидно к образованию первичного же спирта $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$, возможно замещение водорода и в группе CH_2 и тогда получится у вас вторичный спирт $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$. Если мы ступим шаг дальше, то точно так же, очевидно, что от нормального пропил-бензола мы можем получить, как и от этил-бензола, или первичный, или вторичный спирт; но взяв изопропил-бензол с вторичным пропилом в составе, кроме случая замещения в метиле, можем иметь случай замещения и в CH , и это нас повело бы к третичному спирту, заключающему как ароматический, так и жирный радикал. Теперь ясно, что дальше мы можем идти к массе еще более сложных и разнообразных веществ чрез замещение в ароматическом или жирном радикале, к углеводородам с другими алкогольными радикалами, т.е. не только от метилированного бензола, но и думетилированных бензолов, так называемых ксилолов, от трехметилованных бензолов—псевдокумола, мезитилена и т.д. — можно производить различные спирты как этого порядка, как фенолы, так и настоящие ароматические.

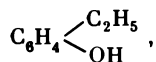
Если захотите уже обозначать не целые категории, а известный определенный спирт, то из всего сказанного при углеводородах номенклатура и обозначение до некоторой степени вытекают сами собой. Вещество C_6H_5OH называется фенолом по преимуществу; хотя фенолом называют вообще целую категорию спиртов, но когда говорят просто фенол, то подразумевают это вещество. Для других алкогольных производных углеводородов обыкновенно привыкли употреблять эмпирические названия, оканчивающиеся на то же "ол" и взятые или от

названия углеводорода, или от [названия] других веществ. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ бу-

дет так называемый крезол, оттого что это соединение из креозота может быть получено или сближено с ним, а так как в этом случае мы имеем, очевидно, двузамещенный бензол, то для крезола является по необходимости изомерия в случае разницы расстановки групп CH_3 и OH , т.е. случай рядовой симметричный и несимметричный, или орто-, пара-, мета-. Это вещество есть метил-фенол, но так не привыкли его называть, чаще же говорят крезол, прибавляя орто-крезол, мета-крезол, пара-крезол. Далее, соединения

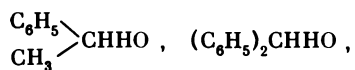


называют обыкновенно ксиленолами, тогда как соединения, которые заключают



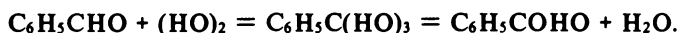
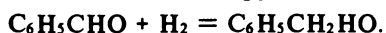
обыкновенно называют действительно этил-фенолом. Словом, здесь существует большое разнообразие названий, смотря по тому, в какое время и как было приготовлено вещество. Мы встречаем, напр[имер], такое название, как флорол¹¹⁰, особый фенол от вещества флоронина, найденного в корнях яблонь, тимол — осо-

бого рода фенол, встречающийся в летучем масле богородской травы, *Thymus vulgaris*. Что касается до номенклатуры собственно ароматических алкоголей, представляющих замещение в жирной группе, то и здесь можно производить названия от бензола, но гораздо проще является взгляд на номенклатуру, если будем рассматривать их как производные жирных, предельных алкоголей, или частью будем прилагать номенклатуру Кольбе. Последний прием номенклатуры очень удобно прилагается и к тем случаям, где мы имеем фениловый радикал, повторяющийся более одного раза. Понятно, что если мы можем иметь, напр[имер], такое вещество, где имеем фенил, соединенный с первичной алкогольной группой $C_6H_5CH_2NO$ или один метил, один фенил, или два фенила с второй алкогольной группой,



или соединение $(C_6H_5)_3C(OH)$, т.е. три фенила соединены с третичной алкогольной группой, то вот каким образом сложатся названия этих веществ: первое можно назвать фенил-карбинол, но обыкновенно его так не называют, потому что есть старое уже привычное название "бензиловый спирт", потому что он отвечает бензойной кислоте. Поставив на место водорода кислород, вы имеете бензойную кислоту C_6H_5COHO ; превращаете группу $COHO$ в алдегидную, имеете бензойный альдегид. Если идете дальше, то имеете метил-фенил-карбинол, здесь дефинил-карбинол, хотя можно точно также рассматривать, напр[имер], бензиловый спирт как этиловый, в котором один атом водорода замещен фенилом, фенилированный этиловый спирт, и, наконец, $(C_6H_5)_3C(OH)$ будет трифенил-карбинол и т.д., так что по крайней мере для важнейших веществ принципы номенклатуры достаточны.

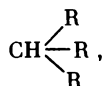
Что касается до получения этих веществ, то замечу прежде о собственно ароматических алкоголях, так как с ними дело проще. Способы происхождения, образования этих спиртов вообще совпадают со способом происхождения жирных спиртов, различные синтетические приемы во многих случаях и здесь прилагаются. Но есть однако же реакции такие, которые здесь впервые были приложены, а потом оказались приложимыми в жирном ряду. Впервые бензиловый спирт и его гомолог приготовлены Канниццаро действием крепкого раствора едкого кали на бензойный альдегид. Впоследствии показано, что можно, действуя едким кали и на жирные некоторые альдегиды, производить переход к спирту. Наконец, очень недавно, в нашей лаборатории Тищенко показал, что под влиянием кислот могут происходить подобные же реакции, что одна частица, напр[имер], муравьиного альдегида окисляется, когда другая восстанавливается. По отношению к бензиловому спирту реакция будет выражаться так: если мы оставим в стороне щелочи, то представьте себе, что вы имеете две частицы бензойного альдегида и что в реакции участвуют две частицы воды; впрочем можно, пожалуй, взять и щелочь, напр[имер], едкое кали. В таком случае, если водород весь встанет в одну частицу альдегида, а остаток HO или KO в другую, то имеете C_6H_5CKO , т.е. с одной стороны соль кислоты, а с другой стороны $C_6H_5CH_2NO$, т.е. спирт, следовательно одна частица окисляется, другая восстанавливается:



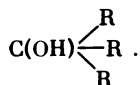
Что же касается до происхождения фенолов собственно, то я нарочно поставил их после, так как здесь состав и способ происхождения не аналогичен жирным спиртам.

Лекция XXXVI. Мы остановились на способе происхождения ароматических спиртов и сказали, что собственно так называемые ароматические спирты суть те

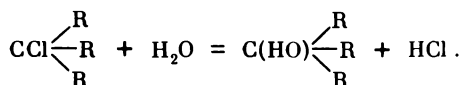
вещества, в которых гидроксильная группа соединена с жирной группой и которые могут быть рассматриваемы как жирные спирты с ароматическим радикалом. Получены они были впервые действием едких щелочей на алдегиды так, что одна алдегидная частица восстанавливается в то время, как другая окисляется. Но кроме этого способа происхождения ароматические спирты получаются и теми общими способами, которые прилагаются к жирным спиртам. Так, напр[имер], если имеется в руках галоидное производное, где галоид стоит в жирной части, то из такого производного можно получить соответствующее спиртовое вещество двойными разложениями, или переходя чрез эфир, или прямо. Вообще говоря, те же способы, которые прилагаются для получения жирных спиртов, могут быть приложены и здесь, напр[имер], редукция алдегидов для получения первичных спиртов и кетонов для получения вторичных. Также приложим здесь и синтетический способ получения вторичных спиртов из алдегидов. Исключение представляет только получение третичных ароматических спиртов, которое не может быть ведено тем синтетическим способом, который описан для жирных спиртов. Цинк-органических соединений для ароматических радикалов, как впоследствии увидим, неизвестно¹¹¹, а такие металлоорганические соединения с ароматическим радикалом, как ртутные, не энергичны и подобных реакций не дают. Хотя галоид-ангидриды ароматических кислот и существуют, но действием цинк-органических соединений третичные спирты с ароматическими жирными радикалами до сих пор не получились. Итак, этот способ приходится исключить. Зато существуют еще способы, которые довольно своеобразны и имеют приложение к третичным спиртам, по крайней мере к простейшему из них, трифенилкарбинолу, заключающему ароматический радикал три раза. Этот способ состоит в простом окислении. Если имеем СН и три радикала фенила R, т.е.



то достаточно действовать окислителем, чтобы водород группы СН превратился в гидроксильную группу НО, т.е. в

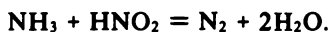


Также легко можно перейти к этому спирту от его хлор-ангидрида двойным разложением с водой:

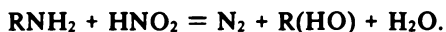


Что касается до происхождения фенолов, то прямой переход к фенолам, т.е. к веществам, заключающим гидроксил в ароматической группировке, от ароматических углеводов, хотя возможен, но не теми способами, которыми можно переходить к настоящему ароматическому или жирному спирту. Мы знаем, что первый атом галоида, введенный на место ароматического водорода в бензол или в его замещенное производное, к двойным разложениям неспособен или подвергается им с крайним трудом; когда же галоид замещает водород в количестве более одного атома, то реакция до некоторой степени возможна, но и то только под влиянием энергических реагентов и осуществляется так, что не весь галоид выделяется. Если часть водорода замещена галоидом, другая часть водорода нитрогруппою NO₂, то галоид становится более подвижным и путем двойного разложения может быть замещен водным остатком; тогда переходим к заме-

щенному фенолу. Спрашивается, как перейти к фенолу от ароматического углеводорода незамещенного? Для этого существуют собственно два главных способа. Во-первых, рассмотрим способ общий, применяемый везде, где дело идет о замещении ароматического водорода гидроксилем. Вы знаете, что ароматические вещества легко нитруются; так, от бензола удобно переходить действием азотной кислоты к нитробензолу, точно также от соответствующих углеводородов переходим к нитротолуолу, нитроксилолу и т.д. Если на такие нитрованные соединения действовать восстанавливающими реагентами, то кислород группы NO_2 замещается водородом и вместо этого радикала мы имеем амидную группу NH_2 . Если этот аммиакальный остаток подвергается действию азотистой кислоты или азотистого ангидрида, то совершается тот же самый переход, который известен по отношению к образованию жирных спиртов. Мы говорили, что так называемые амины или замещенные аммиаки при действии азотистой кислоты дают азот и алкоголь, так же, как аммиак дает воду и азот:



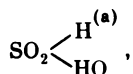
Ясно, что если аммиак замещен, то реакция имеет тот же тип с тою только разницей, что там получаем воду и азот, а здесь не просто воду, но частью воду, частью замещенную воду, т.е. спирт.



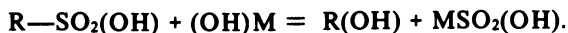
То же самое имеет место и здесь. Действуя слабым водным раствором азотистокислой соли на водный раствор соли амидосоединения в присутствии кислоты, и затем нагревая смесь, получаем азот, воду и фенол. Подвергая такой обработке соль анилина, получим обыкновенный фенол $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ и свободный азот. Реакция, в сущности, не так проста: конечные результаты действительно выражаются указанным уравнением, но при некоторых условиях получаются особые промежуточные соединения, содержащие азот и известные под именем диазосоединений. Так как о них будет еще речь впереди и придется возвратиться к этой реакции, то здесь описывать эти промежуточные вещества мы не будем.

Другая общая реакция, которая подобно предыдущей приводит также к замещению водорода гидроксилем, т.е. к фенолу, состоит в действии расплавленного едкого кали или, [что] все равно, едкого натра, на так называемые сульфокислоты ароматических углеводородов. "Сульфокислоты", "сульфовещества", как показывает название, суть производные, заключающие в составе серу и притом окисленную, подобно ее содержанию в серной кислоте. Сульфопроизводное вообще есть случай замещения водорода группой, состоящей из радикала серной кислоты + гидроксил, $\text{SO}_2 + \text{HO}$, т.е. следовательно из серной кислоты, потерявшей один гидроксил. Ясно, следовательно, что при выделении гидроксильной группы освобождается сродство какого-либо пая серы и потому какойнибудь одноатомный радикал R (положим, органический) будет соединен непосредственно с серою сульфогруппы или сульфоксила, как эту группу называют: $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OH}$. Подобное соединение органического радикала и называется сульфосоединением. Я потому напирал на это строение, что может представиться другой случай строения. В самом деле, можно иметь вещество такого же состава, вещество, которое может заключать тот же самый радикал и серу в более или менее окисленном состоянии, но соединенную с радикалом R не непосредственно, а посредством кислорода и далее соединенную с водным остатком $\text{R}-\text{O}-\text{SO}-\text{HO}$. Это был бы известного рода кислый эфир сернистой кислоты, где R как алкогольный радикал замещал бы водород гидроксильной группы, принадлежащей серной кислоте. Но вы знаете, что сернистую кислоту можно рассматривать по некоторым реакциям, как двугидроксилированное производное с радикалом менее окисленным, чем радикал серной кислоты, с радикалом тионилом: $\text{HO}-\text{SO}-\text{HO}$. С другой стороны, есть основание по крайней мере в некоторых реакциях предпочесть для

сернистой кислоты формулу



т.е. принимать в ней тот же радикал сульфурил, который принимаем в серной кислоте. Если представите себе, следовательно, для сернистой кислоты, что водород (a), соединенный не с кислородом, а прямо с серою, замещается посредством органического радикала, то имеет сульфопроизводное, именно сульфокислоту, потому что всегда остается принадлежащий серной кислоте водный остаток, обладающий кислыми свойствами. Такие сульфопроизводные весьма многочисленны; почти нет органического вещества, из которого соответствующими приемами нельзя было бы получить подобного соединения, но в особенности легко получают эти сульфопроизводные из ароматических соединений. Подобно нитрованию, замещение сульфокислом в ароматических соединениях происходит чрезвычайно легко и вот, переходя чрез эти соединения, уже легко ввести гидроксильную группу на место водорода. Дело в том, что если вы на какое-нибудь сульфосоединение действуете щелочью, т.е., следовательно, водным остатком и металлом, то тогда происходит обратное, так сказать, разложение: получается гидроксильное производное радикала R и сернистощелочная соль:



Реакция эта производится так, что сульфосоединения ароматических углеводов сплавляются с едкой щелочью; в результате получают фенолы.

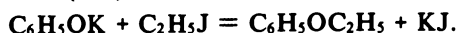
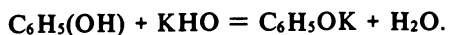
Итак, мы рассмотрели два общие и главные способа перехода от углеводов к фенолам или замещения ароматического водорода посредством гидроксильной группы, минуя галоидные производные, и переходя чрез нитро- или сульфопроизводные. В химической практике эти способы часто имеют значение, потому что только этими способами удастся получить фенол какого-нибудь совершенно определенного строения.

Есть и другие способы происхождения фенолов, способы менее чистые, между которыми первое место принадлежит сухой перегонке. Тот самый процесс, который дает начало ароматическим углеводородам более или менее замещенным, усложненным гомологам бензола, дает начало и фенолам, когда перегоняются вещества, кислород заключающие. Так, в дегте каменного угля находятся обыкновенно простейшие фенолы, в дегте древесном и в особенности в дегте букового дерева находятся производные разных более сложных фенолов. Кроме того иногда они встречаются в природе частью в растительном, частью в животном царстве. Но прежде, чем переходить к частному описанию этих веществ, я укажу на некоторые общие их отношения.

О слабокислотных свойствах фенола было уже упомянуто; указано было также на то, что это делает фенол аналогичным с третичными спиртами. Окисление так же, как и для третичных спиртов, не дает ни алдегидов, ни кислот — обстоятельство, которое, равно как и формула строения, сближает фенолы с третичными спиртами. Но кроме того у фенолов есть другие, весьма характерные реакции, частью алкогольные, частью свойственные исключительно фенолам.

Алкогольные реакции выражаются, во-первых, замещением гидроксильного водорода. При действии кислотных ангидридов можно получить сложные эфиры фенола. Действуя на фенол щелочью и иод-ангидридом или вообще галоид-ангидридом спирта, можно заместить фенольный водород алкогольным радикалом и получить, следовательно, смешанный эфир. Само собою ясно, как здесь идет замещение. В этой реакции мы можем разделить две фазы: действуя на фенол щелочью, можно легко получить металлическое производное, фенолят ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OM}$); на образовавшийся фенолят можно действовать галоид-ангидридом спирта, причем

радикал галоид-ангидрида становится на место металла, выделяющегося в виде галоидного соединения:



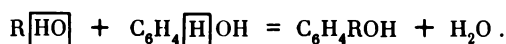
смешанный эфир

Но нет надобности разделять эти фазы. Если хотят заместить водород фенольного гидроксила алкогольным радикалом, то прямо берут иод-ангидрид спирта, едкую щелочь и фенол. Вместе нагревают и получают желаемое, т.е. смешанный эфир.

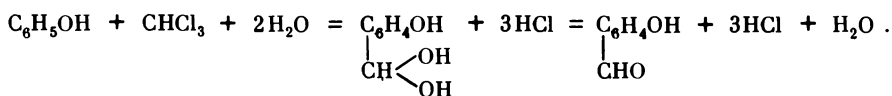
Как в жирных спиртах, так и в фенолах можно заместить весь водный остаток, для чего служит тот же прием, как для жирных спиртов, т.е. действие пятихлористого фосфора.



Полученные соединения, представляющие галоидные производные бензольных углеводов или самого бензола (смотря по тому, какой фенол был введен в реакции с PCl_5), к двойным разложениям оказываются неспособными. Но мы знаем, что водород ароматического углеводорода сравнительно легко замещается при некоторых особых обстоятельствах, напр[имер], при содействии хлористого, бромистого алюминия, иногда хлористого цинка. В фенолах же, где стоит водный остаток, подобное замещение совершается еще легче. В самом деле, достаточно, напр[имер], действовать на фенол каким-нибудь спиртом в присутствии водоуотнимающего вещества, чтобы произошла синтетическая реакция. Спирт изобутиловый, изоамиловый, бензиловый в присутствии хлористого цинка действуют так, что водный остаток спирта с водородом из фенольного радикала выделяется в виде воды, спиртовой радикал становится на место водорода ароматической группы, — получается усложнение фенола в высший фенол:

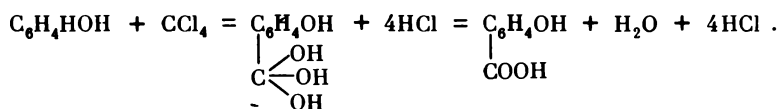


Водород в ароматическом ядре фенола легко может замещаться и другими группами. Напр[имер], если на фенол действовать хлороформом и едкой щелочью, то под влиянием едкой щелочи опять один атом ароматического водорода с атомом хлора из хлороформа выделяется в виде HCl , которая сейчас же со щелочью образует соль, остатки соединятся; остальные два атома хлора, принадлежащие хлороформу, в свою очередь, в присутствии щелочи выделяются и оказываются замещенными кислородом. Реакцию можно рассматривать так, что в сущности происходит нормальное замещение двух атомов хлора двумя гидроксильными группами; но как два гидроксила около одного угля не остаются, то следовательно из них выделяется вода и остается алдегидная группа; в результате имеем так называемый окси-алдегид, вещество, содержащее водный остаток и алдегидный радикал. Это общий синтез ароматических алдегидов из фенолов.

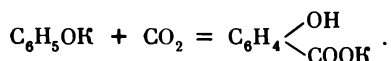


Если вместо хлороформа взять более охлоренное вещество — четыреххлористый углерод, то реакция идет тем же порядком, но можно рассматривать ее опять так, как сделали выше, т.е. из 4-х атомов хлора [один] уйдет вместе с ароматическим водородом под влиянием щелочи, остальные же три атома хлора замещаются водными остатками; при этом опять из двух водных остатков должна выделиться вода и остается, следовательно, COHO , а это есть не что иное, как характерная карбоксильная группа, присутствующая в кислотах; след[овательно], из данного фенола под влиянием щелочи и четыреххлористого углерода является происшедшей

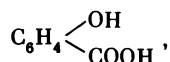
синтетическим путем кислота, содержащая на один атом угля более:



Подобный же синтез кислот из фенолов, еще более интенсивный, имеет место, если действовать при нагревании углекислотою, проще угольным ангидридом, на феноляты щелочных металлов, калия или натрия. Тогда казалось бы, что радикал угольной кислоты CO_2 должен встать на место металла; между тем оказывается, что захватывается точно так же атом водорода и в результате, хотя реакция имеет вид простого присоединения элементов углекислоты, получается однако же нечто другое: углерод углекислоты связан с ароматическим ядром:



Когда происходит замещение фенольного водорода, то можно различать постановку замещающих групп. Спрашивается, в каком отношении к присутствующей частице гидроксила встанет входящая группа. Оказывается, что смотря по условиям реакции наступают два случая: либо орто-производное, случай рядовой, либо пара-производное, случай симметричный, мета-случай в этих реакциях не происходит. Напр[имер], кислота



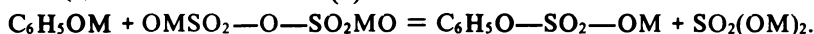
полученная синтетически, будет или орто-оксibenзойной, или пара-оксibenзойной; первая называется еще салициловой кислотой.

К фенольным реакциям, довольно характерным, можно еще причислить, напр[имер], действие хлористого цинка, соединенного с аммиаком, на фенол; хлористый цинк отнимает, так сказать, водный остаток и отдает вместо него аммиакальный. Это объясняется, очевидно, стремлением хлористого цинка гидратироваться. В результате получается переход к тому амидопроизводному, которое, как уже говорено было, может действием воды и азотистой кислоты перейти в фенол.

Еще довольно определенная реакция, относящаяся собственно к замещению водорода гидроксильной группы фенола, заключается в том, что берут не фенол собственно, а фенолят калия или натрия и действуют пироксернокислым калием или натрием:

(а)

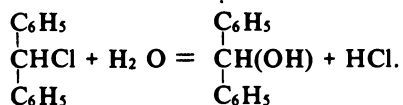
(б)



Происходит такое разложение, что получается замещение металла (а) группой (б) и имеем среднюю сернокалиевую соль и соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{O—SO}_2\text{—OM}$ или, если хотите, сульфогруппу, но соединенную с ароматическим радикалом посредством кислорода; этот случай замещения водорода в одном из гидроксильных серной кислоты алкольным радикалом мы видели не раз и для жирных алколей; при этом обыкновенно образуется серновинная (в данном случае, сернофениловая) кислота — вещество, которое не представляет сульфопроизводного, так как в нем уголь с серою прямо не соединен. Вот общие отношения; дальше поговорим о частных.

Из собственно ароматических спиртов, наиболее известен бензиловый спирт,

который в настоящее время, когда умеют хлорировать толуол, может быть получен и прямым путем. Впервые его приготовил Канниццаро действием едкой щелочи на масло горьких миндалей. Существуют и различные другие ароматические алкоголи, которые, однако, особого интереса не представляют, разве только тот, что некоторые из них имеют уже вторичный характер. Смешанные кетоны с одним ароматическим, другим жирным радикалом, восстановлением дают вторичные жирноароматические спирты. Напр[имер], $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ — метил-фенил-кетон, или ацетофенон, восстановлением может перейти в метил-фенил-карбинол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, трудно летучую жидкость, которая окисляется опять в тот же кетон. Вторичный спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, так называемый дифенил-карбинол, или еще (эмпирическое старинное название) бензгидрол — кристаллическое вещество, получается восстановлением дифенил-кетона или реакцией двойного разложения из дифенил-метана, в котором один атом водорода замещен галоидом.

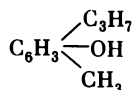


Трифенил-карбинол, как сказано уже, получается довольно интересно — путем окисления трифенил-метана, а также замещением галоида в охлоренном трифенил-метане посредством водного остатка; замещение это легко достигается простым кипячением с водою. Трифенил-карбинол — также кристаллическое вещество.

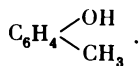
Между фенолами самое первое и видное место занимает собственно *фенол*, или *карболовая кислота* (старинное название); иногда она еще называлась гидратом окиси фенила — название, принадлежащее тому времени, когда этиловый спирт был рассматриваем как гидрат окиси этила и т.д. Это вещество получается, главным образом, из каменноугольного дегтя, т.е. является между побочными продуктами при добыче светильного газа. Те части каменноугольного дегтя, которые кипят при температуре, соответствующей приблизительно $160\text{--}200^\circ$, обрабатываются щелочью; растворимость фенолов в щелочах с образованием фенолятов дает возможность отделить их от других средних продуктов, а затем соляная кислота способствует выделению чистого фенола. Новая перегонка и затем сушка дают фенол в чистом состоянии. Совершенно чистый фенол бесцветен, но при прикосновении с воздухом он обыкновенно принимает красноватый оттенок, обуславливающийся, по-видимому, присутствием малых количеств примесей. Чистый фенол кристаллизуется в совершенно бесцветных кристаллах, напоминающих по виду кристаллы триметил-карбинола. Точка плавления около 42° , точка кипения $182,5^\circ$. Подобно триметил-карбинолу фенол только тогда хорошо кристаллизуется, когда чист и безводен; небольшая примесь воды способствует сохранению его в жидком состоянии. Это вещество иногда пускается в продажу под именем креозота, хотя настоящий креозот имеет другой состав. Фенол имеет сильный запах копченым. Это вещество сильно противогнилостное, антисептическое и в этом смысле употребляется для дезинфекции ран и т.п., потому что убивает зародыши низших организмов, которые необходимы для развития гниения; на этом основывается существенное употребление фенола. Самое название его креозотом основано на его отношении к мясу. Вещество это, надо заметить, в чистом состоянии едкое; если оно попадает на кожу, делается белое пятно, хотя безболезненное, а кожа мертвеет и сходит. Прибавлю, что фенол встречается в царстве животном, в моче травоядных, хотя в малых количествах, и также в бобровой струе. Запах его в концентрированном состоянии несколько аналогичен с фенолом¹¹². Затем фенол представляет еще характерную реакцию. Если мы в него погрузим сосновую лучинку и затем приведем ее в прикосновение с парами соляной кислоты, то получаем фио-

летовое окрашивание; прибавите к фенолу треххлористого железа — происходит характерное для фенола фиолетовое окрашивание, которое может служить для открытия его в очень малых количествах. При действии бромной воды легко дает трехзамещенное производное — трибромфенол, представляющий игольчатые кристаллы, трудно растворимые в воде, обладающие ясно выраженными кислотными свойствами.

Лекция XXXVII. Гомологи фенола нам уже известны: я говорил, что ближайшие гомологи называются *крезолами*. Крезолы будут метилированные фенолы, которые представляют толуол, у которого один атом водорода в ароматическом ядре замещен водным остатком $C_6H_4(OH)CH_3$. Здесь, очевидно, мы имеем различные замещения и в особенности замечателен один из этих крезолов — *пара-крезол*, который представляет вещество, отличающееся сходством с фенолом и твердым видом. *Мета-крезол* интересен по своему отношению к одному фенолу, находящемуся в природе, так называемому тимолу. Я уже прошлый раз упомянул об этом веществе, оно особенно встречается в летучем масле богородской травы, *Thymus vulgaris*; есть и другие растения, как напр[имер], *Ptychotis ajowan*, *Alo-narda punctata*, которые содержат это вещество, правда, нечистым. В масле *Thymus*'а тимол является смешанным обыкновенно с некоторым количеством цимолы и особого терпена, тимена; но твердую часть представляет исключительно тимол — вещество, которое происходит от метил-пропил-бензола. Гидроксилированный метил-пропил-бензол



и будем тимол. Если это вещество нагревается с фосфорным ангидридом, то оказывается, что радикал пропил распадается на пропилен, который выделяется в свободном виде, и водород, который присоединяется к C_6H_3 — происходит переход к соответствующему мета-крезолу:

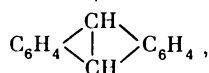


Этим способом мета-крезол впервые был получен из тимолы Лачиновым.

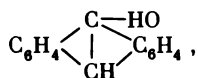
Если пойдем дальше, то встретимся с *ксиленолами*. Это вещества сходные с крезолами, часто кристаллические и получаются, переходя чрез сульфо- и нитро-соединения и т.д.

Если мы еще дальше возьмем углеводороды, которые уже представляют большее или меньшее усложнение ароматического ядра, то, понятно, и там являются два сорта углеводородов: 1 — такие, которые заключают усложнение в ароматическом ядре и 2 — в жирном, если оно существует. Действительно, для нафталина, напр[имер], для антрацена существуют подобные гидроксилированные производные. Вообще, если вещество получает название от того тела, продуктом замещения которого оно является (именно чрез замещение водорода гидроксилом), то оно называется оксипроизводным. Таким образом от нафталина мы можем получать *нафтол*, или оксинафталин, от антрацена — *антранол*, или оксиантрацен, и т.д. Понятно, что нафталиновых производных $C_{10}H_7(OH)$ может быть два изомерных между собою. Действительно, существует α -нафтол и β -нафтол, различающиеся точкой плавления и летучестью, оба — твердые вещества, имеют слабый фенольный запах.

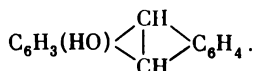
В антрацене имеем дело с таким веществом, где кроме двух групп C_6H_4 присутствуют жирные группы CH ; формула строения его:



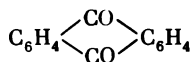
и вот здесь имеем две категории производных. Название *антранолов* собственно прилагается к тем, которые включают водный остаток в группе СН, т.е.



а название *оксидантраценов* прилагается к тем, которые включают водный остаток в ароматической группе

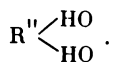


Антронолы — кристаллические вещества, получают восстановлением антрахинона. Если антрахинон

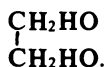


подвергается восстановлению, то случается, что одна из групп СО переходит во вторичную алкогольную группу, а другая восстанавливается дальше; вероятно, что здесь возможны разные степени восстановления, но можно остановиться и на этом веществе, которое представляет ароматический спирт, соответствующий антрацену. Этим закончу описание одноатомных спиртов.

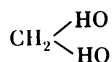
Спирты двухатомные. Начну я, конечно, с жирных предельных спиртов. Двухатомными спиртами называются спирты, имеющие общую формулу:



Если спирт предельный, то очевидно R'' должен быть углеводородом этиленового ряда. Следовательно, в двухатомных спиртах можно видеть или присоединение двух водных остатков к углеводороду этиленового ряда, или замещение водными остатками двух атомов водорода в углеводороде предельном. Рассмотрение этих веществ с последней точки зрения заслуживает предпочтения, потому что углеводород этиленового ряда может и не существовать, тогда как соответствующее гидроксильное производное имеет место. Поэтому правильнее или удобнее рассматривать эти вещества как продукты замещения; тогда становится очевидным и число изомеров, и строение. Вместо названия "двухатомные спирты", алкоголи, привыкли употреблять название "гликолы или гликоли"; название это по своему окончанию напоминает общее окончание слова "алкоголи", начало же слова указывает на сходство с глицерином, трехатомным спиртом, который получил свое имя от сладкого вкуса. Вюрц, получивший гликолы, когда уже известны были одноатомные и трехатомные спирты, назвал их этим промежуточным именем, так как они действительно стоят между одноатомными и трехатомными спиртами. Гликолы принадлежат к веществам, интересным в историческом отношении: они найдены, так сказать, путем предварительного, априористического предположения. Когда спиртовая функция была установлена, когда была уже известна различная атомность, то долго существовали только трехатомные спирты, так называемые глицерины, и одноатомные спирты. Вюрц высказал предположение о существовании других промежуточных спиртов, и действительно получил их. Как в других отделах, так и здесь название отдельного вещества было потом перенесено на целый ряд веществ. Впервые назван был гликолем простейший гликол, для которого R = C₂H₄ и имеет симметрическое строение

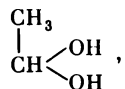


Я говорю, что это простейший гликол, так как более простого не существует; попытки получить метилен-гликол

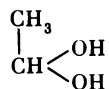


не увенчались успехом. Но если какой-нибудь гликол и не существует, то из этого не следует, чтобы не могли существовать вещества, которые могут быть рассматриваемы, как его производные. В самом деле, напр[имер], сложный эфир метилен-гликола, т.е. вещество, заключающее на месте гидроксильного водорода кислотные радикалы, известно.

Если возьмете *этилен-гликол*, то нетрудно видеть, что, производя его от этана чрез замещение, мы должны предусмотреть существование не только симметричного вещества, [но] и несимметричного:



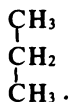
которое называлось бы этилиден-гликолом. Оказывается, что для этилиден-гликола, как и для метилен-гликола существуют сложные эфиры, различные замещенные производные, напр[имер], содержащие на месте атомов гидроксильного водорода алкольные радикалы; самого же этилиден-гликола, как и метилен-гликола, не удастся получить. Что же, спрашивается, происходит? Происходит выделение воды и вместо гидрата получается ангидридное вещество: напр[имер], при попытке выделения из метилен-гликола, очевидно, получается продукт разложения его — метильный или муравьиный альдегид, CH_2O . То же происходит и при этилиден-гликоле: всюду, где можно ожидать получения этилиден-гликола, получается его ангидрид: вместо



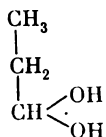
получаем



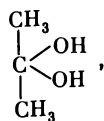
Если будем рассматривать различные формулы для высших гликолов, то окажется, что всюду, где два водные остатка должны бы примыкать к одному атому угля, вместо гликола получается продукт выделения из него воды, соответствующее ангидридное вещество. Возьмем пропан



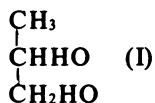
На основании того, что было сказано при галоидных производных, здесь можно ожидать 4 случая замещения, но два из них не существуют, потому что в них два водных остатка должны стоять у одного атома угля: гликол



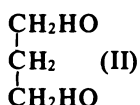
превращается в пропионовый альдегид, а где нужно было бы образоваться веществу



там чрез выделение воды получается ацетон $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$. Следовательно, мы можем сказать вообще, что гликолы, в которых водные остатки явились бы поставленными к одному атому угля, сами не существуют, но дают замещенные производные. Вот на этом последнем примере видно хорошо, почему, говорю, правильнее принимать происхождение гликолов чрез замещение в предельном углеводороде. В самом деле, если возьмете пропан, то сейчас видите, что [из] случаев, удовлетворяющих условию размещения гидроксильных групп около разных атомов угля, могут явиться два случая: один

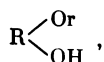


пропилен-гликол настоящий, а другой



симметричный, триметилен-гликол.

Пропилен этого первого строения (I) хорошо известен, а триметилен, если только существует, имеет замкнутое строение, след[овательно], не то, которое принадлежит радикалу триметиленгликола (II); радикал этого строения должен обладать свободными единицами сродства и, следовательно, не может существовать. Что касается до общих отношений двухатомных спиртов, то понятно, что спиртовые явления, обусловливаемые собственно спиртовой функцией, существованием гидроксильных групп, повторяется здесь в более сложном виде. Все замещения, которые мы видели для спиртов одноатомных, могут быть произведены здесь вдвойне. Для гликола можем иметь или однозамещенное производное кислотное



(R — радикал гликола, r — радикал кислоты), стало быть, эфир, который по отношению к гликолу может называться основным, а гликол

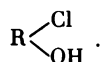


в этом отношении можно сравнить с многоатомным металлическим окислом; можно получить средний эфир



где замещено все количество водорода, принадлежащее гидроксильным группам гликола. Если возьмем другой случай замещения, случай замещения не одного водорода, а всего водного остатка, следовательно, образование галоид-ангидридов, то имеем случай неполного замещения или случай полного замещения. Действительно,

если, напр[имер], действовать на этилен-гликол соляной кислотой, то получается сначала так называемый хлоргидрин:

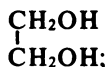


Вообще подобные вещества, заключающие водный остаток и галогид, называются хлоргидринами. Данное соединение

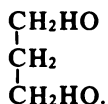


будет тождественно с тем, что получается прямым присоединением хлорноватистой кислоты ClNO к этилену.

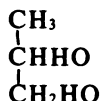
Если возьмем теперь окисление гликолов, то здесь дело является еще более сложным. В самом деле, вы знаете, что ход окисления спиртов зависит от того, сколько из атомов водорода, находящихся в частице спирта, соединено с углем, при котором стоит водный остаток и для одноатомных спиртов мы различили случаи: первичный, вторичный и третичный. Все эти случаи, очевидно, могут повторяться и здесь, только с значительно большим разнообразием. Мы можем иметь, во-первых, гликолы двупервичные, где оба водных остатка помещены в первичной группе CH_2OH , этот простейший случай представляет этилен-гликол



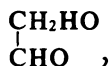
двупервичным же гликолом является триметилен-гликол



Точно так же можно представить при достаточной степени сложности, напр[имер], при 4 атомах угля в составе, двувторичный гликол; при еще большей сложности можно представить себе двутретичный гликол; но кроме этого могут встречаться гликолы смешанные. Напр[имер], пропилен-гликол формулы



будет первично-вторичный, а можете иметь также гликол первично-третичный или вторично-третичный: один водный остаток соединен с группой $-\text{CH}_2$ в виде группы первичной, другой в виде характерной третичной $-\text{C}(\text{HO})$. Также ясно, что это строение имеет влияние на окисление и вот в чем оно заключается. Первичные группы могут превращаться или потерей водорода в алдегидную группу, или замещением водорода кислородом в кислотную группу. Поэтому для двупервичного гликола, очевидно, выразятся случаи окисления таким образом:



где одна половина частицы сохранилась, другая превратилась в алдегидную группу; это будет алдегид, представляющий случай замещения водорода метиловой группы одним водным остатком, окси-алдегид уксусный, пока еще не полученный. Я должен оговориться, что многие из этих продуктов окисления прямо из гликолов получать до сих пор не удалось, вероятно, не по невозможности существования, а потому, что не отыскано методов, которые позволили бы

остановиться на таком промежуточном окислении. Если окисление идет дальше, получается двухалдегидное вещество



Если окисление идет дальше для одной только половины частицы, то является такой случай, что одна алкогольная группа сохранилась, другая сделалась кислотной; и в этом случае из гликолов действительно легко получается так назыв[аемая] гликолевая кислота



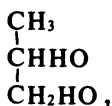
Затем одна группа может быть алдегидная, другая же превращается в кислотную. Этот продукт окисления также известен и носит название глиоксальной кислоты



Самый последний случай, случай полного окисления, для гликола опять легко осуществляемый при достаточной энергии окисления, будет образование двух-основной кислоты, в данном случае, кислоты щавелевой



Затем понятно, как должно идти окисление других гликолов: есть первичная группа, может быть получена кислота; нет первичной группы — кислоты тоже нет. Словом, чтобы а'priori сказать, как данный гликол будет окисляться, мы должны рассматривать строение отдельных групп, заключающих гидроксил. Напр[имер], если имеется гликол, где одна группа первичная, а другая вторичная,

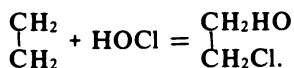


ясно, что на счет первой произойдет кислота $\text{CH}_3\text{—CHNO—COHO}$ (a); если же будем окислять далее, то и вторичная группа должна окисляться; но получение нового продукта окисления будет зависеть от того, способно ли существовать то вещество, которое образуется при окислении. В данном случае оказывается, что от кислоты (a) дальнейшим окислением перейти к соединению $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$ не удастся, хотя это вещество существует.

Итак, правильность, которую имеет при окислении спиртов одноатомных, повторяется и здесь при следующих группах, ограничиваясь только тем, что формула приобретает более сложный вид.

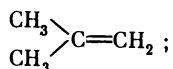
Что касается до способа получения гликолов, то в принципе первоначальный Вюрцевский способ до сих пор является самым обыкновенным. Дело сводится к замещению галоидов в двугалоидных производных водным остатком. Первые опыты сделал Вюрц с иодистым этиленом, и так как для иодистых соединений всего лучше употреблять серебряную соль, то он и действовал уксуснокислым серебром. Впоследствии англичанин Аткинсон нашел, что дешевле употреблять бромистый этилен и брать вместо уксусно-серебряной уксуснокалиевую или натровую соль. Если кипятите бромистый этилен в алкогольном растворе с уксуснокислым натрием или калием, то происходят однозамещенные и двузамещенные эфиры этилен-гликола; однозамещенные — потому что кроме действия самой соли в смысле замещения брома радикалом уксусной кислоты является еще, так сказать, действие этой соли до некоторой степени как щелочи. И в самом деле, если возьмете бромистый этилен, то, как знаем теперь, он гораздо проще без

всякой соли превращается в гликол нагреванием с значительным количеством воды, а еще лучше с довольно большим количеством воды, содержащей поташ; тогда прямо бром замещается водными остатками и получается водный раствор гликола. Этими способами, т.е. посредством замещения водными остатками галоидов, принадлежащих двугалоидным производным определенных углеводов, могут быть получены все гликолы, которые только известны. Есть другой путь, но путь гораздо менее удобный. Основывается он на том образовании хлоргидринов, о котором шла речь при описании неопределенных углеводов этиленного ряда. Припомните, они способны присоединять хлорноватистую кислоту; хлорноватистая кислота присоединяется к частице, как атом хлора и как водный остаток; в результате является хлоргидрин:

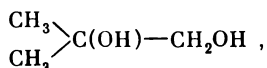


Если обработать хлоргидрин слабой щелочью при большом количестве воды, получается гликол.

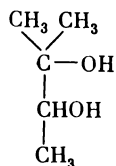
Что касается до свойства гликолов вообще, то это жидкости летучие, но трудно, несколько густоватые, сиропообразные, имеющие вкус, отвечающий их химическому положению: с одной стороны, жгучий, но вместе с тем сладковатый, т.е. примыкая к спиртовым веществам одноатомным, отличающимся жгучим вкусом, они напоминают глицерин, будучи сладкими; глицерин же напоминает еще алкоголя высшей атомности, между которыми становятся некоторые сахаристые вещества. В воде эти вещества обыкновенно растворимы во всех пропорциях; в спирте также растворяются. Что касается до точки кипения, то наиболее известные и прежде всего открытые гликолы, именно этилен-гликол, пропилен-гликол, бутилен-гликол, амилен-гликол представляют вещества, кипящие около 200° и несколько ниже, напр[имер], этилен-гликол кипит при 197,5°. С самого начала было в высшей степени странно, что высшие гликолы более сложные оказались кипящими немного ниже, а не выше. Только впоследствии разъяснилось это отношение, как и то, почему при окислении были получены различные результаты. Дело в том, что изомерия углеводов во время этих первоначальных работ Вюрца не была установлена, а теперь знаем, что первые гликолы представляют несоизмеримые величины. Двупервичный этилен-гликол первично-вторичный гликол пропильный, первично-третичный гликол бутильный, вторично-третичный гликол амильный были получены Вюрцем. В самом деле, наиболее известные из названных углеводов по строению отвечают формулам $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ для этилена и пропилена. Из бутиленов наиболее достижимый есть изобутилен



следовательно, гликол, ему отвечающий, будет иметь строение

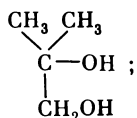


т.е. будет первично-третичный гликол. Самый обыкновенный из амиленов — триметил-этилен, из которого получается вторично-третичный гликол

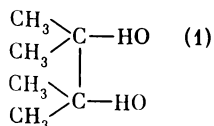


Так как первичные спирты кипят выше вторичных и третичных, то и здесь влияние изменения природы спиртовых групп было так сильно, что несмотря на усложнение частицы у известных тогда гликолов с C_3 , C_4 , C_5 , точка кипения оказалась ниже, чем у этилен-гликола; также объяснилось и окисление. Только дупервичный гликол простейший являлся способным переходить в кислоту двусловную, тогда как для пропилен-гликола окисление остановилось на оксикислоте $CH_3-CH(OH)-COOH$ с одной карбоксильной и одной гидроксильной группой; для бутилен-гликола также на оксикислоте $(CH_3)_2C(OH)-COOH$; третичная группа осталась нетронутой. Когда Вюрц окислял амилен-гликол, то оказалось, что кислоты с 5 атомами угля он не получил: она распалась и дала кислоту с 4 атомами угля, что можно было ожидать, так как вещества, которые заключают вторичные или третичные группы, неспособны превращаться в кислоты.

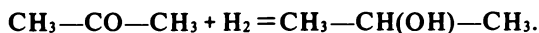
Лекция XXXVIII. Сегодня мы должны будем говорить о некоторых наиболее интересных гликолах. Мы говорили прошлый раз о существовании пропилен-гликола, бутилен-гликола и амилен-гликола, из которых наиболее известные оказываются совершенно различными между собою. Правда, для пропилен-гликола известно два гликола: один дупервичный, отвечающий триметилену, $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$, другой первично-вторичный, отвечающий обыкновенному пропилену, $CH_3-CHON-CH_2OH$. Для бутилена тоже известно несколько гликолов, из которых наиболее известен первично-третичный



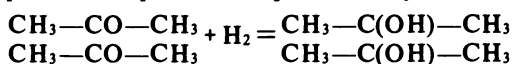
он отвечает изобутилену, из формулы которого прямо заключаем о его натуре; заключение это действительно подтверждается и окислением. Кроме обыкновенного изобутилен-гликола, существуют еще бутилен-гликолы изомерные. Один из них известен хорошо и представляет случай первично-вторичный, $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$. Замечателен он по своему образованию и по отношению к уксусному альдегиду. Если при некоторых условиях происходит восстановление уксусного альдегида, то из двух частиц этого вещества может образоваться одна частица такого гликола. Эта реакция образования, пожалуй, может быть разделена еще так, что сначала происходит уплотнение, полимеризация альдегида, а потом восстановление. Если один атом водорода из метильной группы одной частицы уксусного альдегида CH_3-CHO употребится на превращение кислорода другой частицы альдегида в водный остаток, то произойдет соединение: $CH_3-CH\boxed{O} + CH_2\boxed{H}-CHO = CH_3-CHON-CH_2-CHO$. Если в то же время оставшаяся неизменной альдегидная группа — CHO подвергается восстановлению, то образуется первичная алкогольная группа; в результате имеем бутилен-гликол: $CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO + H_2 = CH_3-CHON-CH_2-CH_2OH$, и промежуточное вещество $CH_3-CHON-CH_2-CHO$, альдегидоалкоголь или так называемый альдол, о котором скажем дальше. Интересно это образование потому, что представляет случай синтетический, интересно и потому еще, что здесь повторяется с небольшим изменением процесс, происходящий при образовании двутретичного гликола. В двутретичном гликоле будем иметь два атома угля, соединенные с водными остатками и вовсе не соединенные с водородом, и так как у таких двух атомов угля остается еще по две единицы сродства, то они и насыщаются углеводородными радикалами. Вот простейшая формула, допускающая строение:



Можно представить себе более сложные формулы, заключающие этильные и другие группы; при более сложной формуле можно представить такие дугтеричные гликолы, где алгоольные атомы угля непосредственно между собою не связаны, а раздвинуты и связаны посредством какой-нибудь двухатомной углеводородной группы. В вышеприведенном случае (1) мы имеем самое обыкновенное и более известное вещество пинакон. Как показывает взгляд на формулу, оно является этилен-гликолом четырежды метилированным, откуда и название его — тетраметил-этилен-гликол. Образование его совершенно отвечает только что рассмотренному нами случаю образования бутилен-гликола, но здесь гликол образуется не из алдегида, а на счет двух частиц ацетона $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, который отвечает алдегиду $\text{CH}_3\text{—COH}$, но содержит вместо водорода метильную группу. Если при действии водорода *in statu nascendi* на ацетон кислород группы CO образует водный остаток и в то же время к углю этой группы присоединяется атом водорода, то образуется вторичный пропиловый спирт:



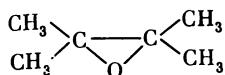
Но если в двух частицах ацетона произойдет только образование водных остатков без присоединения водорода к углю групп CO , тогда два атома угля, имея по единице сродства, входят в непосредственную связь и таким образом совершается переход к двухатомному спирту.



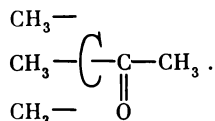
Это обстоятельство отвечает, как видите, предыдущей реакции, но не вполне: там полимеризация и синтез идут, с одной стороны, на счет группы алдегидной, с другой стороны на счет метильной углеводородной группы; в двух частицах алдегида было две группы CH_3 , в бутилен-гликоле — одна: при ацетоне уплотнение и синтез идут с обеих сторон на счет изменения кетонных групп CO , из метильных ни одна не задета: сколько их было, столько и осталось. Вещество $(\text{CH}_3)_2\text{—C(OH)—C(OH)—(CH}_3)_2$ получило название пинакона тогда, когда его натура не была определена при образовании его из ацетона восстановлением; название дано по кристаллической форме этого вещества. Замечательно еще, что в пинаконе, как вообще в третичных спиртах, выражается с большей определенностью стремление к образованию гидрата, чем в других спиртах; для пинакона существует кристаллическое соединение с водою, пинакон-гидрат $(\text{CH}_3)_2\text{—C(OH)—C(OH)—(CH}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Строение пинакона, как тетраметил-этилен-гликола, подтверждается другими способами образования его, именно общим способом образования гликолов, т.е. двойным разложением галогидных соединений углеводородов этиленного ряда, в данном случае бромистого тетраметил-этилена $(\text{CH}_3)_2\text{—CBr—CBr—(CH}_3)_2$. Способ этот принадлежит Д.П. Павлову.

Интересна легкость, с которой из гликолов выделяется вода. Этого предмета мы не затронем подробно, но тем не менее укажем на него, как на случай чрезвычайно редкий. Когда при одноатомных спиртах вы можете отнять воду только действием сильно дегидратирующих веществ, Вюрц из этилен-гликола отнимал воду посредством хлористого цинка, а из пинакона такими реакциями, которыми, казалось, нельзя отнять воды, именно действием слабых кислот, как, напр[имер], слабой соляной. Дегидратация эта сопровождается весьма интересной перегруппировкой¹¹, которая происходит с чрезвычайной легкостью и принадлежит к немногим случаям перегруппировки при низкой температуре. Она состоит в том, что одна из метильных групп переходит на новое место, к другому атому угля. На самом деле дегидратация на счет водных остатков должна вести, по-видимому, к выделению воды, а остающийся кислород должен примкнуть к двум атомам угля; однако же получается один из кетонов, пина-

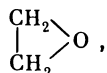
колин, где около одного атома угля стоят целых три метильные группы: вместо



получается



Такая перегруппировка имеет некоторую аналогию и при дегидратации обыкновенного гликола, т.е. этилен-гликола. Хотя при соблюдении известных условий этилен-гликол может быть превращен в настоящий свой ангидрид строения



но, как показал Вюрц, при действии хлористого цинка (теряя воду), он дает альдегид

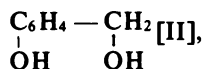


т.е. один атом водорода переходит к другому атому угля аналогично тому, как при дегидратации пинакона переходит группа CH_3 в пинаколине. Обстоятельства заставляют предположить, что механизм перегруппировки не заключается в простой дегидратации: его остается еще уловить и объяснить.

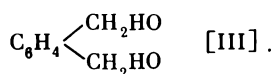
Кроме указанных гликолов существуют еще более сложные, но они очень мало исследованы и, не представляя ничего характерного, не заслуживают особого упоминания.

Гликолы непредельные. Двухатомных непредельных неароматических веществ почти неизвестно; есть один так называемый *конилен-гликол* $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (?), крайне мало исследованный, так что весь интерес сосредоточивается на *спиртах двухатомных ароматических*. Понятно, что здесь мы должны иметь повторение, только с несколько большей сложностью, тех отношений, которые мы имели у спиртов одноатомных. Различив там категорию собственно ароматических алкоholes или спиртов и категорию фенолов, мы должны и здесь различить те же самые категории, но кроме того вследствие двухатомной природы для этих спиртов будет возможен и промежуточный случай. Фенол двухатомный будет вещество, где два водных остатка помещены в ароматической группировке $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})_2$, настоящим ароматическим двухатомным спиртом будет тот, где оба водные остатка помещены в жирной группировке и, наконец, будут промежуточные случаи, в которых один водный остаток будет находиться в ароматической, другой в жирной группировке; эти вещества займут середину между настоящими ароматическими гликолами и двухатомными фенолами. Следовательно, для бензола, который не заключает жирной группировки, будет возможен только простейший случай образования двухатомного фенола и в происходящих от бензола алкоholes $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2[\text{I}]$, мы, очевидно, двух категорий не имеем. В толуоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, метилированном бензоле, мы также не можем иметь категории настоящих ароматических спиртов, так как спиртовые вещества, содержащие более одного водного остатка около одного и того же атома угля, не существуют или, по крайней мере, непрочны, следовательно, для толуола, кроме настоящего двухатомного фенола, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{CH}_3$, явится

еще возможным фенолоспирт



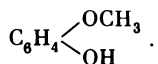
но не будет настоящего двухатомного спирта. Только тогда, когда частица заключает более одного жирного углеродного атома, будет ли то в виде одной группы этильной или в виде двух групп метильных, расстановка двух водных остатков по разным жирным группировкам и существование настоящего ароматического двухатомного алкоголя становится возможным. Если возьмем какой-нибудь ксилол, то, очевидно, формула ароматического гликола, ему соответствующего, имеет вид



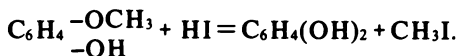
Эти три формулы (I, II, III) изображают простейшие случаи трех категорий. Но вы понимаете, что каждая формула является представителем не одного какого-либо определенного вещества, а нескольких и именно трех изомеров. В самом деле, во всех трех формулах (I, II, III) вы имеете случай замещения двух атомов водорода в бензоле, следовательно, возможна разница в постановке замещающих групп; поэтому каждая из этих формул будет отвечать тем изомерам орто-, пара- и мета- или рядовому симметричному и несимметричному. Все эти вещества получены, частью и некоторые гомологи или изомеры их.

К двухатомным фенолам прилагаются те самые способы образования, какие были указаны для одноатомных фенолов. Способы, так сказать, промежуточные, могут вести к образованию веществ II формулы и способы получения двухатомных спиртов жирных можно тоже прилагать для веществ III категории. Напр[имер], для образования двухатомного фенола мы можем поставить водные остатки на место двух Н в бензоле, переходя чрез нитросоединения, т.е. сначала получаем динитросоединение $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, его восстанавливаем в диамидобензол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, действуя азотистой кислотой, замещаем амидогруппы водными остатками и получаем $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ — двухатомный фенол. Переход через дисульфобензоловую кислоту, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HSO}_3)_2$, также дает возможность образования этих веществ. Галоидные соединения тоже до некоторой степени могут давать начало двухатомным фенолам и с большей легкостью, чем одноатомным. Галоиды, поставленные в бензол, вообще крайне трудно выделяются, но тем не менее расплавленным едким кали или натром могут элиминироваться и замещаться водными остатками, в особенности, где более одного атома галоида; таким образом опять переходим к фенолам. Затем, если возьмем несколько обширнее случаи образования этих веществ, то надо добавить случай сухой перегонки разных тел, которые доставляются природой; природа дает такие вещества, кислого характера особенно, которые, теряя элементы угольного ангидрида из своего состава, дают фенол. Настоящие ароматические гликолы III категории можно получать двойным разложением галоидных соединений. Припомним способ Бейльштейна ставить галоид в жирную группу; о нем мы говорили, описывая галоидные производные. Если ароматический углеводород, заключающий жирную группировку, подвергается действию хлора или брома при высокой температуре, то замещение обращается преимущественно на жирную группировку. Стало быть, можно, напр[имер], из ксилала (для пара-ксилала этот опыт проделан) получать дубромпроизводные и затем двойными разложениями, совершенно отвечающими тем, которыми Вюрц дошел до этилен-гликола, перейти к гликолу $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

Фенолоспирты, промежуточные вещества II категории, можно получать замещением из различных соединений, напр[имер], из веществ, заключающих сульфогруппу в ароматической группировке и галоид в жирной; но между ними мы более знаем такие вещества, которые получены из природных продуктов. Простейшие двухатомные фенолы $C_6H_4(OH)_2$ впервые были получены частью сухой перегонкой и действием щелочей из природных веществ, частью — другими путями. Тела эти, числом три, несут привычные эмпирические названия: пирокатехин, резорсин и гидрохинон. Название "пирокатехин" указывает на образование его огнем ("пиро"), сухой перегонкой, из "катеху"¹¹⁴, особого смолистого начала, которое представляет сгущенный растительный сок некоторых мимоз. Кроме того, сухая перегонка других веществ, напр[имер], смолы гваякового дерева, дает начало особому веществу, которое названо гваякол. Это вещество называется не более как метильным производным пирокатехина,



Элиминировать из таких соединений, содержащих алкогольный радикал, замещающий водород в водных остатках, легко; для этого стоит только действовать иодистоводородной кислотой при нагревании:

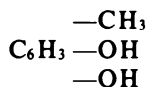


Употребляя различные вещества, получая пирокатехин из тел совершенно определенного строения, после продолжительных догадок, опытов и споров, пришли к убеждению, что пирокатехин — вещество орто-, содержащее водные остатки на месте 1 и 2.

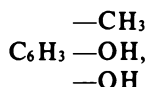
В названии "резорсин" конец напоминает орсин, к которому нам придется еще обратиться, а начало "рез" указывает на происхождение от *resina*, смолы. И действительно, некоторые смолы при сухой перегонке и при сплавлении со щелочами дают начало резорсину, веществу, принадлежащему к мета-ряду, т.е. несимметричному. Наконец, последнее вещество состава $C_6H_4(OH)_2$, как сказал, получило название гидрохинона. Это будет вещество пара-ряда. Название "хинон" нам не незнакомо; говоря об ароматических углеводородах мы о нем упоминали. Хинон — это вещество, которое по эмпирической формуле представляет неэквивалентное замещение двух атомов водорода в углеводороде двумя атомами кислорода: $C_6H_4O_2$. Хиноны, если не все, то, по крайней мере, некоторые, оказываются способными при восстановлении переходить в гидрохиноны, принимая в свой состав водород. Один из подобных случаев был нами указан, именно образование антрахинола, одноатомного спирта, из антрахинона. О строении хинона речь еще впереди; теперь замечу только, что хиноны характеризуются хорошо по своей способности окрашивать ткани в желтый или красный цвет, значительной летучести и т.д. Таким образом можно сказать, что свойство третьего двухатомного фенола, гидрохинона, переходит слабым окислением в хинон и обратно, восстановлением из него, переходить в гидрохинон, характерно. Гидрохинон в готовом или почти в готовом состоянии находится и в природе; так, напр[имер], в бруснике, в *Arbutus uva ursi* существует вещество, называемое арбутином, принадлежащее к гликозидным веществам, т.е. таким, которые при некоторых условиях, присоединяя воду, распадаются и между прочим обыкновенно образуют сахар, но не обыкновенный, а известный под названием гликозы, или глюкозы. Арбутин есть один из гликозидов и притом вещество, при расщеплении которого кроме глюкозы получается гидрохинон. Все эти три вещества кристаллические, в чистом состоянии белые; но мы уже видели, что фенол довольно легко окрашивается, а здесь если при-

существует щелочь, окрашивание происходит еще легче. Различие между этими веществами заключается в наружном отношении, в точке плавления и различной летучести. Кроме того, для них характерно отношение к некоторым реагентам. Напр[имер], пирокатехин и резорсин являются различными в отношении их водных растворов (в воде они растворимы), к треххлористому железу, а также к уксуснокислому свинцу. Пирокатехин дает с уксуснокислым свинцом осадок, а резорсин нет, пирокатехин с хлористым железом окрашивается в зеленый цвет, резорсин в фиолетовый; а гидрохинон даже такими слабыми окисляющими веществами, как треххлористое железо, легко обращается в хинон, переходя чрез промежуточное соединение, называемое хингидроном, который сам окрашен в определенный цвет; в кристаллическом виде в зеленоватый, а в водном растворе в красно-бурый. Следовательно, и тут благодаря хингидрону, промежуточному телу, треххлористое железо является характерным реагентом по окраске. Прибавлю еще, что в особенности резорсин способен давать особого рода сложные, сочетанные соединения, к числу которых принадлежат красильные вещества флуоресцеин и зозин.

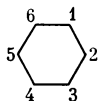
Переходя дальше к фенолам различных категорий, следует, прежде всего, сказать о фенолах той же категории, т.е. настоящих двухатомных фенолах, гомологичных с описанными, заключающих метильную группу в составе. Ближайшим гомологом этих фенолов будет вещество



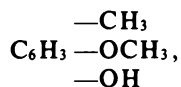
В числе веществ такого состава мы знаем *орсин*, который и дал свое название резорсину; другое вещество состава



которое является изомером орсина, но более сходно с пирокатехином, носит название *гомопирокатехин*. Эти вещества тоже кристаллические, частью находятся в природе, частью получают искусственно. Если в орсине на место водорода вставьте карбоксильную группу, получите формулу, выражающую состав тела, известного под названием орселиновой кислоты, $\text{C}_6\text{H}_2\text{—CH}_3\text{—COOH}(\text{OH})_2$, а орселиновая и эверновая ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$) кислоты добываются из некоторых лишайев, по-французски *orseille*¹¹⁵; это, собственно, то кристаллическое начало, которое дает лакмус. Выделяя элементы угольной кислоты из орселиновой кислоты, получаем орсин, в котором расположение трех замещающих групп симметричное: 1, 3, 5. Напротив того, у гомопирокатехина



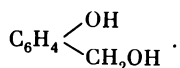
расположение несимметричное: 1, 3, 4. Это вещество можно получить, напр[имер], пользуясь особым производным, находящимся к гомопирокатехину в таком же отношении, в каком гваякол стоит к пирокатехину, т.е. монометилowym производным



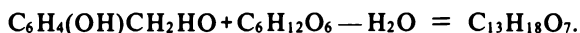
известным под именем креозота. Креозот получается при сухой перегонке букового дерева. Нередко креозотом ошибочно называют простой фенол. Что

между простым фенолом, креозотом и гвайяколом существует определенная аналогия, то это понятно. Во всех трех случаях один водный остаток остается незамещенным, следовательно, каждое из этих веществ будет одноатомным спиртом. Если действием иодистоводородной кислоты выделим из креозота метильную группу, замещающую водород в гидроксиле, то в результате получаем гомопирокатехин.

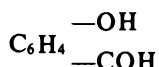
Лекция XXXIX. Из второй категории двуатомных спиртов ароматического ряда, где мы имеем смешанный характер, с одной стороны, жирного спирта, с другой, фенола, является наиболее характерным представителем так называемый *салигенин*,



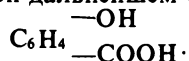
Салигенин и салицин — два вещества, тесно между собою связанные, и именно салигенин происходит из салицина. Если к формуле салигенина прибавите формулу глюкозы и вычтете частицу воды, имеете формулу глюкозида — салицина, кристаллического белого вещества, встречающегося в коре ив (*Salix*):



Салицин при действии, напр[имер], дрожжей, под влиянием эмульсина, азотистого вещества, находящегося в сладком миндале, и слабых кислот, гидратируясь, распадается и рядом с глюкозой дает новое кристаллическое вещество с алкогольным характером, салигенин. Салигенин, окисляясь, может давать, во-первых, соответствующий салициловый альдегид,

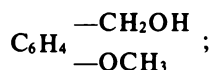


при дальнейшем окислении — салициловую или орто-оксibenзойную кислоту

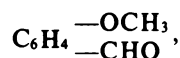


Для этого случая мы знаем и обратный переход. В самом деле, альдегиды восстановлением, как известно, превращаются в спирты, а природа дает нам салициловый альдегид, отвечающий салигенину, почти в чистом состоянии, хотя в малом количестве; из него состоит летучее масло цветов растения *Spiraea ulmaria* из семейства *Rosaceae*, растущего у нас. Это масло, получившее название салициловой кислоты, восстановлением амальгамой натрия ведет к образованию салигенина.

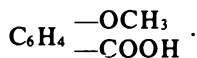
Известны два другие спирта, хотя мало. Они были получены искусственно, но один был также найден в природе, в виде метилированного производного, заключающего метил в фенольном водном остатке



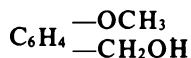
след[овательно], отношение, подобное отношению гвайякола к пирокатехину или креозота к гомопирокатехину, существует и для этого вещества, известного под именем анисового спирта. Самое название показывает, что анис является исходной точкой этого летучего масла. Анисовое масло есть сложное соединение, которое может при действии слабых окислителей превращаться в анисовый альдегид



при более же сильном окислении в анисовую кислоту



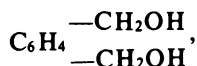
Анисовый алдегид может превращаться восстановлением в анисовый спирт:



При действии иодистоводородной кислоты эти вещества обменивают группу CH_3 на водород и тогда имеем дело с двухатомными веществами, не метилированными. Анисовая кислота этим путем может быть переведена в параоксибензойную кислоту, следовательно, она есть метилированная в фенольном гидроксиде параоксибензойная кислота, а это выясняет натуру анисового алкоголя.

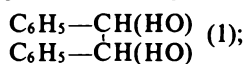
Далее, возможны и более сложные гомологи этой категории, но мы рассмотрели наиболее известные.

Затем следует третья категория, где оба водных остатка находятся в жирных группах. Это большою частью вещества, которые были получены искусственно; так напр[имер], из пара-ксилола бромированием при известной температуре и двойными разложениями был приготовлен так называемый толуиленгликол

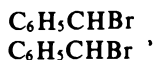


представляющий настоящий двупервичный гликол, в котором между двумя первичными алкогольными группами вдвинулся двухатомный остаток — фенилен. Понятно, что все эти вещества правильно относятся к окислению. Двухатомные же фенолы не дают правильных продуктов окисления, за исключением гидрохинона, обращающегося в хинон; образование кислоты здесь невозможно. Те гликолы, которые имеют один HO в жирной группе, переходят в алдегиды и кислоты, заключающие, кроме характерной алдегидной или кислотной группы, еще водный остаток; салигенин, как мы видели, окисляется в салициловый алдегид и салициловую кислоту. Двупервичные гликолы при окислении дают, разумеется, соответствующие кислоты, причем расстановка первичных алкогольных групп будет отвечать расстановке карбоксильных групп в кислоте.

Если пойдем еще дальше, найдем алкоголи двухатомные более непердельные, разумеется, с ароматическими же группировками. Для нафталиновых производных, известно, таких веществ довольно много. Двуоксикантрацен относится, если хотите, сюда же. Но все они ничего особенно интересного для нас не представляют, почему я останавливаю ваше внимание на более известных, чаще встречающихся веществах, так называемых гидробензольных алкоголях. Дело в том, что подобно превращению уксусного алдегида в бутилен-гликол, ацетона в тетраметил-этилен-гликол или пинакон, может происходить превращение бензойного алдегида. Удвоением, уплотнением бензойного алдегида, связанным с восстановлением, получают два изомерных, двухатомных спирта: гидробензоин и изогидробензоин. Наружная форма их кристаллическая. Натура алкогольных остатков определяется отчасти [их] образованием. Очевидно, нельзя, чтобы оба алкогольные остатка были первичные, точно так же, как в бутилен-гликоле, получаемом из уксусного алдегида, один только алкогольный остаток первичный. Гидробензоин и изогидробензоин отвечают одной и той же формуле:

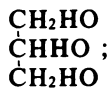


оба они образуются также из бромистого стильбена или толуилена



почему могут быть названы толуилен-гликолами. Но формула (1) допускает существование только одного изомера, почему вопрос об изомерии этих спиртов надо считать невыясненным.¹¹⁶ Этим закончу описание двухатомных спиртов и перейду к трехатомным спиртам.

Спирты трехатомные. Если применим к этим спиртам общее правило, которое особенно выражается в двухатомных спиртах, именно невозможность получения или непостоянство спиртов с водными остатками около одного атома угля, то оказывается, что простейший трехатомный спирт должен иметь не менее трех атомов угля в составе и водные остатки должны быть распределены по одному у каждого угля. Единственно возможное для него строение будет:

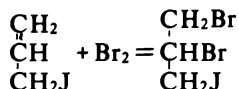


этому строению отвечает глицерин, с которым мы уже встречались. Значит, глицерин будет пропан, в котором около каждого атома угля стоит водный остаток и в общем виде он будет представлять соединение двух первичных и одной вторичной алкольных групп. Вещество это играет весьма важную роль в экономии природы, и для химика интересно в историческом отношении. Именно благодаря нахождению в природе производных глицерина, жиров, тело это было открыто еще в конце прошлого столетия известным Шееле. Он указал, что жиры при омылении, при приготовлении мыла, дают сладкое начало, которое Шееле назвал жировым сахаром (Oelsüss). Впоследствии, когда алколи рассматривались, как гидраты окисей углеводородных радикалов, глицерин рассматривался, как гидрат особой окиси, гидрат окиси радикала глицерила или, как называл Берцелиус, гидрат окиси лепила. Хотя алкольная натура глицерина была давно установлена, но его многоатомная натура долго оставалась невыясненной. Считали, что можно от него получать производные, как от всякого другого алколя, но того обстоятельства, что глицерин может насыщать несколько частиц кислоты, не было выяснено, потому что и самое понятие о частице не было достаточно установлено. Но когда это понятие ясно вырабатывалось в особенности трудами Жерара, то Бертелло первый показал правильное отношение между глицерином и кислотами. Он показал, что продукты, которые дает природа, могут быть получаемы искусственно, что можно добывать жиры, действуя на глицерин кислотами, и не только такими, которые встречаются в природных жирах, но и с кислотами, в природных жирах не находящимися, сравнительно простыми, каковы, напр[имер], уксусная, масляная, бензойная. Вот это искусственное образование жиров при изменении условий реакций дало сейчас же указание, что можно получать различные степени насыщения. Природные виды жиров представляют случаи только полного насыщения. Бертелло получил первую и вторую степень насыщения конечного количества кислоты, и тогда, понятно, способность глицерина давать с одной и той же кислотой три различные сложнэфирные соединения выступила ярко. Бертелло сравнил это отношение с пара, мета, орто, а Вюрц выяснил, что это различные случаи замещения в орто-фосфорной кислоте и сравнил их с вполне кислыми, менее кислыми и средними солями. Когда таким образом Вюрц выяснил алкольную трехатомную натуру глицерина, то он был приведен к открытию среднего члена между глицерином и обыкновенным алколем, двухатомного спирта, т.е. гликола и его гомологов. Что касается до названия глицерина, то понятно, что имя его произошло от свойственного ему сладкого вкуса. Глицерин, действительно, представляет вещество уже вполне сахаристое: в нем жгучий алкольный вкус почти исчезает, запаха нет, сладкий же вкус, напротив, выражен весьма сильно. Мы увидим потом, что при увеличении числа

водных остатков, с повышением атомности, происходят вещества, более и более принимающие вид того, что называем сахаром. Способ получения глицерина не из природного материала, а искусственно, в настоящее время также представляет особый практический интерес. Аллильные производные, если к ним присоединить бром до насыщения, могут давать затем двойными разложениями производные глицерина и самый глицерин. Взглянув на формулу иодистого аллила

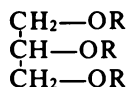


видим, что присоединив еще два атома галоида, положим, брома, имеем вещество, отвечающее глицерину по расстановке галоидных атомов:



И действительно, от аллильных производных мы можем переходить чрез эти продукты соединения к глицерину. Подобными искусственными приемами воспользовались для получения некоторых высших гомологических глицеринов с 4, 5, 6 атомами угля, но о них ничего не скажу, так как они интереса не представляют.

В природе находятся эфиры глицерина полного насыщения. Действительно, большая часть жиров как растительных, так и животных (я разумею не летучие жирные вещества, не летучие масла, а собственно так называемые жиры), представляют так называемые глицериды, т.е. эфиры глицерина. Поставьте в формулу глицерина R, т.е. радикал кислоты на место каждого из водородов водных остатков и вы имеете общую формулу жира:



Нельзя сказать, чтобы не было таких жиров, которые не заключают глицерина, но это уже исключение; таким исключением является, напр[имер], спермацет, который, как припомните, представляет сложный эфир одноатомного цетильного спирта. Но затем возьмем ли мы различные жиры, сало, говяжий или бараний жир, жир человека, других животных, все это будут глицериды; возьмете ли масло оливковое, миндальное и т.п., все это опять глицериды же, так что какой бы жир вы ни взяли, всегда имеее сложный эфир глицерина, глицерид. Далеко больше разнообразия в натуре кислот, находящихся в соединении с глицерином; с этим предметом мы еще встретимся при кислотах; здесь скажу только, что вообще это кислоты довольно сложные. Кислоты, которые встречаются в глицеридах жиров, частью твердые и предельные: пальмитиновая, стеариновая (по преимуществу), частью жидкие и непредельные; из них на первом плане становится олеиновая кислота. Эти три кислоты по преимуществу распространены, и главная масса жиров состоит из смеси этих трех глицеридов. Надо сказать, что вообще привыкли называть глицериды или эфиры глицерина по имени кислот: олеин, стеарин, пальмитин — природные жиры; из искусственно приготовленных, напр[имер], формин, ацетин и т.д. Различие в количестве смешивающихся глицеридов дает жиру те или другие свойства. Из глицеридов, которые мы знаем как распространенные: стеарин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_{18}\text{H}_{35}\text{O})_3$, пальмитин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_{16}\text{H}_{31}\text{O})_3$ — твердые жиры; олеин, ацетин, формин — при обыкновенной температуре жидкости. Чем больше олеина, тем

жиже, плавче жирное вещество. Понятно, что в говяжьем, бараньем сале преобладают твердые составные части, в свином, в особенности, в гусином сале олеин и др. Кроме этих составных начал могут быть примешаны в некотором количестве вместо подчиненных другие глиcerиды, затем какие-нибудь пахучие вещества, придающие некоторый специальный, свойственный данному жиру оттенок. Каждый глиcerид может служить для получения глиcerина, и впервые, если не ошибаюсь, это вещество было получено из оливкового масла при омылении его свинцовой окисью. Мыло, которое дает свинцовая окись, известно под именем свинцового пластыря, *Emplastrum lithargui*. Это аптечный способ приготовления и удобен тем, что свинцовое мыло нерастворимо в воде, след[овательно], остается в осадке и получается чистый раствор глиcerина. Если малое количество свинца, которое может раствориться в глиcerине, удалить сероводородом и выпарить раствор, получается сладкая жидкость. Но теперь подобный способ приготовления не нужен. В настоящее время омыление жиров совершается на стеариновых фабриках в огромных размерах преимущественно действием слабой серной кислоты, которая гидратирует вещества и в данном случае заставляет распадаться жиры на кислоту и глиcerин, причем глиcerин образует глиcerино-серную кислоту, аналог серновинной кислоты. Но кроме того омыление жиров происходит и просто под влиянием воды, лишь бы температура была высока: так на деле действуют перегретым паром; глиcerид распадается на кислоту и глиcerин, и вот при таких условиях, без всякой окиси свинца получается тоже весьма чистое вещество. В самом деле, при омылении перегретым паром имеете свободные кислоты, следовательно, жирную массу нерастворимую в воде и водный раствор глиcerина. При омылении серной кислотой получается глиcerиносерная кислота (но не свободный глиcerин), которую насыщают известью и получают гипс и оставшийся жидким раствор глиcerина. Часто на фабриках, приготовляющих свечи, побочно добывается и глиcerин, так как он имеет практическое употребление и так как приготовление глиcerина сравнительно просто: выпаривание лишнего количества воды и под конец перегонка под уменьшенным давлением. Эти операции, известным образом комбинируемые, дают глиcerин в чистом состоянии. Правда, обыкновенный глиcerин, поступающий в продажу, хотя бывает чист собственно от других органических примесей, но содержит некоторый избыток воды. Получить глиcerин, не заключающий воды, безводный, не так-то легко, потому что удалить воду просто нагреванием, не разрушая глиcerина, довольно трудно, а удасться всего скорее, выпаривая под колоколом воздушного насоса и при нагревании.

Описывать наружность глиcerина едва ли нужно: каждому он известен. Это обыкновенно бесцветная, довольно тяжелая (уд[ельный] в[ес] при $15^{\circ} = 1,26$), сиропообразная жидкость, в чистом состоянии никакого запаха не имеющая; вкус его сильно сладкий, хотя, если внимательно вникать, можно заметить маленькую жгучесть, но свойство это ничтожно, почему глиcerин имеет медицинское значение как нейтральное вещество. Хотя продажный глиcerин жидок и действительно долгое время оставался известным только в этом состоянии, но он способен принимать и твердый вид. Надо сказать, что вообще те тела, которые имеют сиропообразную консистенцию, крайне трудно переходят из жидкого состояния в твердое, кристаллическое. Напр[имер], если имеете дело с веществами легко растворимыми, которые способны давать раствор почти сиропообразный, то иногда такой раствор долго не кристаллизуется или кристаллизуется плохо, а только прибавивши в него воды и подвергая снова медленному выпариванию, получают кристаллы. Так должно быть было и с глиcerином. Кроме того, играет роль и чистота продукта: иногда присутствие примесей мешает веществу являться в твердом виде. Как бы то ни было, но факт таков, что назад 10—15 лет глиcerин, уже хорошо известный, имевший значительное

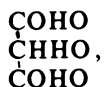
употребление, случайно превратился в твердое состояние в какой-то партии глицерина, перевозимого с материка Европы в Англию. Когда произвели исследование кристаллов, то нашли, что это чистый глицерин, и затем, преследуя это наблюдение, убедились, что вообще, если глицерин значительно чист, он может быть при охлаждении закристаллизован, а небольшого количества кристаллического глицерина достаточно, чтобы при низкой температуре легко превратить массы глицерина в кристаллы, которые образуют белые, почти прозрачные призмы. Мне лично на Венской международной выставке удалось видеть весною глицерин с известной Венской фабрики Зарга (Sarg) в огромных кристаллах. Раз глицерин закристаллизовался, он оказывается веществом не особенно плавким: точка плавления его при $+17^{\circ}\text{C}$, следовательно, ниже обыкновенной температуры, не только летней, но и комнатной, и понятно, что в твердом состоянии глицерин является только в исключительных случаях.

Лекция XL. Относительно физических свойств глицерина было указано, что он почти на $1/5$ тяжелее воды, не имеет запаха, обладает сладким вкусом, растворим как в спирте, так и в воде и наконец, если совершенно чист, способен при некоторых условиях являться в твердом состоянии при $+17^{\circ}$. Глицерин, содержащий воду, не застывает даже при температурах значительно [более] низких, почему он употребляется для примешивания к жидкостям, которые должны, не отвердевая, переносить низкие температуры, напр[имер], к воде, которая наливается в газометры или газомерители, выставленные на холод. Что касается до летучести, то сказано уже, что приготовление глицерина в чистом виде ведется перегонкой с перегретым паром; это уже указывает на возможность его улетучивания, но в чистом состоянии он и сам по себе способен перегоняться. Если глицерин нечист, то обыкновенно значительная доля его при нагревании разлагается; глицерин же совершенно чистый кипит приблизительно при 290° и может перегоняться при этом почти без разложения. Без нагревания глицерин почти не испаряется, и потому это тело иногда прибавляется, чтобы придать большую разжиженность (жидкость) или большую эластичность, напр[имер], какой-нибудь смеси. Известно, что глицерин употребляется отчасти в аптеке, как растворитель, парфюмерами — как примесь и наконец примешивается к желатине для образования массы более тягучей, невысыхающей и т.п.

Из химических свойств, кроме свойств алкогольных, на которые было указано и из которых собственно замечательна трехатомность, надо заметить, что глицерин, как и другие многоатомные спирты, обнаруживает, так сказать, слабо кислые свойства; это выражается только в способности образовывать некоторые алкоголяты гораздо легче, чем образуются они с алкоголями одноатомными. Напр[имер], металлические окиси некоторых, даже тяжелых металлов, преимущественно гидраты окисей в свежесожденном состоянии, могут растворяться в многоатомных спиртах с образованием алкоголятов; особенно это относится к окисям щелочноземельных металлов. Из тех изменений, которые претерпевает частица глицерина при различных реакциях, не распадаясь или распадаясь (но во всяком случае изменяясь, потому что после реакции мы не имеем уже в руках алкоголя), мы укажем, прежде всего, на окисление. Окисление глицерина ведет сначала к образованию глицериновой кислоты; по всей вероятности возможно образование алдегида, но оно пока не констатировано¹¹⁷. Глицериновая кислота заключает одну карбоксильную группу вместо первичной алкогольной группы глицерина, но остальная доля глицерина в ней сохранилась; она, следовательно, отвечает формуле:



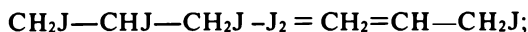
Дальнейшее окисление может дать и превращение глицерина в кислоту тартроновую



а затем наступает распадение, которое ведет к образованию, напр[имер], щавелевой кислоты и т.п. Между такими реакциями, где частица глицерина, можно сказать, еще глубже изменяется, о некоторых нам приходилось уже упоминать. Припомните действие иодистого водорода или иодистого фосфора; как было указано, оно ведет сначала к замещению водных остатков иодом:



а потом, вследствие непостоянства соединения $\text{CH}_2\text{J}-\text{CHJ}-\text{CH}_2\text{J}$ часть иода или устраняется, или замещается водородом. Если вы заместите все три водных остатка иодом и потом удалите два атома иода, то в результате, очевидно, из глицерина получите иодистый аллил:



при замещении же этих двух атомов иода водородом должен бы получиться нормальный иодистый пропилен $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{J}$, на самом деле получается иодистый изопропил: $\text{CH}_3-\text{CHJ}-\text{CH}_3$. Из этого вы должны заключить, что образование иодистого аллила и иодистого изопропила из глицерина не представляет случая простого перехода первого во второй присоединением двух атомов водорода, а объясняется более сложным путем. Если к иодистому аллилу



присоединится иодистоводородная кислота, то получится иодистый пропилен такого строения:



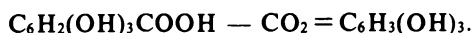
при дальнейшем действии иодистоводородной кислоты иод группы CH_2J , как более склонный к замещению, замещается водородом и получается иодистый изопропил



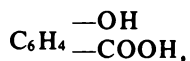
Так как под влиянием иодистоводородной кислоты подобное превращение иодистого аллила происходит весьма легко, то очевидно, что, если глицерин подвергается действию иодистого фосфора в присутствии хотя [бы] незначительного количества воды, то получается, главным образом, иодистый изопропил. Если хотим получить иодистый аллил, нужно, чтобы отсутствовала вода, т.е. чтобы были сняты условия образования иодистого водорода; поэтому при приготовлении иодистого аллила из глицерина наблюдают, чтобы он был по возможности лишен воды, что легко достигается даже простым нагреванием. В связи с этой реакцией находится также превращение глицерина в акролеин. Мы говорили, что аллиловый спирт $\text{CH}_2\text{HO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, который образуется при нагревании глицерина со щавелевой кислотой, стоит в прямом отношении с иодистым аллилом и аллиловым или акриловым алдегидом, акролеином

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$. Теперь понятно, что при некоторых условиях ничего странного не представляет происхождение акролеина из глицерина. Реакция, при этом происходящая, до некоторой степени сложна. Если мы берем чисто эмпирическую формулу глицерина, тогда происхождение акролеина $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ кажется чрезвычайно простым; но если сравним подробные формулы глицерина и акролеина, то видим, что хотя это превращение совершается прямо потерей воды, то здесь имеет место не простая дегидратация, но соединенная с перестановкой кислорода, т.е. одно из тех явлений, которые часто наблюдаются и которые вместо того, чтобы давать известное неопредельное вещество ожидаемой функции, дает вещество другой функции: вместо алкоголя — алдегид или кетон. Превращение глицерина, (в особенности не чистого) в акролеин совершается легко; достаточно простого нагревания; к тому же образованию акролеина ведет и нагревание производных глицерина. Наконец, всего лучше идет реакция при употреблении слабых дегидратирующих веществ, из которых обыкновенно употребляется кислая сернокалиевая соль. Обыкновенный способ приготовления акролеина состоит в том, что смешивают глицерин с кислой сернокалиевой солью и перегоняют. Легкость превращения глицерина в акролеин объясняет то издавна известное явление, что жир, масла растительные и животные и [тому] п[одобные] производные глицерина при быстром нагревании и когда, напр[имер], масло попало на горячую плиту и начинает разлагаться, не пригорая, между прочим развивают пар, который сильно ест глаза; пар этот ничто иное, как акролеин, малейшее количество которого, распространившееся в воздухе, действует весьма едко на слизистую оболочку глаз; от едкого запаха происходит и название акролеина. Вот главные отношения типичного глицерина — пропильного.

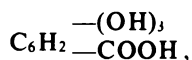
Другие жирные глицерины сравнительно мало исследованы; они представляют тоже сладковатые жидкости, довольно тяжелые, густые и т.п. Подробно рассматривать их мы не будем, но остановимся теперь на неопредельных и между ними преимущественно на *ароматических трехатомных спиртах*. Таких веществ известно несколько. Так как трехзамещенных производных бензола при одинаковых замещающих группах может быть три, то возможны три таких трехатомных фенола $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, хорошо же исследованы из них только два. Один несет название пирогаллола или пирогаллина, а другой флороглюцина; оба суть собственно три-оксibenзола. Третий оксигидрохинон известен мало. Пирогаллол, иногда называемый еще пирогалловой, или пирочернильно-орешковой кислотой, как показывает отчасти и название, по происхождению находится в связи с дубильными веществами (галловой кислотой) и салициловой кислотой. Если возьмете какую-нибудь оксibenзойную кислоту и ее заставляете распадаться с образованием элементов угольного ангидрида, что для оксibenзойных кислот происходит легко, то получаете фенол. Двухоксibenзойная кислота дает, таким образом, один из двухоксibenзолов; триоксibenзойная кислота дает одно из видоизменений состава $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, смотря по строению:



Если возьмете салициловую кислоту



то оказывается, что ее двухоксипроизводное

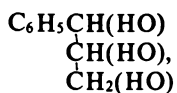


известное под названием галловой, или чернильноорешковой, кислоты, теряя элементы угольного ангидрида, дает пирогаллол (пирогаллин), или пирочерниль-

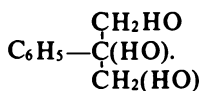
ноорешковую кислоту. Галловая кислота, двуоксисалициловая или чернильно-орешковая, находится в связи с дубильными веществами, именно с таннином, $C_6H_2(OH)_3-CO-O-C_6H_2(OH)_2COOH$. Таннин есть неполный ангидрид галловой кислоты, в которую и переходит при кипячении со слабыми кислотами. Получается галловая кислота из так называемых чернильных орешков (старое название *nucis gallicae*), наростов на листьях и ветвях особого рода дуба *Quercus infectoria*, развивающихся от укула насекомого *Cynips gallae tinctoriae*. Трехатомные фенолы можно получить и синтетически, вводя известными приемами водные остатки на место водорода в бензоле. Пирогаллол и флороглюцин — кристаллические вещества, растворимые в воде. Пирогаллол характеризуется легкой окисляемостью в щелочных растворах. Это обстоятельство имеет, с одной стороны, практический интерес для фотографов, у которых он употребляется как восстанавливающее вещество для проявления негатива, и в химической практике, так как пирогаллол, растворенный в едкой щелочи, составляет одно из обычных средств для поглощения кислорода из газовых смесей. Поглощение кислорода совершается здесь вследствие, или, лучше сказать, при содействии глубокого изменения частицы; раствор темнеет, происходит, по-видимому, разложение и в конце концов получается нечто вроде черноземного вещества.

Что касается флороглюцина, то он был прежде всего получен чрез распадение особого глюкозида кверцетина¹¹⁸ и некоторых других. Кверцетин, как показывает название, связан с одной из пород дубов. Флороглюцин может быть получен и другими путями, так, напр[имер], при сплавлении с едким кали некоторых веществ; резорцина, флоретина, катехина¹¹⁹ и пр. Он тоже представляет кристаллическое вещество с определенным вкусом, довольно сладковатым, несколько вяжущим. Как флороглюцин, так и пирогаллол характеризуются характерным окрашиванием, получаемым с солями окиси железа: для флороглюцина — фиолетовое, для пирогаллола — почти черное, иссиня-черное. Третий фенол формулы $C_6H_3(OH)_3$ получается при сплавлении гидрохинона с едким натром и носит название оксигидрохинона.

Из трехатомных ароматических спиртов чисто алкогольной функции, у которых, следовательно, все водные остатки находятся в соединении с жирным углем, известен простейший член ряда — фенилированный глицерин. Понятно, что фенилированных глицеринов может быть несколько не потому, чтобы могло быть различное замещение по отношению к бензолу, но потому, что фенил может замещать водород в группе CH_2NO , т.е.

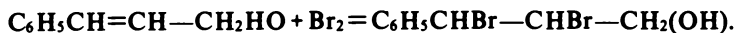


или в группе $CHNO$, т.е.

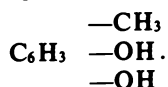


Первое вещество, которое одно только и известно, называется кроме *фенилглицерина* также *стицерином*, название, которое напоминает его принадлежность к глицерину, а с другой стороны на его связь со стиролом, (фенил-этиленом или винил-бензолом) $C_6H_5-CH=CH_2$, который уже нам известен. Если в фенил-этилене на место одного атома водорода представите себе входящей первичную алкогольную группу, то вы имеете формулу одноатомного алкогольного вещества $C_6H_5-CH=CH-CH_2NO$, которое несет название коричневого спирта. Коричным он называется оттого, что он отвечает коричной кислоте и коричному алдегиду, из которых последний есть не что иное, как летучее

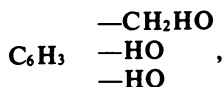
масло корицы. Этот-то коричный спирт, встречающийся в некоторых бальзамах, в жидких смолах в виде сложных эфиров, и послужил для приготовления такого фенол-глицерина. В самом деле, если присоедините к нему бром, т.е. перейдете от этиленного типа к предельному, кипячением с водой бром элиминируете и замещаете водным остатком, то имеете формулу стицирина:



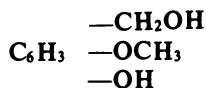
Наконец, промежуточные вещества фенол-алкогольной функции главным образом известны в виде некоторых замещенных производных. Здесь стоит обратить внимание на те, которые по расстановке замещающих групп примыкают к известному вам гомопирокатехину. Мы говорили, что гомопирокатехин есть вещество, которое представляет пирокатехин, однометилованный с расстановкой несимметрической 1, 3, 4 замещающих групп



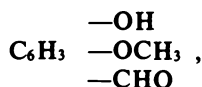
Если на место водорода в метильной группе гомопирокатехина поставите НО, то вы имеете тогда трехатомный спирт смешанной функции



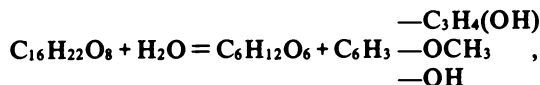
некоторые производные которого заслуживают внимания. Вставив, напр[имер], один из фенольных водных остатков на место водорода метил, имеете вещество, известное под названием *ванилового*, или *ванилинового спирта*



Алдегид, который ему отвечает,



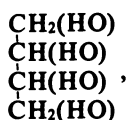
есть ванилин, пахучее начало ванили, как известно, приготовляемой искусственно. Замечу, что и здесь исходным путем служит гликозид. В соке хвойных (*Coniferae*), напр[имер], сосны, находится гликозид кониферин; под влиянием эмульсина он распадается на кониферильный спирт и глюкозу:



а кониферильный спирт при окислении двуххромовокалиевой солью и серной кислотой дает ванилин, уксусный алдегид и уксусную кислоту.

Если пойдем дальше, т.е. к алкоголям высшей атомности, то прилагая то, что сказано было о двухатомных, трехатомных спиртах, мы должны ожидать, что четырехатомный спирт будет заключать *minimum* 4 атома угля, пятиатомный — 5, шестиатомный — 6 атомов угля. Ожидание это, надо заметить, оправдывается не вполне, по крайней мере до сих пор, потому что хотя и известен простейший четырехатомный спирт с 4 атомами угля, а шестиатомный с 6-ю, но пятиатомный спирт с 5 атомами угля до сих пор еще окончательно не найден, хотя нет причин думать, что он не может существовать.

Простейший четырехатомный спирт, если он предельный, будет отвечать формуле $C_4H_{10}O_4$. Каждый ведь спирт можно рассматривать по эмпирической формуле как простое присоединение кислорода к предельному углеводороду. $C_4H_{10}O_4$ в сущности есть предельный углеводород C_4H_{10} , в котором 4 атома водорода замещены четырьмя водными остатками $C_4H_6(OH)_4$. То же самое правило, которое приводит нас к априористическому заключению о существовании 4-х атомов угля в простейшем четырехатомном спирте приводит к тому, что [в] этом спирте необходимо иметь такое распределение атомов водных остатков, [чтобы] около каждого атома угля [было] по одному только водному остатку:



иначе соединение не было бы прочно, так как выделяло бы воду. Такой спирт действительно известен и несет название *эритрита*.

Затем известны также спирты шестиатомные, которые будут, следовательно, иметь эмпирическую формулу $C_6H_{14}O_6$ или, что все равно, $C_6H_8(OH)_6$ и опять такое же распределение водных остатков.

Что касается до пятиатомных спиртов, то до сих пор пятиатомный спирт с формулой $C_5H_7(OH)_5$ неизвестен; мы знаем пятиатомный спирт, заключающий C_6 , а водорода только 12 при 5 атомах кислорода, т.е. $C_6H_{12}O_5$.

Начнем с первого вещества, с *эритрита*. Эритрит найден собственно в низших растениях, в некоторых листьях и в свободном виде находится в простейших организмах *Protococcus vulgaris*. Мы уже говорили о красильных лишаях и о том, что в них находится орселиновая кислота. В сочетании с подобной кислотой и находится эритрит; этот так называемый эритрин¹²⁰ может, распадаясь, давать свободную кислоту и эритрит. Эритрит, хотя и получается попутно при обработке красильных лишаяев, есть вещество дорогое и редкое, по виду белое кристаллическое тело. Алкогольные свойства эритрита и его четырехатомная натура вполне установлены. Он дает четырех-замещенные сложноэфирные продукты и, как знаем, благодаря исследованиям Пржибытека, правильно окисляется в соответствующую виннокаменную, собственно мезовиннокаменную кислоту $\text{COHO}-\text{CH}(\text{HO})-\text{CH}(\text{HO})-\text{COHO}$. Отношения, виденные нами для глицерина, в значительной степени повторяются и здесь. Так, напр[имер], иодистый водород [с] глицерином дает [иодистый] изопропил [или] вторичный иодистый пропил; здесь получается совершенно соответствующим путем вторичный иодистый бутыл, т.е. элиминируются водные остатки с замещением трех из них водородом, а одного, и при том вторичного, иодом.



Подобно превращению глицерина действием щавелевой кислоты в неопредельный аллиловый спирт одноатомный, эритрит может превращаться в неопредельный же двухатомный спирт, очень мало исследованный, представляющий густоватую жидкость, — кротонилен-гликоль, аналогичный по неопредельности кониллен-гликолу. При нагревании с хлористо- и бромистоводородной кислотами эритрит может обменивать свои водные остатки на галоид и дает неполные галоидогидрины $C_4H_6(OH)_2\text{Br}_2$ или $C_4H_6(OH)_2\text{Cl}_2$.

Что касается до гомологов или аналогов эритрита, хотя бы ароматических, то говорить о них мы не будем, так как они мало известны.

Лекция ХLI. Прошлый раз было сказано, что пятиатомных спиртов предельных пока не знаем. В самом деле, вещества несомненно пятиатомные по возможности образования эфиров с 5 раз содержащимся кислотным радикалом, напр[имер], ацетилон, хотя известны, но формула не отвечает предельности.

В кверците¹²¹, наиболее исследованном из этих веществ, на C_6 приходится только $H_{12}O_5$, т.е. он представляет неопределенный спирт $C_6H_7(OH)_5$ и может быть отвечать какой-нибудь особой группировке. Дело в том, что для кверцита не замечено способности прямого присоединения; еще более характерно, что под влиянием иодистоводородной кислоты кверцит превращается в гексан, бензол и некоторые другие ароматические вещества (фенол, гидрохинон). С одной стороны, следовательно, формула кверцита отвечает все-таки неароматическому ряду, с другой же стороны, он имеет определенное отношение к ароматическим веществам, поэтому возможно допустить, что в нем уже заключается замкнутая группировка из 6 атомов угля, но только более насыщенная, чем в ароматических веществах. Как самое название показывает, кверцит есть особое сахаристое вещество, находящееся в желудях. Оно исследовано вообще мало. Это тело кристаллическое, сладкого вкуса, как и эритрит. К кверциту примыкают некоторые вещества, с ним изомерные или полимерные, так как мы здесь не можем наверно судить о величине частиц: нап[р]имер, *пинит*¹²² и некоторые другие, все мало исследованные.

Гораздо более исследованными являются предельные спирты шестиатомные. Формуле $C_6H_{14}O_6$ или $C_6H_8(OH)_6$ отвечают, главным образом, два вещества, достаточно хорошо исследованные: одно из них называется маннитом, другое дульцитом, а также мелампиритом. Такой же состав имеют изодульцит¹²³, сорбит и некоторые другие вещества, вообще мало исследованные. *Маннит* происходит из манны, известного лечебного средства, употребляемого в медицине; она представляет сгущенный сок различных ясеней, особенно *Fraxinus ornus*. В этом соке находится кроме того растительная слизь, некоторые красящие вещества, соли, которые придают сладкому вкусу манны солоноватый оттенок; все это вместе делает манну легким слабительным. В фармации отмечают манну калабрийскую и манну отборную, *Calabrina et delecta*. Для приготовления маннита манну растворяют в воде, прибавляют немного основного уксуснокислого свинца, чтобы осадить красильные вещества, затем прибавляют спирта и кристаллизуют: при этом получают белые шестисторонние призматические кристаллы, не имеющие запаха и обладающие чистым сладким вкусом. Подобным же образом получают *дульцит*, но из другой манны, которая происходит с Мадагаскара, кажется, и неизвестно, от какого растения. То же самое вещество, которое получило название дульцита, было отыскано в растении *Melampyrum nemorosum*; отсюда произошло второе название этого вещества — *мелампирит*, название, данное потому, что тожество мелампирита с дульцитом мадагаскарской манны сначала не было замечено.

Если возьмете эти вещества по отношению к их свойствам, не говорю физическим, которые довольно близки, но химическим, то увидите, с одной стороны, большое сходство, с другой — значительное различие. Маннит при слабом окислении превращается в маннитозу $C_6H_{12}O_5$, вещество, которое содержит двумя атомами водорода меньше, чем маннит и по формуле изомерно с глюкозой. Собственно говоря опыты недостаточно строги, чтобы ручаться за самостоятельность этого тела, но что манниту действительно отвечает вещество формулы $C_6H_{12}O_6$, относящееся к нему, как алдегид к первичному спирту или кетон к вторичному, за это ручается обратная реакция. В самом деле, правая и левая глюкозы, о которых было говорено мельком по поводу брожения и которые имеют эту самую формулу, почти с одинаковою легкостью превращаются в маннит при действии водорода в состоянии выделения; стало быть, в этих веществах мы действительно имеем тела, относящиеся к манниту, как алдегиды или кетоны. Формула маннита $CH_2(NO)-CH(NO)-CH(NO)-CH(NO)-CH(NO)-CH_2(NO)$ представляет [две] первичные и [четыре] вторичные алкогольные группы¹²⁴, следовательно, можно допустить и то, и другое, можно рассматривать глюкозы относящимися к манниту, как алдегиды, происшедшие

окислением на счет одной из вторичных алкогольных групп; представления эти одинаково отвечают формуле. Надо однако заметить, что строение глюкоз нельзя считать положительно установленным.

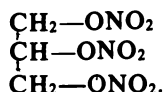
То же самое, что имеется для маннита, имеем и для дульцита, но переход к нему подобным же восстановлением совершается от особой глюкозы, так называемой галактозы. Глюкозы правая и левая (декстроза и левулоза) находятся в определенном отношении к нашему обыкновенному белому сахару, сахарозу, как его называют, и могут получаться из него гидратацией. В молоке млекопитающих существует тоже сахаристое вещество, которое несет название молочного сахара, или лактозы; и химически, и физически оно существенно отличается от белого сахара меньшей растворимостью, менее сладким вкусом, наружностью и пр. Вот это вещество, гидратируясь, дает галактозу $C_6H_{12}O_6$, изомерную с декстрозой и левулозой; присоединяя водород, галактоза переходит в дульцит, изомерный с маннитом. Теперь сопоставим белый и молочный сахар, правую и левую глюкозы, галактозу, маннит и дульцит. Окисление азотной кислотой маннита и отвечающих ему глюкоз из белого сахара ведет к образованию так называемой сахарной кислоты $C_6H_{10}O_8$; рядом с ней происходит и щавелевая кислота, вероятно, от дальнейшего окисления; при подобных же условиях молочный сахар, галактоза и дульцит дают кислоту, изомерную с сахарной, отличную по свойствам, наружности и по строению, так называемую слизевую. Это отношение говорит в пользу не простой полимерии, а изомерии. Предположить полимерию между маннитом и дульцитом и на этом основании объяснять их различие, трудно, потому что как от маннита, так и от дульцита совершается переход к соединениям, заключающим не более C_6 , следовательно, трудно, нельзя допустить, чтобы атомы угля в числе более 6 были в этих соединенных веществах связаны в одно общее ядро. С другой стороны, допустить нецельность частиц маннита и дульцита, т.е. связь, напр[имер], двух или более групп в радикал, содержащий C_6 , посредством кислорода нельзя, так как на это надо будет отчислить один атом кислорода и, следовательно, уменьшить общее число водных остатков; между тем маннит и дульцит при действии уксусного ангидрида одинаково дают гексаацетилированное соединение, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$, уксусный эфир, отвечающий шестиатомному спирту. Рядом с этим превращение, которому подвергается как маннит, так и дульцит под влиянием иодистоводородной кислоты, говорит о том, что ядро угольное в обоих спиртах имеет одинаковую постройку, так что здесь мы имеем довольно темный, неразъясненный случай изомерных отношений¹²⁵.

Вы знаете, что многоатомные спирты, начиная с глицерина или гликола, превращаются под влиянием иодистоводородной кислоты так, что из всех водных остатков только один замещается иодом, а остальные водородом, и если в частице есть первичные и вторичные алкогольные группы, какие имеем в глицерине, эритрите, манните и дульците, то иод встает во вторичную. Следовательно, подобно тому, как получается иодистый изопропил, иодюр вторичного пропилового спирта из глицерина, как получается вторичный иодистый бутил из эритрита, так и здесь должен получиться один из вторичных иодистых гексильов. Гексильов могут быть различным образом построены, т.е. мы можем иметь несколько вторичных гексильных спиртов; окислением они, как вообще вторичные спирты, переходят в кетоны; для кетонов же существуют свои правильности окисления, которые дают нам возможность выяснить строение кетонов, а, следовательно, и соответствующих вторичных спиртов. Кетон, как знаем, состоит из двух углеводородных групп, x и y , которые могут быть тождественны или нет, и связующей группы CO : $x-CO-y$. При окислении кетон распадается: группа CO остается связанной с одной из углеводородных групп $x-/CO-y$ или $x-CO/-y$, тогда как другая группа окисляется. Каждая из образовавшихся чрез распадение групп и та, которая имеет карбонильную группу CO , и другая

дает одноатомную органическую предельную кислоту. Состав и строение кислот указывают на ход распада и на строение кетона, подвергавшегося окислению. Если перейдем от вторичного иодистого гексила к спирту, от спирта к кетону и кетон окислим, то получим нормальную масляную кислоту, отвечающую нормальному бутиловому спирту, и уксусную кислоту. Нормальный бутиловый спирт так построен, что 4 атома угля последовательно соединены и один из них представляет первичную алкогольную группу: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2(\text{OH})$; в нормальной масляной кислоте вместо первичной алкогольной группы имеем кислотную группу: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$; уксусная кислота состоит из COOH и метила: $\text{CH}_3\text{—COOH}$. В сумме имеем 6 атомов угля и, следовательно, в самом кетоне, который подвергался окислению, и во вторичном гексиловом спирте, должны допустить последовательное соединение всех шести атомов углерода. По всей вероятности, ту же последовательную комбинацию атомов углерода мы имеем и в манните, и в дульците; она наиболее вероятна с той точки зрения, что невозможно получение спиртов, содержащих более одного водного остатка около одного атома угля. Притом оказывается, что вторичные гексиловые спирты как из маннита, так и из дульцита по продуктам окисления стоят в полной тождественности; обстоятельство, мало вяжущееся с тем различием, которое несомненно существует между маннитом и дульцитом и которое особенно выражается в получении из одного слизевой, из другого сахарной кислоты. В других отношениях между маннитом и дульцитом находим самый значительный параллелизм. Как один, так и другой при нагревании могут терять воду и давать ангидридные вещества. Бертелло назвал эти вещества маннитаном и дульцитаном, как вообще называются неполные ангидриды сахаристых веществ. Окисление несильное дает из маннита особую кислоту маннитовую $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ ¹²⁶, которая относится к манниту так, как глицериновая к глицерину.

Кроме тех эфиров, о которых мы уже упомянули, напр[имер], уксусного эфира, для маннита особенно известны некоторые эфиры и с неорганическими кислотами частью кислые, частью средние. Из них стоит заметить сернокислые эфиры, представляющие случаи неполного замещения маннита серной кислотой, и особенно азотный эфир полного замещения, неправильно называемый нитроманнитом.

Говоря о глицерине, я не сказал о нитроглицерине, известном взрывчатом веществе, которое есть трехазотный полного насыщения эфир глицерина:



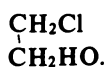
Нитроманнит также представляет азотный эфир полного насыщения маннита: $\text{C}_6\text{H}_8(\text{ONO}_2)_6$, и так как он тоже взрывчат, то имеет применение в практике.

Непредельных шестиатомных спиртов мы не знаем, а между ароматическими веществами было указано на происходящую из ароматических веществ фенозу $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$ ¹²⁷, но так плохо установленную, что о ней не скажем ничего. Таким образом, шестиатомные спирты заключают ряд спиртов. Идет ли еще выше количество водных остатков, в настоящее время не знаем, но по всей вероятности можно получить высшие гомологи маннита и спирты высшей атомности.

Покончив описание спиртов, надо сказать несколько слов о тех веществах, которые к ним ближе всего примыкают. Как после углеводов мы поставили их галоидные производные, точно так же и теперь мы должны рассмотреть *галоидные производные спиртов*; мы не будем о них распространяться, а только скажем несколько слов об общих их отношениях.

Галоидные производные углеводов в огромном большинстве случаев могут получаться правильным замещением; для непредельных веществ присо-

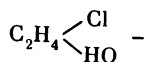
единением можно получать галоидные производные, которые будут принадлежать более предельным рядам. При спиртах повторяются почти те же отношения: напр[имер], от неопредельного аллилового спирта можно перейти к двубромистому соединению, которое есть двубромленный пропиловый спирт. Но получать из спиртов галоидные производные замещением водорода вообще не удастся, по крайней мере из жирных спиртов, и не удастся просто потому, что спирт подвергается другому изменению. В самом деле, первичный спирт, точно так же, как и вторичный, легко теряет водород, превращаясь в алдегид или кетон; поэтому первое влияние галоида будет не замещающее, а окисляющее, т.е. получается алдегид, кетон и потом, пожалуй, будет происходить замещение; но получатся замещенные продукты алдегида, кетона, а не спирта; кроме того эти замещения иногда идут правильно. Действуя, напр[имер], хлором на обыкновенный спирт, получите охлоренный алдегид $\text{CCl}_3\text{—CHO}$. Если кроме охлоряющего влияния есть и окисляющее, как, напр[имер], при действии белильной извести, то получаете хлороформ. Но если таким образом получение первичных и вторичных охлоренных спиртов прямым действием галоидов невозможно, то казалось бы, что производные третичных спиртов должны удобно получаться. Но здесь препятствием является другое обстоятельство: третичные спирты легко распадаются с выделением воды. Может быть, и будут найдены для них условия, при которых прямое охлорение, обромление будет возможно, но триметил-карбинол, хотя легко подвергается действию брома, не дает бромистого изобутилена. Однако из этого не следует, чтобы нельзя было получить галоидных производных спиртов; но только это удастся не прямым замещением, а косвенным. Мы говорили не раз о том, что если в многоатомном спирте часть водных остатков (в глицерине, напр[имер], один или два, в гликоле, очевидно, один) заместится галоидом, получается производное, называемое галоид-гидрином, что присоединяя к этилену хлорноватистую кислоту, получаем хлоргидрин этилена или этилен-гликола:



Точно также можно получать хлоргидрины действием соляной кислоты. Действуя соляной кислотой на глицерин, получаем



первое будет хлоргидрин глицерина, а второе — дихлоргидрин глицерина. Также можно получать хлоргидрины из эритрита, а равно и из других алкоголей. Но ведь эти вещества по формуле являются галоидными производными алкоголей низшей атомности. В самом деле,



одноатомный, одноохлоренный этиловый спирт; это $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(OH)}$ — одноохлоренный пропилен-гликол; это $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{(OH)}$ — двухохлоренный изопропиловый спирт (так как замещению хлором подвергаются первичные водные остатки). Что это отношение не есть отношение формул, а фактическое, доказывается тем, что из этих хлоргидринов можно действительно получить обратно спирты. Водород в состоянии выделения, как мы видели на галоидных производных углеводов, может замещать галоид, и если такое восстанавливающее влияние действует на хлоргидрины, то можно перейти от хлоргидрина этилен-гликола к этиловому спирту, от хлоргидрина глицерина к пропилен-гликолу, от дихлоргидрина глицерина к изо-, т.е. вторичному, пропиленовому спирту и т.д.

То же можно сказать и про бром. Что касается до иода, то можно, вероятно, получать подобные же производные при соблюдении некоторых условий, или действуя иодистоводородной кислотой, по крайней мере, для этилен-гликола. Ясно также отношение иодистых соединений к хлоргидринам. Если действуют на иодистый калий хлоргидрином, то происходит обменное разложение и получается хлористый калий и иодгидрин. Итак, не только охлоренный этиловый спирт, но и иодозамещенный этиловый спирт известны. Вещества эти представляют вообще тяжелые жидкости, которые по физическим свойствам, можно сказать, находятся на середине между спиртами и галоидными производными углеводов. Это вещества, до некоторой степени в воде растворимые, имеющие жгучий, иногда сладковатый вкус и обладающие запахом, несколько аналогичным запаху галоидных углеводородных производных.

Но если для предельных спиртов замещение невозможно, то для ароматических оно, напротив, возможно, и производится особенно легко. Я не говорю о промежуточных жирно-ароматических веществах, которые почти неизвестны; там точно так же можно приложить все методы, о которых говорили, а сверх того для спиртов, заключающих неопредельную жирную группу, возможно прямое присоединение галоида, напр[имер], к коричному спирту $C_6H_5-CH=CH-CH_2NO$ можно присоединить бром и получать соответствующий более предельный двубромленный спирт. Замещение водорода в радикале ароматическом, напр[имер], в фениле, как мы уже заметили, совершается чрезвычайно легко. Действие хлора, брома, труднее действие иода ведет к образованию замещенных производных, причем замещения эти [протекают] легко и могут идти далеко. В самом деле, можно заместить, напр[имер], хлором от 1 до 5 атомов водорода. Получаются, вообще говоря, кристаллические вещества, более или менее летучие, с особым определенным запахом. Интересно то, что кислые свойства соединений при этом весьма значительно увеличиваются. В самом деле, между хлором и кислородом существует известная близость, известное отношение: стоит припомнить, положим, способность некоторых металлов, в своих хлористых соединениях, каково, напр[имер] хлористое золото, соединяться с хлористыми металлами, с хлористым натрием, одним словом, рядом с кислородными солями могут быть поставлены серосоли, хлоросоли. Точно так же и в галоидных производных спиртов влияние хлора выражается подобно влиянию кислорода; поставите кислород, напр[имер], на место H_2 в группу CH_2NO , водный остаток делается более кислым, т.е. водород его легче замещается металлом; поставите хлор — происходит то же самое. И действительно, $C_6H_4Cl(NO)$ хлорофенол, который может встретиться в трех изомерах, по характеру — кислота. Хлорофенол и прежде называли хлорофеновой кислотой, и если теперь называем хлоропроизводные фенола двуххлорофеновой, трихлорфеновой кислотой и т.д., то по характеру получаемых соединений не отклонимся от истины. Если теперь поставите на место водного остатка еще атом хлора, то галоид оказывается гораздо лучше элиминируемым, чем до постановки в радикал другого атома хлора.

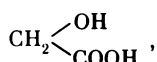
Этим закончу описание спиртов.

КИСЛОТЫ

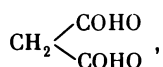
Лекция XLII. Теперь мы перейдем к описанию нового, весьма важного, хорошо исследованного и обширного отдела углеродистых соединений, именно к органическим кислотам. Это вещества, которые составляют хорошо определенную, хотя все-таки искусственную группу. Дело в том, что если бы мы назвали органической кислотой всякое углеродистое соединение, которое способно обменивать водород на металл, производя соли, имеющие иногда даже несколько кислую реакцию, то пришлось бы поставить в отдел органических кислот много

других веществ, которые обыкновенно к ним не причисляются. В самом деле, мы находим вещества, которые, напр[имер], не содержат кислорода, кроме кислорода в водном остатке, являются веществами кислыми, и еще не так давно указано было, что фенолы, и даже простейший из фенолов — карболовая кислота, могут легко образовать металлические производные и, следовательно, могут быть рассматриваемы как кислые вещества. Если здесь кислые свойства слабы, то в фенолах охлоренных, нитрованных кислые свойства весьма определенны: они представляют настоящие кислые вещества по действию на лакмус, по образованию хлор-ангидридов, разлагаемых водой, и по образованию солей. Мало того, между органическими веществами попадаются и такие, где водород, даже не принадлежащий водному остатку, является способным к замещению металлом. Такой случай представляют, пожалуй, ацетиленные углеводороды, хотя этот случай исключительный, не имеющий ничего общего с кислыми свойствами; но есть вещества, в которых при содержании достаточного количества кислорода является замещение водорода, присоединенного к углю; при азотистых веществах увидим, что есть вещества, в которых водород, замещающийся металлом, связан с азотом, и если ограничиться только теми веществами, которые дают металлические производные и обратно могут из них получаться в свободном виде, то пришлось бы и их назвать кислотами. Однако ни эти вещества, ни даже такие, как охлоренные фенолы, вещества действительно кислые, все-таки к тому разряду, который теперь опишем, не причисляются. В классификацию введен искусственный признак, заключающийся в том, что органическими кислотами называются только такие вещества, которые содержат водный остаток и этот водный остаток непременно соединен с окисленным углем CO—OH ; в силу присутствия окисленного угля эти вещества легко обменивают водород на металл и имеют определенные кислые свойства. Такое определение ведет, стало быть, к понятию о той карбоксильной группе, о которой мы уже говорили много раз: окисленный уголь в соединении с водным остатком и есть *карбоксил* COOH . Короче, мы называем кислотами вещества, заключающие в составе карбоксильную группу, и поэтому, хотя есть и другие вещества, имеющие определенные кислые свойства, но не заключающие карбоксильной группы, они не причисляются к разряду органических кислот. Дав такое определение кислотам, мы каждую кислоту можем рассматривать как определенный углеводород, в котором водород замещен карбоксильной группой; аналогично этому алкоголяи мы рассматривали за продукт замещения водорода в любом углеводороде водным остатком. Когда сравниваем кислоты с другими веществами, находим другой параллелизм. Напр[имер], по отношению к первичному алкоголю кислота является продуктом замещения водорода кислородом: там, где в алкоголе стоит водород CH_2OH , в кислоте стоит на месте водорода кислород COOH ; если алкоголь есть гидрат углеводородного радикала, то кислота с этой точки зрения есть гидрат окси-углеводородного радикала. Раз встав на эту точку зрения и идя последовательно, по аналогии с тем, что видели у спиртов, мы должны допустить существование различных отделов кислот. Во-первых, возможны случаи замещения углеводородов, где замещающая группа, т.е. карбоксил, повторяется более одного раза, во-вторых, такие случаи рядом с замещением карбоксильными группами является другого рода замещение; описывая галоидные производные углеводородов, мы видели случаи, где водород замещается сразу различными галоидами, напр[имер], CHCl=CHBr , то же мы видели и для алкоголей, и если сравнить эти галоидные производные алкоголей с углеводородами, напр[имер], $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClOH}$ с C_2H_6 , то галоидопроизводные алкоголей окажутся продуктами замещения водорода в углеводородах водными остатками и галоидами. Подобно этому и в кислотах независимо от карбоксильных групп могут присутствовать другие группы. Следовательно, мы различаем кислоты, во-первых, по количеству карбоксильных групп, которые входят в состав кислоты; так как собственно водород этих групп замещается металлом при образовании солей, то количество карбоксильных

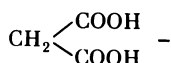
групп обуславливает *основность* кислоты, и мы будем иметь кислоты такой основности, сколько карбоксилов в частице. Замечу, что теперь число карбоксильных групп для кислот с цельными частицами, где все атомы угля соединены непосредственно, доходит до шести, мы знаем шестиосновные кислоты. Кислот большей основности мы не знаем, как не знаем более, чем 6-атомного спирта, хотя нет причины предположить, чтобы не существовали подобные спирты и кислоты. С другой стороны, как уже сказано, кроме карбоксильной группы мы можем иметь в кислоте различные другие замещающие элементы: атомы или группы. Так, мы можем иметь рядом с карбоксильными группами постановку галоида; это будут галоидозамещенные, которые рассмотрим впоследствии. Можно рядом с кислотным замещением в углеводороде произвести замещение водорода кислородом и замещение водорода водным остатком; т.е. может явиться такой случай, где кроме кислорода, стоящего в соединении с углем в карбоксиле, явится кислород, стоящий около угля, с водным остатком не связанного, а с другой стороны, будет случай, где кроме окисленного угля, соединенного с водным остатком имеет уголь не окисленный, а гидрогенизированный и связанный с водным остатком. Что касается первого случая, где имеем уголь, окисленный и не связанный с водным остатком, то такие случаи нам приходилось видеть в альдегидах, кетонах и вообще в ангидридных веществах. Что же касается до того случая, когда имеем в кислотах гидрогенизированный уголь, связанный с водным остатком, то этот случай примыкает к алкоголям. Рассмотрим все эти случаи на примерах. Если имеем углеводород метан CH_4 , положим, то $\text{CH}_3(\text{HO})$ есть метиловый спирт; продукт замещения H карбоксилем $\text{CH}_3\text{—COOH}$ есть, как уже знаем, уксусная кислота; кроме того, существует еще случай промежуточный



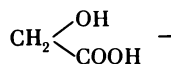
т.е. замещение водным остатком (алкогольное) и замещение карбоксилем (кислотное); это вещество будет обладать сложной функцией алкогольной и кислотной. Такие вещества, очевидно, приходится отличать от веществ, тоже заключающих два водных остатка, но в карбоксильных группах, от веществ, представляющих двукарбоксильный случай замещения каков, напр[имер]:



и вот эти формулы выразят различные категории кислых соединений. CH_3COOH кислота одноосновная,

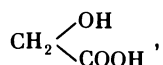


двухосновная, а

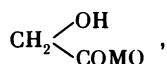


тоже одноосновная, но содержащая еще водный остаток; если обратим внимание на присутствие двух водных остатков, то эта кислота явится для нас соединением двухатомным, так как в алкоголях под названием атомности разумею число водных остатков. Для кислот отличают атомность от основности. *Атомностью* кислоты называют общее число водных остатков в частице кислоты, основностью же — число водных остатков в карбоксильных

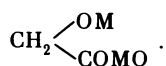
группах. Водород карбоксильных водных остатков подвергается легко замещению металлом при действии оснований, а водород остальных только при тех условиях, в которых происходит замещение алкогольного водорода или алкогольного водного остатка. Если мы имеем, напр[имер], кислоту



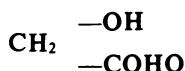
одной частицы едкого натра, напр[имер], достаточно для ее насыщения; мы получаем соль



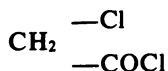
которая оказывается не имеющей более кислых свойств, т.е. есть вполне среднее вещество. Но если далее действовать щелочным металлом, замещающим и водород водного остатка в алкоголе, то можно ввести и еще атом металла на место водорода:



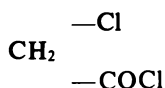
Если, следовательно, будем действовать реагентом, захватывающим водные остатки кислотной и алкогольной натуры, напр[имер], пятихлористым фосфором, то кислота



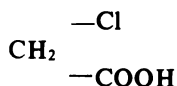
даст нам производное с двумя атомами хлора



но атомы хлора, будучи поставлены на место разных водных остатков (алкогольного и кислотного), окажутся затем различными по своим химическим отношениям. Хлор-ангидриды алкогольные, т.е. галоидзамещенные углеводороды водою не изменяются (точнее, трудно изменяются), а хлор-ангидриды кислотные водою легко разлагаются и дают обратно кислоты. При обработке водою соединения

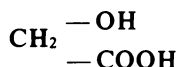


атом галоида из группы COCl легко заместится водным остатком и получится кислота

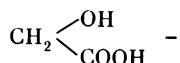


Для обмена другого атома хлора потребуется кипячение с большим количеством воды и в присутствии щелочи. Таким образом, классификация кислот вытекает сама собою, мы говорим не только о различной основности, но и атомности. Мы будем, значит, говорить прежде всего о кислотах одноосновных, и так как здесь имеем только один водный остаток, кислотный, то это будут в то же время одноатомные кислоты. Затем, как скоро мы имеем высшую атомность, приходится говорить о

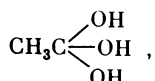
кислотах двуатомных одноосновных и двуосновных, о кислотах трехатомных одно-, двух-, трехосновных и т.д. Сравнивая каждую кислоту одноосновную и одноатомную с кислотой двуатомной одноосновной, содержащей такое же количество атомов угля и так же построенной, мы видим, что вторая кислота представляет случай замещения водным остатком водорода в первой. Нам приходилось упоминать уже, что замещение водорода водным остатком, увеличивающее, очевидно, в эмпирической формуле общую сумму кислородных атомов на единицу, образует соединение, которое называется вообще оксисоединением, поэтому кислота



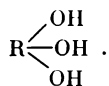
будет представлять оксипроизводное кислоты CH_3COOH ; CH_3COOH — уксусная кислота, следовательно,



окси-уксусная. Если мы себе представим, что в CH_4 или лучше в $\text{CH}_3(\text{OH})$ еще два пая водорода заменяются двумя гидроксилами, то, как уже знаем, такой трехатомный спирт $\text{CH}(\text{OH})_3$ не может быть прочным и почти в момент своего образования распадается на воду и HCOOH — муравьиную кислоту; подобным же образом относится и $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{HO})_3$ (т.е. трехатомное спиртовое вещество из $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$), т.е. тоже распадается на H_2O и $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. С этой точки зрения карбоксильную группу $\text{CO}(\text{OH})$ можно назвать *ангидридо-гидратной*. Ангидриды суть вещества, заключающие кислород, но не заключающие водного остатка, а гидратные вещества содержат водный остаток, один или несколько. Если же мы имеем обе эти группы смешанными, как в карбоксиле, то такие соединения могут быть рассматриваемы, как ангидридо-гидраты; притом кислоты можно рассматривать, значит, как ангидридо-гидраты *minimum* трехатомных спиртов, построенных так, что все водные остатки примыкают к одному атому угля. Напр[имер], CH_3COOH , уксусную кислоту, мы можем рассматривать, как производное



т.е. глицерина с двумя атомами угля, в котором все 3 водные остатки примыкают к одному атому угля. Само это вещество изолировать в чистом состоянии мы не можем, так как оно легко теряет воду, и переходит в кислоту CH_3COOH , но оно имеет ту важность на самом деле, что для многих кислот имеются действительно водные соединения нестойкие, но тем не менее определенные, отвечающие такой тригидратной формуле



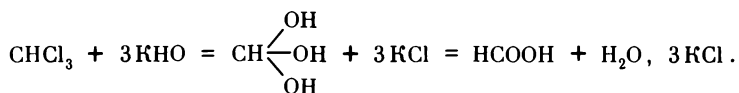
Рассматривая кислоты с этой точки зрения, мы можем понять постройку некоторых солей, которые без этого взгляда непонятны и сложны. После этих замечаний перейду к ближайшему описанию кислот. В первой группе стоят *кислоты одноосновные*, или, все равно, одноатомные. Между этими кислотами, как и между последующими и вообще между всеми описываемыми органическими соединениями мы будем иметь предельные и непредельные вещества; предельные вещества будут представлять наиболее простые отношения. Для

предельных одноосновных кислот мы будем иметь такую общую формулу: $C_nH_{2n+1} + COOH$, т.е. углеводород предельный C_nH_{2n+2} , потерявший один атом водорода и получивший вместо него $COHO$. К этому определению не подходит одно только вещество, но мы можем и его формулировать таким же образом, если, собственно говоря, примем во внимание, что начальным членом рядов углеводородов можно считать частицу водорода. В самом деле, CH_4 , C_2H_6 , $C_3H_8 \dots C_nH_{2n+2}$ представляют предельные углеводороды все с большим частичным весом, идя же в обратную сторону имеем $C_nH_{2n+2} \dots C_2H_6$, CH_4 , и H_2 частица водорода является низшим гомологом самого низшего углеводорода CH_4 . С этой точки зрения имеем низший член ряда предельных одноосновных кислот $HCOOH$, где карбоксил соединен только с водородом HA ; затем идут CH_3A , C_2H_5A и т.д. $A = COOH$ (карбоксил). Однако это простейшее вещество $HCOOH$, хотя и будет гомологично со всеми остальными, но должно представлять некоторые особенности, так как содержит водород на том месте, где в других кислотах стоит углеводородный радикал. Действительно, простейшая кислота $HCOOH$, как и простейший спирт CH_2OH имеет особенности. Мы говорили про метиловый спирт, что он даже, коли хотите, не первичный спирт, но стоит сам по себе, так как в нем одним водный остаток примыкает к группе CH_3 . Если сравниваем кислоты с алкоголями, то имеем случаи замещения в первичных спиртах двух атомов водорода кислородом; кислота $HCOOH$ будет случай замещения двух атомов водорода в метильном спирте, уксусная кислота CH_3COOH представляет случай замещения в этиловом спирте CH_3CH_2OH . Словом, здесь продолжается соответствие между метиловым спиртом, веществом своеобразным, первичным, и другими членами ряда спиртов. Если вы напишите общую эмпирическую формулу одноосновных предельных кислот, то имеем $C_nH_{2n}O_2$ или формулу $C_nH_{2n-1}O(OH)$, которая изображает кислоты как гидраты, не выделяя карбоксильной группы. О номенклатуре мы не будем распространяться, потому что она основывается на тех же принципах, как у алкоголей, и отчасти нам знакома. Мы перейдем прямо к способу образования кислот.

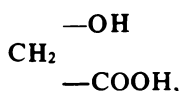
Кислоты одноосновные или одноатомные могут образоваться во множестве случаев из разных органических соединений, но наиболее интересны 4 случая. Те способы образования кислот, в которых имеем сложную, не чистую реакцию, оставим в стороне, хотя их немало, и ограничимся случаями, где имеем переход более или менее определенный, правильный. Если классифицировать эти случаи, то можно отличить, во-первых, образование кислот из соединений, заключающих то же самое количество угля в составе, [во-вторых], образование кислот из соединений, заключающих более угля в составе, чем кислота образующаяся, следовательно, сопровождающееся распадением, и, наконец, образование кислот синтетически. В последнем образовании в особенности интересен тот случай, где количество угля в частице возрастает.

Самый первый и обыкновенный случай получения кислоты из вещества с тем же количеством углерода это есть окисление спирта, превращение уже известное; но так как первичный спирт окисляется сначала в алдегид с потерей двух атомов водорода без замещения и потом уже алдегид, принимая кислород, превращается в кислоту, то можно сказать, что кислоты образуются через окисление алдегидов. В некоторых случаях удобным материалом для получения кислоты являются, действительно, спирты, в других случаях алдегиды, смотря по тому, что дешевле и доступнее. Хотя окисление спиртов стоит на первом плане, но и другие случаи окисления имеют место, напр[имер], некоторые углеводороды, окисляясь, дают кислоты с тем же количеством угля; особенно, не прямое окисление ведет к такому образованию. Если мы имеем углеводород треххлоренный и вообще трехгалогиднопроизводные углеводородов и если галогидные атомы в них стоят около одного атома угля, чему простейшим

примером служит хлороформ, то понятно, что в результате действия воды или действия щелочи на подобное вещество является кислота, т.е. углеводород хотя не прямо подвергается окислению, но в сущности нормально. Это можно объяснить так: хлор обменивается на три водных остатка эквивалентным замещением, а из них два отдают воду и в результате получается кислота:



Однако же не всегда образование одноатомной кислоты из вещества, содержащего то же самое количество угля в частице, непременно происходит в силу окисления: бывают случаи, когда оно происходит в силу восстановления. В самом деле, напр[имер], окискислоты, о которых было говорено уже, могут быть переводимы в кислоты меньшей атомности процессом восстановления. Оксикусная кислота, заключающая кроме водного остатка в карбоксильной группе еще водный остаток и алкогольный

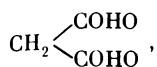


может быть действием иодистоводородной кислоты превращена в уксусную: водные остатки замещаются галоидом, а потом иодопроизводное под влиянием иодистоводородной кислоты обменивает иод, замесивший алкогольный НО, на водород.

Что касается до случая получения кислот с распадением, до чистой реакции распада, то с этими реакциями мы отчасти уже встречались. Напр[имер], кетоны представляют такой случай, спирты третичные тоже, все это вещества, не окисляемые прямо. Как на признак спирта вторичного мы указали на способность давать первую степень окисления и неспособность давать кислоты с тем же количеством угля. Первая ступень окисления вторичного спирта — кетон, который не переходит в кислоту с тем же количеством угля, но в кислоты с меньшим его количеством, т.е. частица кетона при окислении распадается на две в большинстве случаев, и каждый из обломков, каждый из продуктов этого расщепления служит для постройки частицы кислоты. Кроме кетонов многие неопределенные вещества, углеводороды, спирты и т.п. очень нередко при окислении расщепляются, в особенности, по месту двойной или тройной связи и в результате дают несколько кислот, обыкновенно одноатомных, одноосновных, но иногда и большей основности и атомности; во всяком случае, имеем вещества кислые с меньшим количеством угля в составе, чем исходный материал.

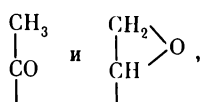
Рядом со случаем образования кислот правильным окислением, сопровождающимся расщеплением частицы, мы можем представить случай, где имеем расщепление, сопровождающееся (нельзя сказать, восстановлением, но) quasi¹²⁸ восстановлением и образованием вещества с меньшим количеством атомов угля; из вещества более окисленного образуется вещество менее окисленное. С таким превращением кислот большей основности в кислоты меньшей основности мы уже много раз встречались. Вы знаете, что на счет карбоксильной группы COOH при сухой перегонке, особенно с щелочью, выделяются элементы угольного ангидрида, а водород остается на месте (в том соединении, в котором был) и занимает место карбоксила; в сущности говоря, такое отщепление элементов угольного ангидрида от карбоксильной группы в результате имеет замещение карбоксила водородом. Понятно после

этого, что имея кислоту

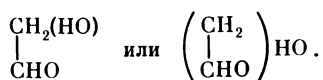


т.е. кислоту двуосновную, вы можете, отщепивши элементы угольного ангидрида, получить CH_3COHO — кислоту одноосновную, менее богатую углеродом и менее окисленную, потому что удалась угольная кислота, вместе с продуктом высшего окисления.

Особенно интересны случаи образования кислот синтезом. Эти случаи интересны тем, что дают нам возможность рядом с аналитическим превращением, сопровождающимся распадением, утверждать, что в кислотах есть карбоксил. Это лучше разобрать на отдельном примере. Анализ дает для уксусной кислоты отношение CH_2O . Изучение солей, изучение плотности пара превращает эту эмпирическую формулу в частичную $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Изучение действия, напр[имер], PCl_5 дает нам понятие о том, что здесь содержится водный остаток, так как можно получить хлор-ангидрид $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$; тогда можем писать уксусную кислоту $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}(\text{HO})$. Как же построен радикал уксусной кислоты? Исторический ход развития был таков, что сравнительно легко дошли до этого представления. Радикальная теория рассматривала кислоты, как водные соединения, но разъяснить постройку кислотного радикала, прийти к заключению, что кислота содержит уголь окисленный в соединении с водным остатком не могла. Если ограничимся частным случаем, уксусной кислотой, то очевидно группу C_2H_3 можно представить себе разнo построенной. Само собою разумеется, что два атома угля представляются соединенными, но спрашивается, как распределены 3 атома водорода и кислород? Можно представить такое распределение:



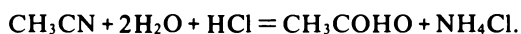
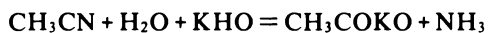
и можно представить, что водный остаток в уксусной кислоте стоит не у окисленного угля, а у гидрогенизированного:



Все это одинаково хорошо отвечает написанной гидратной формуле; но когда имеете пред глазами ряд распадений уксусной кислоты с образованием метильных соединений, то исчезает всякое сомнение в присутствии метильной группы в частице и потому принимаем для уксусной кислоты единственно формулу $\text{CH}_3\text{—COOH}$, которая признает в составе карбоксильную группу.

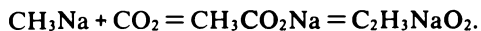
Лекция XLIII. Из реакций распадаения доказывающих присутствие метильной группы в уксусной кислоте, наиболее удобным является распадение электролизом. Правда, прокаливание уксуснокислой соли с едким баритом, с едкой известью дает начало метану, но, с одной стороны, действие щелочей, с другой, высокая температура не ручаются за то, что при распадении группа менее богатая углеродом не обращается в более богатую. Напротив того, при электролизе уксусно-щелочных солей распадение происходит под влиянием электролитического кислорода, след[овательно], вследствие окисления; продуктами распадаения являются углекалиевая или натровая соль и, с другой стороны, этан или диметил, вещество состоящее из двух групп — CH_3 . Поэтому мы должны предположить, что группа CH_3 была в уксусной кислоте, так как

нельзя допустить, чтобы под влиянием окисляющего действия произошло присоединение водорода к группе, менее гидрогенизированной, чем CH_3 и соединение двух метилов между собою. Еще более убедительны реакции синтеза; они имеют место для всех кислот. Для уксусной кислоты имеем ряд реакций, в которых можем ввести метильные группы в соединение с карбоксилем. Из многих известных случаев синтеза кислот, при которых углеводородная группа вводится в связь с карбоксилем, так называемый метод цианистых соединений есть один из самых обыкновенных, выдается по простоте и часто имеет важное практическое значение. Он основан на том, что двойными разложениями галоидных производных углеводов удается на место галоида поставить циан; смотря, следовательно, по тому, возможно ли одно-, двух-, трехгалоидное производное и т.д. мы можем ввести большее или меньшее количество циана, а каждый атом радикала циана может явиться материалом для постройки карбоксильной группы. Для примера мы возьмем иодистый метил. Двойным разложением с цианистым калием или другой цианистой солью получаем замещение иода цианом, т.е. CH_3CN . При гидратации цианистых соединений, которая для одних идет лучше под влиянием щелочи, для других — под влиянием кислоты, получаем кислоты, в данном случае уксусную. Реакция вообще совершается на счет элементов воды. Азот циана и две частицы воды входят в разложение таким образом, что из двух частиц воды отнимается три атома водорода для образования аммиака, а кислород и остальной водный остаток воды соединяются с углем циана и дают карбоксильную группу. Можно рассматривать эту реакцию еще и в промежуточных фазах, но это без всякой надобности только усложнит взгляд. Можно, напр[имер], допустить присоединение к группе CN воды и образование амидного соединения $\text{CO}(\text{H}_2\text{N})$; т.е. сначала азот не отрывается от угля совершенно, а только частью и одной единицей сродства он еще соединен с углем, двумя остальными с водородом. Вторая фаза состоит в том, что H_2N удаляется в виде аммиака и замещается водным остатком; в результате [имеем] вместо группы CN — карбоксил. Факт, следовательно, таков, что, гидратируя цианистое соединение, переходим к промежуточным соединениям, амидам, а затем, в конце концов, к кислотам, причем сколько было цианистых групп, столько будет карбоксильных. Для одних цианистых соединений эта гидратация происходит под влиянием щелочей и тогда образуются соль происходящей кислоты и свободный аммиак; для других соединений лучше употреблять кислоту и тогда, разумеется азот выделяется в виде аммиачной соли этой кислоты. Напр[имер], при употреблении соляной кислоты [образуются] нашатырь и органическая кислота в свободном состоянии:

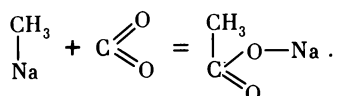


Нередко цианистое соединение может быть гидратировано и тем и другим способом, смотря по обстоятельствам, где приложимы оба способа, способ гидратирования кислотой является более практичным, так как дает более чистый продукт. Здесь уже не остается сомнения в том, что группа CH_3 взята, как она есть, и введена в соединение с группой COOH . Наконец, если возьмете уксусную кислоту и сопоставите, с одной стороны, возможность введения и, с другой, деления метильной группы, то трудно сомневаться, что такая группа находится в кислоте. Но этим ограничивается возможность введения метильных групп и прямого образования кислоты, есть еще и другие способы. Один из них весьма замечателен, хотя несколько сложен по внутреннему механизму реакции. Он состоит в том, что угольный ангидрид может прямо присоединяться к металлорганическим соединениям щелочных металлов. Это

показано по крайней мере для цинк-метила $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, который может быть превращен действием металлического натрия в соединение натрия с металлом. Но цинк-метил только частью превращается в натрий-метил, полное превращение цинк-органического соединения в соединение с щелочным металлом оказывается невозможным. От действия на цинк-органические соединения щелочными металлами получаются кристаллические вещества. Если на такое соединение натрий-цинк-метил¹²⁹ действуем угольным ангидридом, то происходит прямое присоединение углекислоты с натрий-метилом и в результате, очевидно, получается уксусонатриевая соль:

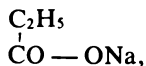


Так как мы знаем, с одной стороны, что уксусная кислота, несомненно, заключает водный остаток, с другой стороны, натрий стоит в уксусонатровой соли на месте водорода водного остатка, то отсюда следует, что реакция не так проста, что здесь происходит не простое присоединение угольного ангидрида к натрий-метилу. Хотя может быть это доказательство будет сложнее, но все-таки нужно рассматривать реакцию так, что CO_2 раскисляется натрием таким образом, что натрий перестает быть связанным с углем, но остается связанным с кислородом угольного ангидрида, а освободившееся углеродное сродство, т.е. сродство угля у CO_2 связывает метиловую группу и в результате является уксусонатровая соль



Если возьмем натрий-этил $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$, то имеем следующий гомолог, пропионовую кислоту $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$. Этот синтетический случай образования кислот присоединением элементов угольной кислоты представляет случай, противоположный тому распадению, о котором говорили, именно образованию кислот меньшей основности из кислот большей основности отщеплением элементов угольной кислоты. Прибавлю, что этот метод, имеющий место для жирных кислот одноосновных, может быть применяем и в других случаях. Так, говоря впоследствии о некоторых ароматических двуатомных одноосновных кислотах, увидим, что там его применение происходит еще легче и проще.

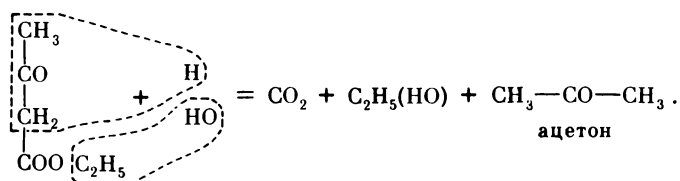
Существует еще синтетический случай образования, состоящий в присоединении же, только не угольного ангидрида, а окиси углерода к металлоорганическому соединению—окисленному алкоголю; способ этот не общий и констатирован только для этильного спирта. Если возьмем $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}$, т.е. алкоголь натрия или его этилат, как называют, и подействуем на него при нагревании окисью углерода CO , то в результате имеем



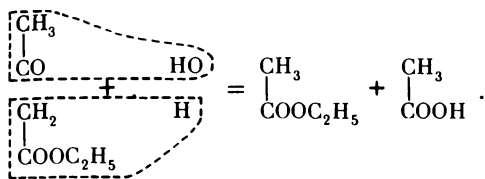
пропановонатровую соль, т.е. окись углерода вступает в соединение с С этиловой группы и в то же время присоединяет к себе окисленный натрий. Гораздо проще и лучше, можно сказать, является подобная реакция при образовании муравьиной кислоты; но там, вы знаете, нет углеводородной группы, там, следовательно, надо действовать окисью углерода на металлическое производное не алкогольное, а водное (на едкое кали, едкий натр при продолжительном нагревании), причем прямо образуется муравьинокислая соль $\text{KHO} + \text{CO} = \text{HCOKO}$.

Далее следует указать на способ синтетический крайне общего приложения,

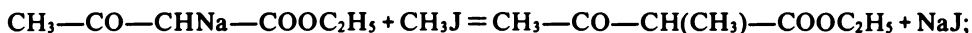
способ притом интересный по оригинальности, открытый Гейтером и разработанный Франкландом и Вислиценусом. Здесь нужно предварительно разъяснить некоторые соединения, которые стоят в системе гораздо дальше. Если вы на сложный уксусный эфир $\text{CH}_3\text{—CO—OC}_2\text{H}_5$ (сложный эфир есть продукт действия кислоты на алкоголь) действуете металлическим натрием, то получается твердое белое вещество, заключающее в [своем] составе натрий. Это твердое белое вещество оказывается металлическим производным особого сложно-эфирного соединения, которое называется ацетилованным уксусным эфиром, или ацетоуксусным эфиром, и представляет сложный этиловый эфир ацетоуксусной кислоты. Реакцию образования не буду описывать, а напишу строение этого ацетилованного или ацето-вещества. Последнее название само уже указывает на замещение ацетилом, радикалом уксусной кислоты (ацетилом называется вся та группа, которая в уксусной кислоте соединена с водным остатком, значит $\text{CH}_3\text{—CO}$). Если теперь такая группа встанет на место атома метильного водорода в уксусную кислоту, то получится ацетоуксусная кислота $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$, у которой карбоксильная группа осталась нетронутой. Водород карбоксильной группы можно заместить этилом и тогда имеем сложный ацетоуксусный эфир: $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$. Как мы сказали, при действии металлического натрия на сложный уксусно-этиловый эфир, тот ацетоуксусный эфир получается в виде кристаллического металлического производного. Теперь оказывается, что металлическое производное заключает в группе CH_2 вместо одного из этих двух атомов водорода натрий. Вот что получаете, когда действуете натрием на ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{—CO—CHNa—CO—O—C}_2\text{H}_5$. Если на это натровое производное действуете уксусной кислотой, то натрий элиминируется и получается $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$ ацетоуксусный эфир. Вещество это уже интересно в том отношении, что в нем имеее случай замещения металлом водорода, принадлежащего углеводородной группе, но сделавшегося обменчивым в силу близости и большего количества окисленного угля. Группа CH_2 , поставленная в соседстве с двумя группами окисленного угля, оказывается способной обменивать свой водород на металл при действии металлического натрия или его алкоголята, так что представляет вещество как бы слабо кислое. На этот случай я намекал, когда говорил, что есть вещества, которые далеки по строению от кислот, но обменивают на металл даже водород, соединенный с углем. Ацетоуксусный эфир способен довольно легко распадаться. Распадение происходит под влиянием кислот, воды, в особенности под влиянием щелочей и, смотря по условиям реакции, избирает различное направление. Для примера я возьму только одно направление распада и не натриевого соединения, а самого ацетоуксусного эфира. Это направление распада заключается в присоединении воды, т.е. водного остатка и водорода под влиянием кислот и щелочей, результатом его является угольный ангидрид, этиловый спирт и ацетон:



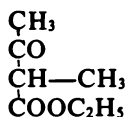
Кетонное распадение, но при измененных условиях (при действии крепкого спиртового раствора KNO в большом избытке) распадение, тоже основанное на гидратировании, идет иначе, т.е. иначе становятся водный остаток и водород, и получается уксусный эфир и уксусная кислота:



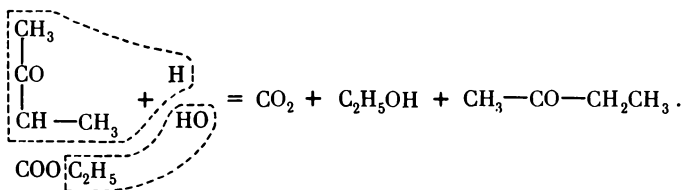
Это распадение кислотное, обращающееся к генераторам, производителям ацетоуксусного эфира. Так как водород группы CH_2 , пока он находится в ацетоуксусном эфире, способен замещаться металлом и далее на место металла можно ставить углеводородные и другие многообразные группы, то ацетоуксусный эфир дает чрезвычайно обширное поле для синтеза и между прочим для синтеза кислот. Возьмем его натриевое производное $\text{CH}_3\text{—CO—CHNa—COOC}_2\text{H}_5$, действуем на него, положим, иодистым метилом:



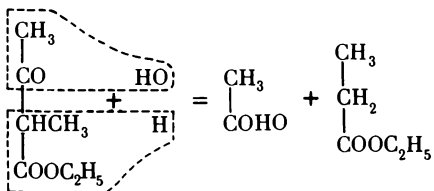
метил — CH_3 встанет на место натрия и получится:



Если произойдет кетонное распадение этого нового вещества, то отщепится группа CH_2 и произойдет метил-этил-кетон:



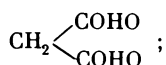
Если произойдет кислотное распадение, то получится метилированная уксусная кислота, которая есть не что иное, как кислота пропионовая:



В самом деле, метилированный метил есть уже этил и, следовательно, мы сделали шаг в ряду гомологичных кислот от простой кислоты к более сложной; но вместо метила можно взять этил или пропил того или другого строения; если произойдет распадение кетонное, получится сложный кетон, если кислотное — получится сложный эфир более сложной кислоты и притом кислоты определенного строения, так как вы знаете, какой радикал был поставлен на место натрия. Но этого мало. Если вы вставили в ацетоуксусный эфир на место водорода сначала натрий, затем радикал, который будем выражать буквой R, то оказывается, что теперь имеете дело с веществом, сохраняющим способность обменивать водород на металл. Заместить натрием сразу два атома

водорода в группе CH_2 не удается: пока один из двух атомов водорода не замещен углеводородным радикалом, другой атом обмениваться на металл не может, но раз один атом водорода замещен радикалом, другой способен замещаться натрием. Следовательно, имея соединение $\text{CH}_3\text{—CO—CHR—COOC}_2\text{H}_5$, вы можете на место водорода в группе CHR поставить металл, а вместо металла — тот или другой радикал и получите $\text{CH}_3\text{—CO—CR}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$; тогда, очевидно, кислотное распадение вам даст сложный эфир еще более сложной кислоты $\text{CR}^2\text{—COOC}_2\text{H}_5$ и притом опять известного строения. Возьмем отдельный случай. Если, с одной стороны, имеем этилированный ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{—CO—CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{—COOC}_2\text{H}_5$ и произвели кислотное распадение, если, с другой стороны, имеем двуэтилированный ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{CH}_3)_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$, то, очевидно, перейдем к эфиру не тождественному с предыдущим, но одинакового состава, т.е. получаем две изомерные кислоты, этилоуксусную и диметил-уксусную. Применение этого синтеза чрезвычайно обширно и уже привело ко многим интересным результатам.

К этому синтезу примыкает, можно сказать, им вызван, другой синтез, это тот, который разработан особенно немецким ученым Конрадом. Если водород группы CH_2 в ацетоуксусном эфире так легко обменивается на металл в силу близости двух кислородных атомов, то очевидно, надо ожидать, что и вообще водород, находящийся в такой близости к окисленному углю, точно также может замещаться, а такой случай имеем именно в кислоте, которую я писал на прошлой лекции, в двухосновной кислоте, представляющей случай замещения в метане двух атомов водорода карбоксильными группами

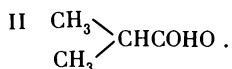
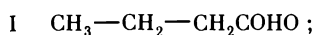


эта кислота называется малоновой. Вследствие того, что в малоновой кислоте группа CH_2 , как и в ацетоуксусной кислоте, соединена с двумя атомами окисленного углерода, водород ее способен к замещению металлом: можно получать натровое производное малоновой кислоты, т.е., употребляя ее эфир и соль, можем поставить на место одного водорода группы CH_2 металл, на место металла поставить радикал, можно оба водорода заместить металлом и затем радикалами. Вообще эти разнообразные замещения ведут к образованию или однозамещенной, или двузамещенной малоновой кислоты:



Заметим прием отщепления элементов угольной кислоты, ведущий от двухосновной кислоты к кислоте одноосновной или к замещению карбоксила водородом, в результате дает возможность переходить к кислотам одноосновным. Конечно согласитесь, что рядом с распадением подобные случаи синтетического образования ругаются, что в кислотах углеводородная группа находится в соединении с карбоксильной группой. Раз мы имеем также убеждение, понятно, что мы можем сказать, зная отношение спиртов: что изомерия кислот может обуславливаться только строением углеводородных групп. В кислотах предельных уксусного ряда, как называют жирные одноосновные кислоты, о которых мы и говорим, это группа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, т.е. алкогольный радикал, в соединении с карбоксильной группой будет общим выражением состава этих кислот. Если эта формула допускает случаи различной изомерии, имеем и изомерные кислоты. Стало быть, изомерия каждого члена в кислотном ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ определяется количеством изомеров алкоголя, который содержит одним атомом угля менее, чем кислота, о которой идет речь. Мы знаем, напр[имер], что метил и этил не представляют изомеров; поэтому уксусная

кислота одна, пропионовая кислота с C_3 одна. Мы знаем, что пропиловых радикалов два, первичный и вторичный, поэтому будем иметь соответственно две бутириновые, или масляные, кислоты: именно масляную кислоту и изомасляную; первая отвечает первичному пропиловому радикалу, другая — радикалу вторичного пропилового спирта, одна есть этилированная уксусная кислота, другая есть думетилированная уксусная кислота:

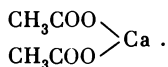


Кислот с C_3 , которые называются вообще валериановыми кислотами, мы будем иметь 4 по числу четырех бутиловых спиртов.

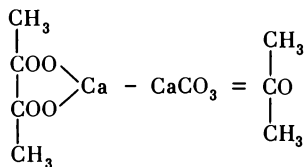
Затем кислот капроновых с C_6 , отвечающих гексильным спиртам, по теории имеем восемь, по числу возможных амиловых спиртов с C_5 в составе. Само собою разумеется, и другое отношение имеет место: количество изомерных видоизменений для данной кислоты равно количеству видоизменений первичного спирта, имеющего то же самое количество угля. Так первичных бутиловых спирта два, следовательно, и масляных кислот две; первичных амиловых спирта 4 и кислот с C_5 тоже будет 4 и т.д.

Затем можно сказать несколько слов о свойствах этих веществ. Если мы возьмем весь ряд предельных кислот одноосновных, то как и в других рядах, свойства физические будут постепенно изменяться. Муравьиная кислота — жидкость уже и не особенно нелетучая, уксусная кислота менее летуча и т.д., летучесть убывает. Физическое состояние в значительной степени определяется строением. Так, напр[имер], мы знаем кислоты, сохраняющие очень упорно жидкое состояние, и такие, которые будучи изомерны с первыми, очень легко при обыкновенной температуре твердеют. Однако когда количество углерода возвысится до некоторой степени, именно дойдет приблизительно до 9—10 атомов угля в частице, то вообще уже все кислоты всякого строения являются веществами твердыми, только более или менее плавкими. Когда такое твердое состояние наступило, то всего скорее можно назвать это вещество жирным. Действительно, все эти кислоты называются жирными, потому что, хотя самый низший член растворяется в воде и жира не представляет, но более сложные члены тверды и в воде нерастворимы. Отсюда получено название для всего ряда и различие (впрочем, практическое) на летучие, на нелетучие жирные кислоты и твердые. Впрочем, эти различия ничего строгого не имеют, так как летучими оказываются и многие из твердых жирных кислот. Об удельном весе кислот можно сказать, что в большинстве случаев более простые тяжелее воды, а с усложнением частицы, с увеличением количества угля они становятся легче воды. Что касается до химических свойств, то о кислых свойствах не буду распространяться, а также о способности образования сложного эфира; скажу только о способности некоторых из них претерпевать характерные распада: 1) распад с образованием определенного углеводорода под влиянием щелочи; 2) распад действием электролиза, о котором мы уже говорили; 3) распад, которое интересно по своему синтетическому характеру и имеет место при нагревании тоже щелочных солей с такими основаниями, которые образуют стойкие углекислые соли, всегда лучше известковых или баритовых; распад это ведет к образованию кетонов. Теперь в первый раз вы увидите, от чего кетон заимствовал свое название; ацетон, напр[имер], служит названием для простейшего кетона. Рассмотрим образование его из уксусной кислоты. Если водные остатки в двух частицах уксусной кислоты обменивали водород на двухатомный металл, кальций или барий, такое соединение есть

уксусноизвестковая или баритовая соль.

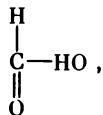


Сухая перегонка элиминирует из частицы уксусноизвестковой соли элементы углекислой извести, а все остальное из двух частиц уксусной кислоты, т.е. из тех, которые участвовали для образования известковой соли, остается неизменным, а это и есть ацетон:

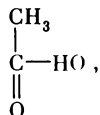


Поэтому название уксусной кислоты *acidum aceticum* дало начало названию вещества $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ ацетоном, а впоследствии название „ацетон” или „кетоны” вообще сделалось названием своего рода соединений, обладающих функцией подобной функции ацетона.

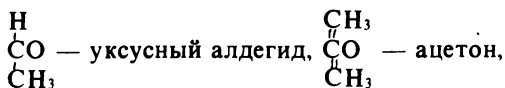
Лекция XLIV. Приступая к частному изучению кислот и их отношений, мы начнем с простейшего члена ряда, который будет CH_2O_2 , *муравьиная кислота*, по количеству углерода отвечающая метиловому спирту. Муравьиная кислота представляет неполный аналог других кислот, это вообще простой член ряда, весьма своеобразный и, пожалуй можно прибавить, вещество двойной функции не только кислотной, но и алдегидной. Хотя с этой точки зрения, и остальные кислоты представляют рядом с кислотным характером кетонный, но дело в том, что здесь алдегидное свойство очень характерно. Если напишем формулу муравьиной кислоты подробно, т.е.



и если сравним ее с формулой ближайшего гомолога уксусной кислоты:



то увидим, что там, где в уксусной кислоте стоит метил, здесь стоит водород. То же самое, стало быть, что видим между алдегидом и кетоном:

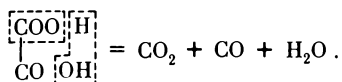


простейший кетон; далее видим, что алдегидная группа H присутствует как в CO

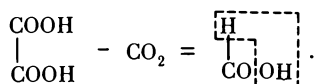
алдегиде, так и в муравьиной кислоте, точно так же в уксусной кислоте, пожалуй, тоже находится кетонная группа CH_3 , которая присутствует в ацетоне. Во всяком CO

случае вы видите, что различие между муравьиной кислотой и уксусной также велико, как между алдегидом и ацетоном. Муравьиная кислота была

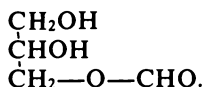
открыта впервые, как показывает само название в муравьях Доберейнером. Впрочем, не одни муравьи, но и другие насекомые вырабатывают в видах защиты это кислое вещество, напр[имер], в яде ос, пчел и других подобных едких жидкостях, которые выпрыскивают некоторые жуки, находится муравьиная кислота. В муравьях же присутствие этого вещества особенно заметно, всякому известен крепкий запах, который издают разрушенные муравьиные кучи. Если разрыть муравейник при сильном солнечном освещении, то можно наблюдать массу мельчайших капель, выпрыскиваемых муравьями и имеющих сильно кислую реакцию и едкие свойства. Кусая, муравьи подводят к укушенному месту заднюю часть своего тела и выпрыскивают жидкость, причем производят введение яда в два приема, и в результате происходит раздражение раны. Муравьи, пущенные бежать по лакмусовой бумаге, оставляют на ней красный след. Вообще кислые свойства жидкости, которая находится в муравьях, нетрудно констатировать тождеством запаха того муравьиного спирта, как выражаются просто, который получается из муравьев и искусственно приготовленной муравьиной кислоты, бросается в глаза и в нос. Но в настоящее время муравьиную кислоту из муравьев не готовят, хотя прежде это был единственный способ. Для этого раздавливали муравьев, процеживали получающуюся жидкость, насыщали щелочью и т.д. Заметим здесь же, что не одни насекомые и растения иногда содержат муравьиную кислоту и также, пожалуй, в видах защиты. Дознано, напр[имер], что едкая жидкость, которая находится в волосках обыкновенной крапивы *Urtica urens* включает муравьиную кислоту. Наконец присутствие ее несомненно и в других различных случаях; в хвое, в иглах сосновых и вероятно, поискав хорошенько, найдешь, что она весьма распространена в природе. Вскоре после того, как муравьиная кислота была узнана и изучена в органической химии, удалось приготовить ее и искусственно. Оказалось, что различные вещества, которые главным образом распространены в организмах растений и составляют питательный запас их вещества, принадлежащие к группе углеводов или к растительным кислотам высокой атомности, при осторожном окислении способны давать муравьиную кислоту. Крахмал, напр[имер], сахар различных сортов, обыкновенная виноградная глюкоза, виннокислая кислота при осторожном окислении дают муравьиную кислоту, и это был тот способ, которым муравьиную кислоту долгое время искусственно и готовили, способ, который дает хороший результат только при соблюдении известных предосторожностей, особенно при нагревании. Дело в том, что будучи в известном смысле алдегидом, легко окисляемым веществом, муравьиная кислота легко разрушается тем же окисляющим реагентом, который ее образует из сахаристого вещества. Обыкновенно значительная доля той кислоты, которая могла бы получиться, не получается, а вместо нее является углекислота, поэтому реакция окисления всегда сопровождается обильным выделением углекислого газа. Наиболее подходящим окисляющим реагентом для приготовления муравьиной кислоты из подобных веществ является смесь перекиси марганца со слабой серной кислотой. В настоящее время этот способ добытия муравьиной кислоты заменен другим более простым способом, который основывается на разложении кислоты щавелевой и напоминает нам реакцию приготовления аллилового спирта. Дело в том, что щавелевая кислота, встречаясь в природе готовою, получаясь легко из древесины и т.д., представляет дешевый подходящий материал, а распадение с образованием муравьиной кислоты происходит легко и притом в тех же почти условиях, как образование аллилового спирта, если нагревать щавелевую кислоту с глицерином. Аллиловый спирт образуется на счет глицерина, муравьиная кислота образуется из щавелевой кислоты. Щавелевая кислота известна нам как материал для приготовления окиси углерода и представляет элементы воды, окиси углерода и угольной кислоты.



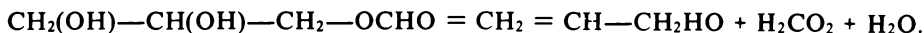
Но с другой стороны, если вы отнимите от нее только угольный ангидрид, то останется сумма элементов окиси углерода и воды, а эта сумма $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и будет муравьиная кислота.



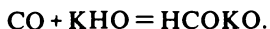
Такое раскалывание кислоты щавелевой и происходит в присутствии глицерина. Если смесь глицерина и щавелевой кислоты нагревать, то выделяется угольная кислота, а образовавшаяся чрез расщепление муравьиная кислота, реагируя с глицерином, дает моноформин глицерина, т.е. сложный эфир, который представляет первую ступень замещения.



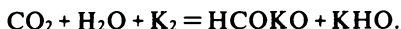
Если теперь этот моноформин подвергается дальнейшему нагреванию и, в особенности, если присутствует нашатырь, а его прибавляют нарочно, когда хотят получить аллиловый спирт, то моноформин раскалывается на воду, муравьиную кислоту и аллиловый спирт.



Но если производится нагревание без нашатыря и если по мере того, как раскалывание идет, вносится новое количество щавелевой кислоты, то главным продуктом реакции является муравьиная кислота и угольная кислота, так что моноформин уже будет, так сказать, промежуточный продукт, и так как в результате мы имеем превращение, расщепление щавелевой кислоты на CO_2 и муравьиную кислоту, сумма которых составляет формулу щавелевой кислоты, то глицерин действует как будто одним присутствием. Подобные случаи, как известно, довольно многочисленны, но сводятся к образованию нового промежуточного соединения. Здесь глицерин является quasi ферментом¹³⁰ превращения щавелевой кислоты в муравьиную кислоту в силу образования муравьинокислого эфира однозамещенного глицерина. Муравьиная кислота, как показывает самый ход реакции, в этом случае должна получаться довольно концентрированной: на частицу муравьиной кислоты приходится частица воды, но на самом деле раствор получается слабее, так как мы вносим воду со щавелевой кислотой в виде кристаллизационной. Этот способ наиболее употребителен в практике для получения муравьиной кислоты. Теперь обратимся к другим случаям образования муравьиной кислоты. Между ними одно из первых мест и по старшинству историческому принадлежит указанному уже нами присоединению окиси углерода к едкому кали или натру при нагревании. Если вы нагреваете едкое кали или натр в присутствии окиси углерода в запаянном сосуде, то легко происходит образование [соли] муравьиной кислоты



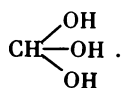
К этой реакции можно сказать примыкает целый ряд других реакций, можно, напр[имер], взять угольную кислоту, но только влажную и действовать на щелочной металл. Угольная кислота и щелочной металл соединяются и в результате получается муравьинокислая соль:



Очевидно, здесь нужно присоединение угольного ангидрида и металла с водородом. Этот водород и будет выделяться калием из [воды]¹³¹. Можно обойтись и без свободного металла, взять, напр[имер], амальгаму натрия и действовать уже аммиачной солью; при этом образуется некоторое количество муравьино-натровой соли:



Наконец, можно обойтись без щелочного металла, действуя цинковой пылью или цинком и углещинковой солью¹³² на горячий калийный щелок, причем так же образуется муравьинокислая соль. Словом, во всех этих случаях, где редуцирующее влияние угольной кислоты и металла для образования соли сходится или где присутствуют металл, угольная кислота и вода, может происходить образование муравьиной кислоты синтетически. Если муравьиная кислота приготовлена тем или другим способом в состоянии, напр[имер], более или менее водном, то приходится ее очистить от примесей, выделить из нее воду. Достигают этого тем, что муравьиную кислоту переводят в свинцовую соль, весьма хорошо кристаллизующуюся в блестящих, бесцветных призмах и довольно трудно растворимую. Свинцовая соль легко может быть разложена. Прежде для разложения свинцовой соли пользовались обыкновенно сероводородом: взяв сухую свинцовую соль и сухой сероводород, получали прямо свободную муравьиную кислоту, чистую и без примесей воды. Но можно разлагать свинцовую соль какой-нибудь кислотой, даже допуская присутствие воды в небольшом количестве, так как если муравьиная кислота получается из чистой перекристаллизованной соли, но с некоторым количеством воды, то последнюю уже легко удалить, настаивая на щавелевой кислоте, лишенной кристаллизационной воды или даже какой-либо соли, свободной от кристаллизационной воды, сернонатровой и т.п. Муравьиная кислота принадлежит к веществам, хорошо изученным. Это бесцветная, прозрачная жидкость, удобоподвижная, с весьма сильным кислым запахом. Запах этот так силен, что если нюхать неосторожно, он производит в носу то колющее ощущение, которое дает сернистый ангидрид, крепкая уксусная кислота; и в разведенном состоянии муравьиная кислота все-таки имеет своеобразный запах, напоминающий запах муравьев. Совершенно безводная муравьиная кислота кипит при 99° почти как вода и при охлаждении застывает в кристаллическую массу. Это кристаллическое состояние муравьиной кислоты сохраняется до +8 — +9°, затем кристаллы плавятся. С водою это вещество смешивается во всех пропорциях. Однако тут происходит не простое смешение, а есть и некоторое химическое соединение. Дело в том, что если прибавлять воды к муравьиной кислоте, то происходит некоторое уплотнение и вместе с тем повышение точки кипения. Водная муравьиная кислота кипит выше 100° и наибольшее постоянство, по-видимому, отвечает формуле муравьиной кислоты + частица воды, т.е. $\text{C}_\text{H}_4\text{O}_3$, а это как раз формула того непрочного легко разлагающегося тригидрата, о котором говорили при кислотах, т.е. гидроксированный болотный газ:



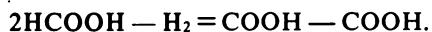
Удельный вес муравьиной кислоты наиболее значительный между всеми кислотами этого ряда. Удельный вес уксусной кислоты уже почти одинаков с водою, муравьиной же кислоты несколько более воды, приблизительно на 1/5 тяжелее воды. Вещество это обладает горючестью, но не сильною: сама по себе муравьиная кислота не может быть зажжена, как винный спирт. Понятно, что так как это многоокисное вещество, то окисление не может идти энергично, но

однако же, если пары муравьиной кислоты зажигать, то они сгорают бесцветным голубым пламенем. Кислые свойства этого вещества весьма сильны, из одноосновных кислот это самая энергичная кислота. В самом деле за исключением тех случаев, где меньшая растворимость, напр[имер], соли, меньшая летучесть может способствовать выделению муравьиной кислоты из соединения, последняя вытесняет другие органические кислоты. Она по силе, едкости кислотности приближается, можно сказать, к неорганическим кислотам. Крепкая муравьиная кислота быстро производит на коже ожог, разрушение эпидермиса, как делают и минеральные кислоты.

Что касается до химических свойств, то понятно, что прежде всего мы имеем образование солей со значительной энергией. Но кроме того характерная сторона муравьиной кислоты — ее легкая окисляемость и небольшое постоянство: совершенно так же, как легко она образуется, она соответственно этому и легко распадается. Напр[имер], крепкая серная кислота, действуя на муравьиную кислоту при нагревании, тотчас разрушает ее с выделением окиси углерода; также нагретая сама по себе до высокой температуры (собственно даже ее пары), она распадается и при том можно вызвать распад на водород и угольную кислоту. Особенно легко это последнее характерное распадение происходит в присутствии платиновых металлов в размельченном состоянии, губчатой платины и других; продуктами распада являются угольная кислота и свободный водород. Довольно интересно распадение, которое муравьиная кислота может претерпевать в виде солей. Если муравьиную кислоту в виде какой-нибудь муравьино-кислой соли, положим калиевой, будем нагревать со щелочью КНО, то получится водород и угольная соль, в данном случае K_2CO_3 .

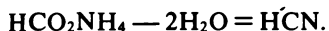


Таким образом, нагревание муравьиной кислоты может вести и к образованию чистого водорода. Вы припомните, что таким приемом добывания водорода уже воспользовался Кальете (Cailletet) при своих опытах сжижения этого газа. При сплавлении с избытком едкого кали муравьинокалиевая соль переходит в щавелевокалиевую

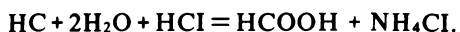


Если же нагревается щелочная соль муравьиной кислоты без щелочи, то при соблюдении некоторых температурных условий реакция идет так, что выделяется водород, а остатки от двух частиц муравьино-калиевой соли соединяются и получается $C_2K_2O_4$, т.е. щавелевокалиевая соль. Наконец, как алдегид муравьиная кислота легко окисляется и, следовательно, является довольно энергичным восстанавливающим веществом. Муравьиная кислота легко восстанавливает соли благородных металлов и некоторые органические вещества. Что касается до солей муравьиной кислоты, то хотя для нее собственно и известны средние только соли, но по аналогии с уксусной кислотой, вероятно, возможны основные и кислые соли, хотя это ненастоящие кислые. Соли муравьиной кислоты сами по себе так характеризуются: вещества, более или менее легко растворимые, способные большею частью кристаллизироваться, довольно легко узнаваемые по развитию, напр[имер]: с серной кислотой характерного кислого запаха, напоминающего до некоторой степени запах уксусной кислоты, и вместе с тем по развитию с крепкой серной кислотой окиси углерода. Получение окиси углерода характерно. Далее стоит еще указать на особенно легкое восстановление некоторых солей, как, напр[имер], ртутных и серебряных. Что касается других солей, то кали, натр и аммоний дают с муравьиной кислотой соли, легко растворимые и хорошо кристаллизующиеся. При нагрева-

нии муравьино-аммониевая соль HCOONH_4 теряет две частицы воды и превращается в синильную кислоту:



И обратно синильная кислота в присутствии сильных кислот (а также щелочей) присоединяет две частицы воды и превращается в муравьино-аммониевую соль или, вернее, в муравьиную кислоту и аммониевую соль той кислоты, которую употребляем:



Эти отношения, которые входят в рамку образования кислот, вообще по методу цианистых соединений: цианистый метил CH_3CN дал бы нам уксусную кислоту CH_3COOH , а цианистый водород дает муравьиную кислоту HCOOH . Дальше между муравьинокислыми солями обращает на себя внимание по своей легкой кристаллизации в виде длинных игол свинцовая соль $(\text{HCO}_2)_2\text{Pb}$, о которой я уже упоминал, и железная окисная соль, окрашенная в желтокрасный цвет и затем, как наиболее характерные, стоят ртутные и серебряная соли. Я говорю ртутные соли, так как таких солей мы имеем две, закисную и окисную, причем закисная соль постояннее, чем окисная. Если вы возьмете некоторое количество муравьиной кислоты [и] свежесажженной окиси ртути, в муравьиной кислоте растворяется в бесцветную прозрачную жидкость и если муравьиная кислота концентрирована, то удастся получить прямо белый кристаллический чешуйчатый осадок: это ртутная соль окиси. Из разведенного раствора не получается этого осадка. Закисная соль менее растворима и характерно происходит из окисной. Если осторожно нагревать раствор окисной соли, то при температуре, не доходящей до кипения, слышится шипение вследствие выделения газа, чрез некоторое время начинается в жидкости мутится и получается обильное количество белых кристаллов чешуистых, похожих на окисные, но представляющих уже закисную соль. Дело в том, что некоторая доля взятой муравьиной кислоты окисляется в угольную кислоту на счет кислорода ртути, которая из окисного состояния переходит в закисное, и получается закисная ртутная соль, которая гораздо менее легко растворима, чем окисная.



Если мы не остановимся на этом, а будем продолжать нагревание с меньшей осторожностью, то происходит новое выделение угольного ангидрида, а вместе с тем кристаллы исчезают и осаждается тяжелый серый порошок; при кипячении происходит полное разложение.



Серый осадок есть не что иное, как размельченная ртуть; стоит этот порошок профильтровать, несколько прожать в бумаге, и ртуть получается со своим характерным видом; следовательно, муравьиная кислота в конце концов восстановила металл. Когда имеют дело с очень небольшими количествами муравьиной кислоты, то проба эта обыкновенно и делается. Тогда разумеется, на этой средней фазе получении закисной соли, не удастся остановиться, но даже при очень малом количестве муравьиной кислоты часть окиси восстановится в серый порошок металлической ртути, который садится на самое дно, а сверху будет избыточная окись. Взяв затем стеклянную палочку с оплавленным концом и придавив серый порошок, находящийся на дне, к стеклу, затем металлические блески, в которые сливаются мелкие капельки ртути. Вот этого всего достаточно, чтобы характеризовать муравьиную кислоту и отличить ее от других кислот и, главное, от уксусной кислоты, ближе всего к ней стоящей.

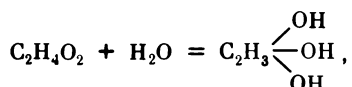
Уксусная кислота — вторая в ряду жирных кислот принадлежит по историческому значению к наиболее старым, интересным веществам. Она была известна в древности, но не в чистом виде, а более или менее разведенная с различными, напр[имер], ароматическими примесями. Для уксусной кислоты издавна известен искусственный способ образования окислением этилового спирта, который применяется, когда дело идет о приготовлении уксуса. Другой способ, имеющий фабричное значение и служащий для получения уксусных солей и самой уксусной кислоты в более концентрированном виде, это сухая перегонка некоторых углеводов, особенно древесины. Древесина, вещество дерева, принадлежит к числу углеводных веществ, т.е. представляет по формуле как бы соединение угля с водою, подобно крахмалу и многим сахаристым веществам. Известно, что при сухой перегонке дерева получаются, кроме веществ маслообразных, нерастворимых, образующих деготь, пригорелые масла и водные жидкости. Водная часть перегона включает, правда, разные продукты, но главные между ними по количеству — метиловый спирт, ацетон и уксусная кислота. Вот эту уксусную кислоту, получаемую сухой перегонкой дерева в нечистом состоянии, обладающую бурым цветом и сильным пригорелым запахом, называют просто древесной кислотой или пригорело-древесной кислотой, *acidum pyrolignosum*. Из этого вещества можно получить и чистую уксусную кислоту. Но само собою понятно, что любая уксусная жидкость может быть употреблена для получения кислоты. Прежде чем говорить об этом, скажу, каким образом вызывается окисление тех смесей, которые содержат большее или меньшее количество этилового алкоголя. Абсолютный алкоголь удается окислить только химическими реагентами. Для приготовления уксуса подвергают окислению этиловый алкоголь, более или менее разведенный, содержащий примеси. Уксус содержит 5%—15% уксусной кислоты, откуда можно судить, сколько должно содержаться спирта в окисляемой жидкости. Окисление это само по себе чрез прикосновение с воздухом не идет или по крайней мере незначительно, медленно. Но если поверхность искусственно увеличена, или напр[имер], присутствует скважистое тело, а еще лучше, если оно принадлежит к числу тех, которые имеют способность сгущать газ на своей поверхности, как губчатая платина, пожалуй, уголь, то в таком случае окисление идет энергично, но все-таки полной энергии и правильного хода достигает только при так называемом уксусном брожении, которое, по исследованиям Пастера, происходит под влиянием развивающихся организованных существ. При образовании уксуса из спиртовых жидкостей, т.е. при окислении этилового спирта, играет роль низший организм, который в общежитии известен под названием уксусного гнезда, а у ботаников под названием *Mycoderma acetii*. Чтобы окисляющее действие этого организма имело место, нужно, чтобы он развивался не в жидкости, а на ее поверхности. В самом деле, когда спиртовая жидкость подвергается уксусному брожению, на поверхности образуется легкий слой, пленка. Окисление этилового спирта под влиянием низшего организма не единичный процесс: окисание молока, напр[имер], также зависит от развития на его поверхности известного низшего организма *Oidium lactis*, который свертывает и окисляет, т.е. производит два разные процесса. Свернуть можно сычугом¹³³, соляной кислотой, а окисление вызывается только особым низшим организмом, появляющимся в виде пленки. То же самое имеет место для уксуса: только, тогда если этот организм развивается на поверхности жидкости, окисление идет быстро. Итак, с одной стороны, имеем настоящее брожение, так как этот химический процесс совершается при действии организованного фермента, а с другой стороны, этот процесс отличается от спиртового брожения и брожения других веществ тем, что здесь фермент вызывает не расщепление бродящего органического вещества, а служит переносчиком кислорода на это вещество.

Лекция XLV. Вот как описывает Пастер образование уксусной кислоты из винного спирта под влиянием низшего организма, развивающегося на поверхности жидкости. Если взять спирт разведенный, смешанный с водою, и если подвергнуть его действию воздуха, пропуская по каплям по длинному шнуру, то собирая жидкость со шнурка, вы имеете почти неизменное вещество. Но если тот же самый шнурок предварительно протянуть чрез жидкость, окисляющуюся под влиянием низших организмов, то идет естественное окисление и со шнурка стекает уксусная кислота, почти не содержащая спирта. Или, напр[имер], можно взять такие условия, при которых организм может развиваться на поверхности жидкости, затем вынуть питательную жидкость, на которой развитие происходило, посредством пипетки и осторожно заменить ее новой смесью чистого спирта с водою. Под [влиянием] этих организмов произойдет превращение помещенной таким образом жидкости в уксусную кислоту. Но раз окисление идет, то организм останавливается в своем развитии, т.е. иначе, спиртовая жидкость не представляет более питательной почвы и жизнь организма делается уже ненормальною, между тем окисляющее влияние происходит чрезвычайно определенно. Итак, для того, чтобы началось такое окисление, нужно, чтобы прежде всего развился организм; откуда же он возьмется? Зародыши этого организма, как зародыши всяких ферментов, приходят из воздуха; но для развития их нужны подходящие условия и питательные вещества, которые даются присутствием обыкновенных веществ, необходимых для питания, именно фосфорнокислых солей и азотистых веществ. Это объясняет, почему чистая спиртовая жидкость, долгое время оставаясь на воздухе, не окисляется, а та же спиртовая жидкость, если к ней примешать различные вещества, способные питать низшие организмы, скоро подвергаются окислению. Чрезвычайно быстро подвергаются окислению сахаристые жидкости, когда они, напр[имер], содержат такие примеси, как растительный сок; между тем как вскипяченная, лишенная зародышей они при тех же условиях без доступа воздуха не окисляются. Но как обыкновенно бывает, чистое развитие организмов в определенном направлении не идет: кроме главного организма, связанного с известным брожением, образуются побочные. При добывании уксуса в жидкости, которая подвергается окислению под влиянием упомянутого организма, образуются новые организмы, которые не только не усиливают брожения, но прямо враждебны ему. В данном случае таким враждебным организмом являются малые, быстро движущиеся животные, видимые простым глазом в виде простых червячков, называемых *Anguillula acetii*. Эти маленькие червячки, погружая своими движениями пленку микодерма, мешают окислению, так как микодерма действует как окисляющее средство только тогда, когда находится в прикосновении с воздухом. Если вся микодерма погрузится, то окисление останавливается или идет очень плохо.

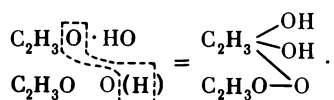
После сказанного понятны те приемы, которые употребляются для приготовления уксуса из спиртовых жидкостей, нечистых виноградных вин, пива и проч. Для приготовления пивного уксуса жидкость наливается в открытые или плохо прикрытые, не совсем полные бочки, которые ставятся в помещении нагретом до известной довольно высокой температуры (около 30°). При этих условиях идет окисление, сначала медленно, потом оно устанавливается и принимает известную норму. Когда окисление пошло, тогда как на заводах, так и при домашнем приготовлении уксуса стараются вынимать уксус, не колыша жидкости, или посредством ливера из нижнего слоя или спускают ее снизу, чрез отверстие в сосуде, сохраняя верхнюю пленку. В таком случае, раз организм в бочке существует, новое количество неокисленной жидкости, прибавленное взамен взятой, быстро подвергается превращению в уксус и, если вы имеете такую бочку, уже употребленную, которая следовательно уже содержит зародыши организмов, напр[имер], то окисление спиртовой жидкости

в уксус идет легче, быстрее, чем в какой-либо другой бочке. Само собою разумеется, что с другой стороны наибольшая площадь прикосновения с кислородом воздуха должна усилить окисление, и действительно такой способ ускорения существует и у немцев называется *Schnellessigfabrication*. Он имеет место, тогда, когда бочка поставлена не на дно вертикально, а боком и наполнена древесными стружками, обыкновенно букового дерева, которые напитывают уксусом, содержащим зародыши *Mucoderma acetii*, и потом проводят в бочку жидкость, назначенную для окисления, из особого резервуара чрез маленькое отверстие. Каплющая в эту бочку и пропускаемая по стружкам жидкость стекает мало-помалу, идя сверху вниз, где она вытекает и собирается. Такая бочка имеет отверстие внизу и вверху для обмена воздуха. Воздух, входящий в жидкость сверху, приводит кислород, а выходящий снизу уже беднее кислородом; окисление вызывает в бочке значительное повышение температуры (почему иногда при этой фабрикации наблюдают известную температуру). Таким образом достигают быстрого превращения спиртовой жидкости в уксусную. Если дело идет о получении собственно уксусной кислоты, обыкновенным материалом здесь служит древесная уксусная кислота как наиболее дешевый материал, и вот как ее очищают. Получают соль известковую или натровую и потом ее нагревают, выпаривши досуха, до 300°. Различные примеси, которые придают древесной кислоте бурый цвет и пригорелый запах, устраняются нагреванием; чрез то, что они частью улетучиваются при нагревании, частью разрушаются высокой температурой. Уксуснокислые соли эту температуру переносят еще без изменения и если затем черную массу, как бы обугленную, подвергать выщелачиванию, то получается сравнительно чистый раствор; если была взята известковая соль, то двойным разложением с содой получают углекислая известь и раствор уксуснокислого натрия. Главное вещество между уксусными солями есть уксуснокислый натрий; из него уже по преимуществу готовят уксусную кислоту. Другим материалом иногда служит и в особенности прежде служила также довольно употребительная и встречающаяся в продаже соль, уксусносвинцовая соль. Возьмем ли мы ту или другую соль, остается ее перегнать с серной кислотой, чтобы получить уксусную кислоту значительной концентрации; однако же тут заметим, что прямо получить уксусную кислоту отвечающую [формуле] $C_2H_4O_2$, не удастся. Дело в том, что если возьмете совершенно сухую соль и затем концентрированную серную кислоту, то у вас, кроме освобождения уксусной кислоты, серная кислота начинает действовать на органическое вещество окисляющим образом и в результате происходит разрушение некоторой части органического вещества с появлением сернистого ангидрида. Уксусная кислота, таким образом приготовленная, не будет чиста: она будет заключать сернистый ангидрид, почему придется ее еще перегонять, напр[имер], над перекисью свинца, чтобы удалить сернокислый ангидрид в виде с какой-нибудь серносвинцовой солью¹³⁴. Затем нужно удалить воду, которая примешана к уксусной кислоте. Когда дело идет о приготовлении больших количеств уксусной кислоты, выгоднее разлагать соль не самой концентрированной серной кислотой, а менять приемники в течении перегонки, тогда переходит в известный момент перегонки уксусная кислота значительной концентрации. Так на химических заводах и делают. Но во всяком случае так приготовленная кислота, какова бы она ни была, все еще является веществом, содержащим воду. Для получения ее в совершенно безводном состоянии пользуются тем, что уксусная кислота тверда почти при обыкновенной температуре. Если вы возьмете концентрированную уксусную кислоту, положим, даже жидкую при обыкновенной температуре, охладите ее, то она превращается в белую листовую кристаллическую массу. Если концентрация значительна, она сохраняет свое твердое состояние до температуры 16°, это точка плавления чистой уксусной кислоты. Поэтому, из застывшей массы сливанием

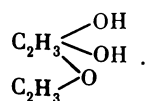
удалите жидкую часть, которая образуется всегда, напр[имер], при 10—15°, если затем еще раз остаток расплавите, закристаллизуете, еще раз сольете, то такими операциями получается совершенно чистая кристаллическая уксусная кислота *acidum aceticum glaciale*, отвечающая формуле $C_2H_4O_2$, с точкой плавления выше 16° и точкой кипения около 118°. Конечно, в большинстве случаев приготовление такой уксусной кислоты и не нужно; но уксусная кислота, более или менее концентрированная, играет различную роль частью в промышленности и в химии как кислота, а иногда и как растворитель, особенно, напр[имер], как растворитель для веществ, подвергаемых окислению посредством хромовой кислоты. Она очень удобное вещество, смешивается с водою во всех пропорциях, даже соединяется с винным спиртом; концентрированная же уксусная кислота соединяется с маслами, кислород-содержащими, так что она служит растворителем для массы веществ. К этим физическим свойствам прибавлю, что она в чистом состоянии легко соединяется с водою. При прибавлении воды сначала происходит уплотнение, увеличение удельного веса, потом понижение его, наибольший удельный вес как раз будет отвечать формуле:



т.е. опять тому же тригидрату как для муравьиной кислоты; это есть глицерин винильного радикала C_2H_3 , в котором все три водных остатка примыкают к одному атому угля. Такой гидрат уксусной кислоты, несомненно существующий, мы можем принять в смеси уксусной кислоты с водою, имеющей наибольшую плотность. Если уксусная кислота способна соединяться с водою прямо, то совершенно понятно, что уксусная кислота должна быть способна соединяться и с уксусной кислотой. В самом деле, что такое уксусная кислота? Это вода, в которой один атом водорода замещен радикалом C_2H_3O — ацетилом, следовательно, две частицы уксусной кислоты мы можем себе представить соединенными так:

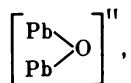


Если присоединяется вода, то кислород ацетила идет на образование с одним атомом водорода воды водного остатка; если мы имеем замещенную воду, т.е. $C_2H_3O(H)O$, тогда точно так же можно себе представить, что кислород ацетила первой частицы уксусной кислоты с (H) второй может образовать водный остаток и на счет получившегося свободного сродства у каждой частицы обе они соединяются и дают как бы уксусный эфир винильного глицерина.

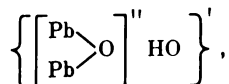


Что такие соединения существуют действительно в уксусной кислоте в обыкновенном виде, это показывает одно ее весьма интересное физическое свойство. Уксусная кислота кипит при 118°; то оказывается, что плотность пара уксусной кислоты при температуре не особенно высокой (около 130—140°) отвечает несравненно большей частице. Она, правда, не достигает плотности двойной частицы, но отступает от нормальной. Поэтому допущение таких соединений, которые могут быть, пожалуй, более сложны и разнообразны, объясняет такие вещества. Эти соединения диссоциируют, превращаясь в пар, но не

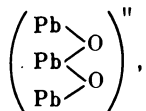
тотчас и частью они находятся и в парах уксусной кислоты, если температура не особенно высока; затем понятно, что они могут давать такие кислые соли, которые будут являться по составу ничем другим, как соединением средней соли с уксусной свободной кислотой. Что касается до химических свойств уксусной кислоты, то по своим кислым свойствам она занимает второе место. Действительно и по составу, и по энергии свойств¹³⁵ она должна встать рядом с муравьиной кислотой, ее соли похожи на муравьиные; только свинцовая соль легче растворима, нелегко кристаллизуется, хотя может хорошо кристаллизоваться и содержит кристаллизационную воду, соли ртутные и серебряные уже сравнительно не так легко разлагаемы, как при муравьиной кислоте, а более постоянны. Крепость уксусной кислоты различают практически способностью растворять различные эфирные масла. Понятно, что соли уксусной кислоты довольно легко узнаются по развитию характерного запаха уксусной кислоты и потом по окраске с солями окиси железа, которая, впрочем, свойственна и солям муравьиной кислоты. Некоторые из солей уксусной кислоты имеют практическое значение. Во-первых *уксуснокалиевая*, *уксуснонатриевая* соль имеют аптечное значение. Если нагревать уксуснокалиевую соль до плавления, она плавится в бесцветную жидкость и застывает потом в массу, состоящую из листоватых кристаллов, жирных на ощупь. Эта листоватость дает основания для названия уксуснокалиевой соли *terra foliata tartari*. При растворении безводных уксуснощелочных солей (K и Na) в уксусной кислоте образуются так называемые кислые соли, напр[имер], $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$. Объяснение их дано выше. Эти соли кристалличны, при нагревании до 200° выделяют чистую уксусную кислоту. *Уксуснокислый аммоний* ничего не представляет особого. Между землистощелочными солями находятся тоже вещества, кристаллизующиеся и легко растворимые, а между солями тяжелых металлов некоторые обращают внимание по практическому применению. Так, напр[имер], *уксусносвинцовая соль* $(C_2H_3OO)_2Pb + 3H_2O$ есть вещество, которое в продаже несет < >¹³⁶ название сатура или свинцового сахара¹³⁷. *Saccharum Saturni* (Saturnus у алхимиков — свинец). Это вещество может служить для приготовления основных свинцовых уксусных солей. Если принять во внимание двухатомность свинца, то образование основных свинцовых уксусных солей станет понятно. В $Pb''(OH)$ вы имеете очевидную одноатомную группу; такая группа может заместить один атом водорода в уксусной кислоте, следовательно, вы имеете один уксусный радикал при двухатомном металле, т.е. соль с пропорцией кислоты к основанию ненормальной. Далее два атома, 3, 4 атома свинца могут вступать в соединение с кислотой. Если два атома свинца будут соединены кислородом, то происходит двухатомная группа:



которая может насытить две частицы уксусной кислоты. Если же такая группа соединяется с водным остатком, получается одноатомная группа:



которая может дать соединение с одной частицей уксусной кислоты. Три атома свинца будучи соединены кислородом



могут насытить две частицы уксусной кислоты и т.д. Итак, мыслимо бесконечное множество свинцовых солей или вообще основных солей двуатомных или многоатомных металлов. И действительно, водный раствор уксусного свинца (легко растворимое вещество, дающее сладковатый раствор, откуда и название его свинцовым сахаром) легко растворяет значительное количество свинца и таким образом получают различные основные соединения. Из этих основных соединений уже слабыми щелочными веществами легко осаждается гидратная окись свинца и даже углекислота осаждает углекислую окись свинца. При приготовлении углесвинцовой соли, т.е. свинцовых белил, путем технического смешивания раствора средней уксусносвинцовой соли с размельченной окисью свинца, и в смесь пропускается угольная кислота; свинцовая окись превращается в углекислый свинец, а в растворе остается средняя уксусносвинцовая соль. Раствор уксусносвинцовых солей представляет то, что называется в аптеках свинцовым уксусом и свинцовым экстрактом. Он прозрачен, бесцветен; но если его разведем большим количеством воды, то происходит некоторое распадение соли, если же вода взята обыкновенная, неперегнанная, т.е. содержащая известковые соли, то распадение тем виднее и получается белая молочная жидкость, содержащая гидратный свинец, известная свинцовая вода *Aqua mineralis Gulardi*. Довольно интересное значение имеет также *уксусномедная соль*. Средняя уксусномедная соль — это то, что называется венецейской ярью *aerugo nobilis*, а затем, если это вещество соединяется с окисью меди, то получают различные основные соли. Такие основные соли известны и не для одной уксусной только кислоты, а вообще для жирных кислот [это] происходит, если медь касается кислоты в присутствии воздуха. Те медные зеленые пятна, которые происходят, напр[имер], на предметах латунных, медных, бронзовых от какого-нибудь маслообразного вещества, сала и т.п., представляют примеры образования в присутствии кислорода воздуха медных соляных соединений той кислоты, которая в данном веществе находится, напр[имер], в виде глицерида. Если кислота свободна, то действие ее энергичнее, быстрее, и получается масса основной медной соли. Приготовление основной уксусномедной соли состоит просто в том, что медные листы перекладываются суконками, смоченными уксусом, или, как практикуется во Франции, медные листы перекладываются виноградными выжимками. Там на счет остатка сахаристых веществ происходит сперва алкогольное, затем уксусное брожение, и в результате слой смеси медных основных уксусных солей, именно той смеси, которая составляет известную общеупотребительную для крыш зеленую краску ярь медянку. Что касается до уксусносеребряной соли, то стоит ее заметить как вещество очень постоянное и характерное по форме: она кристаллизуется в плоских, длинных иглах. Свежекристаллизованная соль совершенно постоянна и [поэтому]¹³⁸ очень резко отличается от муравьиной соли.

За уксусной кислотой идет третий член ряда *пропионовая кислота* $C_3H_6O_2$ или



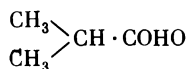
Последняя формула показывает, что это вещество включает этиловый радикал. Отсюда следует, во-первых, заключение о том, что для пропионовой кислоты невозможно иметь изомеров, так как этил представляет один только случай строения; во-вторых, эта формула указывает и на синтез пропионовой кислоты. В самом деле, и практически наиболее удобный способ получения вещества заключается в синтетическом образовании из цианистого этила C_2H_5CN . Но это, разумеется, не единственный способ. Между прочим, получали пропионовую кислоту посредством брожения глицерина. Оказывается, что глицерин, подвергнутый действию изомицетов, дает часто пропионовую кислоту. Получали ее же посредством восстановления нодистым водородом молочной кислоты, которая есть не что иное, как оксипропионовая кислота $C_2H_4(OH)(COHO)$. Но, во всяком

случае, главный способ получения есть синтез методом цианистых соединений. Пропионовая кислота получается в чистом состоянии, как и уксусная кислота, из солей при разложении их кислотами. Но здесь интересно то, что пропионовая кислота при самом выделении может быть получена в маслообразном виде. В самом деле, в этом веществе уже обнаруживаются некоторые свойства более высоких кислот. Уксусная кислота, муравьиная кислота во всех пропорциях смешиваются с водой; пропионовая кислота с чистой водой смешивается тоже во всех пропорциях, но с водою, содержащей некоторые соли, может и не смешиваться. Напр[имер], прибавление хлористого кальция к воде выделяет значительное количество пропионовой кислоты в виде легкой маслообразной жидкости, и это уже хороший признак промежуточного положения пропионовой кислоты между высшими кислотами¹³⁹ и уже упомянутыми. С другой стороны, по запаху пропионовая кислота тоже промежуточное вещество. У высших кислот вы заметите большую интенсивность запаха прогорклым маслом. Этот запах есть в пропионовой кислоте, хотя уксусный оттенок еще силен. Пропионовая кислота по свойствам довольно близка к уксусной кислоте, но удельный вес менее, чем удельный вес уксусной кислоты, он уменьшается с увеличением частичного веса кислоты, а точка кипения увеличивается. Точка кипения пропионовой кислоты около 140°. Подобно уксусным и муравьиным солям, большая часть солей пропионовой кислоты растворима и хорошо кристаллизуется, но серебряная соль сравнительно не так постоянна, как уксусно-серебряная, она не дает плоских характерных игольчатых кристаллов. Замечу, кстати, что серебряная соль вообще играет в руках химика весьма важную роль, когда идет речь об исследовании кислот вообще и в особенности этого описываемого ряда. Во-первых, серебряная соль безводна, поэтому если подвергаем анализу серебряную соль, то можно быть уверенным в большинстве случаев, что имеем дело без кристаллизационной воды. Далее количество серебра в соли дает понятие о величине частицы, а количество серебра определяется чрезвычайно легко. Если кислота летуча, стоит только осторожно прокалить серебряную соль, и остается серебро белое, матовое, иногда даже несколько сохраняющее первоначальный вид кристаллов; в нем, правда, есть [некоторое количество]¹⁴⁰ химически соединенного угля. Если растворяете такое серебро, то получаете черный остаток, но количество угля ничтожно, так что находится в пределах ошибки взвешивания, почему может быть оставлено в стороне при обыкновенном исследовании. Итак, стоит отвесить определенное количество серебряной соли кислоты, прокалить до полного удаления органического вещества, взвесить оставшееся количество серебра и оно покажет, сколько было серебра в соли, а следовательно, как велика была частица кислоты. Если не ошибаюсь, пропионово-серебряная соль содержит серебра 59% или около того, [а соль] уксусной кислоты — 64% с лишком.

Затем серебряная соль имеет значение и, с другой стороны, для жирных летучих кислот. Если имеют смесь кислот и вносят окись серебра в такую смесь, насыщая кислоты постепенно, то тогда, понятно, прежде всего получают серебряные соли кислот более энергичных, хотя иногда при довольно высокой частице кислоты может одерживать верх нерастворимость. Положим, имеете смесь с уксусной или масляной кислотами; при насыщении окисью серебра получаете сначала уксуснокислую соль, а в последних порциях — маслянокислую. Но если серебряная соль кислоты более высокого частичного веса гораздо труднее растворима, то и эта кислота дает соль. Во всяком случае фракционированное насыщение смеси кислот окисью серебра дает возможность разделять кислоты. То же еще лучше происходит посредством фракционированного осаждения. Если, положим, имеете смесь кислот, насыщаете едким натром, или аммиаком, или известью, вообще основанием, которое со свободной кислотой дает растворимую соль, то легко ее фракционировать, т.е. порциями осаждают

азотнокислым серебром такую жидкость и затем отдельно собирать эти порции; вы увидите, что количество серебра в них неодинаково. Если, напр[имер], имеете смесь пропионовой и уксусной кислоты и поступаете так, то получаете сначала осадок пропионовоуксусной соли, в первую голову осаждается более сложная кислота, труднее растворимая, второй же осадок представляет смесь обеих, далее тоже смесь, но более богатая уксусной кислотой и т.д. и в конце концов уксусновинная соль¹⁴¹. Итак, повторяя это более двух раз, фракционированное осаждение двух кислот является применимым как для отделения, так и [для] определения их натуры и так как каждая серебряная соль дает известное количество серебра, этим определяется величина частицы кислоты.

Лекция XLVI. Для одноатомных кислот с 4 атомами угля формулы $C_4H_8O_2$ мы знаем двух представителей. Мы говорили уже о том, что две кислоты масляных, или бутириновых, как их еще называют, отвечают двум первичным бутиловым спиртам, т.е. содержат в соединении с карбоксильной группой группу пропиловую, которая может быть построена двумя способами. Кислота, которая содержит первичную пропиловую группу $CH_3CH_2CH_2COHO$, называется собственно масляной, а кислота с вторичной пропиловой группой



несет название изомасляной кислоты. Долгое время обе кислоты были в руках химиков, но их изомерия была неизвестна. Дело в том, что масляную кислоту, как показывает название, прежде всего нашли в коровьем масле в виде глицерида вместе с различными другими кислотами. Было затем показано, что та же масляная кислота образуется посредством особого рода брожения; наконец, позже Вюрц, подвергая окислению изобутиловый спирт брожения, получил масляную кислоту и без дальних околичностей признал ее тождественной с прежней. Только впоследствии, когда изомерия спиртов начала выясняться, выяснилось участие спиртовых радикалов в постройке частицы кислот. Марковников, с одной стороны, Эрленмейер, с другой, приготовили изомасляную кислоту синтетическим способом, пользуясь изопропиловым соединением, а позже установили, что бутильный спирт брожения отвечает не масляной, а изомасляной кислоте, а следовательно, Вюрц имел в руках кислоту изомасляную. В настоящее время мы имеем возможность сказать, что обе кислоты находятся в природе, хотя масляная кислота, собственно, главная по распространению. Брожением происходит исключительно кислота масляная, а не изомасляная, синтетически же можно получить и ту, и другую. Что касается до распространения в природе, то кроме нахождения масляной кислоты в виде глицеридов в коровьем масле, она найдена в свободном виде в поте, некоторых жуках и в виде сложных эфиров, [в] соединении со спиртами, в летучих маслах некоторых зонтичных растений, в гераклиях, борщевниках, в пастернаке. Главным образом масляная кислота получается при так называемом масляном брожении, а оно есть, пожалуй, независимый процесс, который может быть прямо вызван и, с другой стороны, представляет вторую фазу молочного брожения, сливаются между собою так, что масляное следует за молочным. Условие начала молочного брожения, дающего молочную кислоту, заключается в том, чтобы бродящая среда изобиловала азотистыми веществами; таким веществом может быть творог, всего лучше лежалый; но главное условие заключается в том, чтобы эта жидкость соблюдала нейтральность во время процесса, что достигается прибавлением мыла или углекислого цинка в избытке, так что кислота по мере образования тотчас нейтрализуется. Бродящим, изменяющимся веществом может быть любое сахаристое вещество, обыкновенно глюкозы. При этих условиях фермент со своими зародышами

приходит из воздуха и на этой благоприятной почве, средней и богатой азотом, развивается фермент молочного брожения, а когда это развитие кончится, образуется молочнокислая известь или цинк. Если среднюю жидкость, содержащую молочнокислую и углекислую известь, оставить при средней температуре и свободном доступе воздуха, начинается второе изменение образовавшейся молочной кислоты в масляную. При этом развивается и другой фермент, а именнодвигающийся схизомицет, и самое брожение характеризуется выделением не только угольной кислоты, о котором еще скажем при молочном брожении, но еще и выделением свободного водорода. Само собою разумеется, что можно, однако, масляное брожение, которое характеризуется своим особым ферментом, вызвать и прямо, т.е. взять ту же благоприятную почву и условия и искусственно внести готовый фермент. Этим путем, путем брожения, масляная кислота обыкновенно и приготавливается. Как вообще брожение, этот способ приготовления не дает совершенно чистого продукта, так как обыкновенно кроме масляной кислоты образуется некоторое количество уксусной, вероятно вследствие того, что идет спиртовое брожение и образующийся алкоголь окисляется. Всегдашний продукт из числа кислых — нормальная (по строению) кислота с шестью атомами угля — капроновая. Можно иногда, как это было предложено одним химиком, употреблять такие материалы для получения масляной кислоты, которые уже несут в себе особенно хорошие условия для развития именно масляного брожения. Таким материалом являются плоды известного растения *Ceratonia siliqua*, всем известные черные рожки. В этих рожках есть сахаристое вещество, но много и азотистого. Если эти рожки подвергать перегонке, то, оказывается, они содержат свободную кислоту. И действительно, самый запах масляной кислоты несколько напоминает запах, свойственный рожкам; с другой стороны, масса, которая получается при масляном брожении, в известные моменты издает запах рожков, что и навело на мысль искать в них кислоту. Мысль эта вполне оправдалась. Так рожки, если их заставить бродить в присутствии вещества, поддерживающего нейтральность раствора, затем в присутствии сахара дают масляную кислоту. Но только впоследствии открылось, что в плодах рожков находится не масляная, а изомасляная кислота, и что, следовательно, та масляная кислота, которая образуется брожением при пособии этих плодов, будет заключать ту нормальную масляную кислоту, которая получилась брожением, и ту изомасляную кислоту, которая уже была в готовом состоянии, следовательно, смесь обеих кислот.

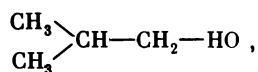
Если дело идет о получении вещества того или другого в чистом состоянии, то может быть применен любой из известных общих и синтетических способов, особенно метод цианистых соединений; этим способом, начиная с иодистого изопропила, переходя чрез цианистый изопропил, Эрленмейер приготовил изомасляную кислоту и убедился в ее изомерии с масляной кислотой. Так как, с одной стороны, теперь легко получаем изобутиловый спирт брожения, с другой стороны, легко можно получить нормальную масляную кислоту брожения, то, собственно говоря, простейший путь для получения изомасляной кислоты будет окисление изобутилового спирта брожения, как, наоборот, один из удобных путей для получения нормального бутилового спирта есть редукция¹⁴² нормальной масляной кислоты брожения.

Что касается до свойств этих веществ, то оба они жидки, чрезвычайно похожи друг на друга по наружности и по запаху. Это вещества с синильно-кислым вкусом, довольно едким запахом, напоминающим в концентрированном состоянии запах уксусной кислоты, но как одна, так и другая кислота, особенно масляная, отличаются всегда в разведенном состоянии сильным, неприятным запахом прогорклого масла. Но надо заметить, что, может быть, особенно выразительный неприятный запах, свойственный масляной кислоте и не в такой степени резкий в изомасляной, зависит от малых количеств посторонних

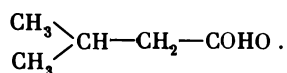
примесей, которые свойственны масляной кислоте. Оба вещества в воде растворяются лишь в определенных пропорциях, так что, если вы смешиваете их с водой, то кислота всплывает на воде слоем. Поэтому при разложении солей легко сравнительно выделяется легкий слой масляной кислоты. По физическим свойствам отличие между масляной и изомасляной кислотой сводится главным образом к точке кипения. Как изопропиловый спирт летучее пропилового и вообще предельные соединения с большим количеством метиловых групп более летучи, чем те, где их менее, так точно и для масляных кислот: $154-155^{\circ}$ — точка кипения изомасляной кислоты и 163° — точка кипения масляной кислоты. Соли как той, так и другой кислоты — вещества, растворимые в воде довольно хорошо, за исключением солей тяжелых металлов, напр[имер] серебряных. Здесь характерны некоторые соли. Так, для масляной кислоты если не характерна, то по крайней мере очень удобно употреблялась прежде для очищения баритовая соль. Она кристаллизуется в хороших кристаллах, содержащих кристаллизационную воду и имеющих особый блеск, который характеризуют названием воскового блеска. На баритовых солях и других представляется довольно общий признак солей этих кислот: их легкая растворимость. Соли эти не смачиваются быстро водой, хотя в ней растворимы, вода прилипает не тотчас же на всей поверхности и это обстоятельство ведет к тому явлению, что если на поверхность воды бросить размельченную, растворимую соль масляной кислоты, натровую, баритовую, а также вообще других высших кислот, которые будем еще описывать, то растворение сопровождается быстрым движением мелких частиц соли по поверхности воды; это зависит от того, что нарушается равновесие: вода смачивает частицы соли, а следовательно, и растворяет их неравномерно по всей поверхности и такое неравномерное растворение заставляет подвергаться толчкам с той или другой стороны. Для отличия масляных кислот весьма удобно могут служить их известковые соли. Как одна соль, так и другая растворяются в воде, но относятся к ней при изменении температуры совершенно обратно, не говоря уже о том, что наружный вид их различен. Так, изомаслянокислая известь является в виде призматических игольчатых кристаллов, чрезвычайно легко выветривающихся на воздухе, содержащих 5 частиц кристаллизационной воды, маслянокислая же известь представляет листоватые кристаллы с одной частицей кристаллизационной воды. Но особенно характерно то, что растворы их содержатся при нагревании совершенно обратно. Если готовить насыщенный раствор этих солей при обыкновенной температуре и подвергнуть охлаждению, то маслянокислая известь дает прозрачный раствор. Если будете нагревать в теплой воде эти два раствора, наступит обратное явление: изомасляная известь растворяется, так как она в горячей воде более растворима, а маслянокислая известь от нагревания выделяется: она принадлежит к немногим солям, которые в горячей жидкости менее растворимы, чем в холодной. С этим явлением до известной степени соединено интересное наблюдение, сделанное Эрленмейером: раствор нормальной масляно-кислой соли, застывающий вследствие нагревания, то при повторении такого опыта с течением времени, мало помалу маслянокислая известь [превращается]¹⁴³ в изомаслянокислую известь¹⁴⁴, следовательно, это есть условие, при котором происходит медленная и постепенная изомеризация самого углеродного ядра: строение, свойственное масляной кислоте, превращается в строение, свойственное изомасляной.

Между другими солями характерны будут соли серебряные, обе почти нерастворимы в холодной воде, в горячей с трудом, при охлаждении кристаллизуются, но в различных формах. Маслянокислое серебро образует игольчатые мелкие кристаллы, изомасляное серебро дает листочки, так что простым глазом или под микроскопом легко можно отличить две эти характерные формы.

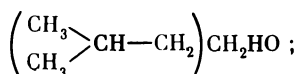
Затем по тому же самому принципу, по которому мы констатировали существование двух масляных кислот, должны существовать 4 кислоты с 5 атомами угля. Первая кислота состава $C_5H_{10}O_2$ была найдена в корне известного растения *Valeriana officinalis*, растущего у нас. Уже самый запах валерианового корня напоминает запах масляной кислоты, хотя там есть летучее масло, которое придает запаху особый оттенок. В самом деле, в валериановом корне есть особое летучее масло, которое превращается в кислоту. Когда была эта кислота приготовлена впервые, то изомерия кислот была неизвестна и вещество это получило название валериановой кислоты, название, перешедшее отчасти и на другие кислоты $C_5H_{10}O_2$. Впоследствии времени валериановая кислота была найдена в различных других местах, так, напр[имер], она, оказываясь, присутствует в ягодах калины, и характерный запах калиновых ягод в распаренном состоянии обуславливается этим веществом; в царстве животном, напр[имер], в дельфиновом, тюленьем жире также была найдена особая кислота, которая оказалась валериановой. Когда затем явилось понятие об изомерии в настоящем виде, то пришлось определить строение известной валериановой кислоты; это привело к заключению, что та кислота, которая присутствует в валериановом корне, и та, которая находится в калине и жирах, все это вещества, тождественные с получаемой методом цианистых соединений из изобутилового спирта брожения



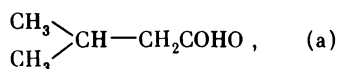
что, следовательно, кислота эта построена таким образом:



Оказалось, что та же самая кислота, но обыкновенно не чистая, находится и в продуктах окисления обыкновенного амилового спирта брожения, сивушного масла. В самом деле, мы описывали спирт брожения как заключающий, главным образом, этот радикал изобутилового спирта:

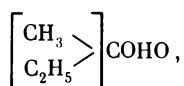


стоит поставить в формулу валериановой кислоты на место кислорода группы $-\text{CO}(\text{HO})$ два атома водорода, имеете изоамиловый спирт. Но было сказано, что в спирте брожения находятся примеси других амиловых спиртов, особенно оптически деятельного спирта; и действительно, кислота валериановая, полученная из обыкновенного амилового спирта брожения, казалась сначала отличной от кислоты указанного строения, синтетически полученной, так как некоторые соли ее, напр[имер] баритовая, трудно кристаллизировались; но потом было установлено, что это происходит благодаря примеси другой кислоты, которая получается вместе с кислотой строения

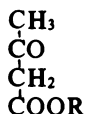


если изоамиловый спирт не чист. Только тогда, наконец, когда была приготовлена синтетически, с одной стороны, нормальная валериановая кислота, с другой стороны, тоже синтетически была получена кислота валериановая, которая может быть названа метил-этил-уксусной, когда, наконец, и валериановая кислота строения (a) была приготовлена другими путями синтеза, напр[имер] чрез ацето-

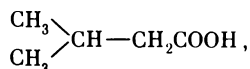
уксусный эфир, тогда уже, вполне можно сказать, выяснилось строение всех этих кислот, а вместе с тем сделалась явной и сложная, не химически только, механически натура амилового спирта как смеси различных амиловых спиртов. Нормальная валериановая кислота состава $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ получена была синтетическим путем, исходя из нормального бутилового спирта и при том еще тогда, когда не умели готовить нормальный бутиловый спирт путем брожения, а приготавливали его редукцией маляной кислоты. Сначала масляная кислота брожения была переведена в нормальный бутиловый спирт, а он послужил чрез посредство цианистого соединения для синтеза нормальной валериановой кислоты. Затем позже было приготовлено двумя путями вещество того же состава, но другого строения, именно



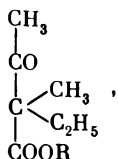
т.е. такая валериановая кислота, которая представляет соединение карбоксильной группы с радикалом вторичного бутилового спирта. Один путь приготовления был уже указан: это метод цианистых соединений, переходя чрез цианистый вторичный бутил. Другой путь состоит в переходе к валерьяновой кислоте от ацетоуксусного эфира. Образование из ацетоуксусного эфира основывается на следующей реакции. В ацетоуксусном эфире



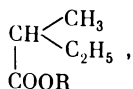
($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) на место одного атома водорода группы CH_2 можем поставить натрий и затем заместить его пропилом C_3H_7 : $\text{CH}_3\text{—CO—CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{—COOR}$; откалывая действием щелочи группу $\text{CH}_3\text{—CO}$, имеем изовалериановую кислоту $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{—COOH}$, тождественную с кислотой варианового корня



если пропи́л вторичный, или тождественную с нормальной валерьяновой кислотой, если C_3H_7 — первичный. Если же оба атома водорода подвергаем замещению, один этилом, другой метилом:

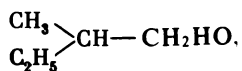


то откалывая CH_3 , получаем кислоту

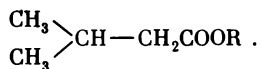


которая тождественна с получающейся из цианистого вторичного бутила и отличается способностью давать некристаллизующиеся соли. Далее выяснилось, что эта кислота метил-этил-уксусная (по своему строению) — вещество, которое

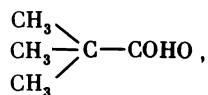
отвечает амиловому спирту



обладает оптической деятельностью. Оказалось также, что из оптически деятельного амилового спирта получается та кислота, соли которой вообще не кристаллизуются, и особенно характерно то, что баритовая соль ее засыхает в камедистую массу. Это и есть метил-этил-уксусная кислота, искусственное образование которой дало понятие об ее строении, а констатирование ее в продукте окисления амилового спирта брожения дало возможность заключить, что амиловый спирт, отвечающий этой кислоте, примешан к изоамиловому спирту, главная масса которого и отвечает изовалерьяновой кислоте —

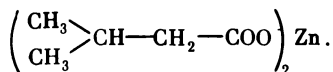


Наконец, четвертое и последнее видоизменение валериановой кислоты отвечает третичному бутиловому спирту, которое, следовательно, должно быть так построено, что является уксусной кислотой, замещенной трижды метилом:



отсюда ее название *триметил-уксусная кислота*. Вещество это получено впервые путем синтеза, переходя чрез цианистые соединения. Здесь маленькая особенность получения заключается в том, что благодаря чрезвычайно легкому раскалыванию галоидо-ангидридов третичного бутильного спирта на галоидоводородную кислоту и изобутилен нельзя действовать на иодистый, напр[имер], третичный бутил цианистым калием, а надо действовать другими цианистыми металлами и все-таки выход плох цианистого третичного бутила; наиболее удобной оказалась двойная соль цианистой ртути с цианистым калием. Впоследствии показано было, что эта триметил-уксусная кислота тождественна с кислотой, получаемой при окислении так называемого пинаколиина. Пинаколин, если припомните, представляет то особое кетонное вещество метил-бутилкетон с третичным бутилом в составе, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, которое образуется отнятием воды от пинакона, т.е. от четырехметилированного этилен-гликола, из вещества, которое представляет простейший двутретичный гликол $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Кислота эта получила при приготовлении из пинаколиина название пивалиновой кислоты. Позже показали также, что полимеризованный изобутилен, ди-изобутилен и три-изобутилен при окислении вместе с другими продуктами дают тоже триметил-уксусную кислоту. Триметил-уксусная кислота тверда при обыкновенной температуре. Что касается до других свойств других валерьяновых кислот, то точка кипения их различна: нормальная валерьяновая кислота кипит около 185° , обыкновенная или изовалерьяновая — около 175° , оптически деятельная — при 170° , триметил-уксусная приблизительно 163° , т.е. это наиболее летучее вещество, несмотря на твердое состояние. Первые три жидки при охлаждении хотя бы до -20° , а триметил-уксусная плавится при 35° выше 0. Что касается до солей, то можно указать как на характерный признак, что, по-видимому, наименьшая кислотность выражается в солях триметил-уксусной кислоты. В самом деле, соли этой кислоты при нагревании обыкновенно теряют некоторое количество кислоты из своего состава и это ведет к тому характерному явлению, что, напр[имер], цинковая соль, трудно растворяемая, чешуйчатая, оказывается дающей раствор только на холоду при нагревании,

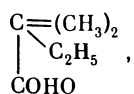
он выделяет объемистый осадок основной соли. Для обыкновенной валериановой кислоты это тоже имеет место; происходящий валериановокислый цинк-препарат, употребляющийся в медицине:



Замечу, что для триметил-уксусной кислоты, которая подробно исследована, констатировано существование некоторых характерно кислых солей; оно основывается на том же самом обстоятельстве, которым мы объясняли, напр[имер], существование кислой уксуснокалиевой соли; подобная кислая соль возможна для щелочных металлов, но она труднее растворяется, чем средняя, особенно интересна кислая соль для свинца с характерным кристаллическим видом (в шелковистых иголках), средняя свинцовая соль, трудно растворимая, легко получается в виде осадка. Медная соль триметил-уксусной [кислоты] характерна по своему красивому бирюзовому цвету, если она осаждена из водного раствора; из спиртового же раствора она кристаллизуется в темно-зеленых кристаллах, заключающих в составе кристаллизационный спирт, теряющийся при выпаривании.

Четырьмя валериановыми кислотами собственно можно заключить ряд предельных одноатомных кислот, о которых стоило сказать подробно, и теперь остановимся только на некоторых выдающихся. Само собою разумеется, что чем дальше мы пойдем, тем количество изомеров должно возрастать; так, напр[имер], для кислот с 6 атомами угля имеем, очевидно, 8 изомерных случаев по числу амиловых спиртов и т.п. Возможны ли действительно все изомеры, мы не знаем, может быть, некоторые из них вовсе и не существуют, но замечательно, что те кислоты, которые здесь более или менее хорошо известны, оказываются почти все нормального строения. Другое замечательное обстоятельство заключается в том, что из числа многих кислот, встречающихся в природе, большая часть заключает четное число атомов угля в составе, искусственно же получают кислоты и с нечетным числом атомов угля.

Лекция XLVII. В ряду предельных одноосновных кислот, переходя чрез кислоты с 6 атомами угля к кислотам с 7 атомами и т.д., мы встречаем большую частью группы мало сравнительно исследованные и, как я говорил, между этими членами находим преимущественно известные вещества, которые имеют четное число атомов углерода. Но между веществами $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ и даже $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ мы имеем известную последовательность, но их знаем далеко не во всех изомерах. Так, с C_6 будут гексильные, или *капроновые кислоты*, как называли первую полученную кислоту этого состава. Кислота капроновая найдена в виде глицерида в коровьем масле, а также образуется при масляном брожении. Затем найдены некоторые изомеры ее, из которых укажу на один более оригинальный и интересный: диметил-этил-уксусную кислоту



т.е. ближайший гомолог триметил-уксусной кислоты $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COHO}$, простейшей кислоты с третичным радикалом в составе. Отношение между гексильными кислотами с 6 атомами угля и отношение между кислотами более низкими напоминает то, которое имеем между спиртами. Точно так же нормальная капроновая кислота представляет вещество жидкое с наиболее высокой температурой кипения и только при сильном охлаждении [она] переходит в твердое состояние, тогда как диметил-этил-уксусная кислота довольно легко при охлаждении

твердеет и кристаллична несмотря на свою сравнительно низкую точку кипения. Но, с другой стороны, эта кислота не тверда при обыкновенной температуре, как триметил-уксусная; т.е. как между третичным амиловым и третичным бутиловым спиртом, триметилкарбинолом имеем различие в том что последний гораздо более легко получается в твердом состоянии, чем третичный амиловый спирт, так диметил-этил-уксусная кислота труднее переходит в твердое состояние, чем непосредственно низший ее гомолог, но все-таки третичный амиловый спирт и эта кислота могут быть при понижении температуры твердыми. Кислота эта приготовлена Вышнеградским в нашей лаборатории.

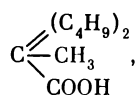
Что касается кислот с C_7 — гиптиловых кислот, как их называют, то кислота, которая впервые найдена с этим составом, получила название кислоты *энантовой* или *энантиловой*. Название это дано по происхождению ее из одного алдегидного вещества энантола, получаемого из касторового масла. Кроме того, эта кислота находится в виноградных винах.

Кислоты с $C_8H_{16}O_2$ *октиловые* или *каприловые* сначала тоже найдены в виде глицеридов в коровьем масле. В настоящее время их известно несколько; между прочим, кислоты этого состава получаются в малом количестве при окислении изодибутилена.

Кислота $C_9H_{18}O_2$ найдена впервые в растении *Pelargonium roseum* и отсюда *пеларгоновой* кислоты для первой из кислот $C_9H_{18}O_2$, которая была получена; строение ее не выяснено. Общее же название кислот, сюда принадлежащих, — *нониловые* кислоты. Впоследствии приготовлены изомеры и синтезом.

Кислоты с C_{10} найдены опять в масле в виде глицерида, *каприновые* кислоты (название неудачное). Впоследствии найдено, что летучее масло растения, известного под именем пахучей руты *Ruta graveolens*, дает кислоту, как думали, того же состава, почему дали ей название *рутиновой* кислоты, замененное ныне названием *дециловой*. Эти кислоты имеют еще не третичного строения маслообразный вид.

Если пойдем дальше, то можно сказать, остальные кислоты вообще будут те, которые известны под названием твердых жирных кислот. Между этими кислотами из простых кислот довольно интересна, пожалуй, будет кислота, заключающая 11 атомов угля в составе, *ундециловая* кислота, получающаяся окислением изотрибутилена хромовой кислотой при употреблении большого количества серной кислоты. Интерес кислоты ундециловой, получаемой из изотрибутилена, заключается в том, что она обладает совершенно твердым видом и даже точкой плавления, близко подходящей к кислоте стеариновой и др[угих] подобных (выше 60°). Кислота эта, сама по себе сравнительно со стеариновой ($C_{18}H_{36}O_2$) гораздо более простая, очевидно, может быть приготовлена синтетически, так как мы умеем синтезировать бутилен и трибутилен. Существует догадка, что эта уже твердая кислота между простыми кислотами опять-таки имеет третичное строение, т.е. это такая уксусная кислота, которая содержит дважды третичный бутил, один метил и затем карбоксильную группу:



Между природными кислотами более сложного состава мы встречаем вещества с четным числом атомов углерода, но что кислоты с нечетным числом атомов угля возможны, это не подлежит сомнению, так как много подобных кислот приготовлено искусственно, т.е. синтетически методом цианистых соединений или переходом чрез ацетоксусный эфир. Все эти более высокие кислоты¹⁴⁵, называемые твердыми жирными кислотами, преимущественно принадлежат жирным веществам природы, входя в их состав частью в виде сложных эфиров в соеди-

нении со спиртами, так, напр[имер], находим некоторые кислоты в спермацете с цетиловым спиртом, в воске с цериловым спиртом. Но главным образом распространены глицериды и, если мы возьмем вообще большинство жирных веществ животного и растительного царства, то оказывается, что наибольшее распространение принадлежит двум из числа этих кислот: $C_{16}H_{32}O_2$ пальмитиновой кислоте, которая включает 16 атомов угля в составе, следовательно отвечает цетиловому спирту, $C_{18}H_{36}O_2$, и стеариновой кислоте, которая включает 18 атомов угля в составе. Кислоты, которые включают меньше или больше атомов угля, хотя встречаются, но в виде исключительных случаев. Так, напр[имер], глицериды этих кислот свойственны то одному, то другому какому-нибудь отдельному растению, напр[имер], в масле мускатном, лавровом встречаются особые кислоты лаврово-стеариновая $C_{12}H_{24}O_2$, миристиновая $C_{14}H_{28}O_2$. Но главное распространение принадлежит глицеридам двух названных выше веществ.

Уже говорено было, что жиры растительные и животные состоят из твердой составной части и жидкой. Кислоты с 16 и 18 атомами угля исключительно принадлежат твердой составной части. Если жир полустывший, всего лучше застывший медленно, так что получилось кристаллическое или зернистое строение, подвергаем выжиманию под прессом, то он разделяется механически на твердый стеарин и жидкий олеин. Олеин включает глицерид кислоты олеиновой $C_{18}H_{34}O_2$, принадлежащей к неопределенному ряду, стеарин же есть смесь глицеридов, главным образом стеаринового и пальмитинового. В свое время исследование жирных веществ, распознавание их натуры было большим шагом в развитии знания в органической химии, это была работа, которой прославилось в начале нынешнего столетия имя старика Шевреля, патриарха химиков, живущего и до сих пор (97 лет от роду). Но Шеврель принимал не совсем тот состав, который мы признаем теперь. Кристаллизацией твердой части жирных веществ он разделил их на два отдельных тела, из которых одно назвал стеарином, а другое маргарин. Когда установили участие глицеридов, значение их в жирах, то думали, что имеют дело с кислотой стеариновой C_{18} , в виде глицерида и маргариновой C_{17} тоже в виде глицерида; однако не так давно умерший немецкий химик Гейнтц показал, что только одна из двух кислот, следовательно, одно из двух жирных начал, стеарин, самостоятельное вещество, между тем как маргарин есть смесь стеарина с другим веществом, которое по исследованию Гейнтца, включает кислоту не с C_{17} , а с C_{16} , и так как эта кислота была уже известна как найденная в виде глицеридов в пальмовом масле и названная пальмитиновой кислотой, то это название и сохранилось. Итак, теперь мы знаем, что жиры включают кислоты *стеариновую* и *пальмитиновую*, по преимуществу в виде глицеридов. Чтобы получать эти кислоты в особенном виде, существует простой путь омыления жиров, разложение сложных эфиров удастся очень легко и составляет, можно сказать, весьма обширную промышленность. В самом деле, та масса стеариновых свеч, которую мы называем в общепитии стеарином, в сущности не есть стеариновая кислота, а смесь только не глицеридов, а твердых кислот, лишенных глицерина, главным образом пальмитиновой и стеариновой; чтобы приготовить эту свечную массу, жиры омыляются. "Омыление" — это название хотя и усвоенное, но в настоящее время не вполне справедливое, так как мы имеем ныне способы разложения жиров и даже предпочтительно употребляем такие, при которых образование мыла не происходит. Но прежде жиры обрабатывались исключительно щелочью и, когда цель была не приготовление мыла, а кислоты, то бралась дешевая щелочь, известь; стеариновое производство основывалось сначала на обработке жиров известью, на разложении получаемого нерастворимого известкового мыла серной кислотой и на прожимании получаемой массы жирной кислоты для удаления жидкой олеиновой кислоты. Последняя прожиманием в холодном прессе, потом в горячем, т.е. между пластинками, которые нагреваются паром, должна быть удалена и остается таким образом стеариновая свечная масса. Этого же самого результата

достигают иначе, щелочи не употребляют, а вместе с этим обходят необходимость разложения кислотой образующегося мыла. Употребляют или слабую серную кислоту или даже просто перегретый водяной пар; если сало с небольшим количеством серной кислоты и с водою подвергаются нагреванию в течение известного времени, то оно оказывается прямо разложенным на свободные жирные кислоты и глицерин — в водном растворе. Разложение сложных эфиров есть, как знаем, гидратирование, а гидратация под влиянием серной кислоты легка. Серная кислота действует здесь как бы своим присутствием, а в сущности тем, что она дает продукт сочетания, с глицерином как бы серновинную кислоту, которая с водою сейчас же разлагается. Что касается до омыления жирных кислот водяным паром, то достаточно подвергать жирные кислоты перегонке: пропускается в масло пар, сало омыляется и глицериды переходят в этом случае тоже в свободную кислоту и глицерин. Реакция эта ведется в герметически закрытых сосудах.

Механический способ прожимания, о котором сказано, дает возможность получать твердые жирные кислоты в отдельном состоянии. Но разумеется, найдены другие приемы для того, чтобы, напр[имер], отделить кислоту C_{16} от кислоты C_{18} , и эта задача достигается, как показал Гейнтц, лишь с величайшею трудностью. Здесь еще затруднение главное, пожалуй, истекает или истекло прежде из того обстоятельства, что кислоты эти, действуют друг на друга, по-видимому, химически, дают смеси, которые обладают температурой плавления более низкой, чем температура плавления каждой кислоты, в отдельности взятой, и вот почему прежде легко было смесь кислот принять за особую кислоту; так, напр[имер]: маргариновая кислота, состоящая собственно из пальмитиновой и стеариновой кислот, плавится ниже, чем пальмитиновая и чем стеариновая, а ведь смесь эта, если количества обеих кислот приблизительно равны, будет иметь, очевидно, тот же состав, как настоящая кислота с C_{17} . Следовательно, легко принять смесь за отдельный индивид, не имея возможности отделить составные вещества, и заслуга Гейнтца состоит именно в том, что он показал способ разделения таких смесей. Способ этот есть фракционированное осаждение. Перегонка здесь не применима, потому что вещество частью разлагается, получение серебряных солей тоже ни к чему не ведет у высших кислот, так как серебряные соли абсолютно нерастворимы и чрезвычайно легко разлагаются; вообще кислотные свойства вещества здесь не сильны, а щелочные свойства серебра малы. Способ фракционированного осаждения заключается в том, что кислоты, находящиеся в смеси, нейтрализуются щелочью, едким кали, натром для того, чтобы получить растворимую соль, растворимое мыло и затем к спиртовому раствору такой щелочной соли прибавляется понемногу раствор, который и дает осаждение; это обыкновенно раствор или какого-либо землистощелочного металла¹⁴⁶ в виде соли или магниезиальная соль, хлористая. Тогда получают осадки, которые имеют, если была взята смесь, неодинаковый состав, т.е. сначала осаждается магниезиальная соль одной кислоты, затем получается смесь нескольких кислот и т.д., словом, как велось фракционированное осаждение серебряных солей уксусной кислоты и масляной, так и здесь ведется отделение магниезиальной соли кислоты с C_{16} от кислоты с C_{18} . Процесс этот очевидно будет нелегким процессом, хлопотливым и требует много материала. Каждая порция осадка должна быть в свою очередь обработана подобным же образом, т.е. разложена кислотой, снова должна быть кислота превращена в щелочную соль, которая снова должна быть фракционирована осаждением. Из каждой полученной фракции, а их много, освобождается кислота, и сравнивается ее точка плавления. Когда наконец оказывается, что при дальнейшем фракционировании точка плавления не изменяется, т.е. кислота, полученная из различных порций осадка, имеет ту же самую точку плавления, как кислота, первоначально взятая для приготовления этого осадка, разделение смеси достигнуто. Этим только приемом получают твердые жирные кислоты в отдельном, совершенно индивидуализированном состоянии и убеждаются в натуре

присутствующей кислоты. Кроме этого способа получения кислот существуют и другие. Маргариновая кислота $C_{17}H_{34}O_2$ была синтезирована из цианистых соединений или еще лучше и удобнее, переходя чрез ацетоуксусный эфир. Метод синтеза по отношению к этим кислотам тем интересен, что благодаря ему получаемы были весьма сложные кислоты, которых в природе нет. Так, напр[имер], получена уксусная кислота, двузамещенная-двуетилированная, где два атома водорода замещены радикалом цетилового спирта $C_{16}H_{33}$, следовательно, кислота, которая заключает 34 атома угля. Если же мы имеем кислоту, приготовленную искусственно, если метод хода синтеза нам известен, вещества, которые употребляются для приготовления кислоты, по строению также известны, то понятно, что мы знаем и строение кислоты. Точно так же, если мы не полным синтезом готовим кислоту, а, напр[имер], окислением спирта, то можем судить по строению спирта о строении кислоты. Но спрашивается, как построены кислоты, которые дает природа? Исследования, сделанные в этом направлении (разрушая кислоты, понемногу отнимая уголь, переходя к кетонам, окисляя кетоны, переходя к алдегидам и т.д.), показали, что эти кислоты если не исключительно, то преимущественно имеют нормальное строение, т.е. отвечают формуле $CH_3(CH_2)_nCOOH$. Природа дает жирные кислоты преимущественно такого строения также и между низшими кислотами; возьмите хотя [бы] брожение масляное; оно дает нормальную капроновую кислоту, и только как исключение находим изомасляную кислоту в черных рожках.

Что касается до общих свойств этих кислот, то знакомство со свечным стеарином дает о них понятие, так что описывать их не приходится. Это вещества, которые являются жирными телами кристаллического строения, с кристаллическим изломом; чешуйчатость в застывающей стеариновой капле ясно видна. Мелкий вид кристаллов кристаллизованных кислот не изменяется уже вовсе, и пальмитиновая, и маргариновая, и более сложные кислоты по виду не отличаются (вид чешуек). Вещества эти нерастворимы в воде, легко плавятся, легко растворяются в спирте, но если спиртовой раствор охлаждать, то большая часть кислоты выделяется, и легко можно получать растворы, застывающие при охлаждении почти в твердую мазеобразную массу, наполненную мелкими кристалликами. Интересен для нас тот ряд солей этих кислот, который называется мылами. Собственно говоря, мыла — это щелочные соли рассматриваемых кислот. Распространяя это название, можно называть мылами и вообще всевозможные соли этих кислот, но свойства, которые характеризуют мыла, принадлежат только щелочным солям. В самом деле, соли землисто-щелочных металлов и проч. в воде уже нерастворимы. Что касается щелочных солей, то разумеется, что если откинем такие редкие, как соли лития, цезия и рубидия, имеем соли калия, натрия и аммиака. Аммиачное мыло не имеет особенного интереса, хотя может быть приготовлено; практический же интерес особенно сосредоточивается на калийном и натровом мыле; но и здесь все-таки можно сказать, что калиевая соль сама по себе имеет тоже интерес второстепенный. Дело в том, что если вы омыляете жирную кислоту посредством едкого кали, получаете мыло в растворе; оно не может быть приготовлено в совершенно твердом состоянии и твердеет только по удалении всего количества воды, при некотором же количестве воды мазеобразно. Так как собственно те качества, которые нужны в мыле и которые делают его употребительным, принадлежат мылу, содержащему некоторое количество воды, то калиевое мыло имеет исключительно медицинское употребление. Напр[имер], калиевое мыло, полученное из деревянного масла, оливкового, составляет известное так называемое зеленое мыло. Собственно говоря, для химика мыло не будет вполне определенным соединением, так как большею частью в нем есть некоторый избыток щелочи, а главное, есть вода. Если вы соединяете такую кислоту с основанием, с едкою щелочью, то получаете раствор совершенно бесцветный и прозрачный, если концентрация сред-

няя. Если к прозрачному раствору прибавить большое количество воды, он мутится. Мутность зависит от того, что уже наибольшее количество воды даже в присутствии некоторого избытка щелочи разлагает среднюю соль с образованием кислой соли, в воде нерастворимой. Если водный раствор подвергается концентрации, то при некоторой степени концентрации он становится как бы маслянистым или, по крайней мере, тягучим; это свойство имеется в густом мыльном растворе. Если еще больше концентрируется раствор, то он делается студенистым. При нагревании студенистый раствор разжижается, а при охлаждении делается более густым и можете получать сколько угодно воды в этой массе. Можно получить соль в соединении с водою в таком количестве, что имеете мажеобразную массу и такую, что она будет тверда при обыкновенной температуре, жидка или полужидка при нагревании. Если вы доводите массу соли до того, что она застывает в твердый вид, то является возможность получать так называемые прессенные мыла, совершенно твердые на ощупь, прозрачные, белые, имеющие вид как бы чистого вещества, но заключающие еще массу воды, присутствие которой обнаруживается, если мыло высушить: вода улетает, мыло желтеет, стягивается, уменьшается в объеме. Если еще более сгущать раствор, то можно получать мыла с таким же почти видом, как *прессенные*, но воды почти не заключающие (некоторое количество ее всегда есть). На практике эта цель выпариванием собственно не достигается, а проще. Дело в том, что щелочные соли, мыла растворимы в воде, но они не растворяются или очень плохо растворяются в соляных растворах, и на этом основывается тот процесс, который на техническом и заводском языке называют отсаливанием мыла; водный раствор мыла смешивается с поваренной солью, при этом студенистую массу нагревают, и мыло всплывает на поверхность. От количества прибавленной соли зависит в известной степени количество воды, которая удерживается в мыле. Если отсаливание произвести значительным количеством соли, то получается мыло, заключающее мало воды, каково, напр[имер] мыло, называемое казанским ядровым мылом в отличие от прессенного, которое содержит много воды и получается прибавкой воды из ядрового. Замечу, что отсаливание есть процесс основной, имеющий значение не только выделения, но иногда и более глубокое. По крайней мере прежде, когда поташное производство было сильнее развито, мыло варили на калиевых щелоках как более дешевых. Приготовлялся едкий калиевый щелок из поташевого щелока и извести. Отсаливанием такого раствора и превращением части его двойным разложением из калиевого соединения в натровое выделялось мыло. В настоящее время, так как сода представляет обыкновенную щелочь, то прямо получается натровое мыло, но для того, чтобы мыло обладало достаточной растворимостью, мылкостью, присутствие калия обыкновенно необходимо, и высокие сорта мыла заключают натровое и калиевое мыло в некоторой пропорции. Омыление может происходить при высокой температуре, как при мыловарении, но может происходить и при обыкновенной температуре при употреблении щелока достаточной крепости. Если распаленный жир тесно смешивается, эмульгируется со щелоком, заключающим едкое кали или натр (даже оба вместе), если эту смесь оставляют стоять в ящиках, напр[имер], то реакция происходит сама собою, масса нагревается и застывает в однородную массу, мыло. В таком мыле, очевидно, при холодном омылении, как это называется, имеем и весь глицерин, который был в жирном веществе. Мыло будет принадлежать к глицериновым. К этому прибавлю, что будучи растворенными в воде, мыла еще легче растворяются в спирте. При выпаривании спиртовых растворов безводных мыло выделяется в виде твердой массы и при соблюдении некоторых приемов превращается в желтоватую полупрозрачную твердую массу, которую называют янтарным мылом.

Если мы имеем воду, которая заключает какие-нибудь соляные примеси, способные давать нерастворимые соединения, то само собою разумеется, что они произведут нерастворимые соединения, а этому условию удовлетворяет любая

природная вода, разве только за исключением дождевой и искусственно очищенной. Известковые, магниевые соли, которые присутствуют в воде, будут тотчас разлагать мыльный раствор, осажая щелочноземлистые соли. Вот почему с перегнанной водой при том же количестве мыла и воды раствор прозрачен, а с простою водой непрозрачен и вскоре мутится. Вот почему один из характерных признаков мыльного раствора, способность образования пены, основанная на некоторой тягучести раствора, теряется не так скоро в перегнанной воде, чем в воде, содержащей известковые и магниевые соли. По этой же причине в жесткой воде мыло труднее растворимо, и мыльные растворы известной концентрации можно употреблять для определения степени жесткости или мягкости воды, т.е. количества содержащихся в ней землистых металлов. Это есть гидротиметрическое испытание воды. Замечу теперь еще, что отмывающая способность мыла основывается частью на его щелочности, но главное и по преимуществу — на способности мыльных растворов смачивать поверхности, даже жирные, т.е. эмульсировать жиры. К поверхности, более или менее покрытой жиром, к коже, напр[имер], вода прямо не пристает во всех местах и неспособна удалить жир и грязь, мыло же смачивает ее всю и удаляет нечистоты.

Чтобы закончить речь о жирных кислотах, замечу, что восковые кислоты, *церотиновая и мирициловая* с C_{27} и C_{30}^{147} имеют наружный вид соответствующих алкоholes и воска, пожалуй, из которых они получаются. В китайском воске более жидкая *церотиновая* кислота, в пчелином тоже *церотиновая* и *мирициловый спирт*, который окисляется в *мирициловую* кислоту. Далее имеем искусственную кислоту, *двухтилуксусную* с C_{34} и, если спросите, далеко ли идет усложнение, то надо сказать, что границы этой не знаем и не предвидим; так, в масле растения *какао* найдена *теобромовая* кислота, которая имеет, как говорят, состав $C_{64}H_{128}O_2$, т.е. достигает такой сложности, которая дает повод думать, что можно получить и те более сложные кислоты, которые дополняют промежуток между *мирициловой* кислотой, с одной стороны, и *теобромовой* кислотой, с другой стороны.

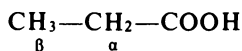
Лекция XLVIII. Теперь перейдем к описанию кислот, которые относятся к кислотам нами описанными так, как *этилен* к *этану*. Это кислоты, следовательно, формулы $C_nH_{2n-2}O_2$, кислоты, которые, с другой стороны, могут быть выражены как соединения этиленного радикала с $COHO$: $C_nH_{2n-1}-COHO$, т.е. как углеводороды этиленного ряда, в которых один атом водорода замещен карбоксильной группой; это кислоты *непределные*, ближайшие к пределу, известные под названием кислот *акрилового* ряда, потому что простейшим членом и представителем этого ряда является кислота *акриловая*. Теоретически говоря, с первого взгляда, надо иметь простейшую кислоту состава $C_2H_2O_2$, т.е. $CN-COOH$, но на деле оказывается, что кислоты такой не существует, а простейшей кислотой этого ряда является *акриловая* кислота $C_3H_4O_2$; это тотчас же объясняется, если припомним, что *метилен* неизвестен, а что *этилен* является простейшим членом ряда C_nH_{2n} . В самом деле, кислота



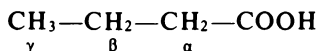
будет *этилен*, в котором водород замещен карбоксильной группой, и, следовательно, эта кислота удовлетворяет гипотезе двойной связи. Кислота состава $CHCOOH$ должна бы представлять *метилен*, в котором один атом водорода замещен, и следовательно, должна бы иметь две единицы свободного сродства. Но надо сказать, что есть некоторые доводы, которые делают, если не верным, то вероятным существование некоторых *непределных* кислот, в которых приходится допустить вероятность существования таких свободных единиц сродства. Впрочем, с этим предметом мы еще встретимся. Если эта возможность была бы допущена раз, то тогда нельзя отрицать возможности существования кислоты $CHCOOH$, хотя все то, что знаем до сих пор, делает ее существование крайне

проблематичным. Во всяком случае, фактически в нынешнее время ряд кислот $C_nH_{2n-2}O_2$ начинается с $C_3H_4O_2$, кислоты акриловой, которая есть представитель кислот акрилового ряда. Далее, разумеется, пойдут кислоты более и более сложные, и нетрудно видеть, что уже на втором месте имеем возможность изомерии. В самом деле, если вы возьмете пропилен $CH_3-CH=CH_2$, то откинув все случаи, сколько-нибудь сомнительные, мы имеем уже три замещенных производных: группа карбоксильная может встать в трех местах, и каждая из этих постановок будет представлять существенное различие; таким образом, кислот непредельных $C_nH_{2n-2}O_2$ мы имеем три, происходящих от обыкновенного пропилена и отвечающих гипотезе двойной связи, и 4, если прибавим к ним еще, быть может, возможную кислоту с замкнутой группировкой, отвечающую триметилену. Чем дальше пойдем, тем повстречаем большее число изомеров, но я не буду входить в рассмотрение этих случаев.

Что касается до свойств кислот акрилового ряда, то они, вообще говоря, близки к кислотам одноатомным предельным; существенное же отличие здесь составляет именно непредельность, способность к соединению с известными веществами. Таким образом, кроме реакций, отвечающих кислотной функции, реакций, которые отвечают кислотам предельным, мы имеем здесь еще реакции присоединения. Как при углеводородах этиленного ряда, реакции эти сводятся по преимуществу к присоединению галоидов, галоидоводородных кислот и, пожалуй, водорода. Можно присоединять и то, и другое, и третье, переходя каждый раз, очевидно, к пределу: или к двузамещенной, или к однозамещенной предельной галоидной кислоте, или к самой предельной кислоте, если присоединен водород. Есть случаи, указывающие на возможность присоединения и других частиц, но таких случаев мало. Наоборот, кислоты эти могут по своей непредельности получаться одним оригинальным способом, который для предельных кислот не имеет места, это отнятие от предельных кислот того, что их может перевести к непредельному веществу, т.е. не прямое отнятие двух атомов водорода. Не прямое, говорю, так как это отнятие совершается из галоидных производных предельных кислот. Построение галоидных производных оказывает различное влияние на легкость этого отнятия. Вообще говоря, в особенности хорошо происходит оно, если галоид стоит на том месте, которое не около атома карбоксила, но, однако, близко к нему. Если возьмете, чтобы иметь, как пример, кислоту пропионовую и кислоту масляную предельную, то можете различать замещение на месте, ближайшем к карбоксилу или более удаленном. В пропионовой кислоте



два места, и эти места обозначают обыкновенно греческими буквами, говорят α - или β -производное; в случае трех мест, как в масляной кислоте, α -, β -, γ -производное:



Оказывается, что особенно легко получается отнятие галоидоводорода у β -производных, напр[имер], отнятие HBr от β -бром-пропионовой кислоты, от β -бром-масляной кислоты. Если мы вместо галоида имеем водный остаток, то также отнимая воду при известных условиях переходим к непредельному веществу. Словом, самый переход тот же, как переход от галоидных производных углеводородов предельных к непредельным. Как из бромистого этила можно получить этилен



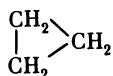
из бромистого этилена бром-этилен



или самый этилен, если действовать металлом



так и здесь можно отнять бромистоводородную кислоту или элементы воды, но особенно легко, когда они на β -месте. Можно отнять, наконец, и прямо галоид, если, напр[имер], стоит бром в двух смежных углеводородных группах $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{COHO}$. Тогда можно, отнимая галоид, точно так же перейти к непредельному веществу, как можно из бромистого этилена, бромистого бутилена и т.п., отнимая галоид, перейти к непредельному углеводороду. Мы знаем, что три-метилен



и был получен из бромистого триметилена $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ отнятием обоих атомов брома. Здесь прибавлю, что из предельных бром- или хлорозамещенных кислот галоид удобно отнимается так, что вещество обрабатывается иодистым калием, при этом на место брома или хлора становится иод, а так как двуиодовещества легко теряют свой иод, разлагаясь на свободный иод и непредельное вещество, то в результате имеете иод и своеобразную непредельную кислоту. Теперь кроме этого особого отношения кислот, кроме способа получения их, который отвечает непредельности, существуют другие способы получения этих веществ, частью, по крайней мере, отвечающие получению жирных кислот. В подробности мне входить здесь нет надобности, я могу ограничиться уже сказанным. Это, во-первых, способ цианистых соединений, а во-вторых, синтетический способ, переходя чрез ацетоуксусный эфир.

Способ цианистых соединений имеет ту особенность здесь, что иногда получается не то вещество, которое ожидается по теории, с первого взгляда, а изомерное с ним. Дело в том, что реакция здесь может быть сведена к непростому двойному разложению, обмену, а сначала к присоединению, а потом к разложению (что увидим, говоря о синтезе непредельных кислот с C_4). Что касается до получения методом ацетоуксусного эфира, то понятно, что этот способ получения заключается в постановке на место одного атома водорода в ацетоуксусном эфире алкогольного радикала, только непредельного. Разумеется, что здесь мы имеем некоторое ограничение. Не каждое галоидное соединение состава $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{J}$, напр[имер], оказывается способным к двойному разложению* с сравнительной легкостью только первичный иодюр. Напр[имер], иодистый винил $\text{CH}_2=\text{CHJ}$ хотя существует, но двойному разложению не подвергается, напротив, иодистый аллил



первичный иодюр, легко входит в двойное разложение. Словом, этот метод ограничивается возможностью ввести в двойное разложение непредельный иодюр. Простейший из них и будет иодистый аллил, и можно получить из ацетоуксусного эфира аллилоуксусную кислоту и диаллил-уксусную, как получается, напр[имер], этилоуксусная кислота или масляная и диметил-уксусная или изомасляная кислота и т.д.

Затем есть еще способ синтетического образования этих непредельных кислот, свойственный исключительно им, но способ, к сожалению, не вполне разъясненный, хотя издавна открытый. Впервые мне удалось подметить образование кислоты

* Выпущ[ено] "Способен к двойному разложению с..."

акриловой этим методом. Еще не так давно в нашей лаборатории опыты Кесслера и Горбова показали, что этот метод имеет и общее значение, но самый ход его все-таки не выяснен. Он заключается в действии иодоформа на алкогольаты натрия. Если вы употребляете этиловый алкогольат $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, то получаете кислоту с тремя атомами угля, кислоту акриловую, если же взять, как брали Горбов и Кесслер изобутиловый алкогольат $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{NaO}$, то получаете соответственно этому кислоту с 5 атомами угля в составе. Если сравните этиловый алкоголь с изобутиловым алкоголем, то вы имеете в последнем случае замещение двух атомов водорода двумя метилами; изобутиловый спирт является думетилированным этиловым спиртом; соответственно этому должна получиться и получается при действии иодоформа на $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONa}$ думетилированная акриловая кислота $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$. Вы видите, что при этом методе атом угля, который входит в состав иодоформа, и атомы угля употребляемого алкогольата оказываются связанными вместе в одну частицу непределной кислоты.

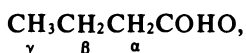
Ко всему сказанному относительно общей характеристики кислот акрилового ряда надо прибавить одно довольно определенное отношение. При обработке расплавленным едким кали эти кислоты имеют способность раскалываться надвое: из частицы кислоты получаются две частицы более простых предельных кислот, сумма которых заключает весь уголь расколовшейся кислоты. Общим правилом такого расщепления кислот акрилового ряда щелочью есть то, что расщепление совершается по месту двойной связи. Напр[имер], если мы имеем непределную кислоту строения $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$, то под влиянием щелочи она раскалывается на две частицы уксусной кислоты. Если двойная связь находится на другом месте, то сообразно с этим будут содержаться и атомы углерода в двух происходящих обломках. Вот все отношения.

Что касается до частных, то здесь наиболее известна *акриловая* кислота с тремя атомами угля $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$. Вещество это впервые получено окислением алдегида. В настоящее время мы знаем, что есть и алкоголь, отвечающий этому алдегиду. Мы говорили уже, что аллиловый алкоголь, акриловый алдегид, или акролеин, и акриловая кислота связываются друг с другом, как уксусная кислота, уксусный алдегид и отвечающий ему этиловый спирт, но что существенная разница заключается в невозможности получить прямым окислением из алкогольа кислоту, хотя первичная натура аллилового спирта не подлежит сомнению. Однако сказано было, что, если к аллиловому спирту присоединить два атома брома, то получаемый бромид образует при окислении двубромопропионовую кислоту, которая есть та самая, которая чрез отнятие брома даст акриловую кислоту; так что в сущности из аллилового спирта имеете кислоту акриловую. Что касается до получения ее из алдегида, то оно происходит прямым окислением под условием употребления окиси серебра, которая является наиболее удобным, окисляющим реагентом. Другие окислители дают результат гораздо менее выгодный, и еще только окись свинца образует некоторое количество акриловой кислоты; но так как сам акролеин есть обыкновенный продукт обезвоживания глицерина и получается, следовательно, очень легко, то получение акриловой кислоты из акролеина является все-таки самым доступным методом приготовления. Этим путем акриловая кислота впервые была получена. Другой путь к получению акриловой кислоты — это из двубромопропионовой кислоты. Наконец, способ получения акриловой кислоты методом цианистых соединений оказывается на том основании невозможным, что винильный радикал C_2H_3 не дает галоидных соединений, способных к двойным разложениям. Если бы оно шло, то акриловая кислота должна была бы образоваться.

По своим свойствам акриловая кислота напоминает уксусную и пропионовую кислоты. Это бесцветная жидкость, обладающая запахом, почти тождественным с запахом уксусной кислоты, с точкой кипения около 140° , при охлаждении

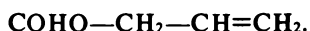
застывает в кристаллическую массу, которая около $+7^{\circ}$ — $+8^{\circ}$ плавится. Кроме образования совершенно определенных солей она дает продукты присоединения, в том числе превращается под влиянием выделяющегося водорода в пропионовую кислоту. Из числа солей акриловой кислоты характерной является соль серебряная, образующая мелкие зернистые кристаллы, которые при нагревании разлагаются с легкой вспышкой. Здесь существует довольно определенное различие от предельных кислот. В то время как соли предельных кислот, заключающих приблизительно то же самое количество угля, легко сравнительно могут быть даже перекристаллизованы, акрилово-кислая соль хотя в воде растворяется, кристаллизуется, но при нагревании дает вспышку. Непредельная натура акриловой кислоты выражается еще острым запахом сложных эфиров, образуемых ею с предельными спиртами, тогда как эфиры предельных кислот [и] предельных спиртов вещества, не имеющие острого запаха.

За акриловой кислотой следуют кислоты с C_4 , т.е. продукты замещения в обыкновенном пропилене одного из трех атомов водорода. Простейший случай будет тот, когда кислота, так сказать, получит не совсем, но приблизительно симметричное строение $CH_3CH=CHCOHO$. Это есть масляная нормальная кислота



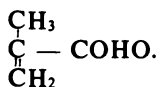
в которой отняты два атома водорода от средних атомов угля α и β . Кислоту эту называют собственно *кротоновой* кислотой.

Другой случай будет тот, когда карбоксильная группа встанет на место водорода в метильной группе обыкновенного пропилена:



Строение углеродного ядра, как видно, остается то же самое, как в предыдущем случае, но двойная связь переносится на другое место, т.е. это будет, следовательно, опять нормальная масляная кислота, в которой удалены два атома водорода не на месте α и β , а на месте β и γ . Эту кислоту мало известную, так как она непостоянна, называют *квартениловой* кислотой.

Третий изомер будет кислота, которая произойдет из пропилена, если находящийся при среднем атоме угля атом водорода замещается карбоксильной группой. Нетрудно видеть, что здесь строение углеродного ядра другое, это случай, когда к одному атому угля примыкают остальные три (один при посредстве двойной связи)



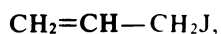
Следовательно, это будет кислота, примыкающая не к масляной, а [к] изомасляной кислоте, и, кроме того, можно рассматривать ее как кислоту акриловую, в которой один атом водорода, именно стоящий на месте α , ближайшем к карбоксилу, заместился метилом. Отсюда для этого третьего изомера название *метакриловая кислота*.

Все эти кислоты: кротоновая, квартениловая, метакриловая — известны, четвертая кислота происходит от пропилена с замкнутой группировкой, от триметилена. Замечу, что название "кротоновая" кислота представляет курьезное обстоятельство. Оно напоминает название растения *Croton tiglium*, дающее кротоновое масло слабительное. В этом масле нашли жирные кислоты частью непредельные, между которыми определили кислоту, содержащую в составе C_4 и назвали ее кротоновой. После же оказалось, что она вовсе не имеет этого состава, что ее состав сложнее, так что кротоновой кислоты в кротоновом масле вовсе

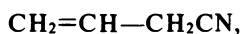
нет, но усвоенное этой кислоте название осталось и даже все 3 кислоты $C_4H_6O_2$ называются кротоновыми кислотами разного строения.

Лекция XLIX. В последний раз мы остановились на тех кислотах, которые называются кротоновыми. Было указано, что от обыкновенного пропилена производятся три таких кислоты и что еще возможна четвертая кислота с замкнутой группировкой. По справкам оказывается, что эта последняя, по-видимому, приготовлена, и таким образом имеем 4 изомера формулы $C_4H_6O_2$. Из этих веществ всего лучше известна кислота, несущая название собственно так называемой кротоновой кислоты. Она может быть получена синтетическим методом цианистых соединений и другим синтетическим путем, переходя от ее алдегида к ней самой, а алдегид ее образуется из уксусного алдегида. Дело в том, что уксусный алдегид, при некоторых условиях теряя воду, может конденсироваться в кротоновый алдегид, который окисляется в кротоновую кислоту; так как в уксусном алдегиде встречается группа CH_3 , то кротоновая кислота, оказывается, имеет такое строение $CH_3CH=CHCOHO$ и разделенная по месту двойной связи отвечает уксусной кислоте.

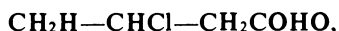
Синтетический способ образования из цианистых соединений заключается в том, что действуют на иодистый аллил цианистым калием и получаемый цианюр обращают в кислоту. Замечательно, что здесь мы получаем реакцию не ту, которую можно ожидать. Оказывается, что при обработке иодистого аллила



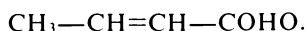
цианистым калием происходит цианюр измененного строения в силу, вероятно, неопредельной природы. Если представим себе, что происходит сначала замещение иода цианом



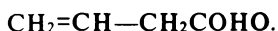
а при омылении произойдет еще присоединение галоидоводородной кислоты, тогда получится такое соединение



затем галоидоводородная кислота может выделиться в другом порядке и совершится переход в кислоту:

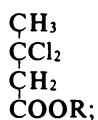


Словом, под влиянием того или другого реагента в силу непростого замещения иода, а еще присоединения по случаю неопредельности частицы результатом является это вещество. Обыкновенная кротоновая кислота может быть получена и некоторыми другими путями. Укажу на один тем интересный путь, что он ведет вместе с тем и к другой изомерной кислоте, которую характеризуют названием *квартениловой* или *изокротоновой* кислоты, имеющей то же самое строение, которое сейчас было написано, но имеющей двойную связь в другом месте



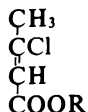
Эти способы показаны Гейтером и указывают удобно на то, что в ацетоуксусном эфире находятся 4 атома угля, соединенные между собою непосредственно.

Если ацетоуксусный эфир подвергается действию PCl_5 , то на место кислорода встанут два атома хлора:

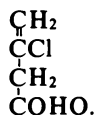


полученное же хлористое соединение, теряя соляную кислоту, превращается

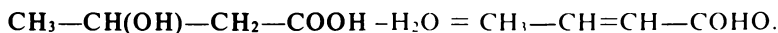
сразу в два изомерных вещества, и это объясняется тем, что выделение хлора вместе с водородом может происходить или так, что хлор уводит водород с CH_2 и получается, следовательно, одноохлоренная кислота кротоновая:



или от CH_3 и тогда получится:



От этой последней кислоты мы перейдем к квартениловой, если будем действовать амальгамой натрия, т.е. выделяющимся водородом. (Здесь при образовании существует определенное отношение между кротоновой кислотой и ацетоуксусным эфиром, кроме того, скажем, ацетоуксусный эфир может превращаться при восстановлении в β -оксимасленную кислоту, которая, в свою очередь, может превращаться в обыкновенную кротоновую кислоту.) Сама β -оксимасленная кислота при сухой перегонке дает кротоновую:

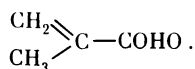


Собственно кротоновая кислота — вещество кристаллическое со слабым запахом, напоминающим несколько масляную. Вещество это плавится при 72° и перегоняется при $180^\circ-181^\circ$ без разложения. Что касается до квартениловой кислоты, то она при обыкновенной температуре жидка и сравнительно постоянна; при нагревании же она легко превращается в кротоновую кислоту строения

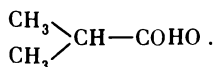


Превращение это опять сводится на присоединение и выделение, притом, пожалуй, может участвовать в этом присоединении или вода или другая частица той же кислоты своим водным остатком, т.е. дело сводится на образование ангидрида.

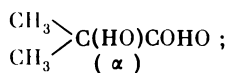
Третья кислота, которая происходит от обыкновенного пропилена чрез замещение карбоксилем, будет заключать строение углеродной группы другое, то, которое свойственно изомасляной кислоте и которое, следовательно, выражается так, что к одному атому угля примыкает три других атома:



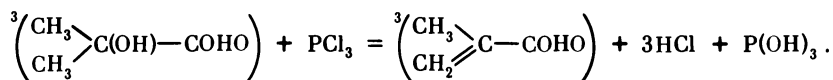
Это вещество, нетрудно видеть, представляет случай, где на α -месте водород акриловой кислоты заместился метилом, откуда третья кротоновая кислота обыкновенно называется *метакриловой* кислотой. Образование метакриловой кислоты всего проще достигается потерей элементов воды из соответственной окиси кислоты; только здесь надо иметь дело не с кислотой (так как кислота здесь не β дает начало, а α), но с ее эфиром. Это строение углеродной группы из 4—2 атомов угля принадлежит, как знаете, изомасляной кислоте



Если вы поставите в CH водный остаток вместо водорода, то имеете α -оксизомасляную кислоту



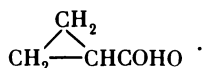
эта кислота насчет гидроксильной группы (α) сама по себе элементов воды не теряет, но если эфир ее подвергается действию треххлористого фосфора, то хлор уходит вместе с водородом и отнимает водный остаток, т.е. PCl_3 действует как дегидратирующее средство и дает в результате неопределенную кислоту. Разумеется, выделяющаяся вода служит для разложения PCl_3



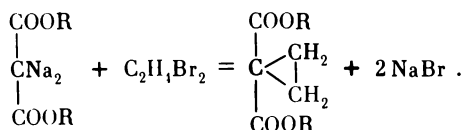
Метакриловая кислота, как не трудно видеть, существенно отличается от других кротоновых кислот по строению углеродной группы, а от наиболее стойкой кротоновой кислоты настоящей — и по положению двойной связи.

Квартениловая, или изокротоновая, кислота имеет также двойную связь между крайними углеродными атомами, и по своему строению казалось бы, могла распадаться со щелочью на две группы, на группу с одним атомом угля и другую с тремя, т.е. на муравьиную и пропионовую кислоты, но для нее этой реакции не существует; для метакриловой она имеет место, т.е. если щелочью действовать при высокой температуре, из метакриловой получается пропионовая кислота.

Наконец, четвертый изомер формулы $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ с замкнутой группировкой, если только верны наблюдения Перкина-младшего, оказывается веществом, содержащим триметиленную группу, в которой вместо одного атома водорода стоит карбоксильная группа:



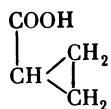
Вещество с таким строением, как думают, получается известным синтетическим способом при помощи малонового эфира. Я говорил, что не только ацетоуксусный эфир, но [и] эфир двуосновной, два карбоксила содержащей малоновой кислоты, может служить для синтеза. Если на малоновый эфир действуем натрием, а на двунатровое или на одонатровое производное его действуем бромистым этиленом, то происходит замещение двух атомов натрия, которые выделяются в виде бромистого натрия, этиленной группой, которая состоит из двух групп CH_2 , между собой соединенных:



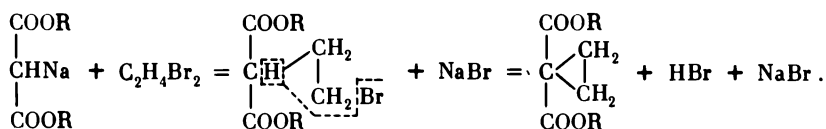
Двойная связь между ними нарушилась и остается замещение двумя связанными между собою атомами угля двух атомов водорода в малоновой кислоте; получается, следовательно, двухосновная кислота с замкнутой цепью из трех атомов угля, содержащая обе карбоксильные группы при одном и том же атоме углерода.

Двуосновные кислоты подобного строения часто имеют способность выделять элементы угольной кислоты. Выделение может быть или полное, может наступать образование углеводорода (только не в этой кислоте; гомологов для этого случая тоже не констатировано) или может происходить выделение угольного ангидрида на счет одной карбоксильной группы, и тогда водород этой группы остается

примкнувшим к углю, связывавшему карбоксил; следовательно, в данном случае чрез выделение элементов угольного ангидрида должна получиться кислота:

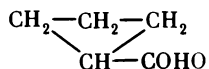


— триметиленкарбоновая. Действительно, оказывается, что простым нагреванием довольно легко произвести выделение угольного ангидрида и из такой этиленированной, этиленом замещенной малоновой кислоты, которая сама может быть изолирована из эфира, довольно легко получается маслообразное вещество с высокой точкой кипения; оно напоминает кротоновую кислоту того же состава, не соединяется с бромом несмотря на свою неопределенную формулу, но, по-видимому, способно соединяться с HBr, обстоятельство, на основании которого и указывают как на это соединение, так на аналогичное с фрейндовским триметиленом. Дело в том, что и триметилен, говорит Фрейнд, трудно соединяется с Br, но с HI дает легко иодистый пропилен. То же самое двукарбоксилированное, двухосновное соединение получается из одонатрового производного малонового эфира. Вы поймете эту реакцию, идущую таким образом. Мы имеем малоновый эфир, где один водород замещен натром; затем действуем на него бромистым этиленом, который, реагируя с Na малонового эфира, теряет один только из двух атомов брома, происходит, следовательно, замещение водорода однобромленным этилом, но рядом происходит элиминирование бромоводорода, причем водород уходит из группы CH, принадлежащей эфиру:



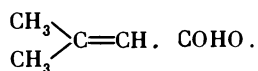
Если только эта реакция подтвердится, если мы увидим, что такое элиминирование происходит, то интересен вопрос, при каких именно условиях происходит такое элиминирование галогидов или вообще чего бы то ни было, что вместо двойной связи становится замкнутая связь. Вопрос этот, очевидно, общий и приближающийся к синтезу ароматических соединений или к переходу от жирных веществ к ароматическим. В самом деле, тот же Перкин-младший думает, что он приготовил и кислоту из 4 атомов угля, обладающую замкнутой связью и заключающую вместо триметилена тетраметилен. Вот, следовательно, те 4 кислоты, о которых шла речь. Что касается до других кислот этого ряда, то их я не буду подробно описывать.

Кислоты с 5 атомами угля называются обыкновенно кислотами *ангеликовыми* вообще, так как в растении *Angelica archangelica* найдена была кислота такого состава. Затем некоторые кислоты с 5 атомами угля были получены тем или другим синтетическим путем. Кислота

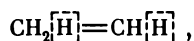


тетраметилен-карбоновая, как уже сказал, была получена Перкиным тем же способом, как триметилен-карбоновая; но вместо бромистого этилена Перкин-младший брал бромистый триметилен $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$. Реакция совершенно аналогична предыдущей.

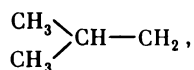
Другая кислота, на которую стоит указать по ее способу синтетического образования, это диметакриловая



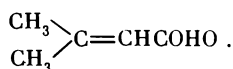
Она получена также потерей элементов воды из кислоты окси- или лучше из ее эфира, но наиболее интересный способ ее синтетического образования, произведенный в нашей лаборатории Кесслером и Горбовым, состоит в действии иодоформа на изобутилат натрия. Уже было сказано о синтезе кислоты акриловой действием иодоформа на этилат Na. Там образуется группа из двух атомов угля на счет этила и карбоксильная группа на счет иодоформа, которые между собою и соединяются. Понятно, что, если вместо этиловой группы, которая может превращаться потерей водорода с образованием двойной связи в винильную группу



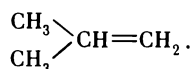
будет группа изобутиловая



то она точно так же может на счет потери водорода образовать непредельную группу и, присоединяя карбоксильную группу, образовавшуюся из CHJ_3 , в результате дает кислоту



Если сравнить акриловую кислоту $\text{CH}_2=\text{CHCOHO}$ с этой кислотой, то очевидно, что имеем такое же отношение, как между изобутилом и этилом. Двуметилированная, или диметакриловая, кислота — вещество твердое, кристаллическое, интересное в особенности по легкости распада на угольный ангидрид и изобутилен

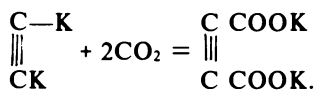


Между более сложными кислотами также имеем представителей, хотя далеко не знаем всех изомеров; напр[имер], метил-кротоновая, этил-кротоновая кислоты получаются более из эфиров оксикислот выделением воды; замечу о них только то, что в эту группу акриловых кислот становится весьма важное в экономии природы вещество — кислота *олеиновая*. По количеству угля C_{18} олеиновая кислота отвечает стеариновой, а, следовательно, по количеству водорода она отличается от стеариновой на два атома $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Это вещество чрезвычайно распространено в природе в виде своего глицерида под названием олеина, который, как я говорил, представляет жидкую часть различных жиров. Понятно, что, смотря по натуре жира, в одном много олеина и меньше твердых составных частей, в ином наоборот: рыбий жир, оливковое, миндальное масла особенно богаты глицеридами олеиновой кислоты. Добывание олеиновой кислоты из олеина, отделенного прожиманием от стеарина, или выделение самой олеиновой кислоты из стеариновой массы нетрудно, но эта кислота будет нечиста; получение олеиновой кислоты в совершенно чистом, вполне индивидуализированном состоянии довольно нелегко. Обыкновенно употребляют для этого свинцовую соль олеиновой кислоты, свинцовое мыло, если хотите, или, пожалуй, свинцовый пластырь, так как пластырь есть не что иное, как свинцовое мыло жирных кислот. Свинцо-

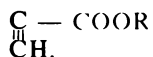
вая соль олеиновой кислоты оказывается растворимой в эфире, между тем как свинцовые соли других жирных кислот трудно в нем растворяются. Употребляя такой способ обработки и ведя выделение олеиновой кислоты в отсутствие кислорода воздуха, который легко действует на олеиновую кислоту, получают это вещество в достаточно чистом состоянии. Олеиновая кислота представляет бесцветное, прозрачное масло, которое почти не имеет запаха. При обыкновенной температуре она жидка, но легко превращается в твердое состояние, точка плавления ее лежит при $+14^{\circ}$. Что касается до строения этого довольно сложного вещества, то оно выясняется до некоторой степени чрез распадение. Характерное распадение при действии щелочей и при нагревании заключается в том, что из олеиновой кислоты образуется, с одной стороны, уксусная, а, с другой стороны, пальмитиновая кислота. Непредельная натура олеиновой кислоты выражается способностью присоединять два атома брома, обстоятельство немаловажное, так как дает возможность перехода к веществам кислым более непредельным, к которым мы теперь и перейдем.

Если общая формула акриловых кислот была $C_nH_{2n-2}O_2$, то для ряда более непредельных кислот будем иметь общую формулу $C_nH_{2n-4}O_2$. Ясно, что кислота, содержащая два атома угля, по самому существу дела не может существовать и, следовательно, самая простейшая кислота этого ряда будет $C_3H_2O_2$, т.е. акриловая кислота без двух атомов водорода и т.д. Понятно, что при некоторой сложности мы можем иметь случаи изомерии, но в эти подробности входить не буду, так как говорил о них при углеводородах. В самом деле, кислота $C_3H_2O_2$ есть не что иное, как карбоксилированный ацетилен, а очевидно изомерии быть не может для карбоксилированного ацетилена. Далее $C_4H_2O_2$ будет карбоксилированный аллилен, для которого уже мыслима изомерия; кроме того, для самого аллилена есть изомер аллен и, следовательно, для последнего также можно иметь карбоксильное производное. Но говорить об этих изомерах значит опережать факты, так как знаем на деле кислоту $C_3H_2O_2$ — ацетилен-карбоновую и то в виде соли и одну кислоту $C_4H_2O_2$, известную под именем *тетроловой* кислоты. Затем есть некоторые кислоты более сложные, принадлежащие к тому же ряду $C_nH_{2n-4}O_2$, но весьма мало исследованные.

Что касается до кислоты $C_3H_2O_2$ то получение ее соли, именно калиевой, сводится к процессу, совершенно напоминающему только что изложенный нами процесс превращения этилированной малоновой кислоты в кислоту триметилен-карбоновую. Если на ацетилен, в котором на месте водорода стоит натрий, действовать угольным ангидридом, то получается по опытам Бандровского соль, которая представляет случай синтетического образования двухосновной кислоты непредельной, отвечающей случаю образования из метил-натрия или этил-натрия, при действии того же угольного ангидрида происходит металлом замещенная карбоксильная группа, угольный ангидрид, по-видимому, раскисляется и уголь получает возможность входить в соединение и получается калиева соль двухосновной ацетилен-дикарбоновой кислоты

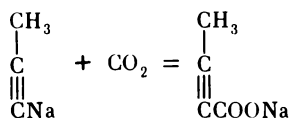


Если подвергать нагреванию это вещество со щелочью, то выделяется CO_2 и совершается переход к однокарбоксилированному соединению, которое очевидно отвечает ацетилену, где один водород замещен карбоксилем

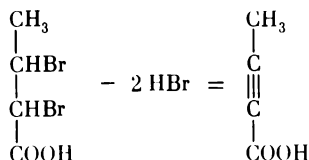


Сама ацетилен-карбоновая кислота при попытке выделения оказывается непостоянной.

Более постоянная *тетроловая* кислота $C_4H_4O_2$ получается из аллилена, а также чрез выделение бромистого водорода из дибром-кротоновой кислоты. Получение из аллилена, очевидно, характеризует строение этого вещества. Аллилен, как известно, есть ацетилен, в котором один водород замещен метилом; металлические соединения происходят на счет оставшегося ацетиленового водорода. Действие угольного ангидрида на натровое производное аллилена чрез прямое присоединение ведет к образованию натровой соли тетроловой кислоты:



Если сравните это тело с собственно кротоновой кислотой, то нетрудно понять образование ее из последней; кротоновая кислота может присоединять два атома брома, причем двойная связь меняется в простую; затем HBr может выделяться и тогда образуется монобром-соединение с двойной связью, а затем безбромное соединение и тройная связь:



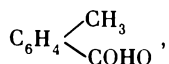
Однако эти вещества мало исследованы. Между высокими членами ряда можно указать на двуаллилированную уксусную кислоту, которая получается синтетически, переходя чрез ацетоуксусный эфир, из которого, как мы знаем, синтезом получаются многоразличные уксусные кислоты, одно- и двузамещенные. Понятно, что если мы будем иметь как замещающую группу радикал аллил, который повторяется 2 раза, то имеем кислоту, отвечающую ряду $C_nH_{2n-4}O_2$. Ди-аллилуксусная кислота будет, понятно, вещество, заключающее 8 атомов угля (C_3H_5) $_2\text{CH}-\text{COHO}$.

Надо прибавить еще, что кислота состава $C_6H_8O_2$ найдена в природе, именно в ягодах рябины и получила название *сорбиновой* кислоты; для сорбиновой кислоты существует еще кристаллическое видоизменение, по всей вероятности, полимер, совершенно отвечающий кристаллическому видоизменению олеиновой кислоты. Достаточно олеиновую кислоту обработать малым количеством азотистой кислоты, чтобы она превратилась в белую, жирную массу кристаллического сложения, напоминающую стеариновую и другие твердые, жирные кислоты. Эта масса представляет, вероятно, полимер олеиновой кислоты и носит название кислоты *элаидиновой*¹⁴⁸. В ряду кислот общей формулы $C_nH_{2n-6}O_2$ мы имеем вещества весьма мало известные. Существует кислота, которая получилась, пропуская пары гидрата чрез терпентиновое масло, и которая носит название *теребентиловой* кислоты — вещество, оставшееся почти неисследованным. Есть еще указание на существование и других кислот формулы $C_nH_{2n-6}O_2$, но они тоже недостаточно подробно изучены для того, чтобы серьезно о них говорить, и таким образом почти прямо приходится перейти к кислотам общей формулы $C_nH_{2n-8}O_2$. Кислот жирных, способных, следовательно, возвращаться к пределу, в этом ряду — еще не известно, но несомненно, напр[имер], что к таким кислотам должен принадлежать монокислотный дипропаргил. Формуле $C_nH_{2n-8}O_2$ отвечают ароматические кислоты, представляющие замещенный, карбоксилированный бензол $C_6H_5\text{COHO}$ и его гомологи; так как последние суть замещенные бензолы, то и кислоты, гомологичные с простейшей ароматической кислотой

бензойной C_6H_5COOH , будут ее замещенные производные. Но кроме целого ряда веществ, представляющих одно-, дву-, трех-замещенную бензойную кислоту с различным замещающим радикалом C_6H_5-COOH , $CH_3C_6H_4COOH$, $(C_2H_5)_2C_6H_3COOH$, $(CH_3)_2C_6H_3COOH$ и т.д., параллельно этим кислотам должен идти еще другой ряд, который к этим кислотам так же относится, как настоящие так называемые ароматические спирты к фенолам. В ароматических спиртах водный остаток стоит в жирном радикале, в фенолах — в ароматическом; точно так же в написанном ряде кислот карбоксильная группа стоит в ароматическом радикале, но, конечно, должны существовать и такие кислоты, которые содержат карбоксил в жирном радикале. Понятно, что для 7 атомов угля мы имеем только один первый случай: как для бензола мы имеем только фенол и не имеем ароматического спирта с C_6 , потому что в бензоле нет жирных групп, так точно знаем одну только кислоту C_6H_5COOH без изомеров, так как она представляет однозамещенный бензол. Как только идем дальше, то имеем две категории кислот. Для толуола, напр[имер], мы имеем случаи замещения в жирной или в ароматической группе. Кислота $CH_3C_6H_4COOH$ (I) представляет толуол, в котором один водород ароматический замещен карбоксильной группой, метил же нетронут, а $C_6H_5CH_2COOH$ — толуол, в котором карбоксил замещает водород метильной группы. Понятно, что здесь имеем только начальные члены ряда, и что формула (I) представляет бензол двузамещенный, для которого могут быть три изомера рядовой, симметричный и несимметричный. Таким образом являются многочисленные случаи изомерии.

Лекция Л. Теперь мы перейдем к более подробному описанию ароматических кислот. Мы видели, что может быть две категории одноосновных ароматических кислот: один случай, когда карбоксильная группа помещается в ароматической группировке, и другой случай, когда она в жирной группировке. Бензойная кислота C_6H_5COOH является представителем первого порядка и другого случая здесь, разумеется, ожидать невозможно. Вещества этого состава, вообще ароматические кислоты получаются методами, в основе своей большей частью сходными с теми, которые знаем для других кислот; только иногда те методы, которые там не имеют особого значения, здесь имеют большее значение, а некоторые прилагаются исключительно здесь, тогда как к жирным кислотам они не применимы. Здесь, как и там, можно указать на образование кислот из веществ с большим, с меньшим или с тем же количеством угля, т.е. на образование кислот расширением исходных продуктов, соединением из веществ с меньшим количеством угля в составе, т.е. синтезом и, наконец, на образование ее из веществ с одинаковым количеством угля, именно окислением из отвечающих спиртов, из алдегидов и из углеводов. Этот последний случай обыкновенно имеет место для жирных кислот, но тем не менее довольно чисто и хорошо происходит переход от углеводов и к ароматическим кислотам. Уже описывая углеводороды, я указывал на ту реакцию как на такую, которая дает возможность судить о степени замещения углеводорода. Понятно то отношение, которое эти реакции имеют к бензойной кислоте. C_7H_8 окислением переходит в бензойный алдегид или далее в бензойную кислоту. Бензойный алдегид или летучее масло горьких миндалей также переходит окислением в бензойную кислоту. Наконец, углеводороды C_6H_5R , представляющие однозамещенные бензолы с жирным одноатомным радикалом R , предельным или непредельным, все равно, подвергаются окислению и переходят в бензойную кислоту, если только это окисление достаточно сильно. Последний случай образования бензойной кислоты есть случай, так сказать, двойной, он принадлежит к категории, где количество угля не уменьшается и где оно уменьшается. В самом деле, напр[имер], если R — метил, то можно получить бензойную кислоту; если R — этил, положим, тогда вы получите ту же бензойную кислоту, следовательно, окисление произойдет с уменьшением числа атомов угля, с отщеплением части жирного углеводорода. Но если имеете диметил-

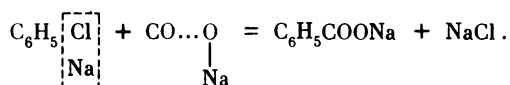
бензол или ксилол, то можно осторожно, окисляя его всего лучше разведенной азотной кислотой, перейти к кислоте толуиловой:



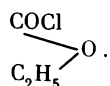
с тем же количеством угля, которое находится в углеводороде: где один метил окисляется, другой остается неокисленным, так что где окисление алкоголей и альдегидов в кислоты — это также переход к кислотам с равным количеством угля. Окисление углеводородов различного замещения [различного в смысле различия радикалов] идет так или иначе, смотря по окисляющему реагенту и по тому, как ведется реакция: получается кислота или с тем же или с меньшим количеством угля. Само собою разумеется, что если мы имеем такой случай, что сама алкогольная группа, положим, примыкает посредством жирной группы к группе ароматической, тогда и образование кислоты, понятно второй категории, чрез окисление тоже становится возможным. Кислота состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COHO}$ будет принадлежать к той категории, где карбоксильная группа стоит в жирной группировке. Случаи образования кислот окисляющим действием с расщеплением частицы, с уменьшением количества угля чрезвычайно многочисленны и разнообразны. Кроме углеводородов многие другие вещества подвергаются подобному окислению, напр[имер], различные кетоны, заключающие ароматический радикал в своем составе, могут являться материалом для получения ароматических кислот; другие ароматические кислоты, более сложные и притом в особенности принадлежащие к этой категории, точно так же могут окислением при действии щелочей, расщепляясь, давать начало ароматическим кислотам, так что эти случаи практически особенно, можно сказать, важны. Что касается до случаев собственно синтетического образования ароматических кислот, то прежде всего мы здесь имеем, как для жирных одноатомных кислот, метод цианистых соединений, вполне отвечающий тому же методу в жирных веществах, разница лишь в приемах получения самого цианистого соединения. Так как, напр[имер], хлористый фенил или моноклор-бензол в двойные разложения не вступает, то очевидно, нельзя получить цианистый фенил действием на хлористый фенил цианистым калием, но с удобством получается подобное замещение, если берем сульфопроизводное. Если, напр[имер], сульфо-бензоловая кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{SHO}_3$ подвергается действию цианистого калия, то сульфо-группа обменивается на цинк и, гидратируя полученное соединение кислотою или щелочью, переходим к кислоте совершенно общим способом образования. Здесь, пожалуй, следует заметить, что если мы имеем кроме хлора еще нитрогруппу в бензоле и вообще в ароматическом углеводороде, то галоид становится подвижным, обменчивым и тогда можно к цианюру переходить прямым действием цианистого калия на хлор-нитропроизводное углеводорода. Особенность, однако, этой реакции заключается в том, что циан обыкновенно оказывается после реакции не на месте хлора, а на другом месте, получается не ожидаемая кислота, а другая — случай, напоминающий переход от цианистого аллила к обыкновенной кротоновой, а не к квартениловой кислоте, которая подсказывается теорией. По всей вероятности, и здесь происходит отщепление HCl и присоединение затем цианистоводородной кислоты в обратном порядке. Другой случай синтетического образования ароматических кислот, отвечая этому, уже не отвечает вполне случаю образования жирных кислот, хотя и там может быть возможно проследить этот случай. Это действие на сульфокислоты при нагревании прямо муравьинокислой соли. В сущности, что такое муравьинокислая соль? Это ведь есть замещенный металлом карбоксил, соединенный с водородом. Если сульфогруппа выделяется с водородом в виде сернистокислой соли, а карбоксил встанет на ее место, то имеем переход к бензойнокислой соли. Некоторые подобные случаи

прямой постановки карбоксильных групп на место сульфогрупп бывали иногда наблюдаемы.

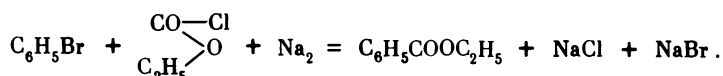
Гораздо чище идет реакция, исходя из подобных галоидных соединений, если действовать одновременно Na и угольной кислотой. Эту реакцию показал Кекуле; она хотя не вполне отвечает реакции жирных веществ по форме, но аналогична ей по внутреннему смыслу. В самом деле, там мы берем металлическое производное, напр[имер], натрий-этил, натрий-метил, действуем угольным ангидридом; а металлические производные натр метила, этила в свою очередь получают действием галоидных соединений, иодистых обыкновенно, на металл, так что в сущности здесь, как и там, мы исходим из галоидных соединений углеводородов; в последнем же случае действуем одновременно металлическим натрием и угольным ангидридом. Здесь, по-видимому, происходит такая реакция: один атом натрия отнимает хлор, а другой раскисляет, так сказать, наполовину угольную кислоту, и в результате является соединение двух остатков карбоксила замещенного натрием, и фенила, который освободился вследствие отнятия хлора:



К этой реакции затем очень близко примыкает реакция Вюрца: образование кислот ароматических тоже действием металла Na на галоидное производное и на хлороугольный эфир. Хлороугольный эфир — это вещество, представляющее муравьиный эфир, в котором один атом водорода замещен Cl, это эфир хлоромуравьиной кислоты или, если хотите, это есть фосген, т.е. хлорокись углерода, в котором один атом хлора замещен кислородом + алкогольный радикал:



Сама реакция проста: металл отнимает оба атома галоида и остатки соединяются:



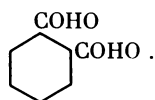
К этой же реакции примыкает еще реакция, которую можно, пожалуй, назвать реакцией Гарницкого, но реакция эта претерпела странную судьбу. Гарницкий показал, что хлорокись углерода, действуя на бензол, дает бензойную кислоту, по крайней мере он утверждал, что эта реакция происходит. Затем всевозможные опыты, производимые различными химиками, опровергли его реакцию, бензойной кислоты у них не получилось. Значительно позже показали, что в присутствии галоидного соединения алюминия легко происходит замещение, и когда приложили хлористый алюминий к этому случаю, то реакция Гарницкого, который утверждал, что она происходит без присутствия алюминия, осуществилась на деле. Реакция заключается в том, что бензол C_6H_6 и COCl_2 взаимодействуют так, что выделяется соляная кислота и получается хлор-ангидрид кислоты, который двойным разложением переводится в кислоту:



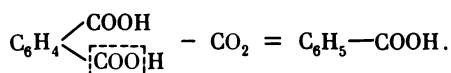
Можно еще прибавить, что переход к кислотам чрез ацетоуксусный, чрез малоновый эфир, переход, отвечающий образованию кислот жирных, и здесь возможен. В самом деле, действуя галоидопроизводными ароматических спиртов на натровые производные этих эфиров, можно галоидным производным вставить

ароматические радикалы на место натрия, от образовавшихся продуктов замещения можно переходить к кислотам через расщепление.

Между всеми кислотами ароматическими, которые очень многочисленны, теперь первым и главным представителем категории настоящих ароматических кислот т.е. тех, где карбоксил находится в соединении с ароматической группировкой, является *бензойная кислота*, название которой происходит от имени бензойной смолы, бензойного лавра, из которого эта смола получается. Бензойная смола есть не что иное, как росный ладан. В росном ладане бензойная кислота содержится вместе с различными смолистыми веществами и также вместе с одной ароматической кислотой — коричной, по составу еще более неопредельной. Прежде бензойная кислота и получалась из этого материала. Выделяли ее, или кипятя истолченный росный ладан с содой, которая извлекает кислоту, образуя соль, или возгонкой. Кислота, полученная последним способом, отличается обыкновенно некоторыми летучими примесями, которые придают ей более ароматический запах, и даже отличается в продаже как кислота, собственно приготовленная из росного ладана. Между тем теперь мы знаем более простые случаи приготовления бензойной кислоты из более дешевого материала, так, напр[имер], из мочи травоядных животных. Моча травоядных животных содержит особое азотистое вещество, известное под именем гиппуровой кислоты; при действии возвышенной температуры, минеральных кислот, HCl, напр[имер], гиппуровая кислота имеет способность, гидратируясь, распадаться на бензойную кислоту*, известную также под названием гликокола. Затем бензойная кислота может быть получена окислением углеводородов и еще окислением, хотя не прямым, нафталина. Последний способ также имеет практическое значение. Вы помните, что мы говорили несколько раз о так называемой фталевой кислоте и о том, что она даже получила свое название по происхождению из нафталина. Фталевая кислота есть орто-дикарбон-бензоловая, т.е. это бензол, в котором 2 атома водорода замещены в орто-положении двумя карбоксильными группами:



При осторожном нагревании фталевой соли щелочной, известковой, можно достигнуть выделения элементов угольного ангидрида, из одной группы COOH; водород ее примыкает тогда к бензольному ядру и в результате получаете бензойную кислоту

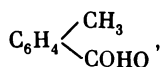


Бензойная кислота по своим свойствам, можно сказать, представляет тип ароматических кислот; она — вещество твердое, обладающее большою способностью кристаллизоваться, плавится при 121,5°; перегоняется около 250°; при возгонке или кристаллизации ее получают игольчатые, рыхлые, легкие призматические кристаллы; при более медленной кристаллизации можно получить более хорошо образованные кристаллы. Если кристаллизация происходит из жидкости, легко растворяющей кислоту (спирта, эфира), то можно получить кристаллы хорошо образованные и гораздо более массивные. Легкий запах бензойной кислоты зависит преимущественно от примесей. Кристаллизация бензойной кислоты из воды тоже характерна. Вода довольно плохо смачивает кислоту и холодная трудно растворяет, горячая же сравнительно легко. Концентрированный водный

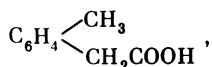
* и на амидоуксусную (гликоколь).

раствор при быстром охлаждении сначала делается молочно-белым, а потом быстро наполняется иголками бензойной кислоты, причем молочность исчезает. Это свойство принадлежит бензойной кислоте, содержащей несколько маслообразных примесей. Относительно превращений, которым бензойная кислота подвергается, надо сказать, что она представляет довольно стойкое вещество, особенно относительно окисления. Этот признак довольно характерен, так как другие кислоты, ее гомологи, представляющие уже замещенную жирным радикалом бензойную кислоту, легче подвергаются изменению. При перегонке бензойной кислоты со щелочами, известью, напр[имер], получается бензол в чистом состоянии. При перегонке бензойнокислой соли известковой или баритовой получают дифенил-кетон или бензофенон. Из солей бензойной кислоты самой характерной является соль известковая, дающая чрезвычайно красивые, длинные шелковистые иглы, содержащие кристаллизационную воду. Щелочные бензойные соли легко растворяются в воде. Соли щелочноземельные растворимы, но довольно трудно; соли тяжелых металлов растворяются еще труднее, хотя некоторые из них, как, напр[имер], бензойнокислая медь, способны хорошо кристаллизоваться.

Гомологи бензойной кислоты в сущности уже не будут вполне ее аналогами. Напр[имер], толуиловые кислоты



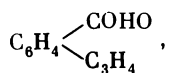
три числом, получаются окислением ксилолов слабой азотной кислотой, а также и всеми другими реакциями, о которых прежде говорили. Разумеется, здесь имеем орто-, пара- и мета-кислоты, которые обнаруживают известное различие, но сходятся в одном превращении, которое их характеризует: они окисляются с переходом в кислоты двукарбоновые, т.е. фталевые (свойство, не принадлежащее бензойной кислоте). Четвертая кислота, изомерная с толуиловыми, имеет состав $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$, следовательно, принадлежит к другой категории, в которой является первым членом; более простой кислоты, которая бы заключала карбоксил не в прямом соединении с бензойной ароматической группой, а при посредстве жирной, очевидно, быть не может. Это вещество называется иногда α -толуиловой кислотой; напр[имер], она впервые была названа так, когда ее получили чрез расщепление особого сложного вещества, называемого вульпиновой кислотой, найденного в одном из лишайников. Но в последнее время, когда ближе определили ее натуру, явилась возможность готовить ее различными синтетическими способами. Напр[имер], весьма легко она получается, когда берут хлористый бензил, т.е. хлор-ангидрид бензойного спирта, вместо хлора вводят циан и затем превращают его в карбоксильную группу. Такую кислоту теперь обыкновенно называют фенилоуксусной; эта номенклатура как более дающая понятие о строении и натуре вещества предпочитается; так как для уксусной кислоты мы имеем только один случай замещения, т.е. если имеем CH_3 (метил), то решительно все равно, который водород не замещен, поэтому, говоря фенилоуксусная кислота, вполне характеризуем самую кислоту. Эта кристаллическая кислота отличается как от толуиловой, так и от бензойной кислоты в отношении окисления; отношение это, типичное для всех кислот данной категории, заключается в том, что при окислении карбоксильная группа вместе с жирной отпадает, окисляется и на месте ее остается карбоксил: фенилоуксусная, фенилпропионовая кислоты при окислении дают бензойную кислоту. Если вы имеете, положим, замещение еще другого бензольного водорода, напр[имер], если вы имеете кислоту



т.е. вместо фенила толил, то окисление группы CH_3 , и эта вся побочная группа CH_2COHO превращается в карбоксил и получается одна из фталевых кислот.

О дальнейших членах ряда я не буду распространяться, замечу только, что их известно много. Между более высокими кислотами, напр[имер], с C_9 , стоит обратить внимание на *мезитиленовую кислоту*. Мезитилен есть симметричный трехметилированный бензол; при осторожном окислении один из метилов превращается в карбоксильную группу и получается кислота $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{COHO}$. Так как она представляет думетилированную бензойную кислоту с симметричным расположением замещающих групп, то при сильном окислении она может доходить до превращения не только в дикарбоновую, но и в трикарбоновую кислоту, т.е. в симметричный трехкарбоксилированный бензол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$, кислоту *тримезиновую*.

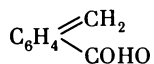
Замечу еще кислоту *куминовую* с C_{10} , т.е.



пропилированную бензойную, вещество, принадлежащее к числу издавна известных ароматических кислот. Она была получена окислением алдегидного вещества куминола, находящегося в летучем масле римского тмина вместе с цимолом, одним из ароматических углеводородов, о котором говорили по поводу превращения в него терпенов.

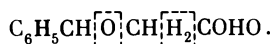
Затем известны еще различные кислоты и для каждой из подобных кислот известно множество изомеров, но относительно их я не вхожу в подробности.

Идя дальше в ряду кислот, мы встретим такие, где еще менее водорода. Понятно, что это будут вещества, которые, заключая ароматическую группировку, в то же время заключают непредельную жирную группировку. Для бензойной кислоты с C_6 , понятно, мы не можем иметь более непредельного вещества, из фенилоуксусной кислоты мы также не можем получить более непредельной $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{COHO}$. Точно так же и для толуиловых кислот. Толуиловая кислота не может быть превращена в непредельное вещество, потому что не знаем превращения метана в метин; непредельность должна была бы выразиться так:



и группа CH должна бы иметь свободное сродство, что удовлетворяет гипотезе двойной связи. Идя же дальше, возьмем более сложную кислоту, заключающую 9 атомов угля. Тогда становится возможной такая непредельность. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ есть известный стирол или винилбензол, однофенилированный этилен. Понятно, что при таком количестве атомов угля можно получить различное замещение карбоксильной группой: можно поставить ее или в одну из жирных групп, или в ароматическую и получить кислоты, которые явятся непредельными уже по отношению к бензойной кислоте. Итак, как видите, изомерных кислот с C_9 есть несколько, но из них я собственно укажу на одну кислоту $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COHO}$, которая отвечает кротоновой кислоте по своему строению, содержа только вместо метильной фенильную группу. Относить это вещество к жирным кислотам мы, очевидно, имеем в нем акриловую кислоту, где один атом водорода в группе, наиболее удаленной от карбоксила, замещен фенилом. Вы знаете, что постановку замещающей группы ближе к карбоксилу или дальше обозначают греческими буквами α , β , γ и т.д.; следовательно, в данном случае имеем α -фенилакриловую кислоту, но эта кислота более известна под привычным названием кислоты *коричной*, или *цимтовой*. Дело в том, что корица, кора коричнеого лавра, дает летучее масло, алдегид, который при окислении дает коричную кислоту. Кислота эта, очевидно, по отношению к винил-бензолу будет то же самое, что фенило-

уксусная или толуиловая кислота по отношению к толуолу, метил-бензолу. В настоящее время мы знаем и другие случаи получения коричной кислоты; можем, напр[имер], готовить ее при известных условиях из более предельных кислот, случай, который имеем и в жирных рядах. Далее, вещество это и в природе встречается не только в виде алдегида, но и в готовом состоянии; напр[имер], так называемый перуанский бальзам, полужидкое или густовато-жидкое вещество, смесь летучих маслообразных веществ со смолой, заключает сложный эфир коричной кислоты; бальзам жидкий стираксы *Styrax liquida* заключает значительное количество коричной кислоты и сложных материалов для добывания этого вещества. Интересен особенно синтетический способ получения коричной кислоты на счет хлорангидрида уксусной кислоты и бензойного алдегида. Подобные синтезы мы уже встречали. Я говорил, что уксусный алдегид может удваиваться с потерей воды, превращаясь в кротоновый алдегид, из которого образуется кротоновая же кислота; следовательно, в конце концов от уксусного алдегида переходим к кротоновой кислоте. Точно так же из бензойного алдегида можно получить кислоту коричную таким образом, что кислород алдегидной группы выделяется с двумя атомами метильного водорода уксусной кислоты в виде воды:

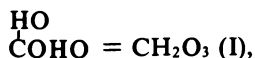


Эта реакция идет легко в присутствии слабых дегидратирующих веществ (Бертаньини). Сообразно этому синтезу коричная кислота подвергается и распадению. Окисление заставляет ее распадаться по месту двойной связи, причем является уксусная кислота и бензойная.

Чтобы окончить речь об ароматических кислотах, надо сказать, что известны и более неопределенные кислоты, в которых ароматические ядра повторяются более одного раза, напр[имер], можно карбоновое замещение получить для дифенила, для антрацена (напр[имер], для антрацена действием фосгена и хлористого алюминия), для других различных углеводов, наконец, для нафталина. Синтетическим способом переходя чрез цианистые соединения, которые в свою очередь получают из сульфо-соединений, из нафталина получают кислоты, напоминающие по некоторым свойствам бензойные и называемые нафтойными кислотами. Само собою разумеется, что они являются начальным членом целого ряда кислот, которые могут происходить чрез замещение нафтойных кислот жирными радикалами.

Лекция LI. Кислоты двухатомные и одноосновные. Описавши кислоты одноатомные и одноосновные, мы имеем ближе всего стоящие *двухатомные одноосновные* и затем двухатомные *двуосновные*. Двухатомная одноосновная кислота будет такая, где кроме водного остатка в карбоксиле присутствует еще один водный остаток.

Если представите себе, что радикальный водород в муравьиной кислоте $\text{H}-\text{COOH}$ заместится водным остатком, то будете иметь соответствующую *оксикислоту*



которая в данном случае является не чем иным, как кислотой угольной. Взяв следующий, более сложный случай, увидим, что уксусная кислота CH_3COHO дает оксикислоту состава:



Если возьмем пропионовую кислоту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COHO}$, где этил находится в соеди-

нении с карбоксильной группой, то будете иметь возможность двух случаев изомерии:



Ясно теперь, что в отношении к кислотам одноатомным в (I) имеете окси-муравьиную, или угольную, кислоту, она же угольная, в (II) — оксиуксусную или гликолевую; затем следуют (III) окси-пропионовые кислоты два изомера α и β , известные более под названием молочных кислот; III α называется обыкновенной, или этилиденомолочной, III β — этиленомолочной кислотой; затем окси-масляная и окси-изомасляная кислоты и т.д.

Как и во многих других случаях, простейший член этого ряда, угольная кислота, совсем не будет полным аналогом других членов. В самом деле, существенное различие заключается в том, что в ней оба водных остатка находятся в одинаковом положении к окисленному углю. Действительно, угольная кислота двухосновна, между тем как все остальные кислоты этого ряда одноосновны. В сущности говоря, ряд кислот, о котором говорим, начинается не с угольной кислоты, но с кислоты окси-уксусной или гликолевой: $\text{CH}_2\text{HO}-\text{COHO}$. Взглянув на формулу гликолевой кислоты, видим, что один водный остаток ее находится в положении водного остатка органической кислоты, а другой — в положении алкогольного водного остатка. Действительно, эти окси-кислоты, или, как иногда их еще называют, алкоholeкислоты, обладают смешанной функцией алкогольной и кислотной. Вообще говоря, все те изменения, замещения и т.п., которые могут происходить для кислотного гидроксила, совершаются в этих кислотах один раз; те, которые не изменяют гидроксила кислотного, совершаются над другим OH тоже один раз; те же изменения, которые вообще захватывают HO без различия характера, совершаются 2 раза или, лучше сказать, оба HO изменяются, происходит двузамещенное производное. Напр[имер], при действии водных щелочей только один атом H замещается щелочным металлом и получается соль вполне средняя. Если мы действуем, напр[имер], хлор-ангидридом кислоты (хлор-ангидриды кислот легко замещаются H гидроксила алкогольного с образованием сложного эфира), тогда мы действительно получаем замещение кислотным радикалом водорода, принадлежащего алкогольному HO, если мы действуем, напр[имер], PCl_5 , который одинаково замещает как кислотный, так и алкогольный гидроксилы, производя хлор-ангидриды, то выделяются сразу оба HO и замещаются хлором. Таким образом, эти различные отношения выясняют строение окси-кислот.

Образование этих кислот может быть разнообразно и прежде всего должно быть поставлено превращение одноосновных кислот в окси-кислоты. Это превращение фактически происходит весьма легко. Оно имеет место, правда, в большинстве случаев не прямо, а при посредии галоидных производных кислот. Уксусная кислота, пропионовая и вообще все кислоты этого ряда довольно удобно обменивают свой водород на хлор и бром; если мы берем хлоруксусную, бромуксусную кислоту с одним атомом галоида, то затем с удобством можно заместить галоид водным остатком. Галоид, поставленный в углеводородную группу кислоты, оказывается несколько более подвижным, чем галоид, замещающий водород в углеводородной группе алкоголя. Карбоксильная группа своим кислотродом, хотя не прямо, все-таки влияет на эту подвижность и, напр[имер], хлористый метил с трудом разлагается водою, превращается в метиловый спирт крайне трудно. Превращение идет лучше окольным путем, чрез сложные эфиры; между тем хлоруксусная кислота, которая есть карбоксилированный хлористый метил, уже просто нагреванием с достаточным количеством воды мало-помалу дает HCl и окоиуксусную кислоту. Понятно, что в присутствии щелочей подобное превращение происходит еще легче, и вот это превращение объясняет довольно

аномальное с первого взгляда явление, что средняя соль хлоруксусной кислоты, взятая в растворе, при кипячении делается кислой вследствие образования кислоты окси- и выделения свободной соляной кислоты. Разумеется, что, смотря по постановке галоидного атома, получается и кислота того или другого строения: из α — окси, из β — β -оксипропионовая кислота. Кроме этого посредственного, непрямого замещения Н гидроксилом существуют еще случаи прямого перехода, только в известных исключительных кислотах. Уксусная кислота $C_2H_4O_2$ (частичная формула) и гликоловая $C_2H_4O_3$ отличаются друг от друга на один атом кислорода, откуда и название окси-кислот. Прямо присоединить один атом кислорода к уксусной кислоте невозможно, но в тех кислотах, которые заключают в составе группу СН, соединенную как, с одной стороны, с карбоксилом и, с другой, с углеводородными группами, такой простой переход к оксикислоте возможен; это так называемое гидроксилированное окисление. Если вы имеете одноосновную кислоту, заключающую группу СН в составе, и подвергаете эту кислоту слабому окислению, то СН переходит в С(НО) и, следовательно, переходите к окси-кислоте. Существуют еще некоторые другие случаи получения окси-кислот также из веществ с таким точно количеством атомов угля в составе. Так, напр[имер], сюда принадлежит переход к окси-кислотам восстановлением, пожалуй, переход, обратный окислению. Если вы имеете кислоту, принадлежащую к разряду кетонокислот, напр[имер], кислоту $CH_3-CO-COHO$, которая носит название пировиноградной и впоследствии будет рассмотрена подробнее, и станете ее восстанавливать, то кетонная группа СО превратится во вторичную спиртовую группу, и перейдем к α -оксипропионовой кислоте $CH_3-CH(НО)-COHO$. Из сказанного вы видите еще, что положение алкогольного гидроксила здесь может быть различаемо, в окси-кислоте НО может находиться в третичной, вторичной или первичной группе; или иначе оксикислота, будучи, с одной стороны, кислотой, может быть, с другой стороны, алкоголем первичным, вторичным или третичным, что в некоторых случаях обуславливает известное определенное различие ее в отношениях и химических изменениях. Получение этих кислот синтетическими способами тоже возможно: напр[имер], материалом могут служить алдегиды, кетоны, а равно и производные гликолов. Отношение гликолов к окси-кислотам есть отношение спирта к кислоте; поэтому из гликола вы можете окислением переходить к окси-кислотам с тем же количеством угля, но, кроме того, можно перейти от гликола к кислоте и с большим количеством угля, точно так же, как от кетонов и алдегидов. Возьмем простейший гликол



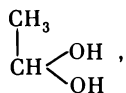
который в сущности есть окси-этиловый спирт, т.е. относится так же к этиловому спирту, как гликоловая кислота к уксусной; понятно, что окисление гликола может вести к образованию гликоловой кислоты



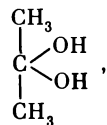
Но, с другой стороны, мы можем получать для гликола неполный хлор-гидрин, а от хлор-гидрина переходить к неполному циангидрину, т.е. к веществу, представляющему замещение одного НО в гликоле радикалом CN; циан может быть превращен в карбоксильную группу и результатом превращения является кислота окси-, содержащая одним атомом угля более, чем гликол, служивший материалом



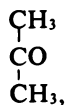
В свою очередь, алдегиды и кетоны суть не что иное, как гликолы без воды, ангидриды, отвечающие не существующим гликолам, напр[имер]:



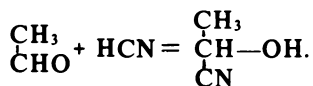
был бы этилиден-гликолю изомерный с этилен-гликолем, но мы его не знаем, всюду, где должен он являться, выделяются элементы воды и получается алдегид уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{—CHO}$; замещенные производные этого этилиден-гликоля известны. Точно так же можно представить себе гликоля состава:



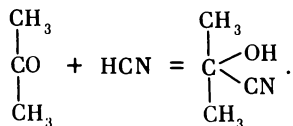
вещество, которое тоже неизвестно, так как всюду, где можно ожидать его получения, выделяется вода и происходит ацетон, ангидрид гликоля:



замещенные производные этого гликоля опять возможны и вот эти замещенные производные могут происходить не только действительным замещением, но еще лучше в большинстве случаев присоединением. Так, напр[имер], если вы действуете на алдегиды синильной кислотой, цианистым водородом, тогда происходит следующее: О альдегидный, наполовину отрываясь от угля, с водородом синильной кислоты образует НО, на счет освободившегося сродства циан присоединяется к углероду альдегидной группы

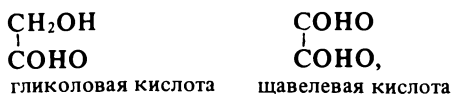


И от кетона также можно переходить к замещенным производным действием HCN :

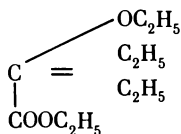


В результате, следовательно, имеется тот же самый циан-гидрин, к которому при замещении можно переходить от гликоля, и, следовательно, в конце концов, получаете возможность, превращая циан в карбоксильную группу, переходить к кислоте; разница та, что от гликоля можно переходить к кислоте, заключающей водные остатки алкогольной и кислотной у разных атомов угля, а альдегиды и кетоны дают начало кислотам, в которых оба (НО) примыкают к одному атому угля, к α -производным. Эти случаи синтеза кислот отвечают случаям синтетического образования кислот жирных. Но есть случаи, которые более или менее специальны. Таков, напр[имер], случай получения этих кислот прямым гидроксилированием чрез окисление и синтетический случай, известный под названием способа Франкланда и Дуппа, заключающийся в действии цинкорганических соединений на щавелево-этиловый эфир или на другой какой-нибудь сложный эфир щавелевой кислоты. Реакция может быть упрощена в том смысле, что берется не готовое цинк-органическое соединение, а материал для него: иод-ангидрид алкогольный и зерненный цинк. Ход этой реакции я не буду объяснять, так как мы с ним познакомились, говоря о синтезе спиртов, напоминаю только,

что вообще реакция обращается на кислород и получается замещение О алко-
гольными радикалами. Если мы имеем щавелевую кислоту, радикал которой
состоит из двух окисленных атомов угля, соединенных между собою, то имеее
вещество, отвечающее гликолевой кислоте, только еще более окисленное:



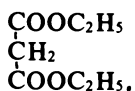
Кроме того, было говорено, что этилен-гликол при слабом окислении дает
гликолевую, при энергичном — щавелевую кислоту. Щавелевокислый эфир при
действии Zn и иод-ангидрида алкогольного обменивает один из атомов кислорода
на эквивалентное количество одноатомных алкогольных радикалов, а следо-
вательно, на 2 таких радикала можно получить думетилированное, также
двухэтилированное производное и т.д.



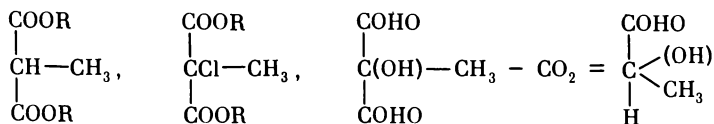
Это вещество, очевидно, будет третичного характера, окси-кислота, с третичным
алкогольным радикалом; остается только одна карбоксильная группа щавелевой
кислоты, а вновь введенный радикал уже находится около угля, к которому
примыкает НО. Этот способ синтетического образования кислот окси или кислот
молочного ряда, гликолевого ряда, довольно общий.

Затем, пожалуй, еще можно добавить случаи образования этих кислот синтети-
ческим же случаем, переходя от малоновых эфиров. Строго говоря, это тот же
самый случай образования посредством не прямого введения сначала различных
групп, потом НО. Дело в том, что вместо того чтобы замещать галоидом и
водным остатком уже в полученной кислоте, можно в малоновом эфире делать
замещение.

Если взять малоновый эфир:

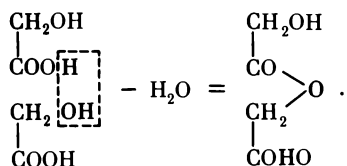


то на месте водорода можно поставить Na, на место Na радикал CH₃, затем
другой Н можно заместить, положим, хлором, а действуя щелочью, замещаем
хлор водным остатком и полученное производное так изменяется, что выделяются
элементы угольной кислоты и в результате получаете, напр[имер], кислоту
α-молочную, α-оксипроизводное, т.е. имеее тот же синтез:

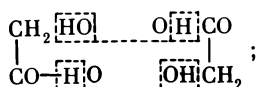


Кислоты этого ряда представляют некоторую особенность, которая стоит быть
замеченной и которая вполне отвечает нашему теоретическому представлению.
Все эти вещества сравнительно легко растворимы в воде, жидки или кристалличны,
не имеют большой едкости, скорее обладают приятным кислым вкусом. Но
интересны они особенно в химическом отношении. Эти кислоты являются, с
одной стороны, кислотой, а с другой, алкогolem; но алкоголь и кислота между
собою реагируют, образуя сложный эфир с выделением воды; лучше сказать,

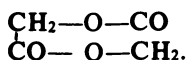
следовательно, что они оказываются особенно склонными к потере воды, к дегидратации, к образованию ангидридов на счет водных остатков кислотного и алкогольного. Очень часто в этих кислотах нельзя произвести реакции без потери воды и мы можем всего вернее представить, что подобная потеря происходит действием одной частицы кислоты как кислоты на другую частицу кислоты как на алкоголь. Представьте себе две частицы гликолевой кислоты; тогда кислотная сторона одной частицы с алкогольной частицей, выделяя воду, дает сложное эфирное соединение:



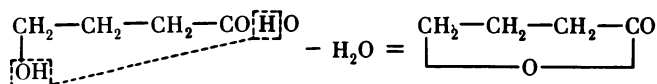
Такие неполные ангидриды этих кислот особенно легко образуются, но это только один из многих случаев образования ангидрида; мыслимы другие случаи, хотя менее легко образующиеся, не при таком прямом дегидратировании, где две частицы кислоты соединены кислотными или только алкогольными сторонами. Но на этом не останавливается их способность дегидратироваться. Если дегидратация происходит при более сложных, энергичных условиях, напр[имер] при нагревании, то нередко происходит выделение двух частиц воды на счет двух частиц кислоты. В самом деле, это можно представить себе, стоит только написать две частицы:



если подобная эстеризация произойдет, то получаете более сложное вещество — полный ангидрид, который действительно происходит



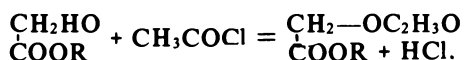
Наконец, даже в одной частице уже могут быть даны условия для образования ангидрида. Действительно, оказывается, что образование ангидрида из одной частицы внутренней дегидратации имеет место, но только, по-видимому, для кислот строения γ , по крайней мере только для них это проверено, т.е. если возьмете, положим, масляную кислоту, для которой можете иметь оксикислоты α , β и γ , так только для оксикислоты γ имеете такую внутреннюю дегидратацию с образованием внутреннего ангидрида, т.е.



Для этих γ -кислот такая дегидратация чрезвычайно легко происходит и только некоторые из них известны в виде солей. При выделении свободной кислоты обыкновенно сейчас [же] выделяется вода и происходит ангидрид, который называется *лактоном* от названия кислот этого ряда, молочных кислот; название это неудачное, так как для молочных кислот собственно лактонов нет.

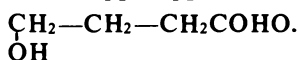
К этому превращению принадлежит весьма характерная потеря воды на счет двух или одной частицы кислоты, но имеющая другой смысл и ведущая к другому продукту. В это время как для γ -кислот дегидратация ведет к образованию лактонов, неких веществ, для β -оксикислот дегидратация ведет к образованию

непределной кислоты; здесь тоже теряется вода, но карбоксил этой потерей остается незадетым. Правда, что эта дегидратация имеет место не для свободных кислот, а для их солей. Эта потеря воды с переходами в непределные кислоты весьма легкая сравнительно была нами указана для β -оксипропионовой кислоты, которая дает акриловую, и β -оксимасяной, на счет которой образуется кроновая кислота. α -Оксикислоты теряют воду трудно; для них потеря воды возможна при употреблении довольно сильного реагента, именно когда на эфир кислоты действует PCl_3 . Мы упоминали уже об этом способе, при образовании кислот акрилового ряда, напр[имер], метакриловой кислоты, из α -окси-изомасляной. Кроме дегидратации характерным для этих кислот является отношение к галоидо-водородным кислотам, проще, к галоидным соединениям и окислению. Если действовать щелочью на такую окси-кислоту, то, как мы говорили, получается замещение металлом одного атома водорода, карбоксильного, но водород алкогольного HO не замещается. Однако можно заместить и его, если действовать свободным щелочным металлом, случай, вполне аналогичный замещению водорода в спиртах. Если действовать на окси-кислоту хлористым или бромистым водородом, подвергается замещению галоидом алкогольный гидроксил, замещение идет гораздо легче под влиянием HBr , чем при действии HCl , почему при этих условиях получаем монобром-кислоту. Если действовать PCl_3 , то, как сказано, можно заместить оба гидроксильных. Полученный хлор-ангидрид будет теперь содержать два атома хлора, из которых один, соединенный с окисленным углеродом, легко обменивается опять на гидроксил при действии воды, тогда как другой остается на месте и получаете таким образом хлоркислоту. Если вы действуете на сложный эфир окси-кислоты галоид-ангидридом кислотным, то, как сейчас сказано, вы замещаете алкогольный водород. Напр[имер],



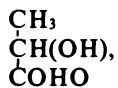
Это особенно важно по применению к кислотам высшей атомности; так, количество замещенного при этой реакции водорода является мерилем атомности кислоты, тогда как разумеется количество алкогольных замещений при образовании сложного эфира является мерилем основности кислоты. Кроме того, характерно для этих кислот действие крепкой азотной кислоты, особенно на эфиры, причем азотный радикал NO_2 , нитрогруппа замещает водород гидроксильной группы и получается азотнокислый эфир данной оксикислоты, рассматриваемой как алкоголь. Дальше еще следует заметить общее отношение этих кислот к HI . В сущности говоря, как и HBr , и HCl , HI сначала замещает галоидом алкогольный водный остаток, но так как иодопроизводные под влиянием HI легко способны менять иод на водород, то понятно, что в конце концов влияние HI , взятого в достаточном количестве, ведет к реакции, обратной прямому гидроксильрованию — к восстановлению; так, напр[имер], действуя иодистым водородом на окси-масляную кислоту, переходим опять к масляной кислоте.

Что касается до окисления, о котором выше сказал, то, как можно до некоторой степени ожидать а priori, ход его обуславливается главным образом характером алкогольной группы; окисление может быть различно для α , β и γ случая. Вообще говоря, если вы имеете гидроксил в виде первичной группы, то окисление, соответствующим образом веденное, может вести к образованию двух карбоксильных групп, напр[имер],



γ -Оксимасяная кислота дает $\text{COHO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COHO}$ двухосновную кислоту, называемую янтарной кислотой. Если вы имеете оксигруппу в виде вторичной группы, которая для α -кислот одна только и возможна, то смотря по поме-

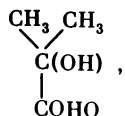
щению имеем более или менее сложный альдегид. Возьмем более простой случай, α -оксипропионовую кислоту



которая тоже называется молочной кислотой. Окисление ее ведет к отделению карбоксила и к образованию альдегида

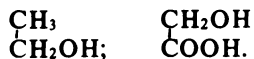


Собственно говоря можно представить себе, что здесь из кислоты элиминируются элементы муравьиной кислоты. В сущности, получаются как продукты окисления обоих этих веществ угольная кислота и уксусная кислота вместо альдегида. Если имеем кислоту третичную, содержащую третичную алкогольную группу C(OH) , напр[имер],



тогда окисление ведет к образованию кетона $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, т.е. опять смысл тот же: как бы выделение элементов муравьиной кислоты. Эти два последние случая отвечают синтезу из альдегидов кислот вторичных и из кетонов кислот третичных методом цианистых соединений.

Лекция II. Мы можем перейти теперь к более частному описанию двухатомных одноосновных кислот. Оставляя в стороне угольную кислоту, которая, как мы видели, является отдельной, мы должны начать с гликолевой кислоты, или окси-уксусной, $\text{CH}_2(\text{HO})\text{COHO}$. Вещество это получается в настоящее время главным образом из уксусной кислоты, замещая в уксусной кислоте водород хлором и подвергая хлоруксусную кислоту действию воды или водной щелочи. Но, кроме того, ее можно готовить и различными другими способами. Так, напр[имер], гликокол, или амидоуксусная кислота, о которой я говорил, как продукт распада гиппуровой кислоты при расщеплении ее на бензойную кислоту и гликокол при действии азотистой кислоты дает гликоловую кислоту. Случай этот имеет исторический интерес, так как впервые гликоловая кислота была получена таким образом. Самое название гликоловой кислоты происходит от гликокола, который, в свою очередь, получил название от способа приготовления его из клея и от его сахаристого сладковатого вкуса. Что касается до хода образования из амидоуксусной кислоты, то это отвечает общему способу превращения аммиакального остатка действием азотистой кислоты в водный остаток. Затем гликоловая кислота в числе других продуктов можем получаться окислением винного спирта при слабом и медленном действии азотной кислоты при обыкновенной температуре. В самом деле, отношение винного спирта к гликоловой кислоте недалеко, так как если представить, что первичная спиртовая группа превратилась в карбоксильную группу и один водород превратился в водный остаток, то имеем гликоловую кислоту



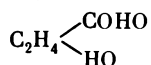
Обыкновенно атомы водорода метильной группы не претерпевают окисления каждый отдельно; а здесь интересно то, что имеем такое окисление, хотя реакция и не чистая. Затем гликоловая кислота получается также восстановлением. Если вы сравните гликоловую кислоту со щавелевой, которая собственно представляет

две карбоксилосовые группы, соединенные между собой

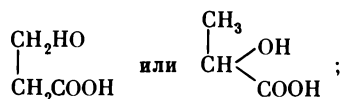


то гликолевая кислота представляется спиртом по отношению к щавелевой. В гликолевой кислоте имеем первичную спиртовую группу и карбоксил, это наполовину алкоголь, наполовину кислота, а в щавелевой две карбоксильные группы и поэтому окисление гликолевой кислоты ведет к образованию щавелевой и, наоборот, восстановление щавелевой кислоты ведет к гликолевой. Такое восстановление фактически осуществляется. Гликолевая кислота представляет вещество, легко растворимое в воде, с неедким кислым вкусом, кристаллизующееся при осторожном выпаривании и способное перегоняться без разложения, но при этом частью уже происходит потеря воды под влиянием нагревания.

Другим членом ряда, следующим за гликолевой кислотой, будут *молочные кислоты*. Я говорю молочные, так как их известно две. Если встанем на ту точку зрения, что будем рассматривать их как соединения углеводорода этиленового ряда с группой гидроксильной и карбоксильной, то будем иметь для молочной кислоты формулу:

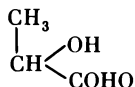


Как известно, для C_2H_4 могут быть два случая строения и смотря по тому, как присоединятся водный остаток и карбоксил, имеем для молочной кислоты формулу:



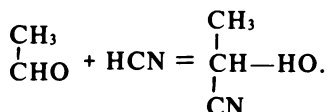
отсюда первая кислота, содержащая этиленовую группу, будет *этиленомолочная*, а вторая с этилиденной группой — *этилиденмолочная кислота*, по отношению же к пропионовой кислоте очевидно, что вторая будет α -оксипропионовая, а первая β -оксипропионовая кислота. Оба вещества известны и наиболее известна этилиденмолочная, или обыкновенная молочная кислота. Она-то, собственно, и дает обоим веществам название, так как образуется на счет молочного сахара при окислении молока под влиянием низших организмов. Известно, что при окислении молока развивается организм, называемый *oldium lactis*, чем и обуславливается образование этилиденмолочной кислоты в молоке. Но это не единственный случай нахождения и образования ее. При молочном брожении, о котором говорили, молочная кислота происходит легко из различных сахаристых веществ, преимущественно из гликозы. Вы знаете, что такое брожение, как и всякое другое, идет при определенных условиях. Средняя реакция среды, поддерживаемая прибавкой извести или углекислой соли, известное количество азотистых веществ — вот условия для развития молочного брожения, вторая же фаза этого брожения есть брожение маслянокислое. Следовательно, чтобы получить молочную кислоту, нужно остановиться, когда молочное брожение закончилось, о чем можно судить по тому, что жидкость наполнена массой мелких кристаллов, зернистой массой молочнокислой извести, и тогда жидкость обрабатывают для выделения молочной кислоты. Обработка заключается в выделении ее из соединения с известью сначала серной кислотой или в превращении в цинковую соль; цинковую соль перекристаллизовывают и обрабатывают сероводородом; сероводород разлагает цинковую соль с выделением свободной кислоты, так как молочная кислота не столь энергична, чтобы растворить сернистый цинк. Разумеется, к молочной кислоте можно переходить от пропионовой кислоты, но брожение — почти исключительный случай ее приготовления. Готовая молочная кислота присутствует в разных

случаях, напр[имер], разные овощи в кислом виде, напр[имер], кислая капуста, огурцы содержат молочную кислоту, разумеется, в рассоле. Это обыкновенная молочная кислота. Затем, как известно, молочная кислота содержится еще в мясе, в мускулах и преимущественно в усталых; после работы при усталости развивается в мускулах молочная кислота. Но эта молочная кислота, оказывается, обладает некоторыми особенностями. Исследования, сделанные различными учеными, заставили принять особое видоизменение молочной кислоты, получившее название *sargo*, или мясомолочной кислоты; но впоследствии увидели, что мясомолочная кислота должна быть признана кислотой такого строения:



Она представляет по отношению к предыдущей случай все-таки изомерный, но только из числа тех случаев, которые до сих пор причисляем к изомерии физической. Разница здесь в том, что некоторые соли ее кристаллизуются с меньшим количеством воды, обладают иной растворимостью, чем соли обыкновенной молочной кислоты, и главное, что кислота, добытая из мяса, оказывается оптически деятельной: она вращает плоскость поляризации вправо, и дает соли, растворы которых вращают плоскость поляризации влево. Если же обработать лево-вращающую соль и право-вращающую кислоту известным способом, то можно уничтожить оптическую деятельность и тогда никакой разницы с обыкновенной, недействительной оптически кислотой не представляется. Можно нагреванием, напр[имер], выделять воду, а от получаемого ангидрида обратным присоединением воды при содействии щелочей перейти к кислоте. Оказывается, что оптическая деятельность чрез это удаляется, а свойства обыкновенной молочной кислоты остаются.

Что касается до β -оксипропионовой, или этиленмолочной, кислоты, то ее получают всего лучше синтетическим путем. Этот синтетический путь имеет место и для получения обыкновенной молочной кислоты, хотя особого практического значения не имеет. Если припомните, мы говорили о действии HCN на алдегид и превращении циановой группы в карбоксилую:



Если то же самое сделать с изомером алдегида, с окисью этилена, то получается этиленомолочная кислота. Вот эта реакция:



и далее

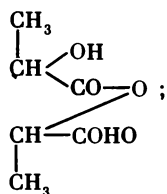


Можно брать, конечно, хлоргидрин этилен-гликола или одноохлоренный этиловый спирт, на место Cl поставить циан и переходить к тому же веществу. Наконец, можно взять β -хлоро, β -иодо-пропионовую кислоту и, действуя окисью серебра с водою, напр[имер], заместить галоид водным остатком. Этот последний случай наиболее удобен практически. Существует так называемая глицериновая кислота трехатомная одноосновная $\text{CH}_2(\text{HO})-\text{CH}(\text{HO})-\text{COHO}$. Это вещество при действии

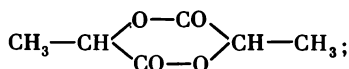
HJ дает β-иодо-пропионовую кислоту, а она может быть переведена в β-окси-пропионовую или этиленомолочную кислоту. Этиленомолочная кислота по своим наружным отношениям близка к простой этилиденомолочной кислоте, но существенное различие между ними заключается в том, что если, напр[имер], мы действуем галоидоводородной кислотой, положим HJ, на ту и на другую, то, замещая HO в этиленомолочной кислоте, переходим к β-иодопропионовой кислоте, а от этилиденомолочной тем же способом переходим к α-иодопропионовой. Затем характерна здесь неравная легкость удаления воды. Соли этилено-молочной кислоты при нагревании не теряют воды, из этилено-молочной кислоты можно получить акриловую кислоту потерей воды:



Но затем свободные кислоты, в отдельном состоянии взятые, представляют случаи потери воды другого рода; выделение воды происходит не на счет водного остатка и водорода углеводородной группы, как в данном случае, а из двух частиц кислоты. Это есть то, что называется внутренней этеризацией: 2 частицы кислоты взаимодействуют: одна — как кислота, другая — как алкоголь, т.е. двумя своими разноименными сторонами и в результате происходит сложный эфир. Такой, напр[имер], сложный эфир для молочной кислоты будет так называемая безводная или двумолочная кислота:



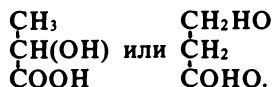
если произойдет дальнейшая этеризация, еще выделится вода и получим полный ангидрид из двух частиц молочной кислоты:



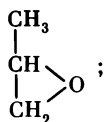
он представляет белое твердое вещество и называется лактидом. Особенно стоит обратить внимание, что первая ступень перехода к двумолочной кислоте легко совершается и обуславливает даже то, что собственно молочной кислоты с той формулой, которую ей даем $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, вовсе нельзя иметь, она получается только в растворе осторожно даже при обыкновенной температуре, то как Вислиценус показал, потеря воды происходит не просто из раствора, но на счет частиц самой кислоты, в чем легко убедиться титрованием. Напр[имер], имеете разведенную кислоту определенной кислотности и начинаете концентрировать; повторяя титрование, должно бы получить то же количество кислоты, но оказывается, что кислотность убывает, так что вся карбоксильовая группа вследствие внутренней этеризации теряет кислотные свойства и после удаления воды молочная кислота превращается в двумолочную (соль), неполный ангидрид. Прибавлю, что молочная кислота имеет некоторое практическое значение. Так, некоторые медицинские препараты состоят из молочнокислых солей, напр[имер], железной и проч.

Надо заметить, что благодаря именно присутствию в мясе особого оптически деятельного видоизменения долгое время были делаемы опыты с молочной кислотой и принималось более изомеров молочной кислоты, чем принимают в настоящее время. Эрленмейер после своих работ разъяснил, что все они сводятся к двум веществам оптически недействительным и третьему действительному. Но было

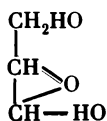
указано, что могут быть и еще вещества, которые, строго говоря, не суть органические кислоты, но которые могут быть более или менее кислого свойства и подобного состава. В самом деле, молочную кислоту можем произвести от пропана, замещая два атома водорода кислородом, третий водород водным остатком, причем получатся разные кислоты, смотря по месту замещения:



Но можно представить, что это замещение кислородом и водным остатком происходит без образования карбоксильных групп. Представим себе, что замещение принадлежит двум различным атомам угля

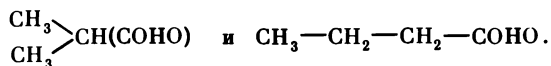


если затем еще войдут сюда 2(HO), то получится вещество, которое, быть может, будет обладать слабокислыми свойствами:



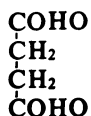
Это не будет молочная кислота, но изомер ее. Таких веществ можно иметь несколько, и вот на возможность существования подобных случаев было указано Вислиценусом, когда вопрос шел об изомерах молочной кислоты. Поэтому надо иметь в виду, что хотя такие вещества изомерные, метамерные с молочной кислотой не получены, но теоретически возможны.

Теперь следуют оксимасляные кислоты; на них я не буду останавливаться подробно. Оксимасляных кислот очевидно будет 5. Интерес, пожалуй, здесь главный тот, что, во-первых, встречаемся с кислотой третично-алкогольной, который в числе молочных кислот нет: этилено-молочная — кислота первичная, этилидено-молочная — вторичная. Надо сказать, что сообразно этому и окисление будет различно: этиленомолочная кислота окисляется в малоновую кислоту, подобно тому, как гликолевая в щавелевую, а этилидено-молочная при окислении распадается, т.е. вторичная алкогольная группа переходит в кетон. Если, следовательно, возьмем масляную кислоту, то будем иметь первый случай такого вещества, где находится третичный алкогольный остаток и именно в числе веществ, происходящих от окси-изомасляной кислоты. Вот две масляные кислоты:

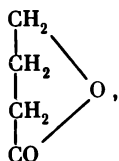


Ясно, что для второй кислоты будет три случая замещения: α-, β- и γ-оксимасляные кислоты, а для первой — только α и β. Все эти кислоты известны; приготовлены они были тем или другим способом, о которых не буду распространяться, напр[имер], переходом от бромированных продуктов к веществам окси- и прочими общими приемами. Однако здесь есть и особые способы. Таким особым способом является получение одной из этих оксикислот восстановлением ацетоуксусного эфира, т.е., в сущности говоря, ацетоуксусной кислоты: $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COHO}$, которая находится в эфире. При восстановлении ацетоуксусного эфира группа CO переходит во вторичную алкогольную и, очевидно, такое восстановление ведет к

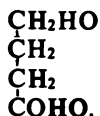
β-оксималяной кислоте: $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{HO})\text{—CH}_2\text{COHO}$. Подобный же способ имеет место для γ-оксикислоты. Если взять янтарную кислоту:



и действовать на нее PCl_5 , то получается вещество, которое принимали долгое время за алдегид янтарной кислоты. В самом деле, если на место Cl поставить H , то имеете этиленную группу в соединении с двумя алдегидными группами¹⁴⁹. На деле это не так просто; при восстановлении происходит перестановка, которая, хотя ведет к замещению двух атомов хлора водородом, но эти два атома водорода, замещающие хлор, становятся около одного атома угля, тогда как кислород одной из групп COCl соединяется с обоими атомами угля, в результате получается вещество

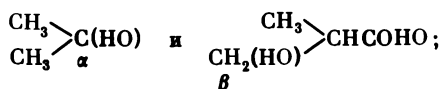


изомерное с ожидаемым по теории янтарным алдегидом. Это вещество есть не что иное, как тот внутренний ангидрид, соответствующий лактон, о котором говорили прошлый раз, как о веществе, образование которого есть отличный признак γ-оксикислот. В самом деле, присоедините сюда H и HO , что совершается под влиянием щелочей, и имеете γ-оксималяную кислоту:



Как скоро эта кислота выделяется из соляных соединений, она с большою легкостью теряет воду, подвергается внутренней этеризации и получается летучая жидкость лактон. Итак, здесь имеем особый способ образования и первый простейший случай γ-кислоты; кроме того, мы видим, что при четырех атомах угля является возможность получения оксикислоты, дающей лактон.

Теперь если возьмем изомаляную кислоту, то в ней, понятно, может происходить двоякое замещение:



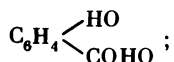
α-окси-изомаляная кислота и будет тот третичный случай, о котором было сказано. Если взглянем в ее формулу, то видим, что в сущности это вещество представляет ту кислоту, которая синтезируется методом, прошлый раз указанным, из щавелевого эфира. В самом деле, если бы на место двух метилов α-окси-изомаляной кислоты поставить кислород, то мы имели бы щавелевую кислоту; а синтез оксикислот действием цинкорганических соединений на щавелевый эфир сводится на замещение одного O двумя алкогильными радикалами, в данном случае двумя метилами; поэтому α-окси-изомаляная кислота в то же время называется диметоксалавой кислотой, название, происходящее от щавелевой кислоты, *acidum oxalicum*. С другой стороны, легко видеть, что та же самая кислота должна происходить синте-

тически из ацетона. Представьте себе, что на $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ действует HCN ; O переходит в HO , а вошедший циан превращается в карбоксильную группу и имеете α -окси-изомасляную кислоту. Для этой кислоты поэтому есть еще название ацетоновой кислоты. Сначала эту кислоту получали то тем, то другим способом и считали за различные вещества, которым давали разные названия, и только позже узнали их тождество.

Относительно наружных свойств этих кислот можно сказать, что это вещества летучие и кристаллизующиеся, определенно, хотя не особенно сильно кислые.

Между оксикислотами с большим количеством угля в составе можно указать на *окси-изокапроновую*, или лейциновую, кислоту. О последней говорю только потому, что лейцин — амидосоединение, отвечающее этой капроновой кислоте, образуется на счет разложения белковых веществ и находится в организме как нормальный продукт. Затем можно получить более сложные кислоты окси, но они мало исследованы. Что касается до непредельных оксикислот, то хотя окси-акриловая кислота известна, но мало исследована и нехарактерна, так что укажу только на оксикислоты ароматического ряда.

В ароматических оксикислотах, понятно, уже на первом шагу встречаемся с изомерией различных категорий. От бензола C_6H_6 оксикислоту мы производим, очевидно, если заместим один водород карбоксилем, а другой гидроксильем, следовательно, мы здесь имеем двузамещенный бензол, а стало быть, и возможность изомерии. Двузамещенный бензол может представлять нам случаи симметричный, несимметричный и рядовой, и пара, мета и орто, и мы действительно имеем три кислоты состава:



их обыкновенно называют так: ортосоединение — салициловой, метасоединение — оксибензойной и парасоединение — параоксибензойной [кислотами].

Для толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, очевидно, опять являются различные случаи изомерии, которых будет не менее четырех категорий. В самом деле, как COHO , так и HO могут встать в группу C_6H_5 , и потом расстановка этих групп может быть различна по отношению к присутствующему метилу. Эти случаи изомерии по положению следующие:

два крайних $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{COHO})\text{CH}_3$ (I) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—}(\text{HO})\text{COHO}$ (II)

и

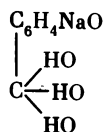
два промежуточных: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})\text{CH}_2\text{COHO}$ (III) и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COHO})\text{CH}_2(\text{HO})$ (IV).

Первые два случая непромежуточные отвечают случаю одноатомных кислот. В самом деле, мы знаем не только три толуиловые кислоты, но и изомерную с ними α -толуиловую, или фенилоуксусную, кислоту, т.е. где карбоксильная группа примыкает к жирной группе; для оксикислот кроме двух этих случаев могут быть еще промежуточные. Таким образом, мы можем различать для простейших ароматических оксикислот, происходящих от бензола, только изомерию по относительному положению (OH) и (COHO) , замещающих H в бензоле, тогда как для всех более сложных кислот, кроме изомерии по относительному положению этих групп, в то же время существуют случаи изомерии, зависящие от того, куда становятся COHO и HO , в ароматическую или жирную группу. Отсюда являются 4 категории изомеров: первая и есть та категория, где обе группы (HO) и (COHO) в ароматической группировке; вторая — обе эти группы в жирной; третья категория — смешанная так, что COHO и HO разъединены; четвертая представляет расположение, обратное третьей категории. Из этих всех случаев видите

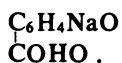
очень размножающуюся изомерию, но наиболее интересен случай, где обе группы стоят в ароматической группировке, а потом, пожалуй, этот, где обе они в жирной группировке.

Что касается до оксибензойных кислот, то общие способы их происхождения имеют кое-что своеобразное. Не говоря о том, что можно к этим веществам переходить из бензойной кислоты теми самими способами, которыми можно переводить углеводороды в фенил, как можно перейти от бензола к фенолу чрез нитросоединения, амидосоединения или чрез сульфобензоловую кислоту действием щелочи, помимо всего этого существуют особые синтетические случаи. Во-первых, можно дойти до оксибензойных кислот цианистым методом, но особенно интересен синтез, состоящий в следующем. Если на фенол действовать одновременно щелочным металлом и угольной кислотой, даже и не одновременно, а приготовим сначала фенолят натрия, положим, и действовать на него при нагревании угольной кислотой, то происходят оксибензойные кислоты; если взять фенол и действовать на него едкой щелочью и четыреххлористым углеродом, то опять происходят эти кислоты. В первом случае синтез исключительно дает нам 2 видоизменения орто и пара, тогда как метапроизводные этим способом не происходят, т.е., следовательно, в феноле обмену подлежит водород, находящийся в орто-или пара-положении по отношению к водным остаткам. Самый этот процесс прост. Возьмем C_6H_5ONa ; если Na этого соединения будет действовать на угольный ангидрид таким образом, что один атом O с Na даст замещенный водный остаток $COONa$, а O фенолята переставится на другое место, образуя с водородом HO, то освободится угольное сродство в бензольном ядре, чрез что произойдет соединение [и] присоединение группы $CONaO$; следовательно, ход реакции будет такой же, как синтез бензойной кислоты по способу Кекуле¹⁵⁰, Вюрца, и даже это будет такой синтез, который имеет место и для жирных кислот при действии угольного ангидрида на металлоорганическое соединение K, Na и т.д. К этой же схеме сводится и реакция с CCl_4 . Щелочи дают нам фенолят C_6H_5NaO . Если действовать вместо угольного ангидрида CCl_4 (который есть представитель того же типа, как угольный ангидрид), произойдет то, что один атом хлора захватывает один водород (т.е. или пара, или орто) и выделится с ним в виде HCl [и] произойдет сочетание остатков C_6H_4NaO и CCl_3 и затем $3Cl$ заместятся водными остат-

ками под влиянием щелочи:



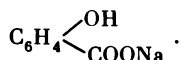
Но это вещество непрочное, из него выделяется H_2O и получается



Этот способ синтеза в особенности прост и хорош, но тем не менее выше-названный способ более употребляется ныне; он показан Кольбе и теперь, когда салициловая кислота имеет практическое значение, существуют фабрики, где она готовится синтетическим действием CO_2 на C_6H_5ONa .

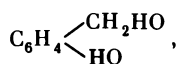
Лекция LIII. Мы указали в последний раз на возможность 4 категорий ароматических оксикислот и перейдя к образованию характерной первой категории, где $COHO$ и HO стоят в ароматической группировке, указали на один весьма интересный, своеобразный способ синтеза посредством CCl_4 ,

который, впрочем, является представителем типа углекислоты. Рядом с этим синтезом можно поставить другой синтез действием угольного ангидрида одновременно с Na на фенолы или даже сначала действие Na, а потом угольной кислоты на образовавшийся фенолят. Наружный вид реакции такой, что происходит прямо присоединение: $C_6H_5OH + CO_2$. В сущности же, реакция заключается в том, что на счет одного атома водорода от C_6H_5 образуется гидроксильная группа, а из CO_2 происходит карбоксильная группа, но замещенная металлом:

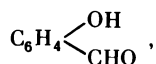


Уже было сказано, что вообще этим синтезом происходят преимущественно или орто- или пара-соединения, мета-соединения таким образом не получаются. При этом способе синтеза одна из самых интересных сторон заключается в том, что образование того или другого изомера зависит от металла и температуры действия. Кольбе, указавший эту реакцию, ближе исследуя ее, показал, что при употреблении Na и менее сильном нагревании получаем орто-оксibenзойную соль; если употребить K и нагревать сильнее, то получается преимущественно параоксibenзойная соль. Металл K в последнем случае хотя способствует образованию пара-оксibenзойной соли, но нельзя быть уверенным, что его влияние существенно, так как и натрием при достаточно высокой температуре можно достигнуть того образования, и мало того, орто-оксibenзойная соль или салициловая может переходить при нагревании в пара-оксibenзойную соль; таким образом, мы имеем здесь, по крайней мере до некоторой степени, возможность такой или иной постановки, замещающей группы COOH. Теперь спрашивается, каким же образом переходить к мета-соединениям? Вот к этим веществам по преимуществу ведут способы уже не полного синтеза, а введение гидроксильной группы в готовую кислоту. Так, напр[имер], если теми обыкновенными способами, которыми можно ввести гидроксил в бензол, действовать на бензойную кислоту, то именно тот водород подвергается замещению, который находится в мета-положении по отношению к гидроксильной группе. Эти способы заключаются в нитровании, восстановлении в амидопроизводные и в действии азотистой кислоты или в образовании сульфосоединений, в сплавлении их с едкими щелочами; всеми этими способами получается мета-оксibenзойная кислота, которую по старшинству получения из бензойной кислоты называют просто оксibenзойной.

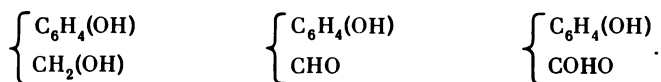
Первою между оксibenзойными кислотами может быть поставлена *салициловая* кислота, в особенности по ее практическому значению. Самое название ее показывает, что вещество это находится в определенном отношении к салицину $C_{13}H_{18}O_7$. Действительно, прежде чем натура салициловой кислоты была разъяснена, она получалась окислением салицина; напр[имер], внесение салицина в расплавленное едкое кали, действие на салицин калиевого ангидрида ведет к образованию салициловой кислоты. Индигу точно так же при действии расплавленного едкого кали дает салициловую кислоту и т.д. Вообще в настоящее время можно сказать, что если мы имеем двузамещенное производное бензола и если замещающая группа стоит в орто-положении да эти группы такого состава, такой природы, что могут служить материалом для карбоксила или гидроксила, то происходит салициловая кислота. Но чаще всего она получается окислением из салицина. Салицин, как вы знаете, есть глюкозид, который под влиянием фермента, называемого эмульсином, распадается на глюкозу и салигенин; салигенин же знакомое вещество, это, с одной стороны, фенол, с другой стороны, алкоголь:



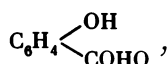
причем эти две замещающие группы находятся в положении орто. Этот же салигенин получается восстановлением из соответствующего алдегида,



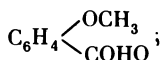
который встречается в природе в готовом состоянии в цветах растения *Spiraea ulmaria*. Отношение того и другого к салициловой кислоте понятно: оно совершенно отвечает отношению обычн[ого] спирта и альдегида к уксусной кислоте:



Следовательно, от салицина, удаливши глюкозу, или же от салигенина¹⁵¹, при слабом окислении можно переходить к спироилловому маслу, т.е. алдегиду спироилстой кислоты, и при дальнейшем окислении — к салициловой кислоте. Таким образом, салициловая кислота прежде всего и была приготовлена. Только впоследствии выяснилось ближе ее отношение к бензойной кислоте. Что же касается до *параоксибензойной* кислоты, то она получена впервые из своего метильного производного. Представьте себе, что водород вод-



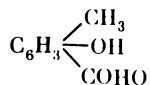
ного остатка замещен метилом и что две замещающие группы стоят в пароположении



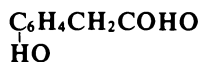
тогда имеете вещество, издавна известное, полученное окислением твердой части летучего анисового масла и называемое *анисовой* кислотой. Оказалось, что элиминируя из нее метильную группу действием HJ, переходят к кислоте, изомерной с оксибензойной или салициловой. Она была названа *параоксибензойной* кислотой; когда о пароположении так, как теперь мы его понимаем, не было и речи, тогда этим названием обозначали только изомерию. Впоследствии выяснились ее отношения и было показано, что это вещество получается тоже синтетически. Если теперь мы возьмем все эти изомеры, то между ними оказываются довольно определенные черты различия, хотя и есть сходство. Что касается до схождения в химическом отношении, то, во-первых, все они способны, теряя элементы угольной кислоты, распадаться на фенол и это может быть один из лучших примеров того, что изомерия обуславливается относительным положением групп. В самом деле, из каждой кислоты мы имеем один и тот же фенол после удаления угольного ангидрида. С другой стороны, однако же, в самом этом распадении имеется известное различие: наиболее легко распадается при нагревании *параоксибензойная*, потом *салициловая* (орто) и, наконец, *оксибензойная* (мета) кислота. По наружности вещества эти так различаются: *салициловая* кислота образует более или менее хорошо образованные, белые в чистом или желтоватые в менее чистом состоянии кристаллы; вещество это, как и другие, в горячей воде легко растворимо, в холодной трудно; *параоксибензойная* кислота образует более крупные, пластинчатые кристаллы, *оксибензойная* кислота — мелкие кристал-

лические блестящие, так что можно характеризовать ее наружность как кристаллический порошок. Растворимость здесь почти одинаковая, все они легко кристаллизуются. Затем значительное различие оказывается в точках плавления, примерно около 150° — салициловая, около 200° — оксибензойная и при 200° с лишком (260°) — параоксибензойная. Надо заметить, что все парасоединения более склонны принимать твердое состояние. Довольно интересно далее отношение к солям окиси железа; именно только ортосоединения оказываются одаренными способностью окрашиваться солями окиси железа в более или менее интенсивный цвет; салициловая кислота дает лиловое окрашивание очень густое, прозрачное только на свет. Другие вещества, изомерные с салициловой кислотой, этого окрашивания не дают, параоксибензойная кислота, напр[имер], дает слабое желтоватое окрашивание. Наконец, стоит заметить физиологическое отношение этих веществ. Здесь мы имеем один из очень резких примеров, как заключение, построенное на неверной гипотезе, оказывается верным в следствиях. Прежде всего на салициловую кислоту обращали внимание, как на вещество, могущее действовать антисептически на основании ее получения из фенола. Уже Кольбе счел нужным заметить, что она, подобно фенолам, действует противогнилостно, и ожидание его оправдалось. Известно, что салициловая кислота и даже салициловокислая соль натра, в особенности, действует противогнилостно, собственно говоря, убивает низшие организмы, вызывающие брожение, гниение; салициловая кислота действует консервирующим способом. Но тот же Кольбе указал, что параоксибензойная кислота, которая, в свою очередь, получается из бензола и легче распадается с образованием фенола, этой способностью не обладает. Салициловая кислота и ее натровая соль суть употребительные вещества, прописываются в разных заразных болезнях внутрь и даже в других случаях, напр[имер] в простудных болезнях, в особенности в острых случаях.

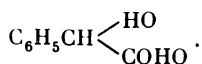
Если пойдем дальше в этом ряду ароматических оксикислот, то встретимся с кислотами той же категории более сложными, а при большей сложности кроме рассмотренной категории кислот могут существовать и другие. Так, от толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, очевидно, могут происходить кислоты чрез замещение ароматического водорода, это первая категория; это будут кислоты, в которых один атом водорода замещен карбоксильной группой, а другой водным остатком:



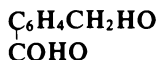
Это будут *окситолуиловые* кислоты, вещества, которые называются часто *крезотиновыми* кислотами по их отношению к крезолу. Эти метилированные кислоты будут различны, смотря по тому, какая кислота взята для производства: салициловая, пара или метаоксибензойные. Об этих кислотах тоже можно сказать, что их ортосоединения дают синее окрашивание с растворами окиси железа. Но особенно интересно то, что здесь мы имеем возможность кислот других уже категорий. Так является возможность иметь вещество, где HO стоит у C_6H_5 , а COHO в CH_3 , т.е.



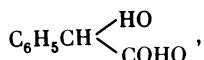
или, наоборот, $\text{COHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{HO}$, и, наконец, вещества, которые являются противоположностью, так сказать, кислотам первой категории:



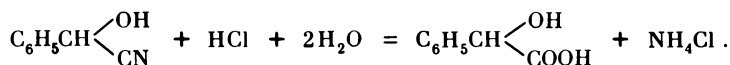
Что касается до вещества $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COHO}$, то это будет очевидно *оксифенилоуксусная кислота*, фенилированная уксусная или толуиловая кислота, где на месте одного атома водорода ароматического стоит водный остаток. Действительно, теми способами, которыми переходят от бензойной кислоты к метаоксibenзойной, можно перейти к соответствующей окси- α -толуиловой от фенилоуксусной. Кислота



почти неизвестна. Что касается до третьей



то она представляет фенилированную гликоловую кислоту. В самом деле, гликоловая кислота есть $\text{CH}_2(\text{HO})-\text{COHO}$. Фенил-гликоловая кислота издавна известна под именем *миндальной*, так как она получена впервые из масла горьких миндалей выпариванием жидкого водного его раствора с соляной кислотой. Но ведь при распадении глюкозидного вещества, известного под именем амигдалина и находящегося в масле горьких миндалей, происходит не только глюкоза, не только масло горьких миндалей или бензойный альдегид, но еще цианистый водород и в его же присутствии заключается причина реакции. Теперь мы знаем, что как из уксусного альдегида при посредстве HCN и HCl получается кислота этилиденмолочная, так можно получить и фенил-гликоловую кислоту из бензойного альдегида. Имеете бензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, действуете HCN ; образуется HO на счет водорода синильной кислоты и кислорода альдегидного, присоединяется циан, который затем в присутствии HCl гидратируется, превращается в COHO , а азот выделяется в виде аммиака или нашатыря, в результате [получается] миндальная кислота

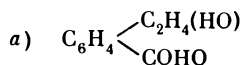


Если возьмем все кислоты, которые тут могут существовать, то смотря по категориям будет заметно различие, которое в особенности резко выступает между крезотиновыми кислотами и миндальной при окислении. Там, где есть нетронутый метил, дана возможность образования COHO на счет метила, следовательно, крезотиновые кислоты окислением превращаются в двухосновные, двукарбоновые кислоты, а если окисляют миндальную кислоту, то результат заключается в разрушении жирных групп, следовательно, в отделении HO и COHO и новом образовании карбоксильной группы и таким образом, как и из масла горьких миндалей, переходим просто к бензойной кислоте или иначе миндальная кислота переходит в однозамещенный бензол, а кислоты других категорий в двузамещенные бензолы.

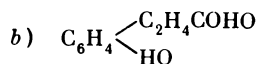
Если мы возьмем затем кислоты еще более сложные, то тогда разнообразие, разумеется, будет еще значительнее, хотя повторяются те же самые 4 категории, о которых уже шла речь. Напр[имер], мы будем иметь, во-первых, вещества, которые представляют опять-таки замещенные бензола вида



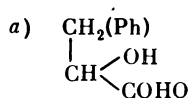
Хотя эти кислоты будут существенно различны между собою, так как одни происходят от диметил-, другие — от этил-бензола, но они принадлежат к одной категории, где как СОНО, так и НО помещены в ароматической группировке. Очевидно, что мы будем иметь здесь опять огромное разнообразие по относительному расположению этих групп. Если мы возьмем промежуточные категории для (I), будет иметь случай



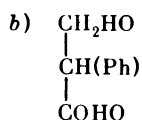
или наоборот:



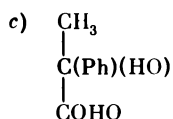
Все эти случаи возможны. Случаи, которые примыкают к категории (a), интересны в том отношении, что они легко дают лактонные ангидриды, если только замещающая группа находится в ортоположении. Это наблюдается, как помните, для γ-оксикислот жирного ряда. Теперь, что касается до кислот категории (a), то это будут опять кислоты, отвечающие оксифенил-уксусной кислоте, это будут оксифенил-пропионовые кислоты. Далее, последняя категория будет та, в которой как СОНО, так и НО помещены в жирной группировке. Понятно, что это будут не что иное, как кислоты молочные фенилированные; как при предыдущем гомологе говорили про фенил-гликоловую кислоту, так здесь имеем фенилмолочную кислоту; но есть и разница. Фенил-гликоловая кислота — одна, для молочной кислоты существуют изомеры: этилиденмолочная кислота и этиленомолочная кислота; ясно, что фенилирование может происходить как в одной, так и в другой кислоте двумя различными способами, т.е. фенил (Ph) может встать так



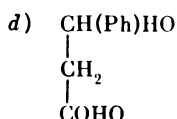
или



или затем так



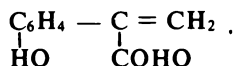
или



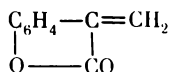
Если вы захотите ввести рациональную номенклатуру, то имеете: в a) α-окси-β-фенил-пропионовую кислоту, в b) β-окси-α-фенил-пропионовую, в c) α-окси-α-фенил-пропионовую и, наконец, в d) β-окси-β-фенил-пропионовую кислоту, или, пожалуй, иначе: α-фенил-(c), β-фенил-(a) этилиденмолочная и α-фенил-(b), β-фенил-(d) этиленомолочная кислоты. Но все эти названия неудобны и не употребляются; вместо них употребляют другие названия, напр[имер], для (c) *атролактиновая*, для (a) *троповая*; затем кислоту (a) называют фениломолочной кислотой собственно, но это для нас имеет второстепенный интерес. Что касается до наружных свойств, то все эти кислоты кристалличны, в холодной воде трудно растворимы, в горячей сравнительно легко; само собою разумеется, что где НО стоит в ароматической группировке, там может происходить распадение соответствующими способами, с особенной легкостью при сильном нагревании на замещенные фенолы и т.д.

Идя еще дальше, после этих оксикислот следуют такие вещества, которые заключают непредельные радикалы жирные, т.е. как за бензойной кислотой следуют замещенные бензойные кислоты с предельными радикалами, за ними мы поставили фенилированную акриловую кислоту, или коричную, так и здесь будем иметь подобные соединения с непредельными группами. Понятно, что здесь повторяются разные случаи изомерии, о которых ничего не скажу. Впрочем, остановлюсь на одном.

$C_6H_5CH=CHCOHO$, как вы знаете, есть формула коричной кислоты, если бы вместо C_6H_5CH мы имели CH_2 , то это была бы акриловая кислота; в акриловой кислоте различаем две углеводородные группы α и β ; отсюда следует, что можно получать различные оксикислоты. Кислота $OH-C_6H_4CH=CHCOHO$, которая может получаться чрез замещение в орто-, одно из очень интересных веществ. Другая кислота, строение которой не вполне выяснено, но которая, по всей вероятности, примыкает к этой, во всяком случае находится в близком отношении и построена так:



Эти кислоты представляют наиболее интересные члены ряда со стороны именно их распространения и получения. Этим веществам и особенно второму отвечает лактон ангидрид, т.е. лучше сказать, соответствующая кислота неизвестна, а известный ее ангидрид дает соли кислоты; при попытке выделить кислоту из соли получается соответственный ангидрид. Но если подвергать ангидрид действию крепкой едкой щелочи долго при сильном нагревании, то получается соль кислоты, изомерной с первоначальной, и уже способная быть выделенной; эта кислота может быть получена из своей соли и сохранена как кислота. Полученная кислота, как оказывается, будет иметь строение $OH-C_6H_4CH=CHCOHO$, т.е. представляться оксифенилированной коричной кислотой. Если присоединить к ней водород, что вполне возможно, тогда переходим к одной из оксикислот, гомологу салициловой кислоты. Ангидрид, о котором только что сказали и который можно готовить синтетически, есть вещество, распространенное в растительном царстве, оно-то и придает приятный запах некоторым злакам, напр[имер], известному пахучему колоску *Athoxautum odoratum* или напр[имер], плодам *Derteria odorata*, в *Asperula odorata* и пр. Это-то вещество носит название *кумарины*, а отсюда и название *кумариновой* кислоты. Если кумарин дал еще только соль чрез присоединение щелочи, соль, неспособную давать кислоты, то ее называют солью кумариновой кислоты*

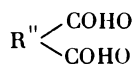


Если произошла более прочная кислота $OH-C_6H_4-CH=CH-COHO$, то называют ее *кумаровой* кислотой, или лучше *ортокумаровой*, так как известна и соответственная кислота, заключающая [водный остаток] в ортоположении, так называемая *паракумаровая кислота*¹⁵². Отсюда же, от ортокумаровой кислоты, берется название для более близкого к пределу вещества без двойной связи одной из кислот, изомерных с фенилированной молочной кислотой, для гидропаракумаровой кислоты. По наружным свойствам и здесь имеем опять близость с другими кислотами. Что касается других отношений, то само собою разумеется, что в этих веществах непредельность выражается способностью к прямым присоединениям.

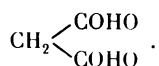
* и вероятное строение кумарина будет:

Затем можно было бы указать на различные оксикислоты, которые заключают в себе бензольное ядро, повторяющееся более одного раза, но они мало интересны, и я перейду к категории кислот тоже двуатомных, но уже двуосновных или двукислотных, не заключающих, следовательно, гидроксильной группы, а только СОНО два раза.

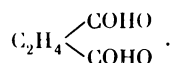
Двуатомные двуосновные кислоты. Простейшее выражение для кислот предельных этой категории такое



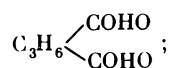
или, если хотите, это предельный углеводород, в котором два водорода замещены двумя СОНО. Из последнего взгляда сейчас вытекает изомерия. Если мы имеем предельный углеводород, в котором два водорода ушли, то остается углеводород этиленового ряда. Существует ли группа метиленной формулы как отдельная частица, это вопрос второстепенный, но в соединении она может существовать и мы стало быть будем иметь соединение метилена с двумя СОНО:



Далее имеем соединение с двумя СОНО не только этилена, но и этилдена, изомерного с этиленом



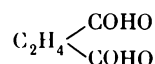
Если перейдем к пропилену, то не только существующий пропилен и пропилен всякой другой постройки может дать нам кислоты состава



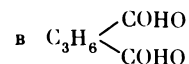
наконец, кроме того можно представить себе кислоту первую в ряду двуатомных двуосновных кислот, где связующая группа вовсе отсутствует, где карбоксильные группы прямо соединены между собою



Эта кислота есть *щавелевая*, а отсюда название и всего ряда рядом щавелевых кислот. Между кислотами

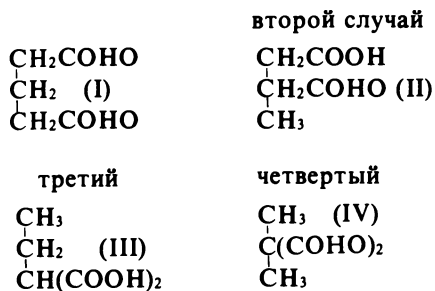


возможна изомерия, может, напр[имер], существовать постройка этиленовая:

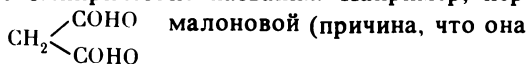


изомерия может быть еще более разнообразная, очевидно, может существовать в этом случае до 4-х изомеров. В самом деле, мы можем иметь, если

возьмем пропан, первый случай замещения, где 2СОНО становятся так:



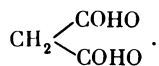
Итак, возможны здесь четыре различных кислоты. Теперь спрашивается, как назвать эти кислоты. Так как здесь много кислот было получено давно, то для многих и сохранились старые эмпирические названия. Например, первая называется щавелевой, кислота



приготовлена впервые окислением яблочной кислоты, *acidum malicum*); кислота $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ с этиленным строением есть янтарная (получена впервые из янтаря, хотя янтарная кислота издавна известна и в готовом состоянии). Когда была приготовлена изомерная ей кислота, то ее назвали изоянтарной. Затем следуют четыре кислоты, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{COOH})_2$, которые частью имеют названия эмпирические, частью рациональные: I — глутаровая кислота, потому что получается из клея или глутена, клеевого вещества растений; II — пировиннокаменная кислота получила название от способа приготовления действием угля на кислоту виннокаменную, впрочем она может быть рассматриваема и как замещенная кислота, напр[имер], как кислота янтарная, в которой произошло замещение одного водорода метилом, следовательно, метил-янтарная кислота; III — этил-малоновая кислота; IV будет диметил-малоновая кислота. Затем далее имеем кислоты, которые были получены разнообразными способами, например, окислением жиров, пробки, отсюда такие названия, как кислота адипиновая, субериновая или пробковая; затем перегонкой сала получены кислоты себациновая, пимелиновая и т.д., все мало исследованные и для нас интереса не имеющие.

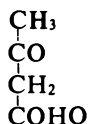
Лекция LIV. Образования кислот двуосновных, о которых мы теперь говорим, из веществ с большим количеством угля в составе в особенности имеет практическое значение. Кислоты эти, как прочные вещества, легко происходят из различных тел, только не ароматических. Множество ароматических веществ азотной кислотой окисляются в щавелевую кислоту, дают затем другие органические более сложные кислоты, но теоретического интереса в этом образовании почти нет, так как за ходом реакции следить почти невозможно. Интересные поэтому способы образования двуосновных кислот из веществ, имеющих то же количество угля, или из веществ с меньшим количеством, т.е. образование синтетическое. Что касается до случая происхождения кислот с тем же количеством угля, то здесь стоит остановиться на гликоле. Этилен-гликол переходит при сильном окислении в щавелевую кислоту. Можно прибавить, что промежуточными продуктами могут быть и другие вещества, напр[имер], гликоловая кислота, глиоксаль, из которых окислением также получается щавелевая кислота. С другой стороны, из более сложных гликолов, имеющих две первичные алкогольные группы, можно получить другие кислоты этого ряда. Но наиболее интересны здесь случаи синтеза; они частью сводятся к уже известным нам случаям, частью своеобразны. Так мы можем иметь, во-первых, общий переход такого рода: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$, бромистый этилен может подвергаться двойному обмену, образуя цианистое соеди-

нение $C_nH_{2n}Cy_2$; а затем циан под влиянием щелочи или слабой кислоты перейдет в $COHO$ и имеем соответственную двуосновную кислоту. Так, напр[имер], синтезируется янтарная кислота, так может синтезироваться из бромистого пропилена пировиннокаменная кислота. Но кроме того подобный же случай синтеза может иметь место, так сказать, наполовину, т.е. имея одноосновную кислоту можно переходить к двуосновной, вводя одну карбоксильную группу, так как другая уже есть. Напр[имер], имеем кислоту уксусную: CH_3COHO . Если мы в ней на место одного атома водорода поставим галоид, который затем заместим цианом, а циан переведем в $COHO$, то имеем переход к малоновой кислоте

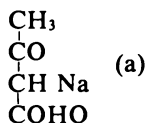


Точно так же хлоро-пропионовая кислота переходит в янтарную; α -хлоро-пропионовая, β -хлоро-пропионовая кислоты представляют два различных случая, в которых циан и затем $COHO$ будут на разных местах. Для этого синтеза употребляются обыкновенно не сами охлоренные или бромированные кислоты, а их эфиры, так как цианистый калий разлагается свободной кислотой; берут не имеющий кислых свойств этиловый эфир, напр[имер], этиловый эфир хлоруксусной кислоты и замещают его цианом и карбоксилем. Это превращение представляет обыкновенный случай получения кислоты малоновой, хотя есть и другие способы, напр[имер], приготовление ее из яблочной кислоты. Далее следуют еще другие способы синтеза, напр[имер], синтез посредством ацетоуксусного и посредством малонового эфира. Синтез посредством малонового эфира есть простой переход в гомологичном ряду, ставя в малоновую кислоту на место водорода Na , а затем на место Na различные углеводородные группы. Таким образом можно заместить один водород или оба и, следовательно, переходить к более сложным веществам, напр[имер], имеющим 19 атомов угля в составе.

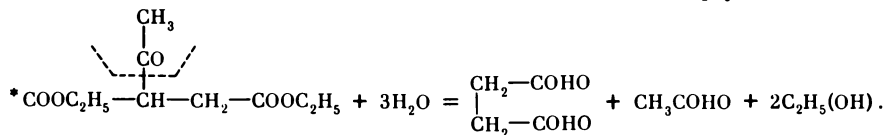
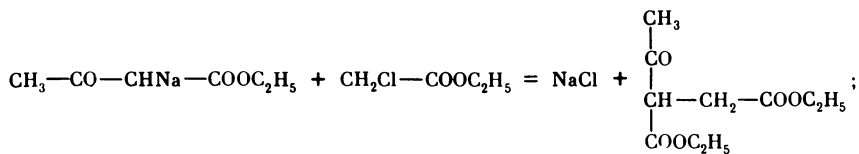
Что касается до перехода от ацетоуксусного эфира, то этот случай немного сложный. Если возьмем



(пишу: кислоту вместо эфира) и вставим затем, напр[имер], Na :

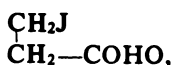


то на место Na можно ввести какую угодно другую группу, и если она заключает $COHO$, то само собою разумеется, получим вещество с двумя карбоксилами. Положим, мы действовали на это тело (а) этиловым эфиром монохлоруксусной кислоты; тогда хлор монохлоруксусной кислоты элиминируется вместе с натрием, а остаток уксусной кислоты, т.е. уксусная кислота, потерявшая из своего метила один водород, присоединится к CH ; получается сложное вещество, которое под влиянием щелочей будет способно подвергаться известному расщеплению на уксусную кислоту и другое вещество, которое в данном случае, очевидно, явится ничем другим как этилено-янтарной кислотой:

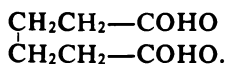


Но ведь вместо хлоруксусной кислоты можно взять хлорпропионовую и более сложные кислоты и, следовательно, переходить к более сложным дикарбоновым кислотам.

Затем следует еще случай синтеза совсем своеобразный, но нельзя сказать, чтобы чистый. Сама реакция любопытна в том отношении, что если галоидное производное кислот одноосновных подвергается действию так называемого молекулярного, т.е. размельченного серебра, которое получается восстановлением хлористого серебра некоторыми органическими телами, то серебро здесь является просто причиной отнятия галоида, и остатки между собою сочетаются. Вот, напр[имер], если бы мы имели монобромуксусную кислоту или еще лучше моноиодпропионовую, которая легко происходит присоединением



HI к акриловой кислоте, то, отнимая иод, можем получить сочетание двух остатков, и в результате вы видите кислоту нормальной постройки с бутиленным радикалом в составе, содержащую шесть атомов угля:



Это есть адипиновая кислота. Если возьмем бромированную уксусную кислоту и сделаем с нею то же самое, мы перейдем к простой янтарной кислоте.

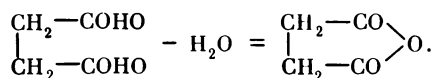
Заметим, пожалуй, еще к числу этих способов происхождения кислот можно причислить восстановление оксикислот с 2COHO в составе, но об этом речь впереди. Точно так же замечу, что как от молочной, т.е. оксипропионовой кислоты, восстановлением HI или иначе, переходим к пропионовой кислоте, так и здесь от окси-янтарной (она же яблочная) или от диокси-янтарной (она же виннокаменная) переходим восстановлением, особенно иодистоводородной кислотой, к янтарной кислоте. Практический интерес этих переходов заключается в том, что вещества, которые дает нам природа, напр[имер], яблочная кислота и т.п., могут служить материалом для приготовления кислот, которые в природе не встречаются.

Каковы же отношения этих кислот? Это энергичные кислые вещества, отчасти вам уже знакомые. Щавелевая кислота, причислявшаяся прежде к неорганическим кислотам, является представительницей этой энергии. Вещества эти определенные двуосновные. Здесь нет различия между содержанием того и другого гидроксила, как в оксикислотах, только в кислоте угольной, которая может быть поставлена первым членом ряда оксикислот, мы видим эту двуосновность, в других же кислотах всегда один водород в группе COHO легко подвергается реакции. Конечно, в ряду салициловых кислот

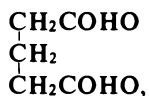
* (выпущено COOC_2H_5). [Вставка Бутлерова]

НО фенольный легче реагирует с металлом, но все-таки уже соль салициловой кислоты с одним атомом металла в группе СОНО представляет среднее вещество. Для настоящих двухосновных кислот мы положительно имеем средние кислые соли, т.е. вообще ряд производных первой и второй степени. В этом отношении, разумеется, никакого различия, зависящего от расстановки карбоксилов, мы не имеем, но по отношению к некоторым другим превращениям относительная расстановка карбоксилов имеет большое влияние. И вот как. Если два карбоксила находятся в таком положении, что они примыкают к одному и тому же атому угля, как, напр[имер], в малоновой кислоте или, положим, в изоянтарной и т.д., то в этом случае кислоты обнаруживают больше стремление выделять элементы угольной кислоты. Это выделение идет чрезвычайно легко, часто достаточно простого нагревания; энергичное нагревание со щелочью еще лучше вызывает превращение, и кислота двуосновная переходит в одноосновную. На этом основывается синтез посредством малонового эфира кислот одноосновных: замещенная малоновая кислота принадлежит, очевидно, к той же категории, как сама малоновая, т.е. содержит оба СОНО, при одном атоме угля, поэтому из нее легко выделяются элементы угольного ангидрида и получается одноосновная кислота. Так, напр[имер], из этиленоянтарной не можем получить пропионовой кислоты, а из этилиденоянтарной она легко получается; из малоновой кислоты легко получается уксусная.

Теперь если мы имеем другой случай, когда 2СОНО примыкают к двум различным атомам угля, то эти два атома угля соединены между собою, связаны, тогда обыкновенно кислота оказывается способной давать при нагревании ангидрид, теряя элементы воды, особенно если даны условия для поглощения выделяющейся воды:



Наконец, если мы имеем такой случай, что 2СОНО удалены друг от друга, если возьмем, напр[имер], глутаровую, или нормальную пропилен-дикарбоновую, кислоту:



то такое вещество перегоняется без разложения.

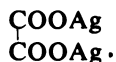
Итак, оказывается, что кислоты могут быть 3 категорий, смотря по помещению 2СОНО.

Что касается, в частности, до таких кислот, то переходя от более простых к сложным, имеем прежде всего *щавелевую кислоту*, уже знакомое нам белое, твердое, кристаллическое вещество. Она имеет для химика практическое значение в лаборатории как реагент на известь вследствие нерастворимости известковой соли и затем техническое в красильном искусстве. Впервые получена она, как показывает название, из кислицы *Oxalis acetosella*, известного растения; кроме того, находится в щавеле, *Rutmeth*, откуда она получила свое русское название. Но щавелевая кислота находится в растениях не свободной, а в виде соли только кислой, напр[имер], кислая калиевая соль — это та форма, которая присутствует в кислице, щавеле. Далее щавелевая кислота встречается в природе нерастворимой в виде известковой соли, напр[имер], некоторые лишайники содержат щавелевокислую известь. В животной природе она тоже находится в некотором количестве. Мы знаем так

называемые мочевые производные, т.е. вещества, получаемые превращением мочевой кислоты, и в этих мочевых производных имеем существование радикала щавелевой кислоты. В ненормальном же состоянии щавелевая кислота является в большом количестве и служит причиной болезненных припадков, напр[имер], щавелевокислая известь иногда отлагается в виде камней в мочевом пузыре, и это один из худших сортов камней по нерастворимости и твердости.

Прежде щавелевую кислоту добывали из растений, т.е. добывали собственно щавелевую соль, которая затем обрабатывалась. Но потом, лет 50 назад, заметили, что щавелевая кислота легко получается окислением разных веществ и в особенности окислением некоторых углеводов: так называемого обыкновенного белого сахара, глюкозы правой или левой, некоторых камедистых веществ, крахмала, тел, которые под влиянием энергичного окисления, обыкновенно действием азотной кислоты, дают как один из главных продуктов щавелевую кислоту; рядом со щавелевой получается еще сахарная кислота, но это продукт менее сильного окисления. Щавелевая кислота может быть выделена отсюда в чистом состоянии кристаллизацией. Потом, однако, оказалось, что можно ее получать еще дешевле. Самый дешевый из углеводов есть древесина¹⁵³. Она-то при действии расплавленных едких щелочей, всего удобнее смеси едкого кали с натром, превращается в щавелевокислую соль. Окисляющее влияние едких щелочей при высокой температуре мы видели. Я говорил, что такие высокие алкоголи сложного состава, как восковые, цериловый, цетиловый, мирициловый переходят в соответствующие кислоты действием расплавленных щелочей; подобное окисление всегда сопровождается выделением свободного водорода и получается соль. В настоящее время вся щавелевая кислота готовится последним путем. В больших сосудах нагревается смесь щелочей, и в нее вносятся древесные опилки. Щавелевая кислота в том виде, в каком она находится в продаже, содержит кристаллизационную воду $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Эта вода, хотя и называется кристаллизационной и действительно является как таковая по своему легкому отделению высушиванием кристаллов щавелевой кислоты, может, однако, рассматриваться как вода, принадлежащая самой частице, так сказать. На самом деле, если вы напишите эту формулу гуртом, то имеете $C_2H_6O_6$, а это как раз есть полный гидрат предельной группы с двумя атомами угля в составе. Если два атома угля соединены между собою, то к ним присоединяется минимум 6 одноатомных паев и, если возьмете 6 одноатомных гидроксидов, то имеете эмпирическую формулу кристаллизованной щавелевой кислоты $C_2(HO)_6$. По отношению к содержанию щавелевой кислоты под действием различных влияний стоит заметить следующее. Это вещество, которое, как известно, легко распадается, если теряет воду из своего состава, но при этом получаем не ангидрид, а смесь угольной кислоты и окиси углерода. Тем не менее, однако, осторожным нагреванием можно щавелевую кислоту возгонять, она до некоторой степени летуча, хотя быстрое нагревание ее разлагает на угольную кислоту и муравьиную CH_2O_2 и, как знаете, это образование сопряжено почти исключительно с тем случаем, когда щавелевая кислота подвергается при нагревании действию глицерина. Затем щавелевую кислоту можно назвать веществом легко окисляемым. Действительно, в ней уже так много кислорода по отношению к углероду, что превращение в угольную кислоту есть только один шаг. Щавелевая кислота является, напр[имер], в отношении к благородным металлам, особенно золоту, восстанавливающим веществом, осаждающим его из растворов, почему и некоторые соли щавелевой кислоты (серебряная) не отличаются стойкостью. Если обратимся к солям, то вообще щелочные соли щавелевой кислоты как кислые, так и средние растворимы и хорошо кристаллизуются, щелочноземлистые соли трудно или вовсе нерастворимы,

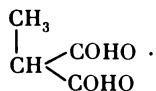
соли с тяжелыми металлами тоже нерастворимы. Между последними стоит серебряная соль:



Нетрудно видеть, что она по эмпирической формуле есть соединение угольного ангидрида с металлическим серебром, и разложение в этом направлении происходит чрезвычайно легко. Если щавелевое серебро нагревают, даже пожалуй, достаточно трения, разложение идет мгновенно, хотя это не настоящее разложение с взрывом, так как нет звука, но оно сопровождается весьма короткой вспышкой и в результате — чистая угольная кислота и металлическое серебро, мелкое в виде серого порошка.

Малоновая кислота, ближайший гомолог щавелевой, вещество, которое почти исключительно получается синтезом из монохлороуксусного эфира. Это белое кристаллическое вещество, образующее мелкие кристаллы. Особенно характерно здесь то, что сам водород углеводорода оказывается способным к замещению металлом, так что, пожалуй, можно говорить о кислых свойствах такого водорода, который стоит здесь в углеводородной группе, а не в карбоксиле. Обыкновенно водород замещается щелочным металлом. Распадается эта кислота с образованием уксусной кислоты и CO_2 .

Далее следует *янтарная кислота*. Это вещество стоит по старшинству впереди малоновой кислоты, так как издавна уже знали, что янтарь, если его нагревать, дает кристаллический возгон беложелтоватый, и как прежде всё кристаллическое, снаружи походившее на соль, называли солью, то и говорили об янтарной соли. Впоследствии показали, что это есть кислота, которую и называли янтарной; потом узнали также, что она получается вместе с другими веществами окислением жирных веществ. Так Симсон, после того как был установлен синтез методом цианистых соединений, приложил этот метод для получения янтарной кислоты; исходя из иодистого этилена и KCN , он получил цианистый этилен и далее янтарную кислоту. Замечателен здесь один случай. Приготовивши цианистый этилен и из него янтарную кислоту, можно было попробовать применить к этой реакции и цианистый этилиден, т.е. от бромистого или хлористого этилидена перейти к цианистому соединению и получить соответствующий изомер янтарной кислоты. Этот способ был употреблен и оказалось, что получается обыкновенная янтарная кислота, т.е. случай этот аналогичен с образованием из цианистого аллила, как припомните, не той кротоновой кислоты, которую подсказывает теория. Объясняется это тем, что здесь сначала происходит выделение бромистого водорода и присоединение одной частицы цианистого водорода, в обратном положении; затем происходит превращение групп CN в COHO . Когда, таким образом, узнали этот способ синтеза янтарной кислоты и ее строение, то приступили к отысканию более удобного способа получения изоэтилидено-янтарной кислоты. Этот способ был достигнут тем, что употребили α -хлорпропионовую кислоту $\text{CH}_3\text{CHClCOHO}$. Ставя циан на место хлора и превращая его в COHO , получили кислоту изоянтарную



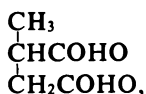
Различие между двумя изомерами заключается в точке плавления, а главным образом, в распадении; если нагревать изокислоту, имеете пропионовую кислоту и угольную, а из этилено-янтарной получаете ангидрид.

Из кислот с C_5 , следовательно, эмпирической формулы $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ прежде других

получена была *пировинная*, или *пировиннокаменная* кислота. Самое название ее указывает на способ получения. Интерес этого способа получения или происхождения состоит в том, что сама виннокаменная кислота имеет формулу более простую $C_4H_6O_6$, так что этот случай образования есть случай синтетический. Он теперь объяснен и, когда будем говорить о виннокаменной кислоте, то возвратимся к этому предмету. Впоследствии времени различными синтетическими способами получены и другие упомянутые мною изомерные с этим веществом кислоты. Строение же этой кислоты установлено синтезом из пропилена. Обыкновенный пропилен имеет строение $CH_3-CH=CH_2$, следовательно, бромистое его соединение есть

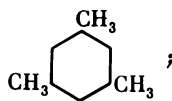


а переходя через цианистое соединение, получаем кислоту строения:



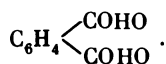
тождественную с пировинной.

Далее следует посвятить несколько слов двуосновным *ароматическим кислотам*, так как строение неопределенных двуосновных кислот малоизвестно и малоинтересно. Что касается до ароматических кислот, то мы отчасти с ними знакомы. Мы говорили несколько раз, что двузамещенные бензольные углеводороды при окислении дают двуосновные кислоты и что различие постановки, которое было в самом углеводороде, остается и в кислоте, так что простейший случай двуосновных ароматических кислот будет представлять дикарбоксилированный бензол и притом случай рядовой, симметричный и несимметричный. Я уже говорил, что кислоты эти вообще называются кислотами *фталевыми*, название, взятое от того, что *ортофталевая* кислота получена была из нафталина окислением, а затем и другие кислоты обыкновенно несут название *изофталевая* (метакислота) и *терефталевая* (пара). Терефталевая кислота получила свое название от приготовления окислением терпентинового масла, или терпена. Происхождение это понятно, так как вообще, вы помните, терпен превращается легко в цимол, а цимол есть двузамещенный в пароположении метил-пропил-бензол. Следовательно, окисление терпена, превращение метильных и пропильных групп в $SOHO$ приводит к пара-кислоте, т.е. к терефталевой. Что касается, наконец, до последней кислоты, *изофталевой*, то она была получена впервые окислением мезитилена только не прямым путем, а следующим рядом переходов. Мезитилен есть симметричный триметилированный бензол, если вы один из метилов превращается в $SOHO$,



удаляете CO_2 , то, очевидно, тогда Н примкнет к бензольному ядру, имеете метаположение между оставшимся метилом при трех CH_3 , положение было симметричное; если удален один из метилов — несимметричное; *изоксилон*, *двуметилированный бензол*, будет служить для получения *изофталевой* кислоты или, иначе, если все метилы мезитилена превращены в $SOHO$, один удален, водород встанет на его место и имеете *изофталевую* кислоту. Но затем найдены другие способы различного получения этих кислот, которые вообще суть общие способы получения этих веществ. Кроме окисления, которое

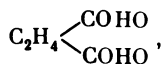
может быть само очень разнообразно, они получаются напр[имер], методом цианистых соединений только с соответствующими изменениями. Вместо того, чтобы брать, напр[имер], галоидные производные, которые здесь к двойным разложениям мало способны, берут дисульфопроизводные, напр[имер], дисульфобензоловую кислоту, переходят к дицианюру и затем к двухосновным кислотам. Далее еще интересен случай, о котором уже говорили, именно синтез из одноосновных кислот. Можно брать одноосновную кислоту, ее галоидо-замещенное и замещать галоид прямо карбоксилом посредством действия муравьинокислой соли при нагревании. Возьмем, положим, мета- или другую бромбензойную кислоту $C_6H_4BrCOHO$. Если вы нагреваете ее с муравьинокалиевой солью $CHKO_2$ бром вместе с K выделяется в виде KBr , остатки соединяются, имеете:



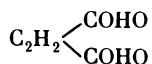
Не распространяясь более об этих кислотах, скажу еще, что они твердые, кристаллические, значительно отличающиеся содержанием воды при нагревании. Фталевая кислота (орто) при соседнем замещении карбоксильных групп легко отдает элементы воды и превращается во фталевый ангидрид; изофталевая кислота, не отдавая элементов воды, плавится и перегоняется; терефталевая кислота имеет способность, не плавясь, возгоняться в виде мелкого, кристаллического, трудно растворимого порошка. С одним из этих веществ, именно с фталевым ангидридом, впоследствии встретимся, так как на счет его происходят некоторые интересные ангидридные красящие вещества. К сказанному мне остается прибавить еще, что и для нафталина, и дифенила существуют дифеновая, дикарбононафталиновая кислота, но на них мы только указывали.

Лекция LV. Прежде чем переходить дальше к кислотам бóльшей атомности, я упомяну еще об одном разряде кислот, не указанных еще мною. Я перешел прямо от кислот двуосновных предельных к ароматическим, но когда и между непредельными жирными есть кислоты, достойные специального внимания. Вещество, отвечающее янтарной кислоте $C_4H_6O_4$, но непредельное, т.е. заключающее на два атома водорода менее, будет $C_4H_4O_4$. Такие непредельные кислоты и их гомологи $C_5H_6O_4$, $C_6H_8O_4$... действительно известны, известна также кислота еще более непредельная $C_4H_2O_4$ и один из ее гомологов, но мы можем ограничиться первыми названными кислотами в различных их представителях. Формуле $C_4H_4O_4$ отвечают два вещества, которые и представляют довольно интересные отношения и известны под именем *фумаровой* и *малеиновой* кислот. Название фумаровой кислоты указывает, что она найдена была в растении *Fumaria officinalis*; название малеиновой кислоты указывает на отношение вещества к кислоте яблочной, *acidum malicum*. И действительно, обе они получаются из яблочной кислоты процессом, который довольно своеобразен, хотя заключается по наружности в потере воды, впрочем, описывая яблочную кислоту, я возвращусь к этому. Теперь же укажу только, что формула яблочной кислоты есть $C_4H_6O_5$ и, следовательно, если выделится частица воды, то имеем формулу $C_4H_4O_4$. Замечательная сторона превращения заключается в том, что оно не связано со строением или уменьшением основности. Мы видели, напр[имер], молочную кислоту, если эта кислота теряет водные остатки, точнее говоря, воду на счет водных остатков, то вместе с тем по уменьшении количества кислотного водорода уменьшается насыщенность. Здесь насыщенность одинакова: яблочная кислота двуосновна и эти кислоты двуосновны, хотя увидим, что атомность разная. Одним словом, факт таков, что выделение воды не захватывает $COHO$, что своеобразно.

Получаемые вещества — твердые, кристаллические, совершенно определенные двусосновные кислоты. Они могут получаться и другими способами, которые указывают на их отношение к ацетилену, как и разложение их преимущественно посредством электролиза. Янтарная кислота была, если припомните, соединение 2COHO с этиленом, т.е.



эти кислоты представляются соединением двух карбоксильных групп с ацетиловой группой

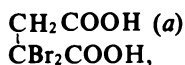


и, как другие кислоты, разлагаются электролизом с выделением того углеводорода, который присутствует в них в соединении с COHO . Так, уксусная кислота при электролизе дает метил, который, удваиваясь, и дает этан (так как метил в отдельности не существует), янтарная кислота дает этилен, фумаровая, малеиновая кислоты — ацетилен. Следовательно, мы здесь имеем ацетиленные группы в соединении с $(\text{COOH})_2$. Для формулы $\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$ мы имеем два вещества, между собою изомерные. Когда яблочная кислота подвергается потере воды, что легко происходит при нагревании, то получаются обыкновенно обе кислоты вместе. Дело в том, что они могут быть превращаемы одна в другую и особенно фумаровая кислота превращается в малеиновую, переходя чрез ангидрид, который происходит нагреванием. Теперь спрашивается: как при возможности перехода из одной кислоты в другую объяснить существующую изомерию? Задача кажется простою, на деле же трудна, и это один из тех случаев, где изомерия веществ, а, следовательно, вместе с тем строение остается еще окончательно не выясненным. Малеиновая и фумаровая кислоты всего проще, казалось бы, могли быть изомерны между собою, как изомерны две янтарные кислоты. Янтарная кислота может быть произведена от этана, как эти кислоты от этилена C_2H_4 . Можно рассматривать эти вещества как получаемые из этилена чрез замещение двух атомов водорода карбоксильными группами. Образование ацетилена из этих кислот электролизом показывает, что в них скорее нужно принять такое размещение $\text{HNCOOH}=\text{HNCOOH}$. Но если в обеих кислотах размещение групп COHO симметрично, то спрашивается, на чем основывается изомерия? Мы объясним ее легко, если допустим, что она принадлежит к той же самой категории, к которой принадлежит изомерия янтарных кислот, что в одной группы COHO распределены между двумя атомами угля, а в другой у одного атома угля



но имеется ряд фактов, которые не вполне отвечают такому наиболее вероятному объяснению. Во-первых, оба вещества не с одинаковой жадностью способны к прямым присоединениям: фумаровая труднее, малеиновая легче. Если мы присоединяем к этим веществам различные паи, то результаты указывают, что едва ли такое различие между частицами может быть допущено. В самом деле, оказывается, напр[имер], что Br присоединяется как к фумаровой, так и к малеиновой кислоте, получается, очевидно, вещество формулы $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$, т.е. получается как бы янтарная кислота, в которой мы имеем 2Br , замещающие 2H . Допустим, что это так, указанные две формулы позволяют нам предвидеть получение таких двух веществ, различных между собою, по размещению групп COHO и бромных групп, но эти два различные между собою,

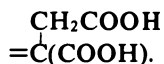
вещества должны сохранять свое различие, если бы вместо брома был поставлен водород, размещение карбоксильных групп должно бы быть различно, кислота симметричного строения должна бы дать янтарную, а кислота несимметричного строения изоянтарную. На деле оказывается, что эти бромистые соединения с двумя атомами брома, т.е. дибромоянтарные кислоты, получаемые из фумаровой и малеиновой кислот, изомерны, но присоединением водорода к фумаровой и малеиновой кислотам получается только одна этилено-янтарная кислота, почему приходится допустить, что или происходит перестановка групп или что бромистые соединения различаются не постановкой карбоксильных групп, а только постановкой брома; напр[имер], два такие вещества, две тождественные формулы могут различаться так, что в одном случае стоят оба водорода на одной и оба брома на другой стороне:



а в другом случае на каждой стороне по атому Br и H:



и такие две кислоты должны быть действительно различны, но янтарная кислота, им отвечающая, должна быть одинакова. Но как объяснить образование этих кислот присоединением? Образованию кислоты (a) отвечает гипотеза двойной связи, а образование кислоты (a) несогласно с ней, так как если бром примкнет к одному атому угля, то надо предположить, что вещество, к которому он примыкает, имеет свободное сродство одного атома угля, что оно, будучи неопредельно само по себе, несимметрично построено:

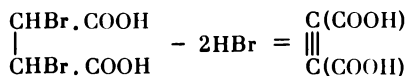


На этой последней гипотезе, объясняющей, почему одно тело легче входит в соединение, чем другое, остановился Фиттиг. С другой стороны, допущение такого свободного сродства не согласуется с другими фактами других областей органической химии; но можно сказать, что то, что невозможно для углеводов, алкоholes, может явиться возможным для веществ, заключающих много кислорода, как кислоты. В подкрепление такого взгляда можно привести содержание гомологов. И там имеем между кислотами $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ целый ряд изомерных веществ, которые, оказывается, также содержат группы COOH , одинаково расположенные, и представляют подобное отношение изомерии, как и тут, следовательно, здесь допущение свободного сродства может иметь основание.

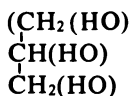
Кислоты $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ интересны тем, что мы знаем не только кислоты, где группы COOH стоят у разных атомов угля, но знаем искусственно приготовленную кислоту, где, несомненно, оба карбоксила у одного угля. Эти кислоты вообще называются *аконовыми*,¹⁵⁴ так как происходят потерей воды из кислоты, которая отвечает до некоторой степени яблочной кислоте, именно из лимонной, переходя чрез кислоту аконитовую. Кислоты формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ носят названия *итаконовая*, *цитраконовая* (от ас. citricum), *мезаконовая* и искусственно полученная чрез цианистые соединения из кротоновой *кротаконовая* и еще две триметилендикарбоновые (одна получена Перкиным, другая Конрадом). С этими кислотами мы еще встретимся, говоря о разложении кислот упомянутых нагреванием.

Что касается до кислоты $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, то она получила название ацетилендикарбоновой, т.е. она представляет ацетилен, где два водорода замещены карбоксильными группами, а водорода, принадлежащего углю, вовсе нет.

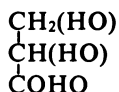
Что кислота должна быть такова, явствует из происхождения этого вещества. Двубром-янтарная кислота, подвергающаяся с соблюдением некоторых условий действию щелочи, дает эту кислоту вследствие потери двух атомов брома и водорода, т.е. выделения элементов двух частиц HBr , происхождение, отвечающее происхождению ацетилена из бромистого этилена.



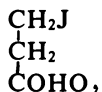
После этого дополнения перейду к кислотам высшей атомности, т.е. трехатомным и притом сначала одноосновным, потом двуосновным и далее трехосновным. Между первыми кислотами, собственно говоря, одна заслуживает большого внимания, как преимущественно известная, это кислота глицериновая $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$. Глицерин имеет формулу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, из чего видно, что кислота образуется на счет замещения двух атомов водорода одним атомом кислорода или, все равно, на счет превращения одной первичной алкогольной группы в карбоксильную, т.е. из



получается

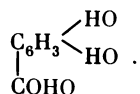


Это вещество кислое, неедкое, некристаллизующееся, получается посредством осторожного действия HNO_3 на глицерин. Впервые это вещество получено было Дебусом, а потом было исследовано покойным профессором Соколовым. Вещество это, как показывает формула, обнаруживает известное отношение к некоторым другим веществам. Так, напр[имер], между ними напомним отношение к кислоте пропионовой и акриловой: если действовать HJ на глицериновую кислоту, то в результате получается замещение одного водного остатка иодом, другого водородом и происходит β -иодопропионовая кислота:



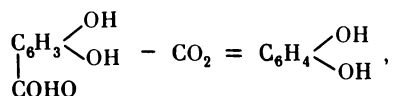
та кислота, которая так легко затем может терять HJ и переходить в акриловую кислоту, $[\alpha]$ чрез замещение иода водным остатком — в этиленомолочную кислоту.

Затем, пропуская все мало исследованные кислоты, как напр[имер] оксифумаровую, я прежде всего скажу об ароматических кислотах, между которыми заслуживает особого внимания диоксибензойная кислота,



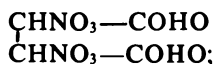
Очевидно, здесь имеем различные кислоты с различным размещением замещающих групп. Здесь в особенности известна одна кислота, которая называется *протокатехиновой* кислотой, которая получена действием щелочи на катеху¹⁵⁵, особое дубильное вещество. Теперь знаем множество случаев ее происхождения и главным образом интересно то, что есть в природе много

веществ, которые представляют случаи замещения этой кислоты теми или другими группами в особенности гидроксильного водорода. Так, напр[имер], думетилированное соединение является в вератриновой кислоте, однометилированное в ванилиновой и других кислотах, словом, в целом ряде веществ, которые получаются из природных продуктов. Само собою разумеется, здесь возможна изомерия, которая основывается на различной расстановке гидроксильных групп. Та реакция, которая известна для салициловой кислоты, т.е. выделение элементов угольной кислоты, имеет место и для этих веществ. Главным продуктом такого выделения будет гидрохинон:

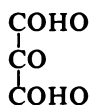


но часто присутствуют, по-видимому, вследствие перемещения, примеси других двухатомных веществ. Затем и для кумаровой кислоты, которая есть известный вид оксикоричной кислоты, имеем точно также оксикислоту $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}=\text{CHCOHO}$. Эта оксикумаровая кислота тоже получена была превращением растительных веществ и известна под именем *умбеловой* кислоты, название, напоминающее зонтичные растения. Но вообще эти кислоты не особенно исследованы и не особенно распространены и поэтому менее интересны.

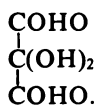
Гораздо интереснее для нас кислоты *трехатомные* *двуосновные*. Припоминая, что настоящим представителем *двуосновных* кислот служит малоновая кислота (щавелевая кислота оксикислоты не дает), прежде всего будем иметь производные от малоновой кислоты, т.е. оксималоновую кислоту: $\text{CH}(\text{NO})(\text{COHO})_2$, затем можно иметь окси-янтарную кислоту: $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$. Эти кислоты, действительно, известны и особенно оксиантарная обращает на себя внимание. Что касается до оксималоновой кислоты, то она известна более под именем кислоты *тартроновой*. Дело в том, что это вещество впервые было получено превращением азотновинной кислоты. Виннокаменная, или винная, кислота может обменивать водороды своих спиртовых гидроксильных на радикалы азотной кислоты и давать



вещество это при разложении, причем очевидно, часть углерода уходит, окисляясь на счет кислорода азотной группы, дает тартроновую кислоту, откуда и ее название (винная кислота — *ас. tartaricum*). Далее интересны опыты Пржибытека, показавшие, что правильное окисление глицерина азотной кислотой, переходя за пределы образования глицериновой кислоты, ведет к кислоте тартроновой, т.е. очевидно, что то строение, которое приписываем оксималоновой кислоте, единственно возможное. Затем другой способ получения оксималоновой кислоты состоит в переходе прямо от малоновой чрез замещение бромом и затем водным остатком. Далее следует, напр[имер], способ образования, заключающийся в присоединении водорода к веществу, которому можно дать формулу



или, пожалуй, такую:



В последнем случае имеем диоксималоновую кислоту. Когда же два гидроксила стоят вместе, то легко выделяется вода и получается формула кислого вещества, кетонобразная



это будет кислота мезоксалоновая; если она подвергается действию выделяющегося водорода, то группа CO восстанавливается во вторичную алкогольную группу $\text{CH}(\text{HO})$ и является кислота тартроновая. Если, с одной стороны, можно от малоновой кислоты перейти к тартроновой, обратно возможен переход к малоновой кислоте; таким образом еще яснее устанавливается связь между ними.

И для этих кислот трехатомных двуосновных, как для одноосновных, можно замещать гидроксил водородом, если действовать избытком крепкой иодистоводородной кислоты.

Формула $\text{C}_2\text{H}_3(\text{HO})(\text{COOH})_2$ отвечает кислоте окси-янтарной. Окси-янтарной кислотой собственно называется та кислота, которая получается из этиленоянтарной кислоты прямым введением водного остатка. Но кроме того, природа дает кислоту того же состава и, подобно искусственной кислоте, превращающуюся замещением гидроксила водородом в этиленоянтарную кислоту. Хотя в настоящее время мы не можем признать существенной разницу природной кислоты с кислотой искусственно получаемой, но она есть и заключается в том, что природная—оптически деятельная, тогда как искусственно полученная окси-янтарная кислота оптически недеятельна. Я говорю, что разница несущественная, потому что, как скажем еще об этом, описывая виннокаменную кислоту, мы теперь знаем случаи превращения веществ оптически совсем недеятельных в вещества оптически деятельные.

Если еще один атом водорода в формуле $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$ заместите водным остатком, то будете иметь четырехатомную двуосновную кислоту $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$ которая называется *виннокаменной* кислотой. Для виннокаменной кислоты в особенности и установлены те отношения оптической деятельности, о которых выше приходилось упомянуть. Не говоря об этом подробно, замечу, что восстановление может нас вести к замещению одного водного остатка в виннокаменной кислоте водородом, что таким образом от двуокси-янтарной кислоты, которая есть именно виннокаменная кислота, можно перейти к моноокси-янтарной кислоте*; отвечают той виннокаменной кислоте, которая подверглась восстановлению. В то время, когда окси- и диокси-янтарная кислота, приготовленная искусственно из янтарной оптически недеятельной, только известными способами могут сделаться оптически деятельными, природная диоксиянтарная, или винная, кислота оптически деятельна, точно так же, как обладает оптической деятельностью и монооксиянтарная, полученная восстановлением из винной, итаоксиантарная, или яблочная, кислота, которая встречается в природе. Яблочная кислота, как показывает название, находится в яблоках, но присутствует она совсем не в них одних, напротив большинство кислых плодов заключает яблочную кислоту, виннокаменную и лимонную; эти три кислоты в особенности распространены в природе. Яблочная кислота по преимуществу свойственна из наших плодов малине, клюкве, крыжовнику, ягодам рябины и пр. Добывают ее из этих веществ, выжимая сок и насыщая кислоту известью или осаждая свинцом.

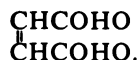
Теперь возьмем кислоту янтарную. Если в этиленоянтарную кислоту введем один атом брома вместо водорода и затем будем действовать на моно-

* И вот оптические свойства окси-янтарной кислоты...

бром-соединение влажной окисью серебра или вообще щелочью, то получается окси-кислота оптически недеятельная. Можно ли перейти отсюда к деятельной? Это неизвестно; но возможен переход к виннокаменной кислоте, а так как из деятельной виннокаменной кислоты возможен переход к оптически деятельной яблочной, то кажется, что и полный синтез яблочной кислоты оптически деятельной возможен: можно получить не только оксиянтарную оптически недеятельную кислоту, но и деятельную яблочную. Эти отношения выявлены более всего работами Кекуле. Если примем во внимание, что сама янтарная кислота может получаться способом синтеза чрез цианистое соединение этилена, тогда оказывается, что и природную кислоту умеем приготовить синтетически. Кроме яблочной кислоты в свободном состоянии в природе встречаются еще ее производные. С одним таким производным мы впоследствии встретимся между азотистыми соединениями. Оно заключает амидогруппы NH_2 вместо двух остатков и несет название аспарагина, название, показывающее, что оно находится в спирте, именно в молодых ростках, идущих в пищу. Из этого вещества тоже можно переходить, замещая аммиакальные остатки водными, к кислоте яблочной. Что касается до свойств яблочной кислоты, то вместе с оптической деятельностью они немного меняются. Так, напр[имер], природная оптически деятельная кислота легче растворима или, правильнее сказать, труднее кристаллизуется, чем искусственно получаемая; далее маленькое различие в солях, а впрочем как в строении, так и превращении мы не можем указать на какое-нибудь различие. В самом деле, восстановление ведет к этиленоянтарной кислоте, следовательно, карбоксильные группы в яблочной кислоте должны быть расставлены у разных атомов угля, а так как группа HO симметричная, то единственное возможное строение окси-янтарной кислоты будет и для искусственной, и для оптически



деятельной, так как из обоих переходим восстановлением к одной и той же янтарной кислоте. Совсем другая окси-кислота получится, если мы произведем ее от изоянтарной кислоты с другим распределением карбоксильных групп. Природа такой кислоты не дает. Восстановление яблочной кислоты и превращение в янтарную может совершаться не только действием HJ , но и другими процессами, напр[имер], особым брожением или гниением. Если яблочнокислая известь в смеси с азотистыми веществами подвергается действию воздуха при средней температуре, то яблочная соль превращается в янтарную. Вообще можно сказать, что процесс брожения имеет характер восстанавливающий, иногда просто расщепляющий, но почти никогда не окисляющий (откинув уксусное брожение, где развитие организмов уже находится не в нормальных условиях). На этом-то восстановлении яблочной кислоты посредством брожения основывается один из обыкновенных способов получения янтарной кислоты из яблочнокислой извести. Имея подробную формулу яблочной кислоты, вы видите, в чем заключается и превращение ее в фумаровую и малеиновую. Образование малеиновой и фумаровой кислот из яблочной, где карбоксильные группы расставлены симметрично, очевидно тоже подтверждает взгляд, что фумаровая и малеиновая кислоты заключают карбоксильные группы в таком же положении. Потеря же воды, ведущая к этим кислотам, очевидно должна происходить на счет алкогольного гидроксила и водорода соседнего атома угля, так как кислотные гидроксилы не затрагиваются, основность не уменьшается, причем получаем неопредельную формулу



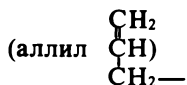
Вот таким образом оказывается, что реакция эта, хотя и выражается потерей воды, так как происходит превращение гидрата в ангидрид, и хотя степень гидратности уменьшается, но это не есть простое образование ангидридного вещества, так как здесь имеем переход от предельного вещества к непредельному.

Чтобы закончить с этими кислотами, скажу, что известны различные гомологи яблочной кислоты, но не данные природой, а добытые искусственно. Можно, разумеется, получать их чрез замещение водорода гидроксильной группой в кислоте, напр[имер], пировиннокаменной или ее изомерах, какова глутаровая, но кроме того есть еще переход к гомологам яблочной кислоты от непредельных кислот $C_3H_6O_4$. В то время как фумаровая и малеиновая кислоты получаются из яблочной выделением воды, кислоты $C_3H_6O_4$ получают особым процессом из лимонной кислоты. Но зато эти кислоты дают возможность приготовить гомологи кислоты яблочной. Если присоединять к кислоте $C_3H_6O_4$ хлорноватистую кислоту $HClO$ и затем хлор заместить водородом, действуя амальгамой Na , то получаем оксикислоту с C_3 , отвечающую яблочной; самые названия веществ, которые получаются таким образом, удержали часть названий веществ, послуживших им материалом. Так, взяв итаконовую кислоту, мы получаем от присоединения $HClO$ *хлоритамалевою*, из цитраконовой — *цитрамалевою*; окончания указывают на отношения к яблочной кислоте, а хлор — на замещение. Италевая и цитрамалева кислоты — гомологи яблочной кислоты. Далее известны гомологи более сложные, описывать которые не буду.

Лекция LVI. На очереди у нас стоят теперь *кислоты трехатомные и трехосновные*. Таких кислот известно не много. Самая простейшая кислота очевидно будет иметь формулу $CH(COHO)_3$, это метан, в котором три атома водорода замещены карбоксильными группами. Если непостоянна уже малоновая кислота, метан, где два водорода замещены карбоксильными группами (малоновая кислота теряет угольную кислоту и превращается в уксусную), то понятно еще большее непостоянство кислоты $CH(COHO)_3$. Эта трикарбоновая кислота так непостоянна, что, собственно, и неизвестна иначе, как в производных. Эфир этой кислоты получается синтетически из маленового эфира, если продукт замещения натром обрабатывается хлороугольным эфиром. Хлороугольный эфир есть муравьиная кислота, в которой один водород замещен алкольным радикалом, а другой водород — хлором, это есть продукт действия фосгена на спирты, $CClO_2R$; если хлор с натрием элиминируются, то остаток представляет замещенный карбоксил, где водород гидроксильный замещен радикалом R , следовательно, мы вводим в маленовый эфир третью замещающую карбоновую группу. При попытке выделить кислоту происходит распадение.

Несколько лучше может получаться в отдельном состоянии, более постоянно следующая гомологичная кислота, представляющая трехкарбоксилированный этан $C_2H_3(COOH)_3$. Образование ее совершенно соответствует предшествовавшему случаю. Если взять вместо хлоромуравьиной хлороуксусную кислоту и действовать на маленовое натровое производное, то получается это вещество, сильная кислота.

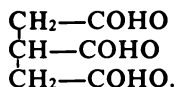
Более известна и притом представляет случай получения другими способами кислота состава $C_3H_3(COOH)_3$. Здесь, очевидно, может существовать различное размещение групп $COOH$ и та кислота, о которой мы теперь говорим, заключает C_3H_3 аллильного строения



Если, следовательно, мы в иодистый аллил

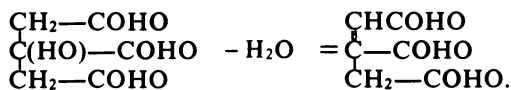


введем на место J циан да присоединим потом галоид и потом опять введем циан и т.д., то имеем, циан при всех атомах угля и, следовательно, заместив затем циан группами СОНО, имеем:

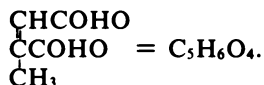


Действительно, такая кислота из производных иодистого аллила, переходя чрез цианистые соединения, и была получена. Получил ее, как и кислоту янтарную, Симсон, и вследствие своего происхождения вещество получило название *трикарбаллиловой* кислоты. Кроме этого способа происхождения, представляющего интерес, так как для этой кислоты $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_3$ нет соответствующей реакции, эта кислота представляет тот еще интерес, что находится в близком отношении к кислоте, которая распространена в природе, именно, кислоте лимонной. Лимонная кислота, как это мы увидим дальше, представляется окситрикарбаллиловой кислотой. Это отношение, можно утверждать наверное, таково на том основании, что, редуцируя лимонную кислоту иодистым водородом, т.е. проделав процесс, которым мы переходили от молочной кислоты к пропионовой, мы перейдем из лимонной к трикарбаллиловой кислоте.

Если теперь перейти к кислотам неопредельным трехосновным, то здесь в особенности обращает внимание кислота, которая отвечает трикарбаллиловой кислоте, которая содержит двумя атомами водорода менее. Эта кислота будет, очевидно, иметь формулу $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, так как формула трикарбаллиловой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Эта кислота уже была упоминаема под именем *аконитовой* кислоты. В самом деле, тело это встречается в растительном царстве в растении *Aconitum* из семейства лютиковых, распространенном у нас, но кроме того и в некоторых других растениях того же семейства, напр[имер], в *Adonis vernalis*, а также и в хвощах; отсюда название—эквизетовая кислота, впрочем, мало употребляемое. Интерес кислоты аконитовой заключается также, с одной стороны, в отношении ее к лимонной или, следовательно, к трикарбаллиловой и затем в отношении к кислотам итаконовой и цитраконовой. Дело в том, что если вы представите вставленным в аконитовую кислоту вместо одного атома водорода водный остаток, если представите себе, что этот водный остаток в виде воды уходит, не задевая гидроксильных, находящихся в СОНО, то имеее случай, аналогичный превращению кислоты яблочной в фумаровую и малеиновую: водный остаток алкогольный уходит с одним из водородов углеводородной группы. И действительно, чрез нагревание кислоты лимонной происходит аконитовая:



С другой стороны, нагревая аконитовую, далее чрез потерю элементов угольной кислоты, т.е. очевидно чрез уничтожение одного из карбоксильных вы получаете кислоту:



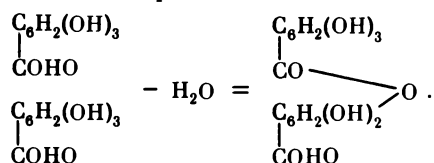
Это и есть формула гомологов фумаровой и малеиновой кислот, т.е. кислоты итаконовой, мезаконовой и др. Теперь вы видите, что итаконовая, цитраконовая

кислоты, как говорено было, содержат две карбоксильные группы, размещенные между различными атомами угля, что существенно отличает их от кротаконовой кислоты. У аконитовой кислоты есть интересный по происхождению изомер, который получен был Байером и назван им *ацеконитовой* кислотой. Образование это интересно по своему особенному синтетическому характеру и напоминает происхождение, если припомните, кислоты адипиновой из β -иодопропионовой отнятием иода и соединением остатков; ацеконитовая кислота получена из уксусной кислоты, собственно, из обромленного уксусного эфира при действии металлического Na. Если представим себе, что 3 частицы $\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ подвергаются под влиянием металла такому изменению, что удаляются элементы HBr , то остается, очевидно, группа $\text{C}_3\text{H}_3(\text{COHO})_3$. Каким образом будет происходить удаление? По всей вероятности, отделяется Br от одной частицы, H от другой, так что строение остается еще не выясненным, но факт таков, что сложив остатки, имеете $\text{C}_3\text{H}_3(\text{COHO})_3$, т.е. трехкарбоксилированный пропилен, т.е. вещество с формулой аконитовой кислоты; строение не выяснено, но вещество названо ацеконитовой кислотой.

Затем если мы пойдем дальше в неопредельных рядах, то между трехосновными кислотами ароматическими нам представится наиболее достойной внимания кислота *тримезиновая*. Самое название показывает, в чем тут дело, оно напоминает мезитилен, трехметилированный симметричный бензол. И действительно, полное окисление мезитилена, превращая три метиловые группы в карбоксильные, дает тримезиновую кислоту. Понятно также, что для трехзамещенного карбоксилированного бензола при ином размещении карбоксильных групп должны существовать еще 2 изомера, всего 3 изомера, известные под названием тримеллитовой и гемимеллитовой кислот. Их мы встретим, говоря о 6-основной меллитовой кислоте.

Теперь приходится перейти к кислотам высшей атомности и, следуя порядку, которого держимся, встретим кислоты 4-атомные одноосновные прежде всего, а затем 4-атомные двуосновные и т.д. Относительно первых можно сказать, что о них почти ничего не известно. Между жирными веществами эритрит, 4-атомный спирт, подвергаясь осторожному окислению, дает кислоту, которая названа *эритритовой* и, вероятно, представляет случай превращения одной из первичных алкогольных групп с COHO . Между ароматическими же кислотами из числа 4-атомных одноосновных одна обращает на себя особое внимание. Кислота эта заключается, по меньшей мере, один атом или одну группу HO в ортоположении по отношению к COHO , потому что она может быть получена из салициловой или ортооксибензойной кислоты прямым замещением: вводя в салициловую кислоту на место двух атомов водорода еще 2HO, имеем триоксибензойные кислоты и одна из них, наиболее известная, заслуживает внимания; это вещество, называемое обыкновенно *галловой*, или чернильноорешковой, кислотой $\text{C}_6\text{H}_2(\text{HO})_3-\text{COHO}$. Это вещество не вполне вам незнакомо, так как вы припомните пирогаллин, один из трехатомных фенолов, который, действительно, получается тогда, когда галловая кислота нагреванием выделяет элементы угольного ангидрида. Отсюда и название пирогалловой кислоты, которое после превратилось в пирогаллин или пирогаллол, когда установлена была его фенольная натура. Галловая, или чернильноорешковая, кислота уже очевидно по своему названию указывает на происхождение из природы и, действительно, это вещество частью содержится в некоторых природных веществах, но главным образом оно есть продукт превращения того, что называется веществом дубильным. Я не хочу этим сказать, что все дубильные вещества были именно производные галловой кислоты. По всей вероятности, другие более сложные кислоты, окси-, может быть, с большим количеством алкогольных групп могут представлять случаи перехода к своим особым дубильным веществам, но здесь этот переход особенно играет видную роль. Что такое дубильные вещества? Известно, что весьма многие растения или части растений, иногда болезненные продукты растений отличаются сильным вяжущим вкусом и

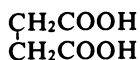
способностью образовывать нерастворимые соединения с клеевым животным веществом; со многими растительными веществами, щелочами, растительным коллоидом дубильные вещества дают нерастворимые осадки. Вот эти тела, одаренные сильно вяжущим вкусом и действием на животное клеевое вещество, которое находится в коже, преимущественно, представляют громадный практический интерес. С другой стороны, это вещества, которые имеют, как известно, медицинское приложение, например, танин; затем еще более важное практическое значение имеют дубильные вещества для того процесса, который известен под названием дубления. Клеевое вещество обрабатываемой кожи соединяется с дубильным веществом и дает нерастворимое соединение, кожа делается более прочной, недоступной гниению. Эти дубильные вещества могут быть различны по происхождению: кора дубовая (откуда название), кора ив и др. представляют обыкновенный источник этих веществ. Но кроме того есть и другие растительные продукты, которые заключают дубильное вещество в достаточном количестве, чтобы употребляться технически, так напр[имер], корни катеху—экстракт древесины растения *Acacia catechu*, наконец, особенно чернильные орешки, которые происходят на особой породе дуба в виде наростов вследствие укула насекомых, кладущих в кору яйца. Различные дубильные вещества в меньших количествах находятся в массе растительных веществ, некоторое количество, напр[имер], присутствует в чае, кофе, в хинной коре. Различают, так сказать, не имея положительных химических указаний на натуру, напр[имер], кислоту кверцитановую (т.е. из дуба) — дубильную кислоту, кофе — дубильную кислоту и др. Все, очевидно, имеют один общий характер и вот по крайней мере для танина и кверцитановой кислоты доказана прямая связь. Если танин гидратируется, присоединяя воду, получается галловая кислота и наоборот, если только верны наблюдения Шиффа, можно, осторожно дегидратируя галловую кислоту, переходить к некристаллическому, растворимому, застывающему танину. Дело в том, по-видимому, что танин находится в том же отношении к галловой кислоте, в каком упомянутая безводная молочная или димолочная кислота к кислоте молочной, т.е. это продукт взаимной этеризации двух частиц, галловой кислоты. Если представите себе, что одна частица своим гидроксилом кислотным (т.е. COHO) действует на алкогольную сторону другой частицы, то имеете выделение воды и соединение остатков кислородом



Вот это и есть формула наиболее вероятная, указывающая на натуру дубильных веществ; это есть ангидро-гидраты и первый шаг к образованию ангидридокислот многоатомных одноосновных ароматических.

Что касается до свойств галловой кислоты, то заметим, что это не особенно легко растворимое, белое, кристаллическое, в иголках кристаллизующееся вещество, которое, как и пирогалловая кислота, в присутствии щелочей поглощает кислород воздуха и темнеет. Кроме того, в этом веществе сохраняется свойство, характерное для салициловой кислоты и ее аналогов, окрашивание солями окиси железа. Галловая кислота в растворах дает с солями окиси железа почти черное окрашивание, очень густое. Вот это и есть обыкновенные чернила, приготовленные из орешков посредством железного соединения. Известно, что такие чернила в присутствии восстанавливающих веществ бледнеют, чернеют на воздухе, т.е. закисные и окисные соли играют здесь роль чрез переход одной в другую; кислоты же уничтожают их цвет, так как происходит разложение железной соли.

Если мы пойдем дальше, то имеем четырехатомные двуосновные. И здесь между предельными кислотами заслуживает внимания и притом во многих отношениях кислота двуосновная, заключающая C_4 . Если вы припомните этиоянтарную кислоту



и яблочную



которая и есть окси-янтарная, то затем имеем по порядку в этом ряду ту кислоту, о которой у нас идет речь и о которой уже мы упоминали как о построенной симметрично, это кислота диокси-янтарная



Вот это та кислота, симметрично построенная в своих видоизменениях, и есть весьма распространенная в природе в кислых плодах винная, или *виннокаменная*, кислота. Как самое название показывает, вещество это принадлежит вину, следовательно, находится в винограде. Оно не образуется, конечно, а содержится готовым в винограде и дело все в том, что кислая калиевая соль этого вещества довольно трудно растворима в воде, как знаете, и еще труднее растворима в алкогольных жидкостях; следовательно, когда запас сахара виноградного сока переходит вследствие алкогольного брожения в алкоголь вина, то часть, и значительная часть, растворенной в соке винограда кислой виннокалиевой соли осаждается — вещество, известное под названием винного камня, нечистая кислая винная соль, в виде красноватых и серых масс; отсюда явилось название виннокаменной кислоты и самый первый источник добывания этого вещества.

История этой кислоты представляет много поучительного. Лет 30 назад знали только одну виннокаменную кислоту, получаемую из винограда. Затем в одном из рейнских сортов винограда найден был винный камень, который представляет производное кислоты, несколько отличной от этой; различие, напр[имер], в том, что одна дает безводные кристаллы, другая водные, одна дает трудно растворимые соли, напр[имер], известковую, известковая соль другой нерастворима, так что кислота эта, наряду со щавелевой, дает осадок в растворе гипса. Кислота эта названа была виноградной. Впоследствии в 60-х годах известный французский химик Пастер показал, что здесь существует чрезвычайно интересное отношение, связанное с оптической деятельностью. Оказывается, что виннокаменная кислота, которая по преимуществу распространена в природе в кислых плодах рядом с яблочной, лимонной, оказывается оптически деятельною и вращает плоскость поляризации вправо; кислота виноградная, или паравиннокаменная, оказалась веществом оптически недеятельным. Но самое интересное было то, что оптическая недеятельность виноградной кислоты объяснилась тем, что она есть соединение обыкновенной правой виннокаменной кислоты с другим видоизменением виннокаменной кислоты, которое весьма похоже на обыкновенную, но отличается по вращению влево плоскости поляризации на тот же угол, как правая вправо. Так что если правая кислота и левая даже искусственно смешиваются, то сейчас [же] происходит кристаллизация виноградной кислоты, более легко кристаллизующейся и представляющей, нельзя сказать, по натуре недеятельное вещество, но вещество, не действующее оптически в силу оптического взаимного насыщения правой кислоты левой кислотой. Известно было уже прежде, что между оптической деятельностью и кристаллографической формой может существовать известное отношение. Известно, напр[имер], что кварц, который не имеет опти-

ческой деятельности (или кремнезем), когда он в растворе, имеет ее в кристаллическом состоянии. Значит, в этом случае мы имеем дело с оптической деятельностью собственно кристаллизованной массы, для высших же кислот оптическая деятельность обнаружена была даже в растворах, благодаря молекулярной оптической деятельности, причем она оказалась разной. В кварце выражена она перпендикулярно продольной оси иногда вправо, иногда влево; оказывается, что некоторые тетраэдрические плоскости расположены в этих кристаллах различно в правых и в левых формах, так что является так называемая дисимметрия, т.е. две формы с одинаковыми, но несовмещающимися плоскостями, следовательно, то же отношение, как между правой и левой рукой; при этом оказалось, что положение плоскостей уже сразу указывает на направление оптической деятельности. Напротив, если ни при каких условиях кристаллизации вещество этих плоскостей не оказывает, то оно не вращает поляризованного луча. Пастер и показал, что виноградная кислота этих плоскостей не представляет, на правой виннокаменной кислоте они являются, на левой тоже, но на обеих кислотах плоскости разным образом расположены. Далее Пастер показал способ для разложения виноградной кислоты на два компонента ее, правый и левый. Если приготовить из виноградной кислоты двойную соль натрия и аммония, то кристаллизуя натр-аммонийную соль, получаются кристаллы двух родов, а именно, одни с гемиздрическими плоскостями на одной стороне, а другие на другой и, если эти кристаллы, где плоскости разно расположены, отобрать, то оказывается, что из одних получается правая, из других левая виннокаменная кислота; следовательно, из недеятельного вещества получаем два вещества, деятельных в противоположных направлениях. Впоследствии показаны были Пастером и другими химиками другие способы разложения виноградной кислоты. Напр[имер], оказалось, что почти при одинаковом химическом отношении оптически деятельные вещества, но деятельные в разные стороны, относятся чрезвычайно различно к другому веществу, которое само оптически деятельно. Если возьмем, напр[имер], некоторую соль левую и правую виннокаменной кислоты, разницы нет в растворимости; но если взять правую и левую кислоту и соединить их с органическим алкалоидом, между которыми есть оптически деятельные (Пастер брал [цинхонин]¹⁵⁶) то, оказывается, что соли правой и левой кислоты отличаются различной растворимостью в спирте и перекристаллизацией разделяются. Позже показали, что, если в раствор двойной натр-аммонийной соли виноградной кислоты внести готовый уже кристаллик такой же правой соли, то выкристаллизовывается преимущественно правая, а если внести левый кристаллик, то левая. Наконец, если подвергнуть раствор аммиачной соли смеси правой и левой виннокаменной [или] виноградной кислоты действию низших организмов, какова плесень, *Penicillum Glaucum*, то плесень, питаясь, по-видимому, на счет этих кислот, усваивает преимущественно правую кислоту, оставляя левую. Итак, имеем теперь целый ряд расщеплений кислоты виноградной на компоненты. Пастер, производя эти исследования, сделал еще замечание, которого он сам придерживается и до сих пор, что подобная оптическая и молекулярная дисимметрия свойственна исключительно веществам, которые имеют природное происхождение, которые образованы жизнедеятельностью, что химическим путем чисто синтетически оптическую деятельность и молекулярную дисимметрию воспроизвести невозможно. Вант-Гофф объясняет молекулярную дисимметрию присутствием всегда в веществе асимметрических углеродных атомов, т.е. тем, что непременно существует углеродный атом, который соединен с 4 различными группами, которые могут быть различно ориентированы в отношении к этому атому угля и это объясняет молекулярную дисимметрию. Как бы то ни было, центр тяжести изучения подобных веществ в последующем времени заключается в том, что французский же ученый Юнгфлейш установил синтез виноградной кислоты. Но прежде чем перейти к нему, скажу, что Пастер, разделив виноградную кислоту на правую и левую, указал на некоторые

приемы нагревания кислот, нагревания солей [цинхониновых]¹⁵⁷, посредством которого можно изменять одну кислоту в другую и можно даже совсем уничтожить оптическую деятельность. Здесь кроме правой и левой виннокаменной кислоты и соединения обеих в виноградную, благодаря Пастеру найдена была еще одна кислота, которая оказывается оптически недеятельной, это *мезовиннокаменная*, или *паравиннокаменная*; вещество, которое вообще оптически недеятельно и отличается от виноградной, тоже оптически недеятельной, тем, что не может быть расщеплено на две деятельных кислоты.

Впоследствии были разысканы способы синтеза виннокаменной кислоты, о которых еще скажу, то синтетическая виннокаменная кислота всегда получалась оптически недеятельной, пока, наконец, Юнгфлейш не показал, что если оптически недеятельное вещество — виннокаменную кислоту — нагревать с водою в герметически запаянных трубках до известной температуры, то можно перейти к виноградной кислоте, т.е. тоже недеятельной, но уже расщепляющейся на две деятельные. Таким образом вопрос о получении искусственно асимметричных или дисимметричных молекулярных веществ оптически деятельных можно теперь считать решенным. Итак, мы имеем перед собой 4 вещества; из них наиболее простое для химика без всяких прибавочных свойств есть нерасщепляемая и недеятельная оптически кислота — *мезовинная кислота*. От этой кислоты мы можем, как сказал, переходить к виноградной кислоте, недеятельной и расщепляющейся на правую и левую виннокаменные кислоты, для которых по близости всех свойств вероятно то же самое строение, так что причина различной оптической деятельности здесь лежит не в химической постройке частицы, а в других условиях. Тем отношениям, которые выражены в формуле, отвечают фактические превращения. Благодаря исследованиям Кекуле мы знаем, что действительно можно переходить от янтарной кислоты к яблочной недеятельной, а затем к винной кислоте. Бромирование янтарной кислоты и действие водных щелочей приводит к двуокисикислоте; наоборот, из виннокаменной кислоты брожением или действием H_2 , т.е. восстановлением, переходим сначала к яблочной, а затем к янтарной кислоте.

Лекция LVII. Искусственно виннокаменная кислота, как сказано, может получаться из янтарной, а, следовательно, и из яблочной кислоты. Я говорю — искусственно по способу синтеза, так как янтарная кислота сама получается из этилена и этот синтез имеет значение в работах Юнгфлейша. Дело в том, что янтарная кислота может быть, кроме того, получена из природы, и Пастер заметил, что получение из этой кислоты оптически деятельной винной не есть верное получение оптически деятельного вещества из оптически недеятельного, так как сама природная янтарная кислота, употребленная для обработки, могла представлять смесь. Но Юнгфлейш произвел свой синтез из синтетической янтарной кислоты, причем получил ее методом цианистых соединений из бромистого этилена и, бромлируя, дошел сначала до недеятельной винной кислоты, которая потом превратилась в виноградную, способную к расщеплению на две деятельные. Кроме этого способа имеется и другой синтез кислоты, который напоминает нам синтез кислот молочного ряда. Припомните происхождение молочной кислоты обыкновенной или этилиденовой из алдегида. То же и здесь. Если возьмете так называемый глиоксаль-алдегид щавелевой кислоты $CNO-CNO$, и если подействуете синильной кислотой, то на счет водорода синильной кислоты образуются водные остатки, а на счет циана — карбоксильные группы, и в результате происходит вещество



Затем получается еще уже не синтетически, но искусственно правильным путем виннокаменная кислота, тоже недеятельная, как показал Пржибытек, окислением эритрита. Это происхождение кислоты из эритрита отвечает, очевидно, тому, на что указывает теория, т.е. две первичные алкогольные группы превращаются в две

карбоксильные. Так, полученная недейтельная кислота представляет призматические кристаллы, содержит воду и поэтому выветривается, признак для нее характерный, а также для кислоты янтарной и виноградной; деятельная виннокаменная кислота не заключает воды. Кроме того, кислая калиева соль ее отличается большей растворимостью.

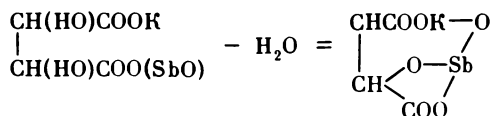
Наконец, можно кроме недейтельной кислоты получать и деятельные кислоты прямо, но из деятельных веществ. Еще Либих показал, что некоторые сахаристые вещества, оптически деятельные, дают при окислении правую виннокаменную кислоту, напр[имер], она получается из сахара молочного и некоторых других сахаристых веществ при осторожном окислении азотной кислотой. Это, так сказать, промежуточный продукт между щавелевой кислотой и первоначальным веществом и еще между сахарной и слизевой кислотами и продуктом их окисления, щавелевой кислотой. Оказалось также, что некоторые сахаристые вещества, отличающиеся недейтельностью, но по всей вероятности именно вследствие компенсации деятельных составных частей дают расщепляемую виноградную кислоту. Из всех этих видоизменений, о которых я выше сказал, наиболее распространенная и более обыкновенная и, следовательно, имеющая значение виннокаменная кислота правая, которую просто называют виннокаменной кислотой *acidum tartaricum*, от названия того вещества, которое осаждается в винных бочках, от калийной соли, которую также называют винным камнем — кремортартар. Приготовление виннокаменной кислоты, главным образом, происходит из винного камня и заключается в том, что калиевая соль двойным разложением переводится в известковую, а эту разлагают серной кислотой, отделяют гипс и кристаллизуют растворы. Так как виннокаменная кислота кристаллизуется из концентрированных растворов, то обыкновенно, когда кристаллизация началась, получают друзы, а не отдельные кристаллы. Такая правая виннокаменная кислота имеет значение чисто практическое, как кислое вещество, напр[имер], там, где нужно придать приятный кислый вкус. Между прочим, она употребляется иногда и даже обыкновенно в содовых порошках и часто идет в дело под неправильным названием лимонной кислоты. Затем стоит обратить некоторое внимание на превращения виннокаменной кислоты и ее солей. Что касается до ее собственных превращений, то они отчасти знакомы. Формула виннокаменной кислоты есть $C_4H_6O_6$, это формула эмпирическая. Если вы из этой формулы вычитаете элементы угольного ангидрида, то остается $C_3H_6O_4$; если еще вычитаете элементы воды, то имеете $C_3H_4O_3$ и вот это-то вещество, образующееся с потерей как воды, так и угольного ангидрида, и есть обыкновенный продукт разложения виннокаменной кислоты нагреванием. Когда виннокаменную кислоту нагревают, то она плавится, выделяется вода, происходит целый ряд изменений, по-видимому, совершается этеризация между различными частицами, так что получается постепенно утрата воды; происходящие вещества являются промежуточными гидратами и можно дойти достаточно продолжительным нагреванием до ангидрида виннокаменной кислоты, т.е. до вещества, в котором, по меньшей мере, нет кислотных гидроксильных групп и оно уже не кислое. Но при дальнейшем нагревании происходит еще дальнейшее изменение, теряется, кроме воды, еще, как видите, угольная кислота, т.е., следовательно, один карбоксил уходит и остается вещество с 3 атомами угля и одной карбоксильной группой; затем получается такая, так сказать, перестановка атомов: $CO_2NOH-CH_3$. Вещество такого строения, представляющее, так сказать, ацетон, в котором один метил превращен в карбоксильную группу, и есть так называемая *пировиноградная* кислота, которая получается из виннокаменной кислоты. Это вещество принадлежит к разряду кетонокислот. Но самый ацетон имеет способность конденсироваться с потерей воды, образовать более сложные вещества и вот эта конденсация, в подробности которой не вхожу, может иметь место при действии жара на виннокаменную кислоту. Представьте себе, что две частицы пировиноградной кислоты $2C_3H_4O_3$ соеди-

нились между собою и что это соединение сопровождалось выделением элементов угольного ангидрида, тогда имеете формулу $C_3H_4O_4$: из пировиноградной кислоты имеем пировиннокаменную кислоту, а это есть ближайший гомолог янтарной кислоты и, как припомните, именно тот, который заключает пропилен обыкновенного строения. Вот эти два продукта, пировиноградная кислота и пировиннокаменная кислота, предельные кислые вещества являются продуктами нагревания виннокаменной кислоты. Что касается до солей виннокаменной кислоты, то они имеют практическое значение. Во-первых, щелочные соли употребляются в медицине; кислая калиева соль в нечистом виде известна под именем винного камня, а в чистом под именем *кремортартара*; средняя соль получается из кремортартара чрез насыщение углекалиевой солью, называется *tartarus tartarisatus*. Кроме того знаем, что кислая виннокалиевая соль по трудной сравнительно растворимости имеет значение для химика как одна из немногих положительных реакций на калий: виннокаменная кислота в растворах калиевых солей производит белый кристаллический осадок кислой соли, если кислота несильна. Затем, если берете кремортартар и насыщаете его едким натром или содой, то получаете двойную соль калиевонатровую виннокаменной кислоты, это так называемая *сегнетова* соль, большие прозрачные кристаллы *tartarus natronatus*.

Можно, конечно, получить также калиевоаммиачные и натровоаммиачные соли, и последняя есть то классическое вещество, в котором можно отличить характерные плоскости и механически разделить кислоту правую от левой. За теми и за другими солями особого внимания заслуживает случай замещения в виннокаменной кислоте водорода в одном карбоксиле калием, а в другой карбоксиле — окисленной сурьмой SbO . Если кипятить кремортартар с окисью сурьмы, получается раствор, из которого кристаллизуются октаэдры соединения:

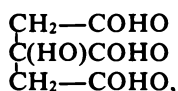


и теряющие воду при 100° . Этот препарат важен в медицине и известен под названием *рвотного камня* *tartarus emeticus*¹⁵⁸. В несколько сильных дозах он производит отравление, в малых дозах — рвоту, в еще меньшем количестве является хорошим противовоспалительным и потогонным средством. Он производит также раздражающее действие на кожу, почему употребляется как наружное средство в мазях для вызывания сыпи, на пластыри и т.п. Для химика интересно это вещество в том отношении, что если оно, уже обезвоженное, освобожденное от кристаллизационной воды, подвергается нагреванию, то из его частицы можно еще выделить, не разрушая вещества, целую частицу воды и получать все-таки еще вещество, удержавшее свою натуру, так как стоит его растворить в воде — и получаете кристаллы рвотной соли. Очевидно, дело в том, что кислород сурьмы вместе с водородом водных остатков может выделиться в виде воды и можно представить, что сурьма, являющаяся как одноатомная группа, вследствие окисления кислородом, потерявши кислород, теперь как трехатомный элемент связывает остальные атомы кислорода, которые потеряли свой водород:



Затем, пожалуй, можно упомянуть, что соли собственно тяжелых металлов с виннокаменной кислотой дают трудно растворимый осадок. Свинцовая, напр[имер], виннокаменная соль дает, разлагаясь при нагревании, массу, конечно, смешанного измельченного свинца и угля, в высшей степени пирофериическую.

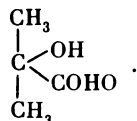
Вот, собственно, главные двухосновные четырехатомные кислоты. Существуют другие гомологи виннокаменной кислоты, на которых мы останавливаться не будем. Напомню, напр[имер], что если возьмем кислоту итаконовую $C_5H_6O_4$, то присоединяя к ней $HClO$, можно перейти к гомологу яблочной кислоты $C_3H_4Cl(OH)(COOH)_2$, т.е. присоединяя хлорноватистую кислоту, мы придали одну группу HO . Замещая Cl водородом, получаем ита-, цитрамалевые кислоты $C_3H_8O_5$, гомологи яблочной; но замещая Cl вместо водорода водным остатком при действии известных окислов, вы получаете итавиннокаменную,¹⁵⁹ цитравиннокаменную кислоты $C_3H_4(OH)_2(COOH)_2$. Но на них я не останавливаю внимания, так как они мало исследованы, а перейду к кислотам несомненно интересным, именно к *4-атомным трехосновным*. И между этими кислотами одна только заслуживает того, чтобы быть подробно описанной, именно *лимонная* $C_6H_8O_7$. Строение ее уже было написано, я говорил, что это вещество представляет, по видимому, симметричное строение



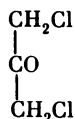
следовательно, это окситрикарбаллиловая кислота. Об отношении ее к трикарбаллиловой кислоте, о превращении этого вещества, о раскислении в трикарбаллиловую кислоту было указано, а равно и переход ее в кислоту аконитовую и т.д., все это согласно с таким строением. Этому же строению отвечает и синтез кислоты. Прежде всего казалось бы, что из трикарбаллиловой кислоты надо было бы с удобством получить это вещество, но такое превращение не удастся, хотя и доказывалась связь между лимонной кислотой и трикарбаллиловой, потому что лимонная дает аконитовую, а аконитовая прямым восстановлением, присоединением водорода переходит в трикарбаллиловую кислоту. Эти два пути от лимонной кислоты к трикарбаллиловой существуют, но обратного пути нет. Есть, однако, синтез французского ученого Гримо, подтверждающий это строение, именно действие синильной кислоты и кислоты минеральной на двуххлорацетон и при том на двуххлорацетон симметричный, т.е. такой, где симметрично замещены атомы водорода хлором. Вы помните, реакция такова. Если возьмем ацетон



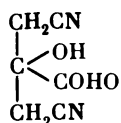
и подействуем на него синильной кислотой и соляной, то совершенно тем приемом, каким этилиденмолочная кислота получается из алдегида, из ацетона получается ацетоновая, она же диметокзальная, а проще α -окси-изомасляная кислота:



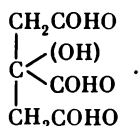
Теперь представьте, что вместо ацетона имеете хлорированный ацетон симметричный



и тем же процессом получаете рядом с присоединением элементов синильной кислоты замещение хлора цианом:



и превращение циана в СОНО, вы видите, что синтез ведет к лимонной кислоте

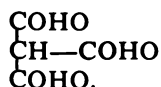


Кроме того, надо сказать, что лимонная кислота при сухой перегонке дает между прочим ацетон как доказательство их связи. Как показывает название, лимонная кислота встречается в лимонах, но однако совсем было бы неправильно думать, что она встречается только там. Вещество это находится вместе с яблочной, виннокаменной кислотой в различных других кислых плодах. Получается лимонная кислота, почти как виннокаменная кислота: сначала насыщают кислый сок плодов известью, брожением уничтожают слизь, затем разлагают известковую соль и кристаллизуют кислоту; кислота получается, по крайней мере, может получаться, в виде хорошо образованных кристаллов (в виде призм).

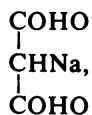
Далее следуют кислоты *4-атомные 4-основные*. Эти вещества почти неизвестны. Между жирными кислотами 4-основными получены две кислоты: одна представляет ацетилен в соединении с 4 карбоксилами, а другое соединение 4-х же карбоксилов с аллиленом, и обе кислоты синтезированы так, как соответствующая трехкарбоновая кислота, а именно, из малонового эфира. Войдем в это подробнее. Если вы имеете малоновую кислоту (вместо эфира), действуете натрием, вместо него вводите остаток хлормуравьиной кислоты, то в конце концов должны получить на место водорода СОНО и, следовательно, будете иметь трикарбоксилированное вещество, из



переходите к



Если две группы, из которых одна соединена с Na



а другая с галоидом



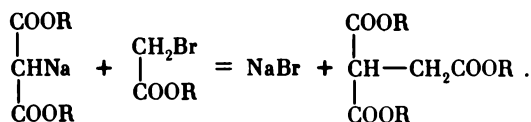
взаимодействуют, то произойдет то же самое: как монохлоро-муравьиный эфир действует [на] натровое производное, так здесь действует монобром-малоновое производное на малоновое же производное с Na, т.е. Br с Na уйдут, две группы соединятся и в результате имеете ацетилен соединенный с 4СОНО, т.е. в сущности

имеете 4-карбоксилированный симметричный этан:

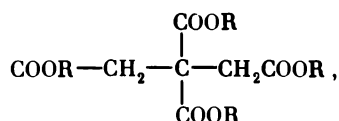


Это вещество названо *ацетилен-тетракарбоновой кислотой*.

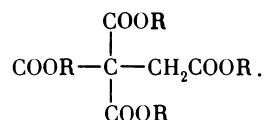
Другое вещество, совершенно отвечающее этому, будет то, которое происходит из этенил-трехкарбоновой кислоты, т.е. имеете сначала натрием замещенный малоновый эфир и двойным разложением с монобromo-уксусным эфиром вводите вместо Na остаток уксусной кислоты:



Это у вас будет этенилтрикарбоновая кислота ($\text{CH}_2-\text{CH}-$ этенил). В это вещество еще раз можете ввести Na и вместо него еще такой же остаток уксусной кислоты. Это вещество не приготовлено, оно будет иметь 3 средних атома угля и 4 карбоксила:



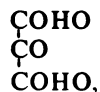
если же ввести Na и подействовать хлормуравьиным эфиром, то должны получить вещество того же эмпирического состава, как ацетиленотетракарбоновая кислота с двумя средними атомами угля и 4COHO:



Вещества эти приготовлены, но мало исследованы и представляют сильнокислые кристаллические тела.

Идя дальше, встречаем подобные же 4-основные кислоты между ароматическими кислотами. Здесь на первом плане стоят меллитовые кислоты (пиро- и пр.), но о них не скажу теперь, потому что придется к ним возвратиться в связи с меллитовой кислотой, 6-основной, единственной, которую мы опишем.

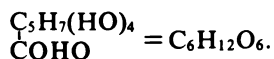
Затем, пожалуй, еще в дополнение к описываемым веществам, правильное к виннокаменной кислоте, можно указать на вещество, которое упоминали уже, это на кислоту *мезокзалевую*, она же двуоксималоновая кислота, или окситартроновая. Если имеете малоновую кислоту, то, ставя вместо одного атома водорода HO, имеете оксималоновую кислоту (тартроновую), а если введете 2HO, — то двуоксималоновую, или мезокзалевую кислоту. Так как водные остатки, при одном атоме угля стоящие, легко выделяют воду, то получается группа



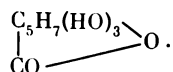
которая представляет щавелевую кислоту, где между карбоксилами встал еще окисленный уголь.

Теперь мы должны познакомиться с 5-атомными кислотами. Что касается до них, то еще не так давно эти вещества, как и 5-атомные спирты, были мало из-

вестны, но теперь есть относительно их некоторые определенные и довольно интересные указания. Во-первых, между 5-атомными одноосновными кислотами встает одно вещество, которое, собственно говоря, самостоятельно не существует, но для которого, тем не менее, известны соли и ангидрид. Вещество это называется *сахариновой* кислотой. Самое название показывает, что оно находится в прямом отношении к сахару. И действительно, сахаристые вещества, глюкоза, левая в особенности, при продолжительном, но слабом действии щелочи, известковой воды, напр[имер], мало-помалу превращаются в известковую соль. Оказывается, что этому особому веществу, если судить по составу соли о составе кислоты, принадлежит та же самая формула углеводная, какая принадлежит сахарам, древесине, крахмалу, словом, растительным веществам, где водород и кислород находятся в пропорции, составляющей воду. Если вы имеете соль с одноэквивалентным металлом $C_6H_{11}M'O_6$, то она существует самостоятельно. Пробуя же получить самую кислоту, вместо $C_6H_{12}O_6$ имеете $C_6H_{10}O_5$, хорошо кристаллизующееся, даже несколько летучее вещество, которое получило название *сахарина*, и вот это-то вещество, обрабатываемое щелочами, переходит опять в соль сахариновой кислоты. Отношение здесь нам уже знакомое, именно отношение лактона к кислоте; то, что видели, напр[имер], для γ -оксимасляной кислоты и для соответствующего ей лактона, имеет место и здесь; сахарин есть лактон сахариновой кислоты. Что это вещество 5-атомно, яснее будет при рассмотрении его в связи со строением глюкозы, о которой скажем впоследствии. Я замечу только, что в глюкозе находятся 5 водных остатков и окисленный уголь. Если глюкозная частица, ничего не теряя, перегруппировывается, так что образуется группа $COHO$, то имеете формулу сахариновой кислоты, которая будет предельной. Вот какое ее происхождение. Если мы имеем C_5H_{12} предельный углеводород, то будем иметь, во-первых, однокислотное, положим, производное $C_5H_{11}COHO$, затем, если оксигруппы войдут еще 4 раза, то получим 5-атомную кислоту состава:



Формула та же, что и выше написанная, но строение иное. Теперь, если мы вытесняем воду из этой кислоты, то вместо кислоты имеем лактон

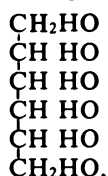


Если прибавлю теперь еще, что можно представить себе одну из групп, заключающих HO , в виде CH_2NO , то имеете в сахариновой кислоте несомненно первичный алкогольный характер, следовательно, можно образовать на счет этой группы карбоксил и перейти от одноосновной сахариновой кислоты к веществу двусосновному той же самой атомности, к сахарной кислоте, которая действительно получается окислением сахарина или сахариновой кислоты.

Лекция LVIII. Мы говорили о 5-атомных одноосновных кислотах. Той же атомности и большей основности, напр[имер], двусосновных 5-атомных кислот и пр[очих] почти неизвестно; существует одна кислота, заключающая в себе C_5 и известная под именем *апосорбиновой* кислоты, получаемой при окислении сахаристого вещества, известного под именем сорбина, кислота почти неисследованная, почему и описывать ее много не приходится. По формуле $C_5H_8O_7$ эта кислота предельна. Затем кислот 5-атомных еще более высокой основности мы не знаем. Нет, впрочем, сомнения, что они могут существовать, но они мало исследованы для того, чтобы определенно, уверенно сказать что-либо об их натуре.

Между 6-атомными кислотами мы встречаем несколько веществ, заслуживающих внимания. Если нельзя сказать, чтобы 6-атомные одноосновные кислоты были хорошо исследованы, то, во всяком случае, они известны. Сюда относятся,

напр[имер], кислота *маннитовая, глюконовая, лактоновая*, вещества, самое название которых указывает на их происхождение: маннитовая — на окисление маннита, глюконовая — на окисление глюкозы, окисление своеобразное. Из маннита маннитовая кислота получена была действием кислорода в присутствии размельченной платины; из глюкозы получается глюконовая кислота, если обрабатывать раствор галоидом, бромом или хлором, а потом окисью серебра, причем кислород окиси серебра идет на окисление. Маннитовая кислота должна относиться к манниту или вообще к предельному углеводороду, как относится кислота глицериновая к глицерину, т.е. два атома водорода должны представляться замещенными одним атомом кислорода: из $C_6H_{14}O_6$ получается $C_6H_{12}O_7$. Это есть первичный случай, где одна из первичных алкогольных групп превращена в карбоксильную. Затем, если мы возьмем случай превращения двух групп таких же первичных в карбоксильные группы, то имеем случай кислот двуосновных тоже 6-атомных, и вот эти кислоты гораздо более известны и представляют довольно значительный интерес. Если в формуле $C_6H_{12}O_7$ убавите еще два водорода, прибавите еще один атом кислорода, то будете иметь формулу $C_6H_{10}O_8$, которая принадлежит так называемой кислоте *сахарной* и другой кислоте *слизевой*. Вещества эти обращают на себя внимание как продукты окисления сахаристых веществ вообще и притом как две изомерные между собою кислоты; сахаристые вещества, которые дают их, распадаются на две категории: одни из них* дают сахарную кислоту, другие слизевую. Различие между той и другой по строению остается не вполне выясненным. Припомните отношение изомерии маннита и дульцита. Мы говорили в свое время, что в манните и дульците надо принять одинаковые группировки: нормальную, последовательную. То же можно сказать и про эти кислоты. Обе они могут быть сведены восстанавливающими реакциями к одной и той же двуосновной кислоте, заключающей 6 атомов угля, адипиновой, а она, как припомните, между прочим, произойдет из β -монобром-пропионовой кислоты чрез удаление брома и удвоение остатков. Этот способ происхождения и некоторые другие указывают, что адипиновая кислота имеет углеродное ядро, нормально построенное, и к этой кислоте принадлежат обе эти изомерные кислоты, как слизевая, так и сахарная. Подобное сведение к одному и тому же веществу, именно, к одному гексиловому спирту и кетону, имеем для маннита и дульцита, так что, как в манните и дульците, так и в кислоте сахарной и слизевой 6 атомов угля последовательно соединены и, следуя принципу распределения гидроксильных групп между отдельными атомами угля, приходится как для маннита, так и для дульцита дать такую формулу:



т.е. по одному водному остатку около каждого угля; если тем не менее маннит и дульцит изомерны, то изомерия с нашей точки зрения трудно объяснима или надо допустить, что при значительном количестве гидроксильных групп может существовать и другое распределение, более одной водной группы около атома угля. Но факт таков, что если маннит окисляется, то происходит сахарная кислота, и при этом формуле ее мы, очевидно, должны дать такое строение:

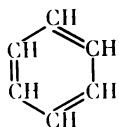


Если окисляется дульцит, то получается изомер сахарной кислоты — кислота слизевая, совершенно различная по свойствам, но на счет ее строения мы остаемся

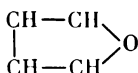
*говоря "сахаристое вещество", я понимаю это слово в обширном смысле и, следовательно, подразумеваю все углеводы, могущие переходить в сахар.

в неизвестности. По нашему соображению, ей надо дать это же строение. Но не только маннит и дульцит, а можно сказать, и другие различные сахара, представляемые нам природой, а также различные вещества углеводные, распространенные частью в растительной, частью в животной природе, имеют подобно дульциту или подобно манниту переходы в кислоты, с одной стороны, в сахарную, с другой стороны, в слизевую. Напр[имер], обыкновенный белый сахар, глюкозы правая и левая, которые хорошо бродят, при окислении азотной кислотой все превращаются в кислоту сахарную; молочный сахар дает рядом с сахарной слизевую кислоту. Но оказывается, что молочный сахар, в свою очередь, распадается, как увидим впоследствии, на две глюкозы: на одну правую, а другую особую, известную под именем галактозы. Если возьмем галактозу, т.е. одну из глюкоз, получаемую из молочного сахара, то оказывается, что она окисляется в слизевую кислоту. Также, напр[имер], крахмал, древесина дают окислением сахарную кислоту. Если возьмем камедистое вещество, напр[имер], так называемую аравийскую камедь, но не камедистые вещества, которые получают искусственно из крахмала, то из нее при окислении образуется слизевая кислота. Таким образом, вообще углеводные вещества могут быть разделены на две категории: одни принадлежащие туда, где находится маннит, дают сахарную кислоту, и другие, которые дают окислением слизевую кислоту. Сахарная и слизевая кислоты в значительной степени отличаются друг от друга. Сахарная кислота — трудно кристаллизующееся, легко растворимое вещество, слизевая, напротив, вещество трудно растворимое, образующее мелкие белые кристаллы. Сахарная кислота, если ее окислять, превращается сначала в виннокислотную недействительную, а при более сильном действии — в щавелевую; в щавелевую кислоту может перейти при сильном окислении и слизевая, но зато от слизиной кислоты происходит целый ряд производных, которые для сахарной кислоты не имеют места, хотя есть другие реакции, которые одинаковы для сахарной и для слизиной кислоты; такова, напр[имер], реакция PCl_5 , реакция восстановления, при которой, как я говорил, получаете в обоих случаях одну кислоту адипиновую. Если слизевую кислоту подвергать нагреванию, то получается совершенно особого рода превращение. Можно, обрабатывая ее известным образом, выделить просто воду и притом в количестве 3 частиц, так что останется вещество $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, — получится так называемая кислота *дегидрослизевая*. При более энергичном действии еще выделяются элементы угольного ангидрида и получится $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, кислота *пирослизевая*, а эта пирослизевая кислота оказывается отвечающей особому алдегидному веществу $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, которое известно под именем *фурфуrola*, так как происходит из отрубей и других углеводных веществ действием серной кислоты. Основанием как для пирослизевой кислоты, так и для фурфуrola, оказывается может быть считаемо особое вещество, мало само по себе известное, но, так сказать, являющееся центральной группой вещества с формулой $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ — *фурфуран*, как его называют, или *фурфурин*. Вещество это, если обменять один водород на альдегидную группу, приведет к веществу $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$; обменив же на карбоксильную, — к $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$; само же оно находится в определенном отношении к бензину, представляя с ним, по-видимому, некоторую аналогию. В самом деле, производные фурфуриновой, или пирослизевой, кислоты, с которыми еще встретимся, в одинаковой степени напоминают ароматические вещества, и всего ближе объяснение этих отношений заключается в том, что $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ центральное-то тело всей группы представляется, так сказать, бензолом, в котором двуатомная группа, состоящая из двух атомов угля и двух атомов водорода замещена атомом кислорода:

бензол



фурфуран

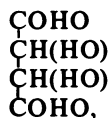


Впоследствии увидим, что существует вещество, содержащее вместо кислорода серу, так называемый тиофен, для которого получается еще большая аналогия с бензолом: от него происходят многие вещества, до крайности сходные с производными бензола. С этой точки зрения, следовательно, мы можем предположить с некоторой вероятностью, что в кислоте слизевой постройка углеродных групп такова, что она имеет склонность давать замкнутые соединения, хотя замкнутые не углем, а кислородом, тогда как у кислоты сахарной, изомерной с ней, этих отношений нет. Если спросите, каким образом убедились в том, что кислоты слизевая и сахарная, получаемые окислением, заключают именно шесть водных остатков, то ответ на это прост. Он заключается в том, что если вы возьмете эфир одной из этих кислот, сахарный эфир, слизевой эфир, напр[имер], этиловый, то затем, действуя на такой эфир хлористым ацетилом, т.е. хлор-ангидридом уксусной кислоты, можете ввести 4 ацетильных группы на место 4 атомов гидроксильного водорода, т.е. из:

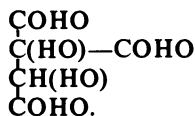


Мы говорили, что такое введение кислотных радикалов действием ангидридов на место алкогольного водорода производится легко. Очевидно, здесь количеством ацетильных групп определяется количество водных остатков, а так как еще присутствует кислотный водород, который замещен двумя группами C_2H_5 , то в общем на 6 атомов угля имеем шесть атомов водорода, способных к замещению: 4 — алкогольных и 2 — кислых.

Шестиатомные кислоты 3,4,5-основные мы хотя знаем, но тут самыми интересными, наиболее исследованными будут ароматические кислоты, так что в сущности кислотами слизевой и сахарной заключаются наиболее исследованные кислоты жирного ряда. Прибавлю еще одну кислоту, пропущенную перед этими, это кислоту, интересную по происхождению, которую называют *дезокзаловой*, или *карбовиноградной*. Кислота эта отвечает кислоте виноградной и виннокаменной



но имеет еще вместо одного водорода COHO , т.е.

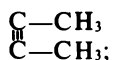


Интересна она по [своему] происхождению действием амальгамой Na на кислоту шавелевую, взятую в виде эфира. Дезокзаловая, или карбовиноградная, кислота, как заключающая 2COHO около одного угля, легко выделяет угольную кислоту и дает недейтельную виннокаменную кислоту. Это замечание есть собственно дополнение к 5-атомным двуосновным кислотам.

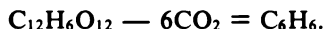
Итак, наибольший интерес 6-атомных кислот связан с ароматическими веществами из этих последних с одним, о котором говорили уже, которое является высшей мерой возможной основности всех кислот — это единственная 6-основная кислота, так называемая *медовая* или *меллитовая* $\text{C}_6(\text{COHO})_6 = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$. Шестиосновных кислот жирных мы не знаем, не знаем и 5-основных; замечательно, что не знаем и 5-основной ароматической кислоты, но нет сомнения, что она может быть приготовлена. Четырехосновные жирные кислоты мы видели, это напр[имер], ацетилен-тетракарбоновые, а 4-основные, 3-основные кислоты арома-

тические находятся в связи с меллитовой кислотой. Я упоминал о кислоте тримезиновой ароматической 3-основной, сказав тогда, что скажем о ней, говоря о кислоте 6-основной, с которой она связана по происхождению. Если представить себе бензол, в котором все 6 атомов водорода замещены карбоксильными группами, т.е. вещество такой формулы $C_6(COHO)_6$, то это будет 6-основная кислота, о которой идет речь. В ней все атомы водорода кислые, замещенные металлом и, напр[имер], серебряная соль этой кислоты или какая-нибудь другая заключает 6 атомов металла. После этого понятно, что если не знаем величины частицы этой кислоты, то с первого раза мы будем выражать всего скорее ее формулу очень простым образом: C_2HO_2 — и вот эта кислота меллитовая прежде и получала такое именно обозначение. Было время, что простейшие углеродистые соединения, как, напр[имер], щавелевая кислота, ставились в курсах неорганической химии; по теперешним понятиям "углеродное" соединение и "органическое" — синоним, следовательно, и угольная кислота есть органическое соединение, но опустить простейшие из этих соединений в неорганической химии их нельзя; в настоящее время щавелевая кислота между органическими соединениями занимает строго определенное положение.

Подобную участь претерпела и меллитовая кислота. Ей давали самую простую формулу и рассматривали ее как неорганическое производное угля, как вещество, которое, обладая известными кислыми свойствами, представляет только низшую степень окисления угля. Только гораздо позже, когда стали изучать это соединение более подробно, оказалось, что из него можно получать бензол и вот это навело на первую мысль об ароматической натуре вещества; затем исследования, произведенные преимущественно Байером, показали, что в ароматической натуре меллитовой кислоты сомнений быть не может. Теперь она, бесспорно, является для нас чрезвычайно интересной как представитель определенных правильных превращений, мало того, как вещество, опираясь на происхождение которого, можно с значительной вероятностью фактами подтверждать, к чему приводят другие теоретические заключения, именно, что частица угля отличается значительной сложностью. В самом деле, впервые меллитовая кислота найдена в минерале, известном под именем меллита, медового камня, веществе, которое встречается в каменноугольных копях и представляет не что иное, как алюминиевую соль меллитовой кислоты $C_{12}Al_2O_{12} + 18 H_2O$. Отсюда меллитовая кислота и может быть добыта, и это главный и обыкновенный источник добычи. Но впоследствии времени было показано, что меллитовая кислота может происходить окислением угля. Возьмем ли мы простой древесный уголь или графит, или газовый уголь, напр[имер], то если будем действовать на него сильным окисляющим веществом, каким является лучше всего марганцево-калиевая соль, происходит меллитовая кислота. Если взять уголь, способный проводить электричество, и пропускать ток через щелочную жидкость, употребляя уголь как полюсы, то уголь окисляется и получается меллитовая соль. Это прямое происхождение вещества, заключающего 12 атомов угля в составе, говорит в пользу сложности частицы угля. Что меллитовая кислота имеет действительно указанное строение, это подтверждается в настоящее время не только аналитическими реакциями, но и синтетическими способами образования. Именно гексаметил-бензол при окислении тоже марганцево-калиевой солью дает меллитовую кислоту. Сам же гексаметил-бензол получается, когда действуют хлористым алюминием и хлористым метилом на бензол. При этом получается целый ряд продуктов замещения и, если до конца ведется реакция, то получается, главным образом, вполне метилированный бензол. Кроме того, гексаметил-бензол получается утроением из кротонилен, а кротонилен сам есть думетилированный ацетиленовый углеводород



как из ацетилена получается бензол, так из этого думетилированного ацетилена получается гексаметил-бензол. Очевидно, окисление гексаметил-бензола становится в общий порядок превращений, в котором материалом служат метильные группы для образования групп СОНО. Итак, можно сказать, что меллитовая кислота есть гексакарбоксилированный бензол. Это подтверждается обратным переходом; именно тем, что бензол получается именно при сухой перегонке меллитовой кислоты с натристой известью; из $C_6(COHO)_6$, если выделится 6 частиц, CO_2 , то получается бензол



Это общая реакция превращения кислот, т.е. удаление элементов CO_2 на счет групп СОНО. Но если теперь возьмете, с одной стороны, меллитовую кислоту, с другой, C_6H_6 , то ведь между C_6H_6 и между $C_{12}H_6O_{12}$ гексакарбоксилированным бензолом является целый ряд продуктов. Мы отчасти знаем эти продукты: (C_6)

C_6H_6 — бензол

$C_6H_5A^*$ — однокарбоксилированный бензол, бензойная кислота

$C_6H_4A_2$ — фталевая кислота (в 3-х изомерах)

$C_6H_3A_3$ — в 3-х изомерах

$C_6H_2A_4$ — то же

C_6HA_5 — должна быть без изомеров

C_6A_6 — меллитовая кислота без изомеров.

Таким образом, поставив C_6H_6 , с одной стороны, и C_6A_6 , с другой, мы должны иметь целый ряд промежуточных переходов и возможность перейти от одного вещества к другому. Этот ряд переходов дан Байером за исключением одного случая: именно кислоты C_6HA_5 не дает.

Что касается до кислот $C_6H_2A_4$, то одна из них, пиромеллитовая,¹⁶⁰ или лучше сказать, ангидрид пиромеллитовой кислоты получается, если нагревать просто меллитовую кислоту. *Пиромеллитовая* кислота уже давно была известна, только стоя рядом с меллитовой кислотой, она стояла особняком в системе химической, пока Байером не была показана ее связь.

Бензойные производные, как мы знаем, могут присоединять водород или галоид: к бензолу можно присоединить 6 атомов водорода, к ксилолу, толуолу, везде можно присоединять водород. Затем известно, что вообще в замещенном углеводороде с большей легкостью идет присоединение стольких атомов водорода, сколько находится замещающих групп, напр[имер], к толуолу удобно присоединить 2Н, вдвое более водорода на каждую замещающую группу, к ксилолу — 4Н. К бензолу можно присоединить 6Н, но чрезвычайно трудно; и к ксилолу, и толуолу можно тоже присоединить все 6 атомов, и присоединение для этих низших степеней замещения бензола идет сравнительно с C_6H_6 легче; тоже видим и на меллитовой кислоте. Байер показал, что если амальгамой Na действовать на меллитовую кислоту, то присоединяется 6 атомов водорода и получается вещество $C_{12}H_{12}O_2$; мало того, получается даже два таких вещества первоначально — вещество, известное под именем *гидромеллитовой* кислоты, которое может при нагревании с HCl перейти в *изогидромеллитовую*, но почему существует 2 таких вещества, теория в настоящее время еще не может выяснить за недостатком фактов. Известен же один факт, что раз это восстановление произошло, то без особого труда из такого восстановленного продукта, нагревая его с H_2SO_4 можно удалить частью присоединившийся водород, частью — элементы угольной кислоты и смотря по энергии действия, смотря как действие ведено, можно выделить большее или меньшее количество угольной кислоты. Остановиться на выделении одного карбоксила Байеру не удалось, но остановиться на выделении двух удалось; при дейст-

*A = COOH

вии H_2SO_4 , следовательно, выделяется присоединившийся водород и дважды угольная кислота:



и притом в различных видоизменениях. Считая и ту кислоту, пиромеллитовую, ангидрид которой получается простым нагреванием самой меллитовой кислоты, и две другие кислоты, тоже 4-основные, мы будем иметь всего, как по теории и следует, три 4-основные кислоты в связи с меллитовой: одна *пиромеллитовая*, другая *пренитовая*, третья *меллофановая*. Если возьмем эти кислоты, то все они могут присоединять водород в количестве, отвечающем числу карбоксильных групп. Опять можно дойти, следовательно, до гидрокислоты, обрабатывая ее H_2SO_4 , еще выделить новое количество карбоксильных групп и перейти к веществам $\text{C}_6\text{H}_3\text{A}_3$, из которых одно может быть кислотой *тримезиновой*, т.е. той самой, которую получаем окислением триметилированного симметричного бензола; две другие кислоты будут *гемимеллитовая* и *тримеллитовая*. Не говоря об этих 3 последних кислотах подробно, скажу, что по строению, которое им приписывается, гемимеллитовая кислота есть кислота рядовая 1,2,3; тримезиновая кислота симметричная 1,3,5; наконец, кислота тримеллитовая — несимметричная 1,2,4. Если идти еще дальше, если восстанавливать их, обрабатывать H_2SO_4 , то переходите к фталевой кислоте, затем к бензойной и к бензолу. Переход в бензол имеет место независимо от этих восстановлений. Таким образом, фактически имеете постепенным отнятием карбоксильных групп возвращение к бензолу, т.е. к некарбоксилированному веществу от вещества вполне карбоксилированного, переходя чрез промежуточные стадии за исключением одной. Этим я закончу описание кислот.

Затем следуя принятому порядку, надо сказать несколько слов о галоидных производных кислот. Само собою разумеется, что разбирать эти вещества в подробности нет никакой причины, а следует, по крайней мере, указать в общих чертах на их отношения.

От углеводорода вы получаете галоидное производное легко прямым замещением, присоединением. Непосредственно, исходя от алкоголей, галоидные производные их получают далеко не всегда и даже, можно сказать, редко, только от фенолов да непредельных алкоголей, так как те и другие легко изменяются, что же касается до кислот, то их галоидные соединения прямо из них хорошо получаются и хорошо известны. Главные способы их происхождения суть следующие. Во-первых, простое замещение. Замещение ведет к образованию кислоты, более или менее замещенной смотря по энергии действия. Так, напр[имер], возьмем уксусную кислоту: можно получить 1) CH_2ClCOOH хлоро-уксусную кислоту, 2) CHCl_2COOH двуххлороуксусную кислоту и 3) CCl_3COOH трихлоро-уксусную кислоту, т.е. постепенно замещать водород более и более. Хлор будет действовать, в особенности, хорошо и легко в присутствии иода. Что касается до брома, то действие его может быть направлено точно так же, особенно, при нагревании и, смотря по количеству действующего вещества и его роду, получается та или иная степень бромирования. На деле реакции так чисто не идут, и рядом с монохлор-продуктом получают продукты и других степеней хлорирования и вещества, вовсе незамещенные. Для иода этот прием прямого замещения оказывается неприложимым, как и у углеводородов. Однако, он может быть приложен при известных условиях, именно, если действовать, как говорено было о фенолах, иодноватой кислотой и иодом. Если действовать на охлоренные и обромленные вещества иодистыми металлами, то тоже можно получить иодопроизводные. Способы, о которых я сказал, относятся ко всем кислотам, как к жирным, так и к ароматическим, ароматические еще легче замещаются, но эти способы далеко не единственные. Можно к галоидным производным кислот переходить от кислот высшей атомности, и этот переход уже знаком. Если кислота заключает, положим, и водную группу алкогольную, и водную группу кислотную, то вы все их замести-

те при действии PCl_5 ; хлор, вставший на место кислотного гидроксила, при действии воды обратно замещается водным остатком и, следовательно, получаете хлорокислоту. Простейший случай был бы такой:



гликоловая кислота при действии PCl_5 даст замещение водных остатков хлором и получится полный хлор-ангидрид



этот хлор-ангидрид есть в сущности хлористый хлор-ацетил, т.е. хлор-ангидрид хлорированного ацетила. Действительно, при действии воды получается монохлороуксусная кислота. Это способ, отвечающий происхождению галоидоангидридов спиртов. Наконец, еще [один] способ получения галоидопроизводных кислот состоит в прямом присоединении галоидопроизводной кислоты или галоида к непредельным веществам. Такие случаи мы отчасти видели. Напр[имер], фумаровая кислота дает при действии HBr монобром-янтарную кислоту, при действии Br_2 — дибромоянтарную. Присоединением хлорноватистой кислоты можно получать кислоты, которые заключают более водных остатков, и атомы (один или несколько) галоида.

Всё это отвечает спиртам.

Кроме того, для ароматических кислот существуют другие способы образования галоидопроизводных, но входить в рассмотрение их здесь я не буду, так как вещества, которые в этом случае подвергаются превращению еще не описаны, это, именно, переход чрез диазосоединения. Здесь указал я на самые общие способы, частных же способов весьма много. Интереснее вопрос о том, как стоит галоид в кислоте, когда кислота замещается. Замещение бывает вполне понятно только тогда, если галоид становится на место гидроксила (тогда положение гидроксила определяет положение галоида) или если присоединением галоидоводородной кислоты переходит от непредельных веществ с двойной связью, так как место бывшей двойной связи определяет положение присоединяющегося галоида. Но если в кислоте предельной или непредельной просто замещается водород, тогда куда встанет галоид? В большинстве случаев при обыкновенных условиях галоид встанет на место α , т.е. ближе к COHO . Напр[имер], если мы имеем пропионовую кислоту, то при хлорировании ее получается α -хлорпропионовая кислота. Если же получается и дальнейшее замещение водорода на месте β или γ , то это замещение происходит подчиненным, в количестве весьма незначительном и, вообще говоря, для получения замещенных β - или γ -кислот имеются другие частные способы. Так, напр[имер], если припомните, мы говорили, что обыкновенный способ получения β -замещенной пропионовой кислоты заключается в действии на глицериновую кислоту, на акриловую кислоту, а прямым хлорированием или бромированием в большинстве случаев получается α -замещенная кислота.

Если обратимся к свойствам галоидозамещенных кислот, то можно сказать вообще, что со стороны кислотных свойств видим усиление энергии под влиянием галоида. Действительно, вещество, до некоторой степени напоминающее кислоты, чрез введение галоида усиливает кислотные свойства, напр[имер], трихлороуксусная кислота так едка, что жжет кожу. Кстати сказать, что, напр[имер], для треххлороуксусной кислоты еще можно указать на деле употребляемый и хорошо приложимый способ получения, который имеет даже общее значение. Это вообще те превращения, которые могут давать кислоту незамещенную. Если взять, напр[имер], замещенные алдегиды, то окислением они превращаются в замещенные же кислоты; и для трихлороуксусной кислоты специально это превращение из охлоренного алдегида или хлорала представляет удобство. В галоидозамещен-

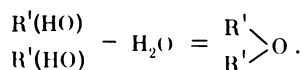
ных кислотах вы видите и изменение физических свойств. Обыкновенно вещество замещенное делается менее летучим и более склонным появляться в твердом состоянии, напр[имер], двубромопропионовая кислота — вещество совсем твердое, довольно трудноплавкое. Вот что можно сказать со стороны кислотных свойств. Что касается до других отношений, то галоиды, понятно, кроме того, вводят еще некоторую, так сказать, возможность таких превращений, которые в незамещенной кислоте не существуют. Припомните, напр[имер], что хлороуксусная кислота превращается водою в гликоловую кислоту, т.е. хлор замещающий водород обменивается, хотя и трудно. Галоид может обмениваться не только на воду, но на множество других остатков. Так, вообще говоря, если мы имеем остаток углеводородный, замещенный галоидом, происходящий от такого углеводорода, который обменив сам по себе даже, не содержит карбоксильных групп, то и в кислоту это свойство переносится; но если не существует обменчивого замещенного углеводорода, то в замещенной кислоте тоже нельзя ожидать обменчивости. Напр[имер], в монохлоруксусной, вообще хлоро-, броможирной кислоте весьма удобно можно замещать, обменивать, ставить на место галоида ту или другую группу; к кислотам ароматическим это не применяется. Наконец, некоторые из этих веществ могут представлять для нас практический интерес, представлять возможность таких превращений, которые достигаются только благодаря содержанию в кислотах галоида. Так, напр[имер], кроме замещения можно пользоваться кислотой, чтобы отнимать весь галоид. Затем приведу, как пример, если припомните, невозможность получения акриловой кислоты из аллилового [спирта] посредством окисления. Аллиловый спирт не окисляется прежде, чем соединится с бромом, тогда получается двубромленный пропионовый спирт, который окисляется в двубромопропионовую кислоту, и если отнимем бром от этой последней, в результате [образуется] акриловая кислота. Итак, галоидозамещенные кислоты, в силу возможности отделять галоид с водородом, замещать галоид, представляют, как и галоидные производные углеводородные, отличный материал для переходов.

Конец первого курса.

АНГИДРИДЫ

Лекция I. До сих пор мы имели дело с такими соединениями, в которых О, если не весь, то частью находился в виде водного остатка. Теперь мы переходим к соединениям, хотя и содержащим О, но вовсе не в виде водного остатка; такие соединения называются ангидридами. Ангидридные вещества рассматриваются как происшедшие из гидратных; на самом деле существование и тех и других не всегда имеет место; известны случаи, где гидрат не стоек, или не известен, что не мешает нам говорить об известном ангидриде. Во всяком случае отношение гидрата к ангидриду может быть сформулировано так: если из гидрата, содержащего несколько водных остатков, и часть их отнимается в виде воды, то получится ангидрид и между тем, как в гидрате О связан с С только одной единицей сродства (другая служит для удержания Н), в ангидриде О связан с углем обеими единицами сродства.

Переходя к рассмотрению ангидридов для различных радикалов, разберем их по атомности этих последних. Для одноатомного радикала немисливо образование ангидрида из одной частицы гидрата. Реакция происходит на счет двух частиц гидрата — получается нецельная частица, в которой атом О захватывает оба радикала:



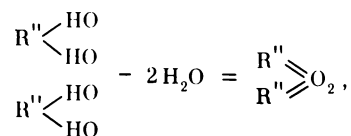
Нецельность частицы сказывается с очевидностью, если перевести ангидрид в соответствующий углеводород. В случае уведения О ангидрид распадается на две группы, из которых каждая включает такое количество атомов С, как заключалось в R'.

Для двуатомных гидратов образование ангидридов уже сложнее. В самом деле, здесь мыслим уже случай образования ангидрида из одной частицы:

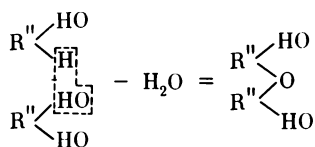


Получающиеся при этом вещества представляют цельную частицу. Такие тела, неизвестные для одноатомных радикалов, известны для многоатомных, напр[имер], лактид — ангидрид молочной кислоты и янтарный ангидрид.

Но здесь мыслим также случай образования нецельной частицы:

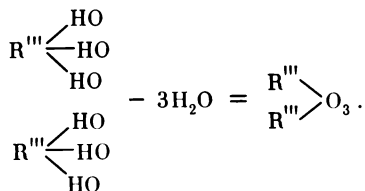


т.е. из двух частиц двуатомного гидрата получается нецельная частица, в которой 2 двуатомных радикала соединены 2-мя атомами О. Для двуатомных радикалов возможен, очевидно, еще и третий — средний между первым и вторым — случай образования ангидрида из 2-х частиц с выделением одной частицы воды:

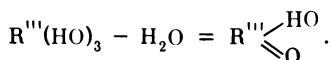


Это простейший случай образования ангидридов неполных, как их будем называть, ангидро-гидратов.

Идя далее, мы видим, что для трехатомного радикала полного ангидрида с цельной частицей образоваться не может, но полный ангидрид возможен с нецельной частицей, т.е. мы видим аналогию с тем, что было сказано для одноатомных радикалов. Разница здесь, конечно, будет заключаться в том, что для трехатомных радикалов возможно образование неполного ангидрида, — случай не имеющий места в ряду радикалов одноатомных. Итак, для трехатомных радикалов имеем:

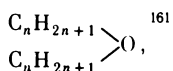


Это образование полного ангидрида; образование же неполного ангидрида может быть изображено так:

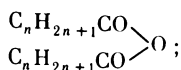


Обобщая вышесказанное, можно сказать: для четноатомных радикалов возможно образование полных ангидридов с цельной частицей, для радикалов же нечетноатомных оно возможно лишь с нецельной частицей (или, что то же, на счет 2-х частиц).

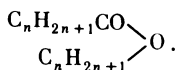
Возникает вопрос, каковы радикалы могут образовать ангидриды и как влияют их (радикалов) состав на характер ангидридов? Оказывается, что радикалы те же, что и в спиртах, и в кислотах, стало быть, радикалы спиртные и кислотные. В силу этого мы будем иметь: 1) спиртные ангидриды: а) с одинаковыми радикалами в составе — это простые эфиры, коих общая формула будет $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{O}$; б) спиртные эфиры, в которых О связывает 2 различных спиртных радикала — это смешанные эфиры; их формула будет, след[овательно]:



2) кислотные ангидриды общей формулы



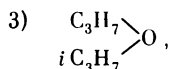
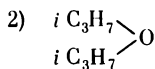
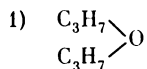
3) ангидриды с кислотным и спиртным радикалами — сложные эфиры, являющиеся в силу образования нецельной частицы. Общая формула их



Простые эфиры предельные. Для радикала метила, как и для этила, мы имеем один случай простого эфира:



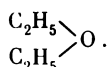
Для пропила мы уже имеем 3 возможных случая:



где $i\text{C}_3\text{H}_7$ есть радикал изо-пропилового спирта. Сравнивая эмпирические формулы эфиров и спиртов, легко усмотреть, что эфиры суть метамеры спиртов.

Летучесть частицы уменьшается с усложнением ее. В ряду эфиров встречаемся с телами газообразными, затем с жидкостями, наконец, с твердыми телами. Конечно, и строение оказывает не малое влияние на молекулярные свойства. Химические свойства не резки: эфиры — вещества довольно индифферентные: Na, PCl_5 на простые эфиры не действуют или действуют лишь при очень высокой температуре. Переходя теперь к частному описанию отдельных эфиров, мы остановимся подробно на описании только этилового эфира, как потому, что свойства его и способы получения повторяются на других простых эфирах, так и потому, что на нем установлен правильный взгляд на натуру простых эфиров. Что касается до метилового эфира, то это есть газ, сгущающийся при -21° [Бертело] в жидкость.

Этиловый эфир.

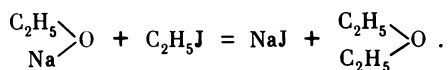


Это есть самый обыкновенный эфир, носящий в продаже название серного эфира. Немецкий медик Valerius Cordus получил его действием H_2SO_4 на винный спирт. В начале нашего столетия В. Розе нашел, что в нем нет серы. Анализы выяснили, что в нем меньше, чем в спирте, элементов воды. Радикальная теория (Лавуазье, Берцелиус, Вёлер, Либих) признавала эфир за ангидрид спирта. Согласно ей (принимая $\text{O} = 8$) эфир писали так: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ — что, конечно, не совместимо с понятием о частице. Винный же спирт, прибавляя воду (HO), писали так: $\text{C}_2\text{H}_5\text{HO}$. Французский химик Булле показал, что можно крайне небольшим количеством H_2SO_4 приготовить сравнительно много эфира, из чего и явствует, что действие H_2SO_4 основано не только на обезвоживании спирта. Берцелиус назвал подобное действие H_2SO_4 каталитическим (контактным) действием чрез прикосновение, что, конечно, не уяснило сущности дела. Поэтому Либих дал следующее объяснение реакции: он предположил, что в первую фазу действия H_2SO_4 на спирт образуется так называемая серно-винная кислота — $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{C} = 6$, $\text{O} = 8$, $\text{S} = 16$) и что эта последняя при дальнейшем нагревании распадается на эфир, вода же удерживается серной к[ислотой] (эфир изображали тогда такой формулой — $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}$, а спирт — $\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot \text{O} + \text{H}_2\text{O}$). Но Митчерлих, нагревая серновинную кислоту в отдельности и с водой, не мог получить из нее эфира. Нужно было искать нового объяснения. Оно было дано в 50-х годах английским химиком Уильямсоном. Он показал, что действие H_2SO_4 основывается не на прямом отнятии воды, а заключается в двух последовательно идущих двойных разложениях, а именно: сначала гидрат $\text{R}(\text{HO})$ дает с H_2SO_4 воду и кислый эфир, который происходит замещением одного R в серной кислоте R: 1) $\text{R}(\text{HO}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{S}(\text{R})\text{HO}_4$. Во вторую фазу реакции образовавшийся кислый эфир (серно-винная кислота, если был взят этиловый спирт), вступая в двойное разложение с новой частицей гидрата $\text{R}'(\text{HO})$ дает эфир, причем освобождается серная кислота 2) $\text{SH}(\text{R})\text{O}_4 + \text{R}'(\text{HO}) =$

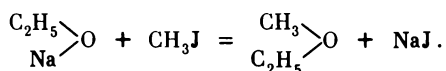
$$= \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Для доказательства своего воззрения Уильямсон брал два

различных алкоголя: этиловый и амиловый, из которых один смешивал с H_2SO_4 , а другой приливал, когда первая фаза реакции уже текла. Очевидно, что, если бы действие H_2SO_4 основывалось только на отнятии воды, то получилась бы смесь эфиров амилового и этилового. На деле же получался смешанный — этильно-амильный эфир; такой случай именно изображен выше приведенным уравнением, под R и R' разумеются различные алкогольные радикалы. Справедливость такого взгляда Уильямсон подтвердил и другою параллельной реакцией, где не применяется реагент, отнимающий воду, и где реакция происходит тоже в двух последовательных фазах. Сначала действуя на спирт металлическим Na, он получал алкогольат Na. Этот последний при действии иодистого этила дает иодистый натрий и этиловый эфир:



Если взять алкогольат одного спирта и иодюр другого, напр[имер], метильного, то получается смешанный эфир:



Этими реакциями Уильямсона вместе с тем устанавливается прочно как частичная формула этилового эфира, так и построение.

Может однако возникнуть недоразумение, каким же образом в одной и той же жидкости идут два противоположные превращения: с одной стороны, серная кислота переходит в серно-винную, с другой, серно-винная регенерирует серную? Такие реакции обусловлены неодинаковостью условий, имеющих место в разных точках жидкости, куда притекает струя холодного алкоголя. С другой стороны, здесь вполне применяется тот динамический взгляд, который был развит в предыдущих лекциях. В жидкости все реакции идут вместе, так что в каждый момент в ней находятся и частицы спирта, и частицы воды, и частицы образовавшихся эфира и серно-винной кислоты. Предел реакции (установлен) положен устанавливающимся подвижным равновесием, при котором в каждый данный момент столько же разложится вещества, сколько его образуется. [На практике — примерно шестеро большее количество спирта может быть превращено кислотой в эфир].

Для очищения эфир обрабатывают щелочью, высушивают над CaCl_2 и таковой пускают в продажу. Химически чистый эфир получается при многократной обработке эфира водой и высушивании над металлическим Na. В медицине в смеси с 2-мя объемами винного спирта он носит название гофманских капель. Эфир кипит при $34,9^\circ$. С водою он не смешивается, но растворяется в ней (на 1 часть эфира — 12 ч[астей] воды). Но и вода растворяется в эфире. Эфир растворяет жиры, углеводороды, смолы и т.д. Химически эфир, как уже упомянуто выше, довольно индифферентен. Наиважнейшее свойство его — это горючесть (пары эфира в смеси с воздухом образуют сильную взрывчатую смесь). Пары его тяжелы, что видно уже из формулы. Он дает рыхлые соединения с H_2O , Br, ZnCl_2 , PCl_5 . Галоидные производные его получаются с распадением частицы.

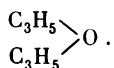
Физиологическое действие его таково, что он сначала возбуждает, затем усыпляет и производит анестезию. Симпсон впервые применил его для последней цели; он же впоследствии заменил его хлороформом. Но свойством его производить охлаждение и до сих пор пользуются в хирургии для произведения местной анестезии.

Принцип для получения других эфиров остается тем же самым. Сравнивая точки кипения эфиров и соответствующих спиртов, мы видим, что этиловый эфир кипит при 39° , и винный спирт при 78° . Далее изо-бутиловый эфир кипит почти при той же температуре [эфир при 104° , спирт при $107,5^\circ$], при которой кипит и

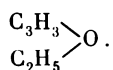
бутиловый спирт, а изо-амиловый эфир имеет уже точку кипения 176° , выше, чем изоамиловый спирт — $131,5^\circ$.

Надо заметить, что получение одноатомных эфиров хорошо установлено только для первичных спиртов; для вторичных оно известно уже хуже, а для третичных и совсем до сих пор не достигнуто, ибо там обезвоживание идет с необыкновенною легкостью к углеводородам (этиленового ряда).

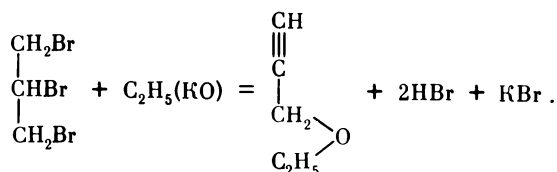
Непредельные эфиры. Лекция II. Эфиры непредельных радикалов мало исследованы. Здесь следует назвать аллиловый эфир:



Он получается при действии H_2O на $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ (йодистый аллил) и по общему способу действия алкоголята аллилового спирта на тот же $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$. При сухой перегонке крахмала со щелочами получается изомер его $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ — называемый метацетоном (может быть, впрочем, он тождествен с аллиловым эфиром). Из еще менее предельных эфиров стоит упомянуть о пропаргило-этиловом эфире (Генри), представляющем соединение предельного радикала с непредельным пропаргилем:

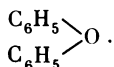


Получен он действием на три-бром-гидрин-глицерин алкогольного раствора едкого кали:



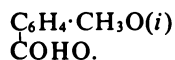
Замечательно, что в пропаргило-этиловом эфире Н способен замещаться металлами, как это происходит в ацетилене и аллилене, радикал которого C_3H_3 находится в пропаргило-этиловом эфире.

В ароматическом ряду мы также встречаемся с эфирами, хотя эти последние являются мало исследованными. Из соединений этого ряда назовем фенольный эфир, или окись фенола,

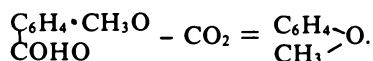


Он получается, если подвергнуть фенол действию водоотнимающих веществ, как ZnCl_2 или Al_2Cl_6 (получен Лимирнатом при перегонке медной соли бензойной кислоты). Это кристаллическое вещество (гексаг[ональной] сингонии) с запахом герани.

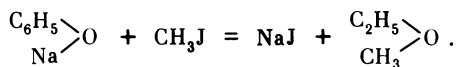
Из смешанных ароматических эфиров упомянем те, которые заключают метильную группу и носят название анизолов, потому что представитель их образуется из анисовой кислоты. Анисовая кислота, как известно, представляет пара-оксибензойную кислоту, в которой алкогольный Н замещен метилом, т.е.



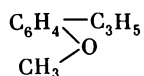
$< >^{162}$. Теряя элементы угольной кислоты, анисовая кислота и дает анизол:



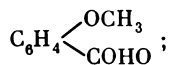
Он же получается общим способом, т.е. действием фенолята Na на CH_3J :



Материнское вещество анизола есть твердая часть анисового масла, или анетол¹⁶³,



(метилловый эфир так называемого аллил-фенола). Получают

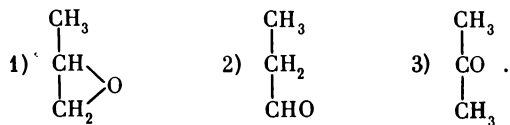


анисовую кислоту [CH_3 , замещающий фенольный Н остается при этом нетронутым]. Переход же от этой последней к анизола только что описан.

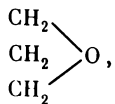
Ангидриды двуатомных углеводородных радикалов. Лекция III. В ангидридах двуатомных радикалов сказывается с ясностью влияние радикала на характер вещества. Если мы возьмем их формулу общую R^1O , то мы видим, что положение О относительно того и другого радикала может быть различно. Так, когда у нас имеется этиленный радикал, то ясно, что мы будем иметь 2 формы ангидрида.

В одной О будет захватывать оба атома С (случай этиленный $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$). В другой форме О будет примыкать к одному только атому С (это случай этилиденный $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHNO} \end{array}$).

Идея далее, мы встречаем для пропана три возможных случая замещения: 1) или О связан с 2 атомами С, соединенными, в свою очередь, с различными количествами Н, 2) О примыкает к одному только атому С, связанному с одним атомом Н или 3) примыкает непосредственно к атому С, с Н несоединенному:



Мыслим и еще один случай замещения, а именно, когда О захватывает 2 несоседних углеводородных группы:



но такого случая мы не знаем. Этими тремя категориями исчерпывается разнообразие ангидридов. Надо заметить, что здесь мы встречаемся с фактом, на который было уже нами указано в начале обзора ангидридов, именно с тем, что не для всякого ангидрида известен его гидрат. Так, мы знаем ангидрид этилиденгликоля — альдегид, самого же гликоля не знаем. Есть вероятность, однако, что он существует, но не прочен, а потому во всех случаях, где можно было бы ожидать его образования, получается соответственный ангидрид. Свойство это общее как для остальных альдегидов, так и для веществ формулы $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ —

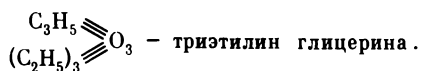
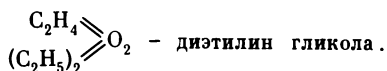
кетонов, первым представителем которых является



называемый ацетоном.

Рассматривая отношения вышеописанных тел в связи с их строением, нельзя не заметить, что та или другая группировка атомов определяет известную натуру соединения. Так, группировка, в которой О захватывает 2 соседних различных атома С, определяет в теле свойство окиси, группировка СНО — свидетельствует об альдегидной функции, группировка СО — о функции кетонной.

Говоря об ангидридах двуатомных радикалов, мы должны еще упомянуть о смешанных эфирах, которые и здесь имеют место. В зависимости от замещающих радикалов находятся и названия подобных веществ. Так, мы имеем этилины, если $R = C_2H_5$, или метилины, если $R = CH_3$. Примерами могут служить:



Интересны и здесь такие случаи, где при существовании эфиров нет алкоголей, им соответствующих. Таков орто-муравьиный эфир Кея — $CH(OCH_3)_3$, получающийся действием алкоголята Na на хлороформ. Близко к нему примыкает орто-угольный эфир Бассете $\{C(OCH_3)_4\}$, получающийся подобным же образом, как и предыдущий с заменой хлороформа хлор-пикрином} это не есть нитросоединение, а по всей вероятности $C \equiv Cl_3$. Мы перейдем теперь к изучению окисей двуатомных

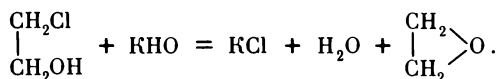


радикалов, а альдегиды и кетоны, близко друг к другу стоящие по реакциям, будут рассмотрены впоследствии.

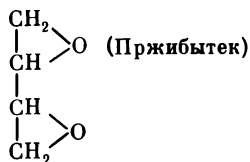
Окиси двуатомных углеводородных радикалов. Вещества эти отвечают действительно существующим гликолам; радикал их может существовать в отдельности

в виде неопредельного углеводорода C_nH_{2n} . Так, окиси этилена $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} O$ соот-

ветствует углеводород C_2H_4 . Окиси пропилена или ангидриду пропилена-гликола соответствует пропилен. Прямым отнятием воды от гликола эти окиси не получаются. Вюрц показал, что они получаются действием едкой щелочи на хлоргидрины спиртов [которые можно получить действием слабой HCl на соответствующий многоатомный алкоголь]:

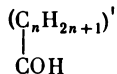


Окись пропилена получается подобным же образом. Эти окиси интересны в химическом отношении, ибо способны не только соединяться с свободными частицами (как $K_2S_2O_3$, NH_3), но и вытеснять слабые минеральные основания из соединений и в этом смысле, по выражению Вюрца, являются связующим звеном между органической и минеральной химией. В самом деле, действуя на водный раствор $MgCl_2$ окисью этилена, мы получаем $Mg(OH)_2$ в осадке и хлоргидрин гликола. Действуя на эритрит посредством HCl, получим хлоро-гидрин. Из такого хлоро-гидрина получается при действии щелочи также окись эритрита

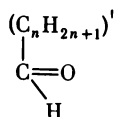


Окись эритрита, растворяясь в воде, дает эритрит. Все эти вещества представляют жидкости, сравнительно весьма летучие. Так, окись этилена кипит при $+13^\circ$ (чем и отличается от изомера — этилового альдегида CH_3 , кипящего при $+21^\circ$).
 CHO

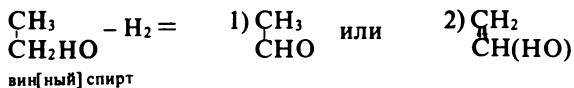
*Альдегиды*¹⁶⁴. Лекция IV. Общая формула альдегидов может быть написана так:



Точнее же нужно изобразить так:



Из сравнения формулы альдегидов с формулой спиртов первичных видно, что альдегидная формула происходит из формулы спирта потерей H_2 . Если обратимся к примерам и возьмем винный спирт, то нетрудно заметить, что потеря H_2 может идти в двух направлениях:

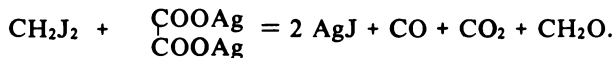


Спрашивается, какую же придать формулу альдегиду? Ответ на это дает отношение альдегида к окислению. Известно, что альдегиды по степени окисления заключают среднее место между спиртами и кислотами, так что окисление спирта ведет сначала к альдегиду, затем к кислоте. Нетрудно себе представить процесс окисления, принимая 1-ую формулу для альдегида, когда он переходит в уксусную кислоту; напротив, для 2-ой формулы такой переход является несравненно более сложным:



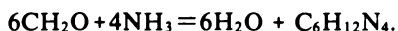
Это соображение в значительной степени подкрепляет вышеприведенное строение альдегидов. Переходя к частному описанию альдегидов, мы на первом шагу встречаем простейший: муравьиный альдегид (окси-метилен) CH_2O .

Впервые муравьиный альдегид был получен двойным разложением, а именно: действием щавелево-кислого Ag на иодистый метилен

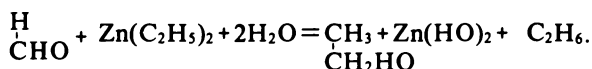


Но получаемый таким образом альдегид не отвечает по величине частицы тому, который только что написан: он полимерен и, вероятно, утроен, поэтому писать его следует так — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, откуда и название этого тела триокси-метилен. Реакция эта идет очень энергично и ведется, для избежания взрыва, под слоем нефти. Триокси-метилен возгоняется и осаждается на холодных частях прибора, его соскабливают, промывают эфиром, спиртом, водою, опять спиртом

и эфиром; окончательно очищают возгонкой. В настоящее время его получают проще путем неполного окисления метилового спирта; воздух, насыщенный парами метилового спирта, пропускают чрез накалившую трубку с платинированным асбестом, или со свернутой платиновой пластинкой (Толленс, Каблуков). Продукты окисления сгущают, пропуская в двугорлый баллон, где собирается более крепкий раствор, затем в холодильник. Полученный раствор (вероятно, полимерного) оксиметилена в метильном спирте и воде сгущают сначала отгонкой части жидкости, затем испарением в эксикаторе над H_2SO_4 ; оксиметилен остается в виде неясно кристаллической белой массы, представляющей уже полимер $\text{n}(\text{CH}_2\text{O})$; оксиметилен при обыкновенной температуре отличается характерным запахом, разъедающим нос и глаза; уже при слабом нагревании он возгоняется, при 152° и вместе с тем кипит, превращаясь в мономер — газ, который при обыкновенной температуре снова понемногу переходит в твердое состояние (уксусный альдегид кипит при 21°)¹⁶⁵. Переход от полимера к мономеру совершается, по-видимому, и при растворении твердого полимера в воде. При обыкновенной температуре он не растворяется, растворение происходит только при нагревании до 100° в запаянной трубке, но зато после он с трудом может быть выделен из раствора в твердом виде. Альдегидные свойства оксиметилена сравнительно с другими альдегидами выражены наиболее резко, так как он на холоде редуцирует раствор AgNO_3 (если к такому раствору прибавить NaHO). Доказательством отсутствия водной группы служит отношение его к PJ_5 : получается CH_2J_2 , из которого, как только что было упомянуто, муравьиный альдегид был впервые получен (Бутлеров). При действии галоидоводородных кислот на оксиметилен происходит, с одной стороны и с другой восстановление; (Тищенко) продуктами реакции является муравьиная кислота и CH_3HO или его галоидангидрид CH_3X , если была употреблена для реакции кислота достаточной крепости. Отношение оксиметилена к аммиаку интересно потому, что получающееся тело — гексаметилен-амин — дает возможность количественно определить муравьиный альдегид, так как реакция идет начисто:



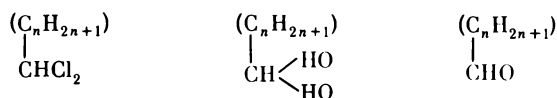
От муравьиного альдегида этим путем можно переходить к первичным спиртам, подобно тому как при действии цинкорганических соединений на альдегиды вообще синтезируются вторичные спирты (Вагнер):



Таким образом были получены нормальный пропиловый и нормальный бутиловый спирты (Тищенко). Оксиметилен легко растворяется в водных щелочах и при действии этих веществ претерпевает полное изменение. Если кипятить оксиметил с известковой водой, прибавляя ее постепенно, то раствор, вначале бесцветный, в известный момент вдруг окрашивается в желтый цвет, и если продолжать кипение, прибавляя щелочи, то в буро-желтый; в то же время совершенно исчезает характерный запах оксиметилена и появляется запах жженого сахара. Продуктами реакции являются: муравьиная кислота и тело неизвестного состава, вероятно, сахаристое, названное метиленинитаном (Бутлеров). Состав его близок к формуле $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ или $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Реакция состоит, следовательно, в полимеризации метилового альдегида. Действительно, CH_2O по формуле является простейшим углеводом. Байер впервые высказал мнение, что оксиметилен играет роль в жизни растений. По мнению Байера, он является первым продуктом усвоения CO_2 растениями, который, полимеризуясь, дает углеводы: сахар, крахмал, клетчатку.

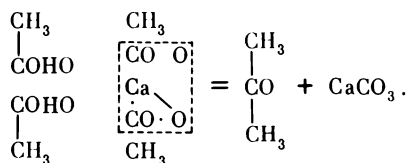
Что касается до настоящих альдегидов, то мы остановимся на подробном изучении уксусного альдегида как типического представителя группы. На

существование уксусного альдегида указывал еще Шееле; Фуркруа и Воклен также знали его, но впервые получил его Деберейнер; окончательная же установка природы этого вещества принадлежит Либиху. Он указал, что альдегид происходит из алкоголя потерей водорода (*dehydrogenatus alcohol*), откуда и его название. Обыкновенно он получается окислением винного спирта, для чего употребляют смесь двуххромакалиевой соли с H_2SO_4 . Реакцию ведут в колбе с обратно поставленным холодильником, наполненным теплою водою (ок[оло] 50°); для того чтобы отгонялся один альдегид (кип. 21°), а спирт и более высококипящие продукты стекали обратно поставленным холодильником. Для более полного очищения пары альдегида пропускают в эфирный раствор NH_3 и получается кристаллическое соединение $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и NH_3 , называемое альдегидаммиаком, из которого альдегид отделяется при действии H_2SO_4 . Другой способ получения — чрез галоидные производные, в которых 2 атома галоида стоят около одного атома С:

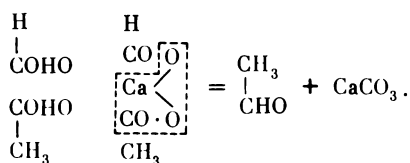


Хлор-ангидриды и ангидриды кислот, восстанавливаясь амальгамой, могут также дать альдегиды.

Наконец, упомянуть должно о косвенном восстановлении кислот, ведущем к образованию альдегидов. Этот способ их образования тесно связан с образованием из кислот кетонов. Если мы возьмем 2 частицы уксусной кислоты и заместим в ней 2 атома Н в карбоксильных группах двуатомным Са, то из такой соли сухой перегонкой элиминируются элементы CO_2 и в результате получается кетон:



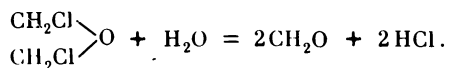
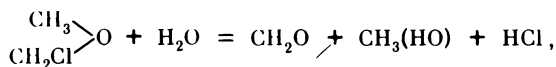
Получился кетон, именно ацетон. Если мы теперь возьмем вместо одной частицы уксусной кислоты частицу муравьиной кислоты и произведем подобное же замещение, то получим альдегид:



Это весьма общий способ (данный Пириа), применяется обыкновенно в тех случаях, когда первичные спирты трудно добываются (как, напр[имер], высшие нормальные)

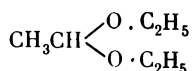
Лекция X. Кроме указанных уже способов образования альдегидов существуют еще различные способы, которые, не имея значения как способы получения, представляют лишь тот интерес, что указывают на связь известных веществ с альдегидами. Некоторые охлоренные углеводороды дают альдегиды при обработке водою, напр[имер], хлористый этилиден при нагревании с водою и окисью свинца дает уксусный альдегид; одно- и дву-охлоренный метиловый эфир при

нагревании с водой распадается, образуя между прочим муравьиный альдегид CH_2O :

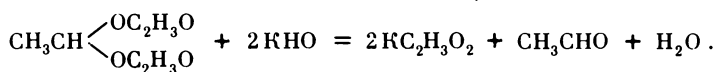
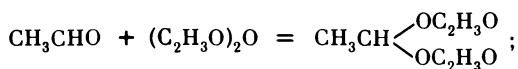


Альдегиды также дают кислоты окси-ряда, напр[имер], молочная, когда они подвергаются действию воды и серной кислоты (Эрленмейер). Наконец, есть еще такие случаи образования альдегидов, где мы не можем следить за реакцией частей, но тем не менее мы видели, что частицы альдегидов являются продуктами распада более сложных частиц при окислении. Несмотря на несомненно предельное строение альдегидов, вещество это является очень склонным к прямым присоединениям; самое характерное из таких соединений — это переход альдегидов в соответственные кислоты с присоединением одного атома кислорода; мы видим здесь с большой ясностью, как на счет присоединяющегося кислорода и водорода в группе CHO образуется водный остаток $\text{CO} \cdot \text{HO}$. Соединению с альдегидами может подвергаться множество как простых, так более или менее сложных веществ. К числу более простых случаев такого соединения принадлежит случай присоединения синильной кислоты, причем присоединение ведет к образованию вещества, которое по строению своему может быть названо циан-гидрином-этилиден гликола; вещество это будет продуктом образования из альдегида нитрила молочной кислоты синтетическим путем. Что касается до соляной кислоты, то в сущности и здесь должен был бы получиться подобный же продукт, но в данном случае дело усложняется тем, что соляная кислота вызывает полимеризацию альдегидов, о чем еще будет сказано ниже.

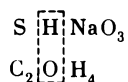
При соединении с альдегидом более сложных веществ легко может иметь место то же самое; так, напр[имер], продуктом присоединения обыкновенного эфира к альдегиду можно рассматривать вещество, известное под именем ацетала. Оно представляет летучую, бесцветную жидкость, которая является продуктом окисления спирта рядом с альдегидом. Ацетал может быть получен тоже при нагревании альдегида со спиртом при 100° . Он заключает в себе специальные элементы того и другого и представляет собою этиловый эфир этилиден гликола



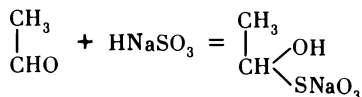
При реакциях распада, однако, вместо этилиден гликола, соединения гидратного, из него получается соединение ангидридное — альдегидное. Присоединение же веществ, содержащих кислотные радикалы, к альдегидам имеет место на самом деле. Так, если взять уксусный альдегид и нагревать его в запаянной трубке вместе с [ангидридом]¹⁶⁶, то мы переходим к образованию сложного эфира, который при попытке выделить из него гликол посредством слабых щелочей, дает альдегид и уксусно-кислую соль:



К числу очень характерных для альдегидов (а также и для кетонов) присоединений принадлежит присоединение двусернисто-кислых щелочей. Здесь снова мы имеем случай такого образования частиц, где альдегидный кислород идет на образование водной группы



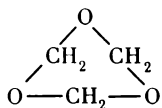
и кислород



альдегида соединяется с водородом сернистокислой соли, таким образом получается водный остаток; затем сера соединяется с углем, и в результате получается сложная кислота, которая может быть рассматриваема как кислота сернистая, где один атом водорода замещен этилиденовой группой в соединении с водным остатком. При обработке щелочами или кислотами эти соединения распадаются и в результате получается альдегид или кетон. Этим приемом можно пользоваться для очищения альдегидов и получения их в чистом состоянии. Реакция двусернисто-кислых щелочей на альдегид рядом с реакцией восстановления серебряного раствора — характерная реакция альдегидов. Рядом с этими различными соединениями надобно поставить и соединения с аммиаком. Соединения эти бывают различны. Простейший и особенно характерный случай соединения уксусного альдегида с аммиаком заключается в том, что одна частица альдегида соединяется с одной же частицей аммиака, получается тогда кристаллическое вещество, в первый момент белое и блестящее, но постепенно получающее желтоватый цвет.

Строение этого вещества выражается, всего вероятнее, соответственно с другими случаями прямого соединения, так: $\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\}\text{H}_2\text{N}$. Но так как альдегид имеет способность частью полимеризоваться, то полимеризация эта ведет к образованию ароматических производных. Так, например, под влиянием едкой щелочи альдегид дает смолу, известную под именем альдегидной смолы и способную переходить при сухих перегонках в ароматические вещества. Эта простая реакция аммиака на альдегид может изменяться так, что большее количество альдегидных частиц, соединяется с частицей аммиака. Случаи здесь могут быть весьма разнообразны; вообще же получаются слабые щелочные вещества, которые называются оксиальдинами, — вещества, заключающие в своем составе кислород. Вещества эти обладают способностью при известных условиях выделять кислород вместе с водородом в виде воды, и тогда получается новое вещество, называемое альдином. Альдины оказываются заключающими в себе пиридинное ядро. Огромное большинство так называемых алкалоидов, которые встречаются в природе и имеют такое важное утилитарное значение, суть щелочные вещества и сводятся к пиридину; особенно интересно то, что альдегидные вещества ведут к образованию веществ, заключающих в себе пиридиновое ядро.

Число случаев присоединения к альдегидам надобно дополнить еще одной особенной и весьма существенной рубрикой, именно полимеризацией, т.е. тоже присоединением, но присоединением, так сказать, альдегида к самому же себе. Подобную полимеризацию мы видели уже в муравьином альдегиде. Одно из наиболее простых выражений подобной полимеризации —



соединение в замкнутую группировку при помощи паров кислорода. Подобную полимеризацию мы можем получить для всех альдегидов и иногда она может происходить под влиянием веществ, взятых в самом незначительном количестве; для уксусного альдегида, напр[имер], достаточно весьма малого количества соляной кислоты, чтобы произошла реакция.

Если альдегид при действии на него кислот подвергнуть нагреванию, то обыкновенная точка кипения его $+23^\circ$ повышается и получается новое вещество — совсем другого рода, так наз[ываемый] паральдегид [вещество это нашло себе в последнее время приложение в медицине]. Если паральдегид подвергать перегонке с небольшим количеством серной кислоты, то в приемник переходит мономер альдегида. Если условия полимеризации изменяются так[им] обр[азом], что действие кислот имеет место при низкой (охлаждение смесью снега с солью) температуре, то в результате получается кристаллическое игольчатое вещество — тоже полимер альдегида; вещество это носит название метальдегида. Простым нагреванием этот метальдегид можно обратить в обыкновенный альдегид.

Только что описанные случаи полимеризации альдегида ведут к образованию предельных, не цельных частиц, но может происходить и такая полимеризация, при которой могут образоваться частицы цельные. Тоже соляная кислота в водном растворе достаточно концентрированная превращает альдегид в вещество, которое имеет тот же процентный состав, но оказывается удвоенною частицею. Открытие этого вещества принадлежит знаменитому французскому химику Вюрцу. Вещество это $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ оказывается довольно близким к другим веществам; так при окислении его окисью серебра получается β -окси-масляная кислота. Потеря воды приводит к неопредельному кротоновому альдегиду $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$. Этого достаточно, чтобы доказать, что вещество представляет цельную частицу, заключающую в своем составе 4 атома углерода, связанных между собою. Эти реакции заставляют принять также, что вещество включает в своем составе водный остаток и альдегидную группу (CONH); а потому Вюрц и назвал его альдегидо-спиртом — альдолом, и, принимая во внимание схему уплотнения альдегида, развитую Кекуле и Байером, дал ему следующее строение $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CONH}$. Раз возможно такое образование вещества с цельными частицами, становятся понятными и другие случаи уплотнения альдегида, также ведущие к образованию цельных частиц; так, напр[имер], издавна известно, что если нагревать альдегид с хлористым цинком, то получается жидкость с сильным острым запахом, благодаря которому она получила название акральдегида; затем уже было показано, что вещество это есть кротоновый альдегид. Показано, далее, что раз мы имели здесь переход в окси-масляный альдегид, то мы можем получить переход и в акральдегид.

При присоединении к альдегиду обыкновенному водорода в момент выделения получается наряду с этиловым спиртом и другими продуктами, хотя и в небольшом количестве — бутилен-гликол $\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{HO} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{HO}$. Вещество это было наблюдаемо прежде, чем альдол был известен, но только после открытия этого последнего механизм образования гликола, стал вполне ясен. Кроме реакции присоединения в том или в другом порядке, для альдегидов существует еще реакция замещения; реакция эта значительно реже первой. Мы остановимся только на действии галоидов; реакция эта удается довольно редко и представляет интерес в том отношении, что указывает на строение альдегида и на его отношение к кислотам, так как при осторожном охлаждении (в отсутствие влажности) он дает вещество, тождественное с тем, которое полу-

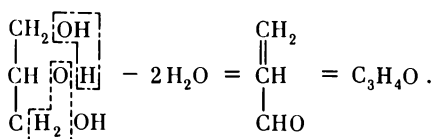
чается, когда водный остаток кислоты замещается хлором; вещество это есть хлорангидрид соответственной кислоты, напр[имер], хлористый ацетил: CH_3COCl , так как подробнее эта реакция была исследована только для обыкновенного альдегида. Следовательно, мы можем, с одной стороны, сказать, что там, где в кислоте находится водный остаток, в альдегиде есть водород, а, с другой, — что в хлорангидриде мы имеем вместо водного остатка кислоты или водородного атома альдегида — хлор. Другое замещение, о котором мы уже упоминали, именно замещение кислорода хлором, интересно в том отношении, что оно характеризует альдегид как вещество несомненно предельное; совершается оно при действии пятихлористого фосфора (результатом реакции является так называемый хлористый этилиден CH_3CHCl_2). Далее мы знаем реакцию его с более глубоким характером; заключается эта реакция в том, что одна частица альдегида подвергается окислению, в то же время другая подвергается восстановлению. Реакция эта для общей группы альдегидов еще не констатирована. Наблюдаема она была сначала для альдегидов ароматических, при действии щелочей на спиртовой раствор альдегида; как уже было замечено, она констатирована для некоторых жирных альдегидов (валерала, энантола), а в последнее время доказана и для окси[альдегидов]¹⁶⁷ под влиянием слабых кислот.

Совершенно другое направление получает реакция охлорения, если ее вести в присутствии воды: замещению в таком случае подвергается водород углеводородного остатка альдегида — и получается треххлоренный альдегид, известный под названием хлорала CCl_3CHO .

Сказанное относительно альдегида уксусного относится также и к альдегидам более сложным, напр[имер], к масляному и оксимасляному альдегиду, также к альдегиду валериановому $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, известному более под именем валерала, веществу замечательному тем, что для него констатирована полимеризация под влиянием углекислых щелочей; при перегонке касторового масла получается твердое кристаллическое вещество — энантовый альдегид $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (энантол). Далее, перегоняя соли высших кислот с муравьиными солями (под уменьшенным давлением), в последнее время Краффт получил альдегиды: лавровый $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, миристиновый $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$, пальмитиновый $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$ и стеариновый $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ (в отличие от низших альдегидов эти последние являются твердыми веществами).

Лекция VI. Совершенно параллельно описанным уже жирным альдегидам, альдегидам предельным, следуют альдегиды непредельные. Один из таких непредельных альдегидов мы видели, как связанный по происхождению с уксусным альдегидом; это именно — кротоновый альдегид $\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CHCHO}$. Кроме кротонового альдегида особенно известны еще 3 непредельных альдегида, из которых самым простым является $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ — акролеин. Каждый альдегид, как уже было указано, может быть произведен от углеводорода чрез замещение одного атома водорода альдегидной группой — CHO ; простейший же из углеводородов непредельного этиленового ряда есть этилен, — и если в нем заместить один атом водорода альдегидной группой, то должен получиться акролеин. Более простой непредельный альдегид мог бы получиться из метилена; но так как метилен не существует в свободном состоянии, то понятно, что производные его не будут иметь места.

Что касается акролеина, то вещество это также уже нам встречалось; описывая глицерин, мы сказали, что из него при быстром нагревании, а в особенности при нагревании с некоторыми веществами, каковы иные кислоты и соли, напр[имер], кислая калиевая соль, может выделяться вода и в результате получится акролеин:



Нетрудно из этих формул видеть, что удаление из глицерина 2-х частиц воды ведет к образованию акролеина, и не только глицерин чистый, но и эфиры его — глицериды — также при быстром нагревании развивают акролеин.

Самое название акролеина указывает на остроту его запаха; вещество это обладает притом еще большой летучестью и действует весьма сильно на слизистую оболочку глаз и дыхательных органов. Чтобы приготовить акролеин, поступают так: глицерин смешивают с KHSO_4 , перегоняют, и продукт реакции высушивается над безводным медным купоросом. Долго сохраняться акролеин не может: с одной стороны, известно, что непредельные вещества — бромистый винил, напр[имер], весьма легко под тем или другим влиянием переходят в полимеры, с другой стороны, альдегиды, даже и предельные, склонны к полимеризации; понятно, поэтому, что акролеин легко полимеризуется и при сохранении переходит в белую кристаллическую или аморфную массу.

Альдегидные свойства акролеина и отношения его выражаются в том, что восстановлением мы можем от него переходить к аллиловому спирту, а окислением к акриловой кислоте. Для этого нагревают акролеин, смешанный с водой, с Ag_2O ; часть этой окиси восстанавливается и окисляет акролеин в акриловую кислоту, другая же часть идет на нейтрализацию этой последней и в результате получается акрилосеребряная соль.

Другие жирные непредельные альдегиды известны весьма мало, или же неизвестны совершенно, так что после акролеина нам остается только перейти к альдегидам ароматическим.

Простейшим представителем этих альдегидов является бензойный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$. Вещество это будет, с одной стороны, вести к образованию первичного бензилового спирта $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HO}$, с другой, — к простейшей ароматической кислоте бензойной — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COHO}$.

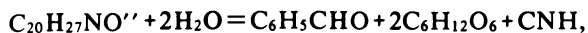
Отношение это вполне подтверждается превращением этого вещества: окисление дает бензойную кислоту, восстановление — бензиловый спирт. Как показал известный итальянский химик Канниццаро, обе эти реакции протекают одновременно при действии на бензойный альдегид едкого кали:



(реакция общая для ароматических альдегидов и высших жирных — каковы валерал, энантол, а также аналогичная отношению оксиметилена к кислотам). Бензойный альдегид известен более под именем масла горьких миндалей. Действительно, он получается из горького миндаля, но в природе есть и другие случаи нахождения этого масла; так, оно находится в косточках персиков, в листьях лавро-вишни, в черемухе и пр.

Что касается собственно горького миндаля, то здесь горько-миндальное масло не находится в готовом состоянии. Выжимки горького миндаля ничем по наружному виду не отличаются от миндаля сладкого (прожимание довольно сильно производится для удаления из миндаля различных масел). Но если мы эти выжимки обольем водою, то они быстро развивают горько-миндальный запах. Этот опыт служит ясным доказательством, что в них бензойный альдегид не находится в свободном виде. Исследования показали, что является составною частью особого вещества, получившего название амигдалина. Вещество это белое, твердое, кристаллическое, горьковатое на вкус, употребляется нередко в медицине и представляет собою глюкозид (так называются вещества, часто встречающиеся в природе, которые при тех или других условиях распадаются, и одним из продуктов их распада является сахаристое вещество — глюкоза, которой особенно принадлежит способность переходить в спирт при брожении). Распадение амигдалина ведет к образованию глюкозы, бензойного альдегида и цианистого водорода, или синильной кислоты. Последнее вещество в больших приемах действует как сильный яд, в малых же — как успокоительное меди-

цинское средство; благодаря развитию CHN амигдалин и является столь употребительным в медицинских препаратах. Превращение амигдалина распадением заключается в том, что к одной частице его присоединяются две частицы воды, образуя одну частицу альдегида, 2 частицы глюкозы и одну частицу синильной кислоты:



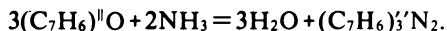
и хотя происходит оно в присутствии воды, но требует особого фермента, весьма малое количество которого достаточно, чтобы произошло распадение; если амигдалин облить водою, то нет еще никакого разложения; но если смешать его со сладким миндалем, он распадается. Вещество, являющееся ферментом распада, не определенное по составу, содержит азот и близко к белковым веществам. Носит оно название эмульсина. Итак, чтобы изготовить горько-миндальное масло, амигдалин разлагается вообще действием воды и подвергается перегонке; в приемник переходит мутноватая жидкость, в которой начинает оседать тяжелое масло — нечистый бензойный альдегид; эта-то жидкость и будет тем, что называется горькоминдальною водою. У нас препарат этот часто смешивается с другим, близким к нему по составу, именно лавровишневою водою; вещество это, хотя и разнится несколько по составу от горькоминдальной воды, но по физиологическому действию своему оно почти совершенно с ней сходно.

Полученное перегонкой масло содержит в себе некоторое количество синильной кислоты; кроме того, оно несколько желто; если хотят его совершенно очистить, то надобно сначала смешать его с веществом, которое отняло бы синильную кислоту, затем промыть, высушить и осторожно перегнать. Свежеперегнанный продукт представляет совершенно бесцветное вещество, точка кипения которого — 180° .

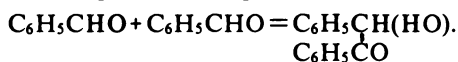
Понятно, что добывание масла горьких миндалей — процесс, хотя и не затруднительный, но по ценности материала все-таки дорогой. Поэтому добывание его в больших количествах основано на превращении других веществ, интересных по свойственным им химическим изменениям и имеющих также и техническое значение. Найден был этот способ в более новое время, и даже не один и несколько; но в сущности все они сводятся к одному и тому же. Если будем охлорять толуол, то получим сначала $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, охлоря еще более, получим $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$. Сравнивая оба эти вещества, можно увидеть все отношения их и значение. Первые — хлористый бензил, или хлор-ангидрид бензилового спирта, второе — хлористый бензилиден, или хлор-бензол, как его не совсем верно называют. От обоих веществ можно перейти к маслу горьких миндалей: из первого бензойный альдегид получается при нагревании с водным раствором азотно-свинцовой соли, из второго при простом нагревании с водой до 170° ; если прибавить сюда еще щелочи, то превращение будет производиться еще легче.

Что касается свойств масла горьких миндалей, то, во-первых, как было уже замечено, оно тяжелее воды; затем обладает сильным и приятным запахом. Альдегидные свойства его видны из способности восстанавливать серебряный раствор, хотя и не так быстро, — соединяться с кислыми сернисто-кислыми щелочами: соединение с двусернисто-натриевой или калиевой солью происходит с сильным выделением тепла; соединением этим обыкновенно пользуются для получения в более чистом виде альдегида (как мы это видели при предельных жирных альдегидах). Всё это отвечает соединению жирных альдегидов; но в некоторых случаях реакции уклоняются, хотя все-таки напоминают их. В данном случае ароматические вещества представляется возможность хлорировать, а в особенности нитровать. По отношению к аммиаку также есть некоторая разница, а именно: если действовать аммиаком в водном растворе, то получится не соединение, а замещение; но нельзя сказать, чтобы различие в этом случае с жирными альдегидами

было особенно резко; продуктом является вещество, сходное по образованию с гексаметиленамином. Разница в том, что у оксиметилена мы имеем замещение в четырех частицах аммиака, здесь замещение в двух частицах; в первом случае шесть альдегидных остатков, во втором — три. Носит это вещество название гидробензамида:

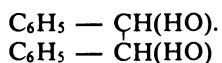


Если мы теперь обратимся к полимеризации, то найдем, что и здесь она имеет место; сожжение этих продуктов будет указывать на то, что полимеризация произошла с образованием цельных частиц, т.е. такая полимеризация, которая представляет для альдегида обыкновенного случай перехода в альдол. Альдегидного характера мы здесь уже не находим, и наиболее вероятно на основании свойств этого вещества такое объяснение, что две частицы альдегида полимеризуются также с образованием водного остатка; но только водород для образования этого остатка берется не из углеводородной группы, а из альдегидной; так что мы получим вещество, являющееся одновременно как бы кетоном и вторичным спиртом:

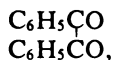


Вещество это носит название бензоина. Вещество это образуется, если масло горьких миндалей подвергнуть продолжительному нагреванию с баритовой водой, но еще лучше, как показал Зинин, если вместо баритовой воды взять спиртовой раствор цианистого калия или, так как масло горьких миндалей почти постоянно заключает в себе цианистую кислоту, то просто спиртовой раствор КНО; чрез несколько времени смесь начинает полимеризоваться и далее застывает в твердое кристаллическое вещество — бензоин.

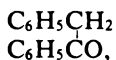
Если масло горьких миндалей подвергнуть действию водорода *in statu nascendi*, то имеет место та же полимеризация и в результате наряду с бензиловым спиртом получается вещество, известное под названием гидробензоина:



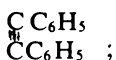
Вещество это есть не что иное как спирт, отвечающий кетону,



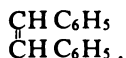
который, впрочем, получается не из гидробензоина, а окислением бензоина. При действии, напр[имер], хлора или азотной кислоты, вообще действии вещества, способного отнять водород, группа вторичного спирта $\text{CH}(\text{HO})$ теряет два атома водорода и получается желтое кристаллическое вещество, известное под именем бензила, образующее прекрасные шестисторонние призмы и, как видно по формуле, являющееся двойным кетоном. Если бензоил будет подвергаться восстановлению Zn и соляной кислотой, то получается простой кетон, так называемый дезоксибензоин:



представляющий как бы бензил, в котором один атом О замещен двумя атомами водорода. Если на бензил действовать пятихлористым фосфором, то два атома кислорода должны заместиться четырьмя атомами хлора, и если весь хлор отнять, то получится вещество, известное под именем толан:



если же отнять только два атома хлора, а остальные два заместить водородом, то может получиться стильбен:

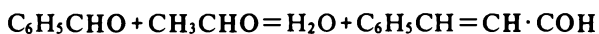


Зинин, работая много лет над этими веществами, показал, что при некоторых условиях может происходить и дальнейшая полимеризация бензоина; так получается вместе с бензилом лепиден:



(при нагревании бензоина с крепкой соляной кислотой), который при окислении азотной кислотой дает оксилепиден $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Из других альдегидов обращают на себя внимание куминовый альдегид, или кумиол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CHO}$, в природе встречается в готовом состоянии; затем летучее масло корицы — коричный альдегид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$, находящийся готовым в эфирном масле корицы, или коры *Cinnamomum Zeylanicum* и *C. verum*; интересен синтез этого альдегида, происходящий при действии безводной HCl , на смесь бензойного и уксусного альдегидов:

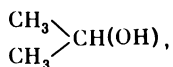


(случай, очевидно, вполне аналогичный образованию кротонового альдегида из уксусного); наконец альдегид нафталиновый $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CHO}$, который может существовать в двух изомерных формах. Этим мы и закончим описание альдегидов.

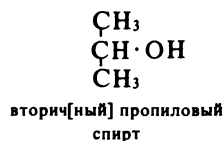
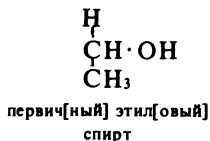
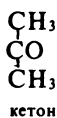
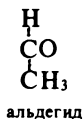
Лекция VII. За альдегидами следуют кетоны с своим простым представителем — ацетоном:



Простейшие кетоны суть кетоны жирные. Если мы возьмем, например, уксусный альдегид и простейший из первых кетонов — ацетон, то мы увидим ту же близость между обоими веществами, какая замечается для муравьиной и уксусной кислот: в муравьиной кислоте мы имеем водород там, где в уксусной находится метил; точно то же и в альдегиде: водород находится там, где в ацетоне находится метил. Эта близость отношений обуславливает довольно значительную аналогию свойств. Относя эти вещества к типу водорода и рассматривая одно как водородистое соединение, а другое как метильное, увидим, что первое есть альдегид, второе — кетон. Если мы то же самое отнесем к алкогюлю, то это отношение выразится с не меньшей ясностью; если в метиловом спирте заместить один H метилом, то получится очевидно этиловый спирт, а если заместить 2H группами CH_3 , то мы получим вторичный пропиловый спирт



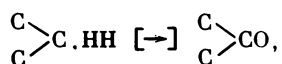
и в этом видны отношения альдегидов и кетонов к спиртам:



Окисление вторичных спиртов и ведет к образованию кетонов — один из общих и обыкновенных способов получения кетонов, которому отвечает

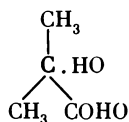
обратное получение вторичных спиртов при восстановлении кетонов. Синтетический способ образования кетонов заключается в сухой перегонке известковых солей кислот; смесь какой-нибудь известковой соли с муравьино-известковой солью при сухой перегонке дает начало альдегидам, а сама соль — кетонам; так, напр[имер], если смешать с пропионовой известью муравьинокислую известь и подвергнуть сухой перегонке, получим масляный альдегид; но с пропионово-кислой известью можно смешивать не только муравьиную, но и уксусно-известковую соль; подобные смеси дают начала смешанным кетонам; так, смесь пропионовой и уксусной соли дает одновременно три продукта; ацетон, затем ди-этил-кетон и некоторое количество смешанного кетона метил-этильного, который, так сказать, образуется, с одной стороны, на счет частицы уксусной, с другой — на счет пропионовой кислоты.

Кроме этих способов образования кетонов, способов главных, существуют еще различные другие способы. Так, окисление не только спиртов, но и разных других веществ нередко дает начало кетонам: углеводороды, затем кислоты, да и многие другие вещества, разрушаясь окислением, могут давать кетоны. Если мы имеем уголь, который соединен с двумя другими углеродными атомами, и эти углеродные атомы имеются в виде более или менее сложных углеводородных радикалов, то уголь может давать начало кетону,



которого натура, очевидно, определяется радикалом.

Таких случаев мы имеем весьма много. Как на один из довольно сложных случаев укажем здесь на окисление окси-изо-масляной кислоты

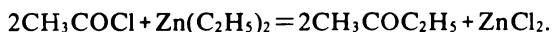


вещество это заключает радикал вторичного пропильного спирта в соединении с карбоксильной группой; окисление может увести эту группу и водный остаток, и продуктом распада является кетон:

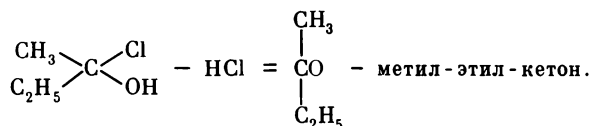
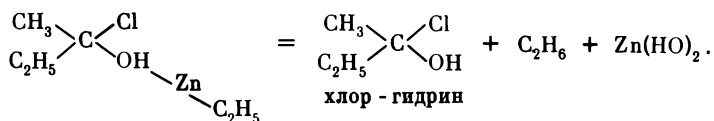


Случай этот для приготовления кетонов не имеет большого значения. В смысле их приготовления гораздо больше имеют значение некоторые другие способы; особенно интересны из них два, во-первых, по общности своего приложения и, во-вторых, по синтетическому характеру, позволяющему судить о строении вещества по самому способу его образования.

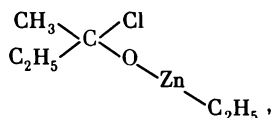
Первый — действие цинк-органических соединений на хлор-ангидриды кислот; вещества эти при действии на них цинк-органических соединений дают начало кетонам, тогда как альдегиды при действии цинк-органических соединений дают начало вторичным спиртам [хлор-ангидрид представляет большую, можно сказать, степень окисления, потому что хлор легко обменивается на кислород]. Положим, если действует цинк-этил на хлористый ацетил, простейший случай действия как-то показал сначала Фрейнд. Реакция заключается в том, что углеводородный радикал металло-органической группы становится вместо хлора и таким образом получается метил-этил-кетон:



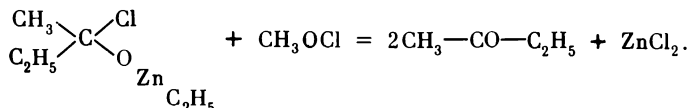
Но ближайшее рассматривание показывает, что действие здесь обращается не на галоид, а на кислород; кислород на половину отделяется от угля и присоединяет к себе цинк-моно-этил, а на счет освободившегося сродства к углю присоединяется другой этил из $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Так идет и образование вторичных спиртов из альдегидов: при разложении водой вместо цинк-моно-этильной группы присоединяется к кислороду водород и, стало быть, получится вторичный спирт; но так как в хлор-ангидриде вместо альдегидного водорода находится хлор, то действие воды должно дать начало хлор-гидрину вторичного спирта; эти хлор-гидрины, однако, не постоянны: они сейчас же теряют хлор вместе с водородом и в результате получается кетон:



Если вещество



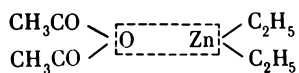
которое, можно сказать, представляет первый продукт действия, подвергнуть действию нового количества хлор-ангидрида, то в таком случае на счет цинк-моно-этиловой группы может образоваться новое количество кетона; тут уже хлор с цинком дадут хлористый цинк, этильная группа станет в соединение с углем и получится кетон:



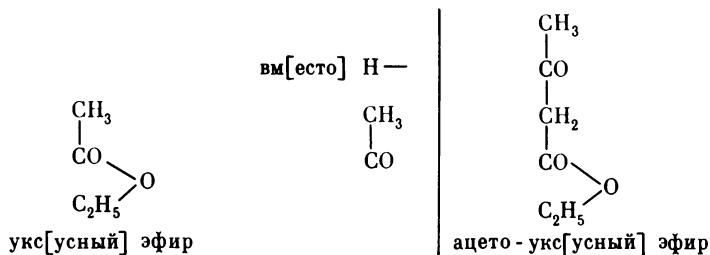
Этот способ изучен был Д. Павловым. Меняя действующие реактивы, он имел возможность показать, что сродства, которые связывают два радикала, имеют совершенно одинаковое значение. Вопрос этот далеко не лишен интереса.

Если мы имеем этил-метил-кетон, то спрашивается, что будет, если мы перетащим радикалы вот как: возьмем хлористый пропионил и введем его в цинк-метил вместо цинк-этила; оказывается, что хлористый пропионил дает то же самое: как бы мы ни вводили эти радикалы — результат получится одинаковый.

Если вместо хлор-ангидрида, взять ангидрид кислоты, то можно тоже получить кетон действием цинк-органических соединений; действие очень энергичное, поэтому удобнее заставлять, так сказать, цинк-органические соединения образоваться при самой реакции, т.е. вместо того, чтобы взять уксусный ангидрид и цинк-этил, лучше взять уксусный ангидрид, иодистый этил и цинк $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$. Реакция понятна; конечный результат будет заключаться в том, что цинк-этил и уксусный ангидрид дадут окись цинка и две частицы этил-метил-кетона;

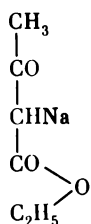


Другой способ синтеза кетонов, весьма общий, основывается на образовании их из ацет-уксусного эфира. Это вещество, которое представляет сложный эфир уксусной кислоты, в котором радикал ацетил замещает атом водорода в метильной группе.

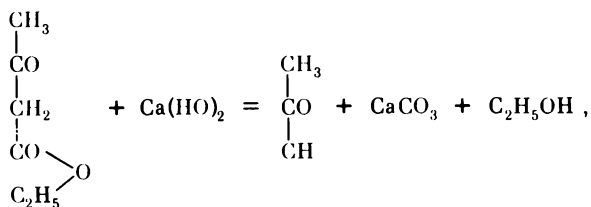


Особое свойство этого вещества заключается в том, что водород примыкает к углю, который помещается так близко к кислороду, что водород этот имеет способность легко подвергаться двойному разложению и между прочим обмениваться на ацетил $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$. Если действовать металлическим натрием на ацет-уксусный

эфир, то получается натриевое производное этого тела:

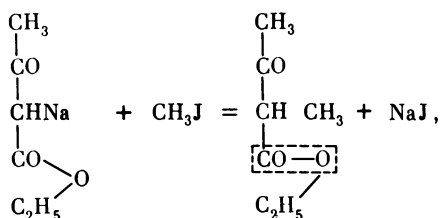


Сам ацет-уксусный эфир имеет способность легко распадаться под влиянием щелочей, и при этом распадение идет, смотря по степени обработки, в одном или другом направлении. Обработку можно вести так[им] обр[азом], что вещество разлагается, освобождая этил в виде винного спирта:

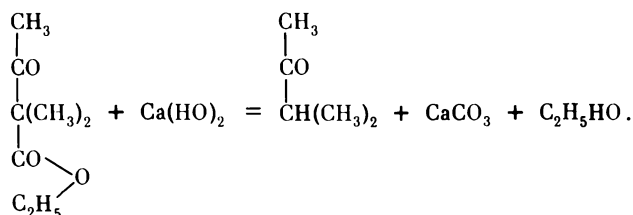
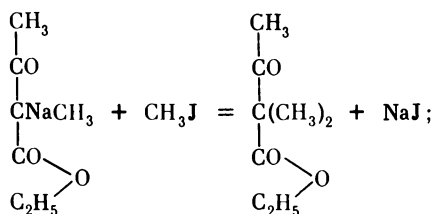


частицы при этом подвергаются раскалыванию, так что выделяется угольная кислота и процесс приводит здесь к образованию ацетона. Другой случай такого распадаения заключается в том, что раскалывание частиц можно вести так, что выкалывается радикал уксусный, заместивший водород металла, и вместо того входит водород щелочной. Далее это раскалывание должно вести опять к образованию простого уксусного эфира, из которого вещество это произошло.

Центр же тяжести лежит в том, что вместо водорода можно поставить металл натрий:



а на место натрия можно поставить другой радикал, который находится в соединении с галоидом. Если вместо натрия поставить этил, тогда получится пропи́л-мети́л-кетон с нормальным пропи́лом в составе; но кроме того, если у нас один атом водорода замещен метилом, тогда другой атом водорода в метилированном ацет-уксусном эфире может подвергнуться замещению опять натрием; а если вместо натрия поставить еще метил, то тогда получится метил-изо-пропи́льный кетон:



Таким образом, способ этот чрезвычайно обширен и дает возможность перетасовывать углеродные радикалы. Вот этот именно способ рядом с методом цинк-органических соединений отлично характеризует строение вещества; мы тут, на самом деле, вводим те группы, которые легко могут быть выведены обратно, когда вещество подвергается распадению.

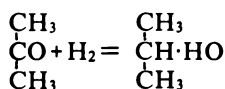
Сказанным исчерпываются почти все случаи получения кетонов. Есть еще способы случайные; есть даже случаи, что кетоны находятся в свободном состоянии, как в масле растения *Ruta graveolens* находится в свободном виде метил-нонильный кетон нормального строения $\text{CH}_3\text{—CO—C}_9\text{H}_{19}$.

Что касается до свойств кетонных веществ, то они, вообще говоря, очень значительно напоминают альдегиды. Ацетон, который получается еще в значительном количестве при сухой перегонке дерева, есть бесцветное вещество, с особенным, весьма характерным запахом; точка кипения его 56° ; горит оно белым светящим пламенем, с водой смешивается во всех пропорциях и обратно выделяется из воды поташем. Что здесь гидратного характера нет, т.е. ацетон не содержит гидроксила, это доказывается тем, что замещение пяти-хлористым фосфором ведет к образованию продукта, заключающего два атома хлора вместо одного атома кислорода. На кетон натрий действует весьма сильно, образуя с полным разрушением частицы новые продукты.

Несмотря на свою предельную натуру, кетоны являются весьма способными к

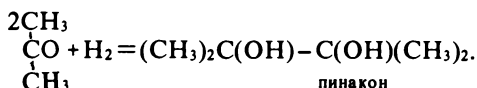
прямым соединениям; из них очень видное место принадлежит действию кислых сернисто-кислых щелочей. Не все кетоны способны в одинаковой степени образовывать с двусернистокислыми щелочами кристаллические соединения; к этой реакции являются, главным образом, способны те, которые заключают метильную группу; ацетон более энергично соединяется, чем другие. Этим способом можно пользоваться для получения кетонов в чистом виде, так как соединения эти легко разлагаются щелочами и кислотами. Присоединение в этом случае происходит на счет кетонного кислорода. Реакции присоединения здесь, как и у альдегидов, возможны различные: напр[имер], присоединяется водород водного остатка.

Иногда это образование водного остатка идет рядом с друго́й, несколько более сложной реакцией. Если, напр[имер], мы действуем водородом в состоянии выделения, то мы можем присоединить 2 атома водорода к группе CO и в результате получить вторичный пропиловый спирт:



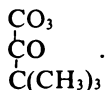
втор[ичный] пр[опионовый] спирт

Но кроме этого полного, так сказать, восстановления, идет далее промежуточный, заключающийся в том, что водород присоединяется для образования водного остатка к атомам O групп CO двух частиц, а угли соединяются между собою; из ацетона так[им] обр[азом] получается вещество, известное под именем пинакона:

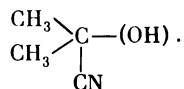


пинакон

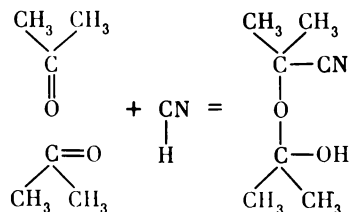
Вещество это и было впервые получено восстановлением ацетона. Интересно вещество это в том смысле, что если его дегидратировать, то получается кетон, заключающий в составе метил и третичный бутил — пинаколин:



Совершенно такой случай имеем, если действовать синильной кислотой; может происходить реакция, вполне аналогичная реакции альдегидов на HCN. Присоединяя одну частицу синильной кислоты к кетону, мы получаем, с одной стороны, образование водного остатка, с другой, присоединение циана, а в результате, циан-гидрин:



Циан может быть превращен в карбоксилую группу, и тогда получится оксизомазная кислота. Но рядом с этим простейшим случаем наступает и еще более сложный, т.е. элементы синильной кислоты присоединяются к двум частицам ацетона, причем образуется диацетонциан-гидрин:

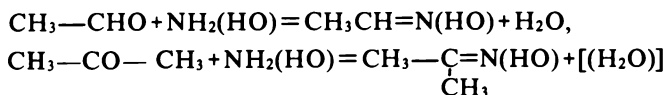


Для кетонов возможны еще случаи замещения; при действии пятихлористого фосфора образуются галоидные продукты, которые представляют собою кетоны, в которых кислород замещен двумя атомами хлора:



Соединения эти легко теряют хлористый водород, переходя в однозамещенные углеводороды этиленного ряда. При дальнейшем отнятии элементов HCl действием спиртовой щелочи получают углеводороды ацетиленового ряда.

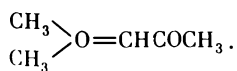
Лекция VIII. В новейшее время открыта еще одна реакция, которая относится как к альдегидам, так и к кетонам, и показывает близость свойств обоих веществ; это именно действие гидроксилamina {NH₂(HO)}. Реакция заключается в том, что водород группы NH₂ с кислородом альдегида или кетона выделяется в виде воды и в результате получается вещество, содержащее гидроксилaminный остаток =N(OH). Напр[имер]:



Эта общая реакция будет еще разобрана подробнее, когда мы будем говорить об азотистых соединениях; интересна она, между прочим, еще в том отношении, что может служить для отличия кетонного кислорода и альдегидного от кислорода окисного, присоединенного к двум различным углеродным атомам.

Но если есть реакции, которые сближают альдегиды с кетонами, то есть, наоборот, и такие, которые не сходятся. К числу последних принадлежит, напр[имер], действие аммиачного раствора серебра, которое кетонными веществами не восстанавливается, а если и происходит восстановление, то лишь при нагревании и с трудом.

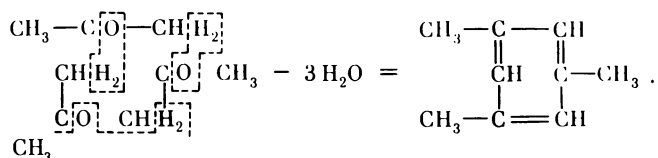
Точно так же и с аммиаком кетоны реагируют не совсем так, как альдегиды, однако же, все-таки, близко. Заметим только, что на счет одной, двух или трех частиц кетонов получают аминные соединения. Конденсация, которой подвергаются альдегиды, хотя и происходит также у кетонов, но иначе; конденсация без присоединения чего-либо или без выделения воды для кетонов не известна. Конденсация кетона с присоединением водорода ведет к образованию тетра-метил-этилен-гликола, или пинакона; конденсация с выделением воды имеет для кетонов особый интерес, потому, что здесь мы встречаемся с переходом к ароматическим веществам. Конденсация может протекать или на две частицы ацетона, или на три; образование ароматической группы происходит, когда имеет место конденсация из трех частиц. Если конденсация протекает на 2 частицы, то получается — 2C₃H₆O — H₂O = C₆H₁₀O — несколько веществ, из которых главный и наиболее простой продукт C₆H₁₀O носит название окиси мезитила. Совершается эта конденсация под влиянием различных веществ: извести, серной, соляной кислоты, вообще веществ дегидратирующих. Вещество это, по всей вероятности, есть не что иное, как неперелый кетон, т.е. конденсация, вероятнее всего, происходит так, что кислород одной частицы кетона уходит с водородом другой его частицы:



Очевидно, это вещество, заключающее группы CO в соединении с CH₃ и с особым неперелым радикалом, заключающим 4 атома угля в составе.

Если конденсируются три частицы кетона, то может получиться с потерей

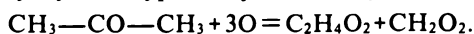
двух частиц воды особое тело, кристаллизующееся, легкоплавкое, имеющее отношение если не к ароматическим веществам, то по крайней мере к терпену, который может получаться из обыкновенной камфоры, находящейся в близком отношении к нему: $3\text{C}_3\text{H}_6\text{O} - 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Вещество это носит название форона. Затем другая, гораздо более интересная конденсация состоит в том, что те же 3 частицы кетона, если на них действовать крепкой серной кислотой, выделяют 3 частицы воды, следовательно, вовсе не остается кислорода в составе, и получается углеводород C_9H_{12} :



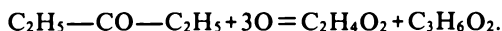
Вещество это есть не что иное, как мезитилен, или симметричный три-метил-бензол. Вещество это, как известно, получается из аллилена, но аллилен, в свою очередь, может получаться из ацетона; а если взять ацетиленные углеводороды более сложные, то могут получиться гомологи мезитилена.

Далее следует упомянуть о ходе окисления кетонов. Еще до последнего времени правильность окисления кетонов казалась известной. Но в самое новейшее время работы профессора Вагнера показали, что эта правильность не так определена, как думали, и что она изменяется, смотря по условиям окисления. Однако в окислении кетонов заключается одна общая черта. Один из радикалов вместе с карбоксильною группою СО служат для образования кислоты, кислоты, очевидно, предельной жирной (здесь речь идет о тех случаях, когда мы имеем кетоны предельные); другой радикал подвергается окислению, и результаты этого окисления могут быть весьма различны, смотря по тому, какова натура радикалов. Но если радикалы не одинаковы, появляется вопрос, который из них остается в связи с карбоксильною группою? Профессор Попов на основании некоторых опытов вывел правило, что СО присоединяется к простейшему радикалу. Но затем было показано, что правило это не общее, и последние опыты Вагнера показали, что его трудно даже считать правилом, так как тот именно радикал остается в связи с карбоксильною группою, который более крепок. Вообще, если уголь радикала жирного, более гидрогенизирован, то этот радикал менее прочен; если же мы имеем дело с третичным радикалом, где уголь вовсе не гидрогенизирован, то такой радикал оказывается более прочным, и СО остается в соединении с этим третичным радикалом или радикалом ароматическим.

Вот, напр[имер], частные случаи, которые указывают на такое отношение: если мы возьмем простейший кетон — ди-метил-кетон или ацетон, то получим уксусную и муравьиную кислоты:

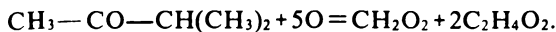


Если мы возьмем диэтил-кетон, тогда мы получим уксусную и пропионовую кислоты:



Если мы возьмем несимметричный кетон, метил-этил-кетон $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$, то получим, главным образом, только уксусную кислоту: но и в этом случае может оказаться некоторое количество пропионовой кислоты. Если мы имеем радикал вторичный, напр[имер], вторичный пропиол в метил-изо-пропил-кетоне, тогда на счет метильной группы и группы СО происходит уксусная кислота, а вторичный радикал дает ацетон; ацетон, окисляясь далее, дает уксусную

и муравьиную кислоты:

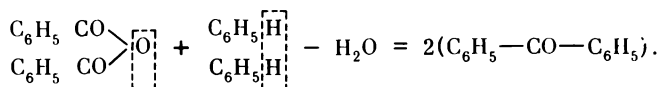


Если мы возьмем пинаколин, т.е. метил-третичный бутил-кетон, то третичная бутильная группа оказывается более стойкой; при окислении отделяется только метил, тогда как из оставшейся группы $\text{CO}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ получается триметил-уксусная кислота. $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{COHO}$, когда-то эта кислота и была получена этим путем. Если же мы возьмем ароматический и жирный радикал, тогда CO соединится всегда с фенилом, потому что ароматический уголь прочнее.

Сказанное о кетонах относится, главным образом, к кетонам жирным, но если мы возьмем кетоны ароматические, точно так же как и те, которые заключают и жирную и ароматическую группировку: метил-фенил, метил-толил-кетон и т.д., то к этим веществам сплошь причисляются те самые способы получения и те отношения, которые мы уже видели. Такая же конденсация, какую мы видели для ацетона, может иметь место для метил-фенил-кетона и в результате дает симметричный трифенил-бензол.

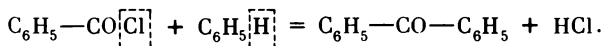
Большая часть кетонов, заключающая ароматический радикал в своем составе, является веществами кристаллическими, также обладающими летучестью.

Что касается собственно таких кетонов, где присутствует ароматическая группировка, то эти кетоны более своеобразны. Кроме обыкновенных способов получения для них существуют еще некоторые особенные, представляющие интерес по своей простоте и синтетическому характеру. Так, напр[имер], бензо-фенон, или дифенил-кетон, чтобы ограничиться простейшим способом, может быть получен действием бензола на бензойный ангидрид при содействии вещества, сильно отнимающего воды, как напр[имер], фосфорный ангидрид — реакция, для жирного кетона не имеющая места. Ангидрид бензойной кислоты — это будет два радикала этой кислоты, соединенные между собой паром кислорода. Если действовать на это вещество бензолом, то две частицы бензола войдут в реакцию и, так как водород бензола очень легко подвергается замещению, то при действии фосфорного ангидрида, кислород бензойного ангидрида с водородом выделяется и получают две частицы бензофенона:

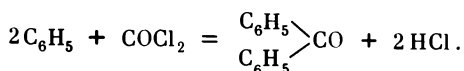


Этим способом он действительно может быть приготовлен. Между прочим, его можно получить сухой перегонкой бензойно-известковой соли.

Совершенно параллельно этой реакции можно иметь и другую, где дело еще яснее. Если действовать хлористым бензоилом, т.е. ангидридом бензойной кислоты, на бензол в присутствии хлористого алюминия, то синтезом получается кетон:



Вот к этим способам образования примыкает один, который имеет тот интерес, что образование здесь идет синтетически: а именно, можно не брать хлористого бензоила, а брать $< >^{168}$ фосген и в присутствии хлористого алюминия действовать на бензол:



Реакцию можно рассматривать таким образом, что сначала она идет с одной частицей, образуя хлористый бензоил и затем получается бензо-фенон. Это

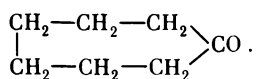
вполне ароматический кетон, где с обеих сторон карбонильной группы примыкают ароматические радикалы. Нечто среднее между теми кетонами, которые заключают, с одной стороны, ароматическую, с другой, жирную группу, представляют кетоны, где есть 2 ароматических группы и в то же время одна жирная. Напр[имер], $C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5$ — фенилбензил-кетон. Таких веществ, разумеется, можно иметь много. Это вещество может быть производным от толила, с одной стороны, и бензола — с другой. Толил входит в соединение жирной стороной; но мы можем иметь соответствующий случай полимерии, который будет такой: $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ — фенил-толил-кетон. Эти кетоны при окислении представляют некоторую особенность. Дело в том, что они не так легко окисляются. Если, напр[имер], окислить $C_6H_5-CO-CH_2C_6H_5$, то получится бензойная кислота; но если окисляется $C_6H_5-CO-C_6H_4CH_3$, то все атомы остаются в связи и только метил окисляется в карбоксильную группу: $C_6H_5COC_6H_4COHO$, получается особое вещество — бензоило-бензойная кислота, представитель того ряда веществ, которые можно охарактеризовать кетоно-кислотами.

Затем следует упомянуть о существовании таких веществ, которые заключают в своем составе группы COH и CO несколько раз повторенными — об альдегидах и кетонах многоатомных.

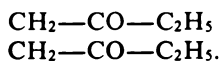
Что касается до многоатомных альдегидов, то достаточно будет ограничиться указанием на одно вещество, по преимуществу из них известное, — это CHO , вещество, заключающее только альдегидную группу, дважды повторенную, CHO

известное под названием глиоксала; получается оно при осторожном окислении винного спирта азотной кислотой. Глиоксал обладает резкими альдегидными свойствами; он восстанавливает окись серебра в аммиачном растворе, дает соединения с кислым сернисто-кислым калием, натрием и т.д.; наконец, восстановлением может быть превращен в алкогольное вещество — гликол, а окислением — в вещества кислотные: в глиоксилевую и щавелевую кислоты $CHO-CHO+O=CHO-COHO$, $CHO-CHO+O_2=COHO-COHO$. Нетрудно видеть, что это есть альдегид щавелевой кислоты.

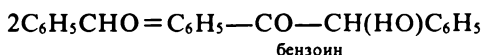
Кислота $C_8H_{14}O_4$ с 8 атомами угля (получена она была при окислении пробки) носит название субериновой кислоты; ее известковая соль при сухой перегонке дает вещество, которое издавна считалось кетоном и носило название суберона $C_6H_{12}CO$. Вероятно, его строение таково, что двухатомный радикал, состоящий из повторяющейся шесть раз группы CH_2 , соединен с группой CO :

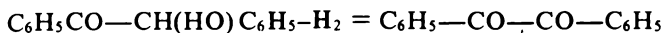


Подобный же двухатомный кетон должно представить вещество, которое получено при действии цинк-этила на хлор-ангидрид янтарной кислоты, т.е.



Соединение это называется этилен-ди-этил-кетон. К подобным же веществам в ароматическом ряду принадлежит, по-видимому, бензил $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$. Разница в том, что здесь мы имеем 2 группы CO , непосредственно соединенные. Вспомним, что бензил происходит от бензоина, который, в свою очередь, производится чрез конденсацию бензойного альдегида; бензоин при окислении теряет 2 атома водорода и в результате получается вещество, известное под названием дифенил-ди-кетона





дифенил-ди-кетон

Вещество, отвечающее этому соединению, получается, если от галоидного производного кислоты отнимается галоид действием натрия и остатки соединяются. Подобные вещества, так называемые дикетоны, получены были Вюрцем.

Вот в главных чертах характер альдегидных и кетонных веществ, происходящих от кислот многоатомных.

Затем примыкают к альдегидам, также и к кетонам, галоидные производные. Мы можем иметь галоидные производные и альдегидов, и галоидные производные кетонов.

Что касается альдегидов, то здесь следует различать два существенных, различных случая, а именно: замещение галоидом водорода в альдегиде может простирается или на водород группы углеводородной, или на водород группы альдегидной. Возьмем, напр[имер], альдегид бензойный. Ясно, что если вместо одного из пяти бензольных атомов водорода стоит галоид, то альдегидная функция не нарушается; но если галоид встает на место водорода группы СОН, то такое производное альдегида более не имеет альдегидной функции. Таким образом, для альдегидов собственно, мы будем иметь как настоящие галоидные производные только те, где размещение простирается на группу углеводородную, не трогая группы альдегидной.

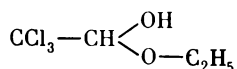
Что касается до кетонов, то там можно различать случаи замещения на одной стороне и случаи замещения на обеих сторонах, где они могут быть симметричны или несимметричны. Разбирать эти случаи в подробности нет надобности; остановлюсь только на выдающихся.

Весьма известное и имеющее практическое значение галоидное производное обыкновенного или уксусного альдегида представляет хлораль: CCl_3CHO

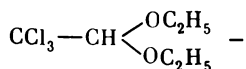
рированный альдегид в углеводородной группе, сохранивший нетронутую свою альдегидную группу.

Если на сухой альдегид действовать осторожно сухим хлором, то часто чрез прямое размещение можно получить и хлористый ацетил или хлор-ангидрид уксусной кислоты CH_3COCl ; но не явится из хлорала, потому что будет выделяться соляная кислота, которая действует конденсирующим образом; таким образом, рядом с охлаждением пойдет конденсация; но если прибавить, напр[имер], слабой щелочи, чтобы кислота поглощалась, тогда хлорирование идет и получается обыкновенный треххлоренный альдегид.

Главный способ получения хлорала заключается в действии хлора на спирт; результатом этого действия является кристаллическое вещество, известное под названием хлорал-гидрата. Хлорал-алкоголят



и также трихлорацетал



оба эти вещества известной обработкой превращаются в хлорал-гидрат — вещество, плавящееся при 68°, имеющее характерный запах и действующее успокаивающим и усыпляющим образом на организм. Существование хлорал-гидрата представляет для нас тот интерес, что он дополняет представление наше об альдегидах. Хотя хлорал-гидрат легко отдает воду (при обыкн[овенной])

температуре под колоколом над P_2O_5), с хлористым ацетилом не образует эфира, а разлагает его, как вода, и потому может быть признан за соединение хлорала с кристаллизационной водой $CCl_3CHO + H_2O$; на некоторые факты напр[имер], фиолетовое окрашивание с фуксино-сернистой кислотой, свойственное альдегидам и не принадлежащее хлоралю, а также определение эквивалента лучепреломления заставляют принять для него формулу $CCl_3C(OH)_2$, т.е. признать хлорал-гидрат за треххлоренный этилиденгликоль.

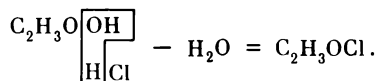
Если действовать на хлорал-гидрат веществом, отнимающим воду, то получается тяжелое пахучее масло, именно самый хлорал. При действии воды хлорал опять переходит в кристаллический гидрат, словом, это есть представитель простейшего охлоренного альдегида.

Подобные же охлоренные вещества могут получаться еще легче из альдегидов ароматических. Если подвергать охлорению уксусный альдегид без пособия щелочи, то влияние соляной кислоты ведет к образованию конденсированного альдегида и в этом случае прямое охлорение ведет к образованию три-хлор-масляного альдегида, или бутир-хлорала: $C_3H_4Cl_3(CHO)$, который получается также при охлорении паральдегида.

Лекция IX. Кроме тех форм галоидных производных, о которых мы говорили и которые заключают в себе альдегидную функцию, мы указали такие формы, где эта функция более не существует, потому что водород альдегидной группы замещен галоидом. Такие вещества могут рассматриваться как продукты замещения водорода альдегидной группы или остатка карбоксильной—кислотной хлором, т.е. как хлор-ангидриды.

Хлор-ангидриды по происхождению действительно являются хлоропроизводными, т.е. фактически могут быть получены упомянутым замещением, именно чрез кислоту. Кроме того, хлор-ангидриды могут быть с известной точки зрения рассматриваемы как ангидриды смешанные, как ангидриды органической и галоидо-водородной кислоты.

Если мы напишем уксусную кислоту так[им] обр[азом]: радикал и водный остаток и поставим рядом соляную кислоту, то тогда из этих частиц выделятся элементы воды и будет получен хлор-ангидрид:



Таким образом, это вещество является продуктом замещения водного остатка кислоты галоидом или водорода альдегида — галоидом.

Этому последнему взгляду отвечают факты: есть случаи, где галоидные производные соответствуют этому последнему отношению и, в особенности, такой случай определен в ароматическом ряду для бензойной кислоты. Впервые хлор-ангидрид бензойной кислоты был получен действием хлора на масло горьких миндалей.

Но обыкновенно хлор-ангидрид получается путем замещения водного остатка в кислоте. Замещение это идет особенно легко при действии галоидных соединений фосфора, хотя также возможно образование их действием соляной кислоты. Доказано, напр[имер], что кислота и алкоголь образуют сложный эфир под влиянием галоидоводородной кислоты; это именно образование зависит от того, что предварительное действие водородных кислот направляется на органическую кислоту. Но получение хлор-ангидрида почти исключительно опирается на действие галоидных соединений фосфора. Реакция здесь будет та же самая, что и для алкоголя, — общая реакция перехода гидрата в галоидный ангидрид. Действовать можно каким-нибудь соединением хлористого фосфора; обыкно-

венно же употребляют пяти-хлористый, пяти-бромистый фосфор:

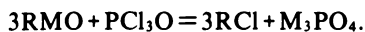


хлор-ангид[рид]

Стало быть, когда мы подействовали одной частицей на одну частицу, то в результате получили смесь хлор-ангидрида с хлор-окисью фосфора. Если теперь к смеси полученного продукта прибавить соли той же самой кислоты, то оказывается, что соли можно взять две частицы:



С первого взгляда показалось бы, что можно взять три частицы соли; в самом деле, если бы три частицы реагировали с одной частицей хлор-окиси фосфора, то можно бы было себе представить, что выделяется хлор-ангидрид в количестве трех частиц и образуется орто-фосфорная соль:



Но соли фосфорной кислоты с тремя атомами металла в большинстве случаев непостоянны, обладают щелочным характером, так что реакция идет

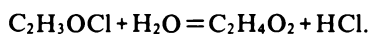
только с двумя частицами и из $\text{P} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ получаем соль — PMO_3 метафосфорной M_2O_2

кислоты и MCl . Нормальную реакцию мы можем себе представить таким образом, что хлор обменивается замещением водного остатка. Если стать на эту точку зрения, то получим следующее: заместились 2 кислородных и два метильных атома¹⁶⁹; кислород остался на своем месте, а радикал из двух частиц образовал две частицы хлор-ангидрида. Но это соединение не существует, а выделяется хлористый металл и остается обыкновенная метафосфорная соль. Что касается до треххлористого фосфора, то здесь мы имеем переход к фосфористой кислоте. Реакция с ним неудобна, так как трудно здесь избавиться от фосфористого соединения; кроме главной реакции могут происходить в данном случае и побочные. Могут получаться смешанные ангидридные соединения и эти вещества являются очень упорными примесями.

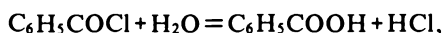
Хлор-ангидриды кислот легко вступают в двойные разложения.

Наиболее характерные и обыкновенные хлор-ангидриды — это, во-первых, *хлористый ацетил*, — бесцветная жидкость, кипит при 55° , с едким запахом, несколько напоминающим запах уксусной кислоты, а также, понятно, и соляной. Другое вещество более стойкое, не так легко разлагаемое, одаренное также едким запахом — *хлористый бензоил*.

Двойное разложение характеризуется действием воды; хлористый ацетил, напр[имер], дымит, потому что влажностью воздуха разлагается с образованием соляной и уксусной кислот. Если влить в воду некоторое количество хлористого ацетила, то в первый момент он падает в виде капель на дно и затем уже начинается реакция, и мало-помалу маслообразность жидкости исчезает, она ею разогревается, и получают уксусная и соляная кислоты:



То же самое происходит и с хлористым бензоилом, но только менее быстро; даже и при продолжительном взбалтывании все-таки остается еще маслянистая жидкость; но если ее прокипятить, то получится то же, что и в первом случае:

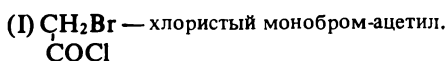


поэтому вообще можно сказать, что хлор, находящийся в альдегидной группе или в соединении с группой карбоксильной, обладает значительной способностью к двойным разложениям.

Понятно поэтому, что там, где мы имели частицы галоида в двух состояниях, одну в соединении с углем окисленным, другую — с углем гидрогенизированным, то результаты совершенно различны; напр[имер], имеем уксусный альдегид, заместим атом водорода в альдегидной группе и атом водорода в метильной: CH_2ClCOCl . В этом случае два хлора оказывают совершенно отличные отношения: если действовать на это соединение водою, то первый выделяется очень легко, второй только при большем количестве воды и после продолжительного кипячения, т.е. сначала получается моно-хлор-уксусная кислота — CH_2ClCOOH ; но если действие продолжить, то получится гликолевая кислота двуатомная одноосновная — CH_2NOSOON . Если же мы, наоборот, обработаем кислоту многоатомную хлористым фосфором, то так как действие пятихлористого фосфора простирается на спирт так же хорошо, как и на кислоту, мы получим замещение обоих водных остатков галоидом.

Понятно, что кислота, подвергаясь замещению другими галоидами, может давать соответствующие этим галоидам соединения. Таким образом, кроме хлор-ангидрида могут существовать также и бром-ангидриды и иод-ангидриды. Понятно также, что кислота, замещенная в углеводородной группе, может давать такие же замещенные галоид-ангидриды: хлор-ангидриды хлор-уксусной кислоты можно приготовить действием пятихлористого фосфора на гликолевую кислоту, также хлорированием хлористого ацетила, а пожалуй также действием PCl_5 на монохлор-уксусную кислоту. Можно также образовать, напр[имер], хлористый ацетил (II), его бромировать или бромистый ацетил и его хлорировать (I) и т.д.

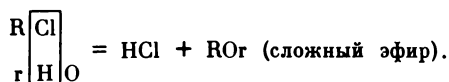
В результате получаются такие вещества:



Вещества эти отличаются расположением галоидных атомов; при реакциях водою они легко разлагаются. Первое обменивает хлор на водный остаток и дает бромоуксусную кислоту, второе дает хлороуксусную кислоту.

Различные случаи обмена хлор- и бром-ангидрида имеют место не только с водою, но вообще с гидратами и даже веществами не гидратными, а только заключающими водород, способный легко обмениваться, напр[имер], водород аммиакальный.

И вот, в силу этого галоид-ангидриды являются очень часто веществами употребительными для того или другого замещения, напр[имер], для реакции со спиртами:



Спирты с галоид-ангидридами дают вообще соляную кислоту и сложные эфиры. Галоид-ангидриды с аммиаком дают замещение хлора аммиакальною, так называемую, *амидную группу* NH_2 и получаются *амиды кислот*. Вообще хлор хлор-ангидридов кислот легко подвергается замещению. Но не во всех случаях частицы реагируют с хлором; есть случаи, когда реакция, прежде чем направиться на хлор, направляется на кислород; это именно случаи цинкоорганических соединений. Мы изучили образование третичных спиртов и соответствующее образование кетонов из цинк-алкилов и хлор-ангидридов.

Само собою разумеется, что если бы мы имели кислоту многоосновную, т.е. заключающую более одной карбоксильной группы, то тогда и хлор-ангидрид мог получиться более, чем с одним атомом галоида в составе.

Если взять простейший случай хлор-ангидрида двуатомной кислоты — фосген COCl_2 , хлор-ангидрид угольной кислоты, то соответствующее вещество более сложное в ряде двучосновных кислот будет



Хлор-ангидриды весьма тесно связаны с ангидридами кислот.

Так, формы, подобные существующим для алкогoлей, должны очевидно существовать и для кислот:

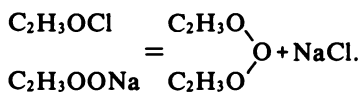
$\text{R}''\text{O}$ — для двучосвной кислоты,

$\begin{array}{l} \text{R}' \\ \nearrow \text{O} \\ \text{R}' \end{array}$ — для одноосновной кислоты.

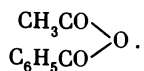
Выражение везде одно и то же; разница только та, что в обоих случаях R без кислорода, в другом содержит кислород. Так как вторая форма представляет сравнительно более сложное отношение, то случаев образования ангидридов из кислот посредством прямой потери воды мы практически не знаем, тогда как образование ангидрида из двуатомной кислоты потерей воды совершается сравнительно очень легко, по крайней мере, во многих случаях.

Вторая форма считалась одно время вовсе несуществующей. Когда существовала еще частичная теория, спорили о том, что такое вода; написавши, что кислород $=8$, а не $=16$, спрашивали, есть ли она HO или H_2O_2 , а так как в укусной кислоте воды нет, а есть только водный остаток, то одно время отрицалась совершенно возможность получения ангидрида. Жерару, благодаря судьбе или случаю, удалось получить ангидрид кислоты, хотя это вовсе не согласовывалось с его первоначальной теорией.

Вот то соединение, которое впервые приготовил Жерар, и способ приготовления, отвечающий этой реакции. Галоид-ангидрид кислоты, действуя на гидратную кислоту, давал этот ангидрид; но здесь надобно брать не свободную кислоту, а ее соль. Если мы, напр[имер], возьмем $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ — хлористый ацетил и $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ — укусно-натриевую сол., то хлор с натрием выделяются и радикал $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ примыкает к кислороду, который и связывает вообще оба остатка вместе



Этот способ весьма общ. Понятно, что если мы возьмем вместо одной кислоты две разных кислоты, кислоту укусную и масляную, укусную и бензойную, тогда двойным разложением мы должны получить смешанный ангидрид. Можно, напр[имер], действовать хлористым ацетилом на бензойно-натриевую или калиевую соль и наоборот: хлористым бензоилом на укусно-натриевую или укусно-калиевую соль; в результате получается смешанный ангидрид, заключающий радикал ацетила и радикал бензоила, связанные вместе кислородом:



На эту группу $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \searrow \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$ можно указать как на характерную для ангидридов кислот.

Если мы имеем, с одной стороны, уголь окисленный, с другой, уголь гидрогенизированный, то получаем сложный эфир; если уголь с обеих сторон

гидрогенизированный, то и [получаем] простой эфир. Приготовление ангидридов может быть упрощено.

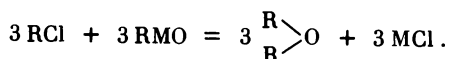
Действием пяти-хлористого фосфора на кислоту получилась смесь хлор-оксифосфора и галоид-ангидрида; затем мы действовали двумя частицами соли для того, чтобы хлор-окись фосфора также послужила для образования галоид-ангидрида; в результате мы, стало быть, получили из частицы кислоты, двух частиц соли и частицы пятихлористого фосфора три частицы хлор-ангидрида. Для того, чтобы перейти к ангидриду, на хлорангидрид нужно было бы действовать солью. Если в предыдущей реакции вместо того, чтобы действовать двумя частицами соли, мы подействуем пятью, то на каждую частицу хлор-ангидрида придется по одной частице соли; в результате будет еще двойное разложение с образованием хлор-ангидрида кислоты. Следовательно, реакция проходит следующие фазы:



Далее при действии двумя частицами соли:



Образовалось таким образом три частицы хлор-ангидрида. Если эти 3 частицы хлор-ангидрида кислоты будут действовать на 3 частицы соли кислоты, то в таком случае, очевидно, получится 3 частицы ангидрида и хлористый металл:

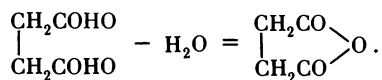


Таким образом, увеличивая количество соли, мы можем перейти действием хлористых соединений фосфора на кислоту и ее соль прямо к ангидриду кислоты.

Все это относится к ангидриду кислот одноосновных. Ангидриды же эти могут быть весьма разнообразны. Простейший из них — ангидрид уксусной кислоты — маслообразная бесцветная жидкость с точкой кипения 138° , обладает весьма едким запахом, напоминающим запах уксусной кислоты, так как вследствие гидратирования на счет влажности воздуха переходит в уксусную кислоту. Если взять уксусный ангидрид и слить его в воду, то сначала он падает тяжелыми каплями, затем растворяется, и оказывается, что жидкость содержит уксусную кислоту.

Бензойный ангидрид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}—\text{O}—\text{COC}_6\text{H}_5$ — кристаллическое вещество. Смешанный уксусно-бензойный ангидрид $\text{CH}_3\text{CO}—\text{O}—\text{COC}_6\text{H}_5$ также кристаллическое вещество, но представляющее ту особенность, что его нельзя перегонять: при перегонке является смесь уксусного ангидрида с бензойным: частицы могут образоваться весьма различной летучести и в силу этого происходит разложение.

Что касается до ангидридов, заключающих более одной карбоксильной группы, то есть случаи, где образование их может происходить прямо. Вообще замечено, что кислоты α , т.е. все те, в которых карбоксильные группы примыкают к двум соседним атомам угля, весьма легко дают ангидриды прямо с отнятием воды. Так, напр[имер], этилено-янтарная кислота дает янтарный ангидрид:

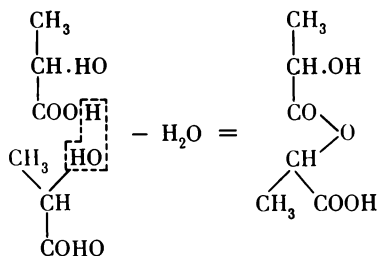


Так орто-фталевая $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COHO})_2$ легко дает фталевый ангидрид — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, тогда как изомерные с ней терефталевая и мета- или изофталевая кислоты оказываются к образованию ангидрида такой прямой потерей воды не способны.

Лекция X. Сказанное об ангидридах кислот относится к тем кислотам, которые заключают более одной карбоксильной группы в составе. Спрашивается теперь, как происходит образование ангидрида, если есть еще гидроксильная группа?

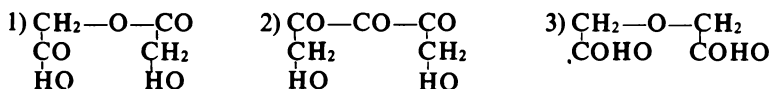
Образование это особенно легко происходит в сложном эфире. Если взять, напр[имер], алкоголь и нагревать его, то он не изменяется; то же самое относится и к кислоте: при простом нагревании она не дает еще ангидрида. Но если взять кислоту и алкоголь без примеси каких бы то ни было других веществ, то тогда образование сложного эфира происходит с особенной легкостью.

Вот этому последнему условию легкого образования ангидридов будут удовлетворять до известной степени те кислоты, у которых атомность превышает кислотность или, что все равно, те кислоты, которые кроме карбоксильной группы содержат еще и гидроксильную; такова, напр[имер], кислота молочная, относящаяся к ряду так называемых окси-кислот. Получить молочную кислоту в чистом состоянии — $C_3H_6O_3$ не удастся: если водный раствор ее выпаривать, то кислотность жидкости начинает уменьшаться, прежде чем состав ее достигнет этой формулы. Когда мы попробуем удалить еще некоторое количество воды, то вместо того, чтобы удалилась вода из раствора, будет удаляться вода из самой кислоты и вместо кислоты получается особого рода ангидрид, который является, так сказать, представителем сложных эфиров. В самом деле, если мы будем иметь, с одной стороны, частицу этилидено-молочной кислоты и, с другой стороны, частицу той же кислоты, то мы увидим, что на счет алкогольного гидроксила одной частицы и кислотного гидроксила другой может образоваться ангидрид; произойдет то, что называется внутренней этеризацией:



Это будет ди-молочная кислота или, как называют ее еще, безводная молочная кислота; образование ее вещества наступает прежде, чем ушла вода. Здесь частицы молочной кислоты заключают только один кислотный водный остаток и ясно, что образование этого вещества должно сопровождать уменьшение кислотности. Для кислоты гликолевой это происходит не так легко; но есть способ путем окисления получить ди-гликолевую кислоту, соответствующую ди-молочной.

Теоретически говоря, будем ли мы брать молочную кислоту или для большей простоты гликоловую, мы всегда должны иметь по меньшей мере 3 случая. Две частицы гликолевой кислоты могут быть соединены соответственно следующему: кислотные стороны одной частицы с алкогольной стороной другой частицы посредством кислорода; затем, кислотная сторона одной частицы с кислотной же стороной другой — тогда алкогольные стороны со своими водными остатками останутся нетронутыми, или же CH_2 соединено посредством кислорода с другим CH_2 и одни кислотные стороны останутся нетронутыми:

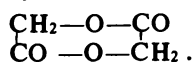


Вот какое здесь получается разнообразие; на счет такой кислоты можно получить вещество, которое, сохраняя свою кислотность вполне, должно считаться простым эфиром, так как дегидратация произошла на счет двух алкогольных

гидроксильных, или может получиться вещество спиртовое, неокисл., которое произошло путем дегидратации карбоксильных водных остатков (2) и, наконец, вещество, в котором кислотность уменьшилась наполовину и которое отвечает сложному эфиру, где, с одной стороны, спирт, с другой, кислота (1).

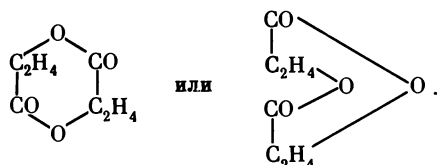
То же самое мы будем, разумеется, иметь и для других подобных кислот.

Но на этом дегидратация не остановится; раз мы имеем еще в частице водный остаток, т.е. негидратированную частицу, дегидратация может идти дальше для образования полного ангидрида и для гликолевой кислоты, напр[имер], получается такое вещество:



Полученное вещество есть полный ангидрид гликолевой кислоты и имеет название гликолид.

То же самое может произойти и в молочной кислоте. Выделение воды может идти дальше образования димолочной кислоты; из нее выделится новый пай воды и получится полный ангидрид. Так из этилидено-молочной кислоты путем подобной дегидратации получается полный сложно-эфирный ангидрид, известный под именем лактид¹⁷⁰:



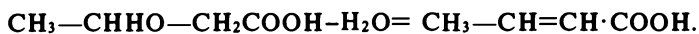
Это твердое тело, которое при продолжительном нагревании с водой или еще лучше со щелочью дегидратируется¹⁷¹ и дает молочную кислоту.

Итак, для кислот, заключающих спиртовые и кислотные водные остатки, реакция для дегидратации идет особенно легко при участии различных сторон частицы. Но если это возможно для двух частиц, то спрашивается, возможна ли дегидратация в одной частице вещества, с одной стороны, на счет водного остатка спирта, с другой — на счет водного остатка кислоты.

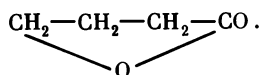
Такие случаи имеют действительно место; однако же оказывается, что они бывают возможны только для кислот определенного строения, т.е. при известном взаимном отношении водных остатков, входящих в состав частицы окси-кислоты. Простейший случай наступает при четырех атомах углерода в составе, и происхождение ангидрида, о котором я хочу говорить, указывает, что именно нужно не менее четырех атомов углерода иметь в составе частицы для того, чтобы подобная дегидратация оказалась возможной. В самом деле, если мы возьмем нормальную масляную кислоту, то для нее мы имеем три окси-масляные кислоты — $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, которые можно различать названием α , если замещение произошло в α CH₂; β , если замещение произошло в β CH₂ и, наконец, γ -окси-масляная кислота, когда замещение в CH₃.

Как спрашивается, идет здесь дегидратация? Оказывается, что дегидратация α -вещества отвечает случаю дегидратации молочной кислоты. В самом деле, обыкновенная молочная кислота, или этилидено-молочная, есть вещество, построенное таким образом: $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$. Если сравнить ее с кислотой пропионовой, то она является α -окси-пропионовой кислотой, и вот здесь мы имеем случай с образованием димолочной кислоты. Но кроме этилидено-молочной кислоты, мы знаем еще и этилено-молочную — $\text{CH}_2\text{(OH)—CH}_2\text{—COOH}$, которая по сравнению с пропионовой кислотой есть β -окси-пропионовая кислота. Если это вещество подвергается нагреванию и вследствие этого теряет воду, то результатом этой потери является не ангидрид кислоты, а неопределенная кислота — акриловая;

вообще, если мы берем кислоту β -окси, то подвергая ее действию дегидратирующих реагентов (по отношению к кислотам, очень удобен треххлористый фосфор), мы можем переходить к кислотам акрилового ряда. Так, многие из этих кислот и были получены таким способом. В этом случае из β -окси-масляной кислоты с водным остатком выделяется водород, и мы получим непредельную кротоновую кислоту:

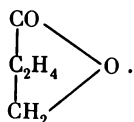


γ -Окси-масляная кислота $\text{CH}_2\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ — вещество весьма непостоянное, хотя и образует совершенно определенные соли; но при попытке выделения ее дает ангидрид. Ангидрид этот — вещество предельное, образуется на счет гидроксила алкоголя и гидроксила кислоты, так что должно иметь формулу:

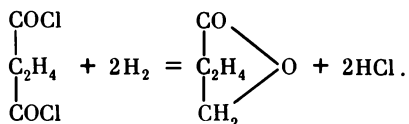


Такие ангидриды являются большей частью летучими веществами, для жирных кислот — жидкостями. Фиттиг назвал эти ангидриды общим именем *лактонов*.

Простейший лактон, соответствующий γ -оксимасляной кислоте, — жидкость, кипящая с небольшим при 200° ; при кипячении со щелочью {лучше всего с $\text{Ba}(\text{HO})_2$ } присоединяет воду или правильнее — щелочь и переходит в соль кислоты. Как скоро пытаются эту кислоту выделить, то вместо свободной кислоты получается ангидрид. Подобно ацетону это вещество летуче, обладает приятным запахом; оно мало еще исследовано, но резко отлично по способности образовать кислоту при соединении воды или щелочи:



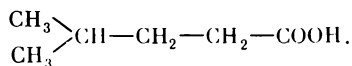
Бутиролактон был получен уже давно, но считался за альдегид профессором Казанского университета Зайцевым. Способ его получения заключается в следующем: если действовать на амальгаму натрия хлористым сукцинилом, т.е. хлорангидридом янтарной кислоты, то и получается лактон:



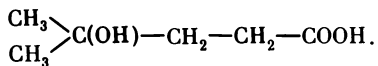
C_2H_4 — это этилен; в янтарной кислоте он соединен с двумя карбоксилами; в хлор-ангидриде вместо водного остатка стоит хлор. В конечном результате восстановление амальгамой натрия ведет к замещению хлора водородом. Самое простое и более всего вероятное предположение было бы то, что при этом образуется альдегид; но это вещество лишено альдегидных свойств; при кипячении же со щелочью оно способно, присоединяя воду, обращаться в соль γ -оксимасляной кислоты, вследствие чего веществу этому и дают формулу лактона.

Так как в янтарной кислоте C_2H_4 несомненно присутствует, то отсюда уже несомненно явствует, что группы CH_2 и CO , к которым кислород примыкает, разделены группой C_2H_4 , и что образующаяся кислота есть γ -кислота. Как скоро это было установлено Фиттигом, были испробованы и другие γ -кислоты и получены способы приготовления различных лактонов. Так, напр[имер], известно, что группа

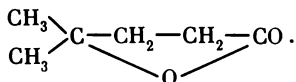
СН, подвергаясь окислению, обращается в группу СНО. Подобный случай дает изо-капроновая кисл[ота]:



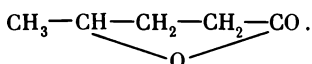
Если эту кислоту окислять марганцевокислой солью, то получится лактон, который способен переходить в соль окси-изокапроновой кислоты. Этот случай образования лактона из капроновой кислоты возможен тогда, когда водный остаток находится на γ -месте, то есть при окислении сначала должна образоваться оксикапроновая кислота такого строения:



Из нее потерей воды получаем изокапролактон:



Для валерьяновой кислоты с пятью атомами угля также получен валеролактон:



Вообще говоря мы можем принять за правило для жирных кислот, что если гидроксил карбоксильный и гидроксил алкольный в расстоянии один от другого, отвечающем γ -положению, то в результате с особой легкостью получается лактон.

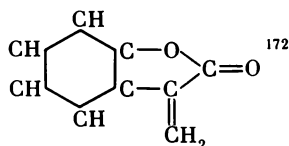
Были прежде известные аномальные случаи, что иные кислоты при обработке их щелочью, просто присоединяли к себе щелочь и давали соль. Вот это теперь подводится к образованию лактонных ангидридов. К этому образованию подходит одно весьма известное и довольно интересное вещество, принадлежащее к ароматическому ряду.

Если в ароматической группе находится водный остаток, а сама ароматическая группа замещает Н в акриловой кислоте так, что водный остаток ароматической группы помещается относительно карбоксильной группы на γ -месте, то может наступить такая же дегидратация, как в предыдущих случаях, результатом чего и является особое вещество — кумарин $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$.

Вещество это мы часто встречаем в природе: множество растений из природы злаков и растений бобовых заключают особое приятно пахучее вещество, которое в значительном количестве встречается в так называемых бобах Топко, плодах растения *Cumagana odorata*.

Приятный запах свежего сена, напр[имер], обуславливается этим именно веществом, которое, как теперь оказывается, будет принадлежать к числу лактонов.

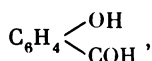
Образование лактонового ангидрида возможно только под условием орто-положения C_6H_4 ; при соблюдении этого условия получится:



Совершенно так же, как и в других лактонах, здесь возможно присоединение щелочи. Если действовать на кумарин едкой щелочью на холоду, то оказывается в результате соль особенной кислоты, которую называют *кумариновой кислотой*. Если, однако, действовать на кумарин щелочью при кипячении, то в результате получается особая, отличная от первой, изомерная с ней кислота, известная под именем орто-кумаровой кислоты:¹⁷³

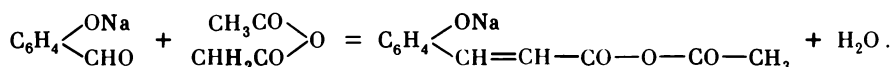


Перкину удалось получить кумарин синтетическим способом, на основании которого можно думать, что в бензольном ядре замещающие остатки находятся в орто-положении. Способ этот заключается в действии уксусного ангидрида и уксусно-натриевой соли на альдегид салициловой кислоты:

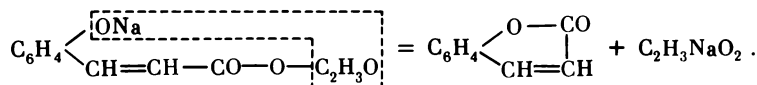


которая есть не что иное, как орто-окси-бензойная кислота.

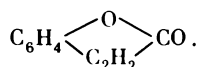
При действии уксусным ангидридом на натровое производное салицилового альдегида, сначала происходит альдегидная конденсация, т.е. выделение кислорода альдегидной группы вместе с двумя атомами Н из метильной группы одного из ацетиллов, так что от метильной группы остается СН



Потом происходит выделение элементов уксусно-натровой соли:



В результате мы имеем синтез, который ведет к образованию кумарина. Каким образом это образование происходит — вопрос еще не совсем выясненный, но во всяком случае реакция заключается в том, что из групп СН и СН образуется группа C_2H_2 и кислород, соединяясь с СО, дает образование лактону:



Этот способ искусственного образования кумарина положительно указывает, что здесь имеет место отношение орто.

Кроме того, этот способ дал возможность получить кумарин еще более сложный. Так, Перкин брал пропионовую, масляную кислоты в виде ангидридов и, действуя на салициловый ангидрид, получал соответствующие кумарину вещества.

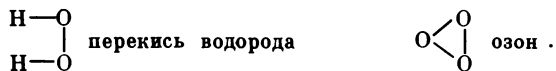
Лекция XI. Рядом с кислотными ангидридами, о которых мы говорили, нам приходится поставить малоизвестные, но интересные кислородистые вещества, именно *перекиси органических радикалов*.

Вещества эти отвечают перекисям минеральным и той категории настоящих перекисей, представителем которых является перекись бария; и так как вообще мы можем уподоблять органические радикалы водороду и множество соединений

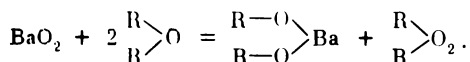
производить, по старому взгляду, через замещение в воде, то такой способ можно представить себе и относительно перекисей.

Надобно заметить, что в органических и минеральных перекисях смешиваются иногда различные вещества; перекись бария, напр[имер], и перекись марганца; вещества эти совершенно различные. Отсутствие способности давать двойными разложениями перекись водорода показывает, что, по всей вероятности, перекись марганца есть не что иное, как марганцовисто-кислый марганец $Mn(MnO_4)$.

Эти перекиси мы должны оставить и взять перекиси настоящие, относительно которых всего вероятнее принять, что у них атомы кислорода находятся между собою в известной связи. Такая связь кислородных атомов между собой не может подлежать сомнению в озоне, а аналогия перекиси водорода и озона также не подлежит сомнению. Отношение между озоном и перекисью водорода может быть видно из этих формул:



Перекиси органических радикалов были изучены до некоторой степени не так давно. Английский химик Броди получил эти вещества двойным разложением с перекисью бария: если на перекись бария действовать ангидридом кислоты (разумею кислоту одноатомную), то происходит соль и вместе с тем перекись; две частицы ангидрида будут подвергаться разложению: одна пойдет на образование баритовой соли; другая частица превратится в вещества, заключающие вовсе более кислорода, чем ангидрид:



Такие случаи имеют место для ангидридов масляного, уксусного и бензойного. По всей вероятности много перекисей можно получить таким образом. Но впрочем, самое получение их в известной степени затруднительно: это или жидкие, или кристаллические вещества, но до такой степени легко разлагаемые, что, напр[имер], при неосторожном нагревании взрывают.

Перекиси кислотных радикалов еще могут существовать, что же касается перекисей с радикалами алкогольными, то на существование их есть только намеки, и относящиеся сюда вещества с определенностью неизвестны.

Есть еще целый класс веществ, которые являются до известной степени примыкающими к перекисям. Класс этот весьма интересен и специально характеризуется тем, что существует исключительно для ароматических веществ.

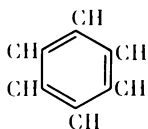
Нельзя сказать, чтобы положительно не могло существовать таких веществ для тел жирных, но для них еще до сих пор подобного соединения не получено; для ароматических же их существует очень много. Если сравнивать эти вещества с теми ароматическими углеводородами, из которых исходили, то имеем случай замещения водорода кислородом, но не в эквивалентном количестве, а так, что на каждый атом водорода становится атом кислорода. Вещества, полученные таким замещением двух атомов водорода двумя же атомами кислорода в одной частице ароматического углеводорода называются *хинонами*.

Название это дано было первоначально одному веществу, но впоследствии при расширении результатов опытов имя сделалось родовым. Под именем хинонов разумеют, собственно говоря, вещества не всегда вполне аналогичные. В самом деле, для некоторых углеводородов хиноны получаются с большой трудностью и являются одаренными также свойствами, которые до известной степени напоминают перекиси. Для других углеводородов, напротив, эти вещества являются одаренными большою стойкостью и свойствами, которые напоминают скорее свойства кетонов.

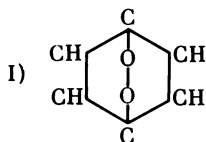
Действительно, формулы химические для этих веществ могут быть одни и те же, в то время как формулы рациональные вполне различны.

Возьмем, напр[имер], бензол C_6H_6 ; замещая 2H двумя O, мы имеем $C_6H_4O_2$, простейший хинон, который является представителем и родоначальником хинонов вообще. Каково же, спрашивается, строение этого вещества?

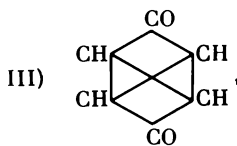
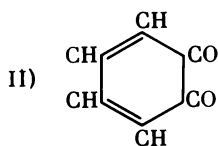
Если мы возьмем бензольную формулу Кекуле, то для этого вещества оказывается возможным только один способ строения. В самом деле, в формуле Кекуле:



всегда мы имеем CH, следовательно, двуатомный кислород не может замещать одноатомный водород. Если же замещение происходит с сохранением двойной связи с атомами водорода, ясно, что мы придем к формуле перекиси, т.е. что каждый из двух атомов кислорода, замещающих водород, только одним средством соединен с углем, но в то же время оба атома O соединены между собою:

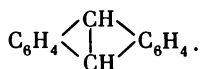


Если же связь не сохранится, то можно себе представить, что являются группы такого рода:

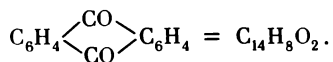


т.е. что уголь в известном месте уже не будет представлять обыкновенной бензольной группировки: окислится и представится в виде группы CO (III формула относится к другой бензольной схеме, где каждый уголь считается соединенным с тремя другими). Есть, таким образом, два представления, которые допускают или присутствие двух групп CO, или присутствие элементов кислорода, между собой связанных. Но для бензола по схеме Кекуле можно иметь только одно представление, вот почему. Фактически мы знаем, что вещества, известные под именем хинонов, принадлежат не к орто-ряду, а к ряду пара-¹⁷⁴. Схема бензола допускает присутствие двух карбонильных групп с разрывом двойной связи только при положении орто-. Если же мы будем брать положение пара-, то двойная связь не может уничтожиться, потому что тогда уголь получил бы свободное сродство; поэтому всего вернее, что атомы кислорода в хиноне являются между собою связаны (I).

Но если убедившись, что хинон есть для простейшего ароматического углеводорода бензола пара-производное, мы приходим к формуле хинона такого строения, которую можно считать перекисью, то для других углеводородов, более сложных, возможно весьма легко и другое строение хинона. Возьмем, напр[имер], *антрацен*:¹⁷⁵



Если связь между СН и СН разрывается, а два атома водорода из них уходят, то, очевидно, удобно поместиться на месте их кислороду и получится соединение, которое имеет кетонную формулу:



Таким образом, есть настоящие хиноны, которые отличаются перекисными свойствами (бензохинон или хинон собственно) и такие, которые называются этим именем лишь по привычке, неправильно. Они в сущности не хиноны, а особые кетонные соединения, по отношении эмпирического состава их одно и то же.

Особенно поучительным будет пример *нафталина*, для которого имеются случаи обеих категорий.

Предпославши эти замечания относительно хинонов, начнем с более простого вещества, которое дает тон всем остальным хинонам и от которого они получили свое название. Название хинон получило это вещество потому, что было приготовлено из хинной кислоты, которая, как известно, получается в виде известковой соли обычным продуктом при добывании алколоида из хинной корки; вещество, представляющее тетра-окси-бензойную кислоту, к которой присоединено шесть атомов водорода: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{COOH}$. Это производное отвечает типу гекса-хлоробензолному или полной гидрогенизации бензольного ядра, при которой дальнейшая гидрогенизация уже невозможна.

Эти кислоты были подвергнуты влиянию окисляющих веществ проф[ессором] Воскресенским. Вещество, которое он главным образом получил, было желтого цвета, кристаллическое, летучее, одаренное особенным свойством, напр[имер], довольно резким запахом, напоминающим несколько запах хлора. Воскресенский назвал это вещество хиноилом.

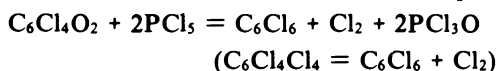
Затем Вёлер дал этому веществу название хинона и указал для него целый ряд превращений, из которых главное — способность принимать в свой состав водород и переходить в вещество, которое Вёлер назвал *гидрохиноном*: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$.

Гидрохинон — это обыкновенный двухатомный фенол, притом именно симметричный, т.е. принадлежит к параяду бензола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. Он имеет то характерное свойство, что окислением теряет два атома водорода и обратно переходит в хинон. К хинону он находится в таком же положении, как спирты к альдегидам.

Гребе получил особое вещество, которое происходит из массы различных органических ароматических веществ, если они одновременно подвергаются охлоряющему и окисляющему действию. Это вещество кристаллическое, содержащее хлор, было названо им хлоранилом и по составу оно оказалось производным хинона, которое заключает место водорода хлор: $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ — следовательно, под именем хлоранила должно разуметь *тетра-хлор-хинон*.

Гребе, исследуя содержание этих веществ, показал для хлоранила весьма замечательную реакцию.

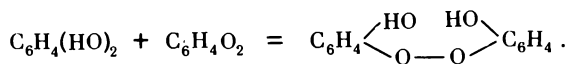
Если действовать на вещество, заключающее ангидрид кислоты, пятихлористым фосфором, то происходит замещение эквивалентное; здесь же реакция оказывается совершенно своеобразной в том смысле, что из охлоренного хинона получается метил-охлоренный бензол и в то же самое время выделяется часть хлора в свободном состоянии: из четырех атомов хлора, заместивших кислород, только 2 остаются присоединенными к бензольному ядру, а другие два выделяются. Если же мы примем, что два атома кислорода в хиноне взаимно связаны, то понятным становится, что 2 атома хлора должны быть свободны:



Нельзя утверждать, чтобы эта формула не подлежала сомнению; но она всего более и всего лучше согласуется со свойствами хинонов. Вначале склонны были считать хиноны орто-производными, но однако же более подробное изучение различных способов происхождения их показало, что это пара-производные. Потом оказалось, что много соединений ароматических однозамещенных, напр., анилин, подвергаясь окислению, дают хинон; на этом даже основывается способ получения хинона — окисление анилина хромо-калиевой солью и серной кислотой. Затем и двузамещенные производные дают хинон. Но хинон получается только из парасоединений: из соединений мета и ортохинона не получится. Всего лучше принять, что хиноны суть пара-производные и с этим согласно большинство химиков. Такое строение хинонов подтверждается еще одним и притом весьма интересным фокусом: существуют такие углеводороды, для которых пара-положение прямо является невозможностью. К числу их принадлежит *мезитилен* $C_6H_3(CH_3)_3$, симметрично трехметилированный бензол. Оказывается, что мезитилен, хотя и дает окислением хинон, но только отвечающий двуметилированному бензолу: одна метильная группа уходит, и в конце концов все-таки получается хинон с пара-положением атомов кислорода; если бы другое положение было возможно, то не было бы причины для такой реакции.

Хиноны вообще — вещества, окрашенные в желтый или красный цвет, при нагревании легко возгораются в длинных игольчатых формах и имеют сильный запах.

Между различными свойствами хинонов следует заметить способность к восстановлению и, во-вторых, еще способность входить в соединение с фенолами. Каковы эти соединения, настоящие ли химические частицы или соединения рыхлые, — вопрос открытый. Но факт заключается в том, что если на хинон действует какой-нибудь одноатомный фенол, то присоединяются две частицы фенольного вещества к частице хинона. Если же действие происходит между хиноном и двуатомным фенолом, то получается только присоединение одной только частицы. Самый гидрохинон есть один из таких двуатомных фенолов. Для этого случая можно представить себе, что соединение идет таким образом: один из кислородных атомов хинона замещается водным остатком гидрохинона, тогда как, с другой стороны, два атома кислорода равномерно распределяются между обеими группами C_6H_4



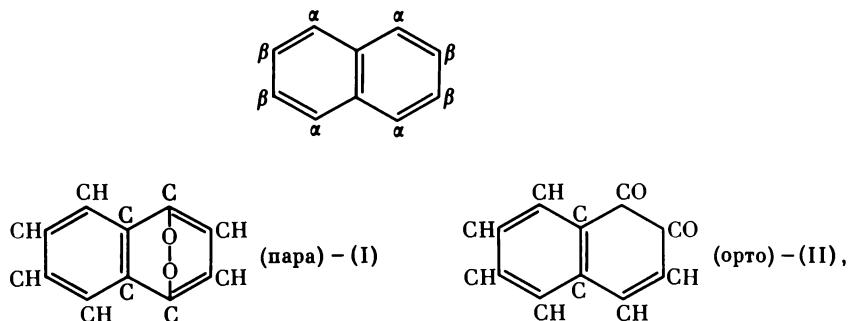
Соединение это действительно всегда и получается как промежуточный продукт, если смешивать гидрохинон с хиноном. Если восстановление хинона в гидрохинон идет не до конца, то получается тело, которое называют зеленым гидрохиноном, или хингидроном.¹⁷⁶ Гидрохинон бесцветен, хинон желт; если смешивать эти вещества, то получается темно-красный раствор и при выпаривании его получают иглы с красивым зеленым отливом.

Другие углеводороды, которые гомологичны бензолу, понятно, также могут давать хиноны, но все-таки с пара-положением кислородных атомов в ароматической части вещества. Так, могут быть получены толу-хинон, тимохинон и др. Вещества эти, кроме тимохинона, ничего особого не представляют. Тимол, из которого тимохинон получается окислением, как известно, есть метил-пропил-фенол (1.3.4). Для него получен еще дихинон, т.е. такое вещество, где две пары водородных атомов замещены двумя же атомами кислорода.

Лекция XII. Говоря о хинонах и о различии двух категорий их, я заметил, что для нафталина существуют обе эти категории. Хотя и то и другое представляет кристаллическое тело, но только одно из них — хинон.

Известно, что схема нафталина представляет два бензольных ядра, взаимно друг

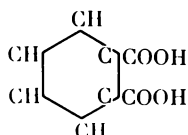
с другим дополняющих, и допускает α - и β -производные. α -Производные бывают те, которые содержат замещающую группу на 4-х симметричных местах, ближайших к месту сшивки двух бензольных ядер:



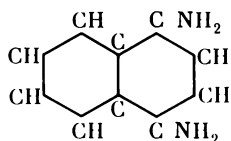
а другие будут принадлежать к β -производным. Мы имеем теперь два хинона, из которых один считается содержащим кислородные атомы в пара-положении, т.е. на местах α , и приходится принять, что эти атомы кислорода между собою соединены (I), тогда как, с другой стороны, является вещество, которому приписывается кетонная формула, где атомы кислорода занимают другое положение. Мы говорили, приводя бензольную схему Кекуле, что присутствие в ней двух групп CO возможно только при уничтожении двойной связи, иначе говоря, тогда, когда кислородные атомы находятся один к другому в орто-положении. Вот это положение здесь и допускается (II): один атом кислорода мы будем иметь в α -положении, другой в положении β . Хотя возможно представить себе и другую формулу хинона, с несоседним положением атомов кислорода, но отношение веществ показывает, что один атом кислорода находится в соседстве с другим. Если принять, что мы имеем тут две группы CO, то образование их легко себе представить присоединением двух пар кислорода к соседним атомам углерода α и β , причем уничтожается между ними двойная связь.

Вещества эти получаются окислением определенных нафталиновых производных. Укажем главным образом, на чем основывается заключение о таком строении. Дело в том, что исходят из α -производных; берут α -нафтил-амин (амидонафталин), т.е. нафталин, где один атом водорода замещен аммиакальным остатком. Если мы подвергнем это вещество замещению сначала так, что радикал уксусной кислоты заместит водород аммиакальной группы, то получится так называемый *ацет-нафталид*.

В полученное вещество вводится вторая амидогруппа: сначала нитрованием, а потом рядом дальнейших превращений можно получить из α -амидонафталина диамидонафталин. Вторая амидная группа должна была занять новое место, но какое именно? Удалив первую амидную группу, мы в результате получаем опять тот же самый нафталин, т.е. новая группа NH_2 встала также на α -место. В α -нафтале три свободных α -места, и является вопрос, которое из этих 3-х мест занято новой группой NH_2 . Но дальше оказывается, что такой нафтилендиамин или диамидонафталин, можно подвергнуть окислению до полного разрушения, причем одна половина нафталиновой группы — одно бензольное ядро — разрушается и служит для образования двух карбоксильных групп. При окислении нафтолдиамина получается ортофталевая кислота:



Следовательно, две амидные группы удаляются при окислении вместе с ядром бензола, иначе говоря, они находились в одной и той же половине частицы, — а так как в ней только 2α , то оказывается, стало быть, что нафтилен-диамин будет иметь две группы NH_2 в пара-положении:



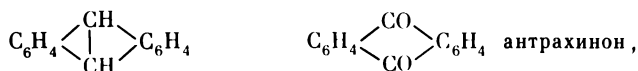
Если его окислять при соблюдении некоторых условий, он может переходить в нафтохинон (I), который, окисляясь дальше, может быть превращен дальше также в орто-фталевую кислоту.

Для второй формулы (II) нафтохинона также существуют доказательства. При окислении из него получается фталевая кислота, следовательно, оба кислорода в хиноне находятся в одном бензольном ядре, а затем на основании других превращений можно думать, что оба они находятся по соседству, причем один занимает α -место, а другой β -положение.

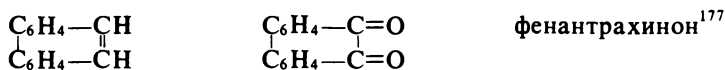
В самом деле, есть некоторые превращения ароматических веществ, которые легко происходят только для орто-производных, т.е. для соседних, смежных замещений. Такие случаи имеются теперь для тех и других хинонов, и отсюда выводится заключение, что два атома кислорода находятся в одной стороне нафталиновой частицы, во-вторых — в орто-положении, т.е. рядом.

Для других углеводов, преимущественно для более сложных, напр[имер], для антрацена и фенантрена известна только кетонная формула.

Антрацен мы уже описали; фенантрен будет совершенно отвечать антрацену. Как тот, так и другой заключают в своем составе фениленные группы; разница между ними заключается в том, что фениленные группы в антрацене между собою не связаны:



тогда как в фенантрене они являются между собою связанными:



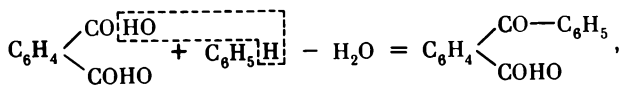
Словом, мы будем иметь, с одной стороны, производное этилена, которое потерпело замещение двумя фениленными группами, с другой, производное этилена, в котором произошло замещение двуатомным остатком — дифениленом.

Как от того, так и от другого углеводорода, в силу разрыва в некоторой степени связи между CH и CH , мы можем представить себе происхождение кетонных хинонов.

Антрахинон — вещество, которое из антрацена происходит весьма легко. Сравнительно несильным окислением впервые и было приготовлено женевскими химиками Гребе и Либрманом и названо окисью антрацена. Образование антрахинона в некоторых особых случаях не оставляет никакого сомнения относительно строения.

Если, напр[имер], действовать фталевым ангидридом или фталевой кислотой в присутствии, положим, хлористого алюминия на бензол, то происходит соединение хорошо нам известным порядком: с одной стороны, кислород карбоксильной группы, с другой, водород бензола легко элиминируются в виде воды, и может

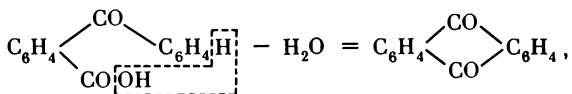
произойти новое сложное вещество:



которое может быть рассматриваемо, как бензойная кислота, в которой один атом водорода замещен радикалом той же бензойной кислоты; это есть *бензоил-бензойная* кислота, притом принадлежащая к *орто*-ряду. Кислота эта может быть получаемая и другими способами.

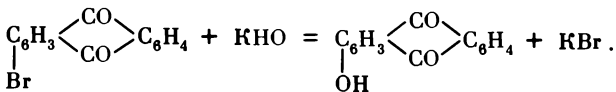
Если толил-фенил-кетон $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ подвергнуть окислению, тогда метильная группа служит для образования карбоксильной группы и получается бензоил-бензойная кислота. Но только получение этой кислоты из фталевой ругается, что группы CO и COOH находятся в орто-положении.

Если действовать хлористым алюминием более энергично или если на бензоил-бензойную кислоту действовать фосфорным ангидридом, то происходит дальнейшая дегидратация, которая и ведет к образованию антрахинона:



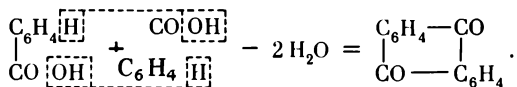
следовательно, дальнейшая дегидратация идет непременно на счет водного остатка кислоты и на счет водорода бензольного, потому что этот водород, как известно, сравнительно легко выделяется. Остается открытым вопрос: примкнула ли образовавшаяся из бензола группа C_6H_4 в орто-положении или в каком-нибудь другом?

Совершенно аналогичный случай образования является здесь на помощь: вместо простой фталевой кислоты можно взять кислоту *моно-бром-фталевую* (одно-обромленную). На счет этой кислоты можно проделать совершенно тот же ряд синтезов и, в заключение, действие едкой щелочи при высокой температуре дает оксиантрахинон:



Если это вещество подвергается окислению, то группа C_6H_3OH является более чувствительной к окислению: легко отпадает; в результате можно получить не что иное, как настоящую орто-фталевую кислоту, следовательно, группа C_6H_4 примкнула в орто-положении. Эти превращения весьма существенны для формулы самого антрацена.

С той же формулой антрахинона вполне согласуются и некоторые другие способы синтетического его происхождения. Укажем на главный, интересный по простоте образования. Дело заключается в том, что просто бензойный ангидрид или бензойную кислоту подвергают действию фосфорного ангидрида, простой, следовательно, дегидратации; в результате получается антрахинон:

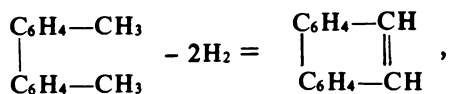


Действительно, этим способом мы получаем небольшое количество антрахинона. Этому способу, как мы дальше увидим, отвечают и способы происхождения некоторых окси-антрахинонов, подтверждая такое отношение.

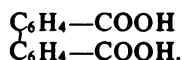
Наконец, прибавим, что если подвергается сухой перегонке бензойно-известковая

соль для получения бензофенона, то рядом, вследствие подобной дегидратации, получится небольшое количество антрахинона.

Что касается до фенантрен-хинона, то строение его подобно строению самого фенантрена; последнее же выводится из того, что фенантрен дает дифенил-производное и, следовательно, надо в нем принять 2 фенильных остатка, между собою соединенных. Самый способ получения идет таким образом: как два остатка фенила, связанные между собою, дают дифенил, так два остатка толиловых, связанных между собою ароматической группировкой, дают дитолил; если дитолил подвергают отнятию водородных атомов в группах CH_3 , то в конце концов он может перейти в фенантрен:



если же фенантрен окислить, то сначала получим фенантрен-хинон, а при дальнейшем окислении, — собственно при действии щелочи, мы можем прибавить к каждой группе CO водный остаток и получается *дифеновая* кислота, собственно *орто-дифенилдикарбоновая*



Все это не оставляет сомнения на счет строения фенантрена, а следовательно, и фенантрен-хинона. Получение этих веществ практического значения не имеет, но зато громадное практическое значение имеют производные антрахинона.

Мы видели, что, исходя из замещенной кислоты, можно получить замещенный антрахинон. Такие вещества получают или так, что замещенное уже вещество берется как материал для приготовления, или же тем, что в готовом антрахиноне водород замещается той или другой группой; вместо водорода можно вводить, напр[имер], бром или хлор и, действуя затем щелочью, заменить галоид гидроксильной группой. Действуя серной кислотой, можно получить так называемые сульфо-производные, а действуя затем щелочью, мы можем эту сульфо-группу заместить водным остатком и таким образом мы доходим до дву-окиси или даже до трех-окиси антрахинона.

Интерес лежит в том, что получаются часто вещества, отличающиеся прекрасными красящими свойствами.

Надо заметить, что окси-производные антрахинона являются несколько кислотами, так как, с одной стороны, они являются фенолами и кроме того они заключают карбоксильную группу и потому вещества эти в щелочном растворе, смотря по натуре щелочи, обладают тем или другим цветом. Таким образом, в числе различных окси-антрахинонов мы имеем знаменитое красящее вещество — *ализарин* и другое, сопровождающее ализарин красивое вещество — *пурпурин*.

Ализарин есть антрахинон, заключающий два водных остатка в орто-положении.

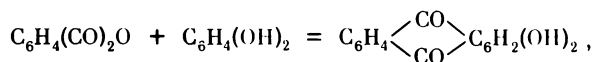
В последнее время ализарин добывался главным образом из растений — *Rubia* — марена, которое культивировалось между прочим у нас на Кавказе.

Состав ализарина был предметом весьма многочисленных исследований, так как он употребляется для окраски в красный, синий и фиолетовый цвет. Наконец, Гребе показал, что, перегоня ализарин с цинковой пылью, мы можем перейти к антрацену; а вскоре оказалось, что ализарин можно получать из антрацена рядом замещений и в последнее время химическое производство его из антрацена все более и более расширяется.

Рядом с ализарином можно получить различные другие красильные вещества, в том числе, напр[имер], пурпурин.

Выше было сказано, что в ализарине два водных остатка находятся в орто-

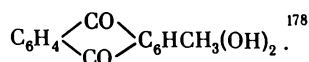
положении. Это доказывается тем, что ализарин можно получить из фталевой кислоты или фталевого ангидрида и пирокатехина:



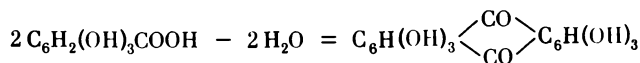
но так как водные остатки в пирокатехине находятся в известном, именно орто-положении, то можно утверждать, что это орто-положение они сохранили и здесь.

Пользуясь этим способом получения, можно получить и другие производные с другим строением. Тот же, напр[имер], фталевый ангидрид, если им действовать на гидрохинон, даст так называемый хинизарин — вещество, которое заключает водные остатки в пара-положении.

Затем возможны еще различные случаи замещения; напр[имер], вместо водорода водного остатка может существовать метильная группа или, напр[имер], число водных остатков может быть значительно больше. Здесь опять являются интересные случаи, так, напр[имер], в корне ревеня содержится особое кристаллическое вещество, которое было найдено и в других растениях, издавна названное *хризофановой кислотой*. Исследования показали, что это есть также окси-производное антрахинона, но только метилированное:



Затем производится от галловой кислоты. Рибан показал, что галловая кислота при действии крепкой серной кислоты дегидратируется и получается красное вещество, которое было названо *руфигалловой кислотой*. Кислота эта также переходит в антрацен и она есть гекса-оксиантрахинон.

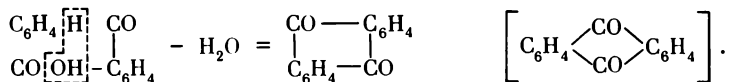


Вот с этой точки зрения антрахинон со своими производными имеет большой интерес, чего нельзя сказать про фенантрен — хинон.

Эти производные, собственно говоря, относятся к окисям, но мы коснулись их как имеющих значительный практический интерес. Сюда примыкает еще множество других веществ, которые встречаются в различных веществах в природе или добываются искусственно. Нам остается еще сказать о тех веществах, которые напоминают эти хиноны, но вместе с тем и лактоны — о так называемых *фталейнах* и *ауринах*.

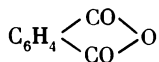
Лекция XIII. Вещества, описанные нами, представляют в особенности практический интерес как красильные.

Мы говорили, что если в бензойной кислоте заместим один атом водорода радикалом бензоила — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, то будем иметь бензоило-бензойную кислоту, которая может быть орто-, мета- или пара-. Орто-кислота влиянием дегидратирующих веществ может потерять водород из фенильной группы и водный остаток карбоксила; тогда получается у нас антрахинон:



Совершенно [по]этому синтетическому методу получен *ализарин*, или *ди-окси-антрахинон*, содержащий в одной из фенильных групп два водных остатка.

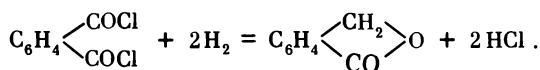
Если мы возьмем ангидрид фталевой кислоты



и будем действовать гидрохиноном, то получается вещество, называемое *хини-зарином*.

С другой стороны, фталевая кислота есть аналог кислоты янтарной, и для нее известны те самые отношения, которые Зайцев показал для янтарной; отношения эти заключаются в том, что если редуцировать хлористый сукцинил, то результатом этой редукции является летучая жидкость, которую долгое время считали альдегидом янтарной кислоты, но которая потом оказалась лактоном, т.е. веществом, способным превращаться присоединением щелочей в соли кислоты. Совершенно тот же порядок отношений существует и для фталевой кислоты.

Если хлор-ангидрид фталевой кислоты подвергается восстановлению, то получается вещество, которое сначала считали альдегидом фталевой кислоты, но затем вещество это оказалось своего рода лактоном:

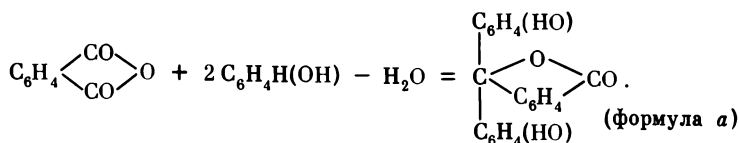


Вещество это получило название *фталида*.

Если сравнить между собою фталид и антрахинон, то мы увидим, что разница собственно заключается в том, что в антрахиноне две группы CO, а здесь одна из этих групп замещена группой CH₂, тогда как другая сохранилась.

Байер показал, что если действовать ангидридом фталевой кислоты при известных условиях в присутствии серной кислоты концентрированной, иногда в присутствии хлористого цинка, на различные фенолы, как одноатомные, так и дваатомные, то можем получить особого рода производное, которое притом резко отличается от ализарина синтетического тем, что мы имеем здесь замещение и выделение в виде воды кислорода не ангидридного, а кислорода, принадлежащего одной из групп CO, и при том конденсацию, которая идет не с одной частицей употребленного фенола, а с двумя.

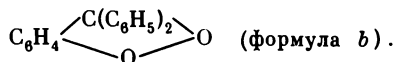
Простейший случай, если взять обыкновенный фенол, будет формулироваться таким образ[ом]:



Мы получаем таким образом *фенолфталейн* — производное, в известном смысле аналогичное с ализарином, но, с другой стороны, весьма от него отличное тем, что в ализарине мы имеем кетонное производное, тогда как здесь производное лактона.

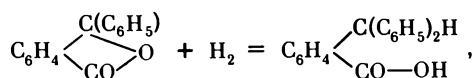
Если фталид-лактон, то в таком случае и это есть лактон, но только дважды *оксифенилированный*.

Но кроме того вместо фенола можно взять простой бензол, и тогда мы имеем *дифенилированный лактон* без оксигруппы, или *фталофенол*, или *дифенилфталид*:

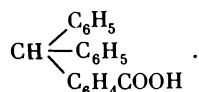


Что касается до этих веществ, то нетрудно видеть, что стоит только немного видоизменить формулу, чтобы они явились как производные *трифенилметана*. Если эти вещества подвергаются восстановлению или действию щелочей, то они могут, как вообще лактоны, переходить, с одной стороны, при действии щелочей в соли оксикислот, с другой — при действии восстановителей в вещества, которые относятся к ним подобно тому, как первичные спирты к альдегидам,

а вторичные спирты к кетонам. При восстановлении фталофенола мы получим на счет кислорода водный остаток, а к группе $C(C_6H_5)_2$ станет атом водорода:

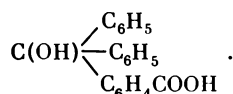


перепишем эту формулу таким образом:



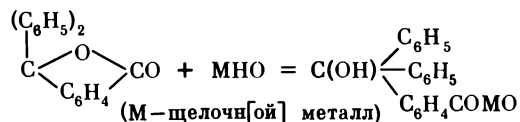
Тут уже совершенно ясно, что это трифенилированный метан, в котором в одной из фенильных групп атом водорода замещен карбоксилем; это производное носит название *трифенилметанкарбоновой кислоты*.

Припомним теперь, что водород, находящийся в количестве одного атома около атома угля легко окисляется в водный остаток. Если бы мы остановились на такой фазе окисления, что водород при С окислился бы в водный остаток, то мы получили бы оксикислоту — трифенилкарбинол-ортокарбоновую:

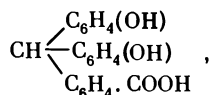


Но так как такая кислота на самом деле не существует, так как легко теряет воду и дает ангидрид, то стало быть, окисляя это вещество, мы вместо того, чтобы перейти к окси-кислоте, переходим к отвечающему ей лактону или фталофенону.

Но если на этот лактон действовать щелочью, то можно, присоединяя ее элементы, действительно перейти к соли этой оксикислоты:



Действуя цинковой пылью в щелочном растворе на фенолфталеин, получаем *фталил*:



соединение, аналогичное трифенилметанкарбоновой кислоте*.

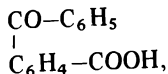
Фтаleineы суть большею частью красящие вещества и если их восстанавливать, то они, присоединяя водород, переходят в неокрашенные фтаleineы.

Таким образом были получены многочисленные и разнообразные вещества; в числе их много красильных веществ. Получаются эти тела с различными фенолами, не только одноатомными, но и разными другими и не только исходя, как в самом простом случае, из ангидрида фталевой кислоты, но также из других ангидридов подобных кислот. Образование основывается на действии отнимающих воду веществ, иногда и другим образом, напр[имер], дифенилированный фталид

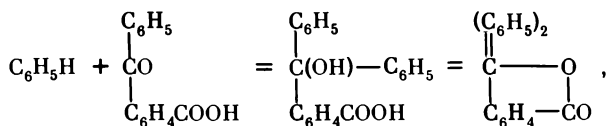
* Лактон соответствующей окси-кислоты есть фенолфталеин.

(фтало-феном) может быть получен, если действовать на смесь хлорангидрида фталевой кислоты и бензоила хлористым алюминием. Если мы будем действовать на смесь фенола и фталевого ангидрида серной кислотой, мы получим тогда фенолфталеин.

Если мы берем бензоило-бензойную кислоту:

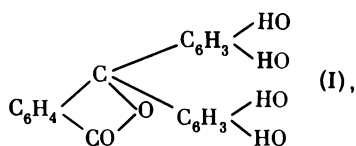


то из нее присоединением бензола или фенола, напр[имер], и конденсацией, т.е. выделением воды, мы также можем получить соответствующее тело. В самом деле, если возьмем бензол и бензоило-бензойную кислоту и предположим, что один атом водорода из группы C_6H_6 отодвигается в группу COC_6H_5 для образования водного остатка, а далее через выделение воды произойдет, так сказать, замыкание, мы должны получить следующее:

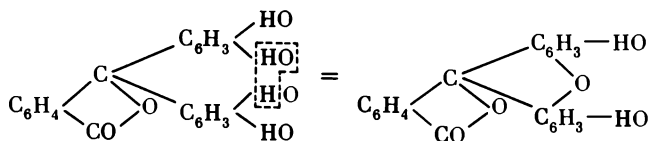


т.е. фтало-фенон.

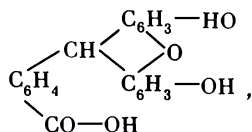
Из веществ с многоатомным фенолом особое значение имеет то, которое получается с резорсином (резорсин, как известно, есть ди-окси-бензол ряда мета-). Вещество это — *резорсин-фталеин* и формулируется оно таким образом:



т.е. при каждой из фенильных групп находятся два водных остатка, причем остатки эти по отношению друг к другу будут в мета-положении, между тем как паи CO и O будут в положении орто-, так как они произошли из фталевой кислоты, где были в положении орто-. Это вещество (I), в свою очередь, может еще терять воду, хотя и неизвестно, в каком порядке потеря воды происходит; но если сохранится симметрия, то можно предположить, что она происходит на счет водных остатков каждого из обоих радикалов и получается такое вещество:



Вещество это называется *флуорисцеином*¹⁷⁹ и имеет особенно важное практическое значение. Подвергая его восстановлению, мы получим



продукт, который отвечает фталину и который называется резорсин-фталином или флуоресцеином.

Стало быть, производные резорсина будут *резорсин-фталейн* и *резорсин-фталиин*, тогда как от фенола мы имели производные *фенол-фталейн* и *фенол-фталиин*.

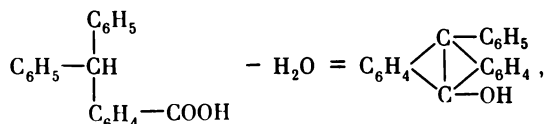
Флуоресцеин легко растворяется в щелочи, и щелочной раствор его дает зеленую флуоресценцию, в то время как сам он представляет желтый порошок. Если приготовить густой раствор в щелочи, то мы не получим особенно резких явлений, хотя раствор сам по себе окрашен; но если мы возьмем раствор слабый, почти вовсе неокрашенный, то он флуоресцирует прекрасным зеленым цветом.

Для этих веществ, особенно для флуоресцеина, существует целый ряд замещенных производных, которые имеют практическое значение. Они очень легко бромруются и, если ввести бром в количестве четырех атомов, то получается *тетра-бром-флуоресцеин*. Калиевый раствор его окрашен в чрезвычайно красивый красный цвет, от чего это вещество было названо Байером *хозином* — $C_{20}H_8Br_4O_3$.

Затем и другие фенолы могут давать соответствующие фталейны, напр[имер], с трехатомным фенолом пирогаллолом $C_6H_3(OH)_3$ получен $C_{20}O_7H_{10}$ — *галлейн*¹⁸⁰ и восстановлением соответствующий галлин — $C_{20}H_{14}O_8$.

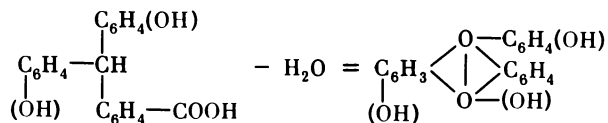
Весьма интересные отношения представляет еще дальнейшая внутренняя конденсация, которая дает переход к так называемым фталидам.

Если возьмем, напр[имер], трифенилметанкарбоновую кислоту и будем действовать водоотнимающими веществами, напр[имер], H_2SO_4 , P_2O_5 , — получим особый алкоголь, отвечающий фенилантрацену, — фенилантранол:

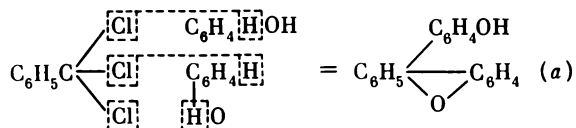


т.е. атом кислорода карбоксильной группы уводит с собой незамещенный водород метана и атом водорода из одной фенильной группы.

Фталины представляют собою замещенные производные трифенилметанкарбоновой кислоты, теряя воду, соответствующим же образом они дают фталидины. Так фенолфталейн дает следующий фталидин:

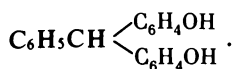


Затем существует еще ряд веществ, которые тоже примыкают сюда в том смысле, что они также представляют производные трифенил-метана; но только они не заключают групп CO или $CONO$, это будут производные лишь с одной гидроксильной группой, и получение этих веществ напоминает получение самого трифенил-метана. Если мы имеем треххлоренный толуол $C_6H_5CCl_3$, т.е. вещество, которое можно получить действием пятихлористого фосфора на хлористый бензоил, и будем действовать на фенол при нагревании, то на счет водорода двух фенильных групп и хлора происходит выделение соляной кислоты; третий атом хлора уводит водород от одного из водных остатков, мы получим, след[овательно]:

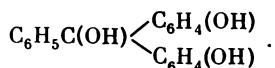


Если бы между атомом O и группой C_6H_4 (a) была группа CO , то в таком случае мы имели бы фталейн.

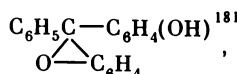
Если мы представим себе восстановление этого вещества, то получим:



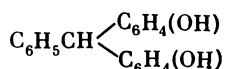
Подобно тому, как трифенилметан $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ при окислении дает трифенилкарбинол $\text{C}(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, так и из этого вещества при окислении должен образоваться:



Это будет окиссоединение, а именно *ди-окси-трифенил карбинол*. Вещество это нестойкое: сейчас же теряем воды, и мы получаем лактон, так сказать, но которому отвечает не кислота, а окси-вещество без карбоксильной группы. Вещество это будет *бензаурин*



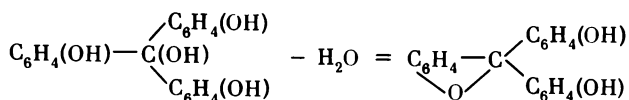
а вещество восстановления



— *лейкобензаурин*.

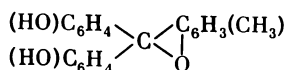
Как показывает само название, бензаурин есть вещество красильное желтое. С другой стороны, вещество восстановленное — лейкобензаурин — не окрашено. Окислением лейкобензаурина мы перейдем к бензаурину, восстановление ведет к обратному переходу.

Если мы возьмем вместо ди-окси-производных три-окси-производные, то получим, так сказать, собственно *аурин*:

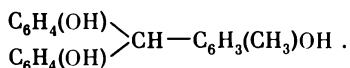


— аурин, вещество, которому отвечает лейк-аурин $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})]_3$. Называется оно также *кораллином* и служит для окрашивания.

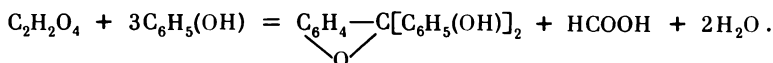
Наконец, если мы возьмем случай, где участвует еще метиловая группа, т.е. одна из бензольных групп замещена метилом, то получаем вещество, которому дано название *розовой кислоты*:



ей отвечает *лейко-розовая кислота*:



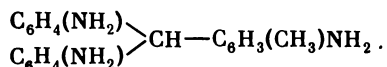
Аурины действительно интересны по способу своего происхождения. Достаточно нагревать щавелевую кислоту с фенолом в присутствии серной кислоты, чтобы получить аурин:



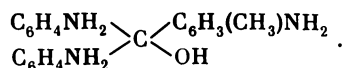
Можно думать, что здесь щавелевая кислота является материалом, дающим угольную (или муравьиную) кислоту. Один атом уходит, другой остается наполовину освобожденным, и таким образом освобождаются три единицы сродства, которые замещаются фенольными остатками, выделяется вода и мы получаем замкнутую группировку. Это и будет происхождение так называемых ауринов. Если мы часть фенола заменим его гомологом — крезолом $C_6H_4(CH_3)OH$, то в таком случае можно получить аурины прямо без присутствия серной кислоты, но при этом надо употребить окисляющую реакцию, напр[имер], действовать мышьяковой кислотой в присутствии серной, и окислившаяся метильная группа служит ядром для образования производного три-фенил-метана.

Метилированный аурин, или розоловая кислота, обращает на себя внимание еще тем, что находится в прямом отношении к основанию, так сказать, анилиновых красок.

Если мы в лейкорозоловой кислоте вместо всех трех водных остатков поставим остатки аммиакальные, то получим так называемый *лейко-роз-анилин* или прямо *лейканилин*:



При окислении он дает вещество, называемое *розанилин*:

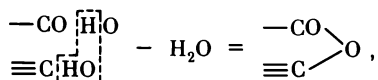


Если, наконец, действовать на розанилин посредством азотистой кислоты, т.е. употребить способ замещения аммиакальных остатков водными, то от розанилина мы можем снова перейти к розоловой кислоте.

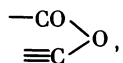
Вот этими веществами мы и закончим описание алкогольных ангидридов и [ангидридов] кислотных.

Лекция XIV. Перейдем теперь к рассмотрению ангидридов, которые происходят от алкоголя и от кислоты, взятых вместе, — ангидридов, которые называются *сложными эфирами*. Происходит их образование с особенною легкостью и оно является характеристическим моментом для алкогольной и кислотной функции.

Если мы примем во внимание, что в кислоте характерной группой является карбоксил, а в алкоголе гидроксил, связанный с гидрогенизированным углем, и будем производить отсюда эфир выделением воды:



то увидим, что характерной группой для каждого сложного эфира будет группа:

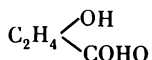


именно такая группа, где кислород соединен с CO и внова с другим углем.

Нам эта группа уже встречалась; принадлежит она не только одним сложным эфирам, но и тем случаям, которые мы называли случаями внутренней конденсации. Так она заключается, напр[имер], в лактонах и в фталейнах; но вещества эти сложными эфирами не называются, хотя они и близки к их категории. Сложные эфиры характеристичны тем, что группа CO и группа C представляют остатки различных частиц, т.е. что мы имеем составные, не цельные частицы.

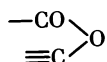
Но есть случаи, которые не вполне подходят под определение сложного эфира: если вещество обладает алкогольной и кислотной функцией вместе, как, напр[имер],

окси-кислота, то две частицы окси-кислоты могут взаимно этеризоваться. Так от молочной кислоты, содержащей кислотный и алкогольный водные остатки:

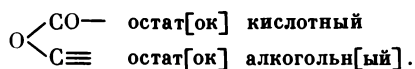


происходит димолочная кислота, а затем может получиться лактид; в сущности то же, что и сложный эфир, по крайней мере подходит под это понятие, но и лактид к сложным эфирам обыкновенно не причисляется.

Таким образом определение сложного эфира мы должны дать в сущности такое: группа —



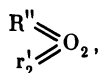
должна быть построена так, чтобы один остаток принадлежал именно кислоте, а другой алкоголю:



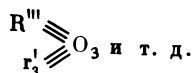
Если возьмем R' — радикал кислоты, а r' — радикал алкоголя, то получим для сложных эфиров формулу:



Случай, выведенный здесь, очевидно, имеет место для одноатомного вещества. Но если будет многоатомное вещество, то ясно, что атомность алкоголя или основность кислоты будет определяться количеством других одноатомных радикалов, входящих в частицу соединения. Для двуосновной кислоты мы будем иметь —



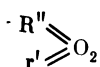
для трехосновной —



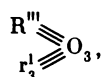
Так, мы знаем шестиатомные кислоты, то, очевидно, что в этом случае алкогольных одноатомных радикалов будет шесть.

Если теперь наоборот примем R — радикалом алкоголя, а r — радикалом кислоты, то тогда атомность спирта будет определять количество одноосновных радикалов кислоты, входящих в частицу сложного эфира.

Так, напр[имер], формула:



выразит этиленгликоль с какой-нибудь одноосновной кислотой, положим, уксусной; затем уксусно-глицериновый эфир или триацетин имеет формулу:



под которую будут подходить все эфиры.

Так и для алкоголя высший предел атомности, нам известный, есть шесть, то разумеется, для маннита можно получать сложный эфир, который будет содержать шесть радикалов кислоты.

При равной атомности и основности спирта и кислоты может наступить случай такого рода, что один радикал двуатомный и один радикал двусосновный, соединены кислородом, дадут сложный эфир.

То же самое можно было бы предположить и для большей атомности. Но здесь оказывается, что мы таких фактов не имеем. Почему-то подобные вещества получаются только в немногих случаях исключительных, причем эти случаи даже проконстатированы с положительностью. Упоминал о таких случаях Бертелло, также Рихтер, но никто из них с достоверностью подобного случая не описывал; так что, строго говоря, мы не знаем ни одного такого сложного эфира, где с полной уверенностью можно сказать, что многоатомные и многоосновные радикалы вошли в состав частицы сложного эфира.

Следовательно, нам предстоит говорить, главным образом, о таких эфирах, где по крайней мере участвует один одноосновный или одноатомный радикал.

Эфиры подобного рода, до сих пор изученные, чрезвычайно многочисленны и имеют для химика большую практическую важность.

Уже, описывая спирты, мы говорили, что определение спиртовой функции, главным образом, может быть основано на получении сложного эфира. Если некоторое вещество при нагревании с кислотой выделяет воду и образуется новое тело, которое заключает и остаток кислоты и остаток спирта, а действием воды или щелочи может снова разлагаться для образования первоначальных веществ или, по крайней мере, одного первоначального вещества, тогда как другое подвергается изменению, то тогда исследуемое вещество может считаться имеющим алкогольную функцию.

Основываясь на этом, Бертелло показал, что сахаристые вещества суть непременно вещества, заключающие алкогольную функцию.

Но мало того: сложные эфиры по своим свойствам важны еще в том отношении, что дают возможность судить, иногда помимо алкогольной функции, о других весьма существенных данных того или другого вещества. Образование, напр., эфира какой-нибудь кислоты при участии спирта одноатомного дает возможность судить об атомности этой кислоты.

Кроме того, в большинстве случаев, эфиры суть вещества, способные улетучиваться без разложения, по крайней мере, они являются более летучими, чем кислоты, и это обстоятельство дает нередко возможность определить вес частицы эфира, а из него вывести заключение о частичном весе кислоты. Таким образом, сложные эфиры, не будучи сами по себе веществами интересными в теоретическом отношении, очень часто служат химика средством для изучения того или другого вещества.

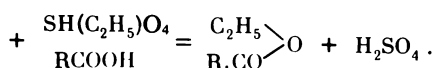
Что касается до образования сложного эфира, то простейший способ — это прямое действие кислоты и спирта. Этеризация, или этерификация, как ее называют, принадлежит к числу так называемых обратных реакций, т.е. если мы будем иметь кислоту и спирт, то они взаимодействуют с выделением воды; но если мы возьмем эфир, воду, то он реагирует совершенно наоборот и дает спирт и кислоту. От относительного количества реагирующих веществ зависит, разумеется, и количество продуктов разложения.

Так, напр[имер], если мы возьмем большое количество кислоты и малое количество спирта, то отдается много кислоты, не вошедшей в реакцию; точно так же и наоборот.

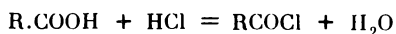
Если мы возьмем готовый эфир и большой избыток воды, то можно разложить весь эфир; но если взять эквивалентное количество спирта и кислоты, то, очевидно, мы не можем достигнуть конца реакции, так как быстрота реакции зависит от количества воды, но когда оно достигнет известной величины, мы

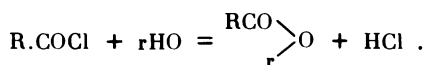
получаем химическое равновесие; таким образом, мы приходим к понятию о пределе. Чтобы указать на конкретный случай, возьмем, напр[имер], одноосновную кислоту жирного ряда со спиртами — этиловым, метиловым и т.д. в количествах эквивалентных. Обыкновенно этеризация достигает предела, когда образовалось эфира от 60% до 70% против теоретического количества. Затем, этеризация зависит от известной степени от теплоты; но теплота не изменяет предела, а изменяет только скорость реакции: при обыкновенной температуре этеризация идет со значительной медленностью, а при высокой гораздо быстрее, но предел ее остается тем же. Впервые такое отношение было показано известным Бертелло, вместе с его соотечественником Сен-Жилленом. В последние годы особенно занимался этим Н.А. Меншуткин, исследования которого привели к интересным результатам. Кроме понятия о пределе он ввел еще понятие о начальной скорости, т.е., взявши определенную температуру, он наблюдал, какое количество эфира образуется в первые часы. Вводя в действие различные кислоты и спирты, оказывается, что ход этеризации находится в определенной зависимости от строения реагирующих веществ до такой степени, что по ним можно судить о том, какую кислоту мы имеем, первичную ли, как масляная, или вторичную, как изомасляная, или какой спирт: первичный ли, или вторичный. Первичные имеют больший предел и большую начальную скорость, вторичные — меньший предел и меньшую начальную скорость. Такая же зависимость существует и в кислотах: для вторичных предел обыкновенно уменьшается, так что простым выделением воды мы имеем возможность определить категорию, к которой данное вещество принадлежит.

Этот способ получения сложных эфиров особенно важен и интересен, хотя в практике, где дело идет только о том, чтобы возможно дешевле и скорее приготовить большое количество эфира, он вообще не употребителен, хотя иногда бывает удобно нагревать для получения эфира смесь спирта с кислотой. Но большею частью приходится употреблять другие вещества, присутствие которых ускоряет процесс и заставляет его идти дальше. Такими веществами являются серная и соляная кислоты. Если к смеси спирта и кислоты прибавить серной кислоты и подвергнуть перегонке, то этеризация происходит с особенным совершенством, быстротой и легкостью. Если мы берем спирт и кислоту, затем пропускаем в смесь хлористый водород и заставляем эту смесь стоять или нагреваем ее, то мы опять этеризуем здесь спирт и кислоту гораздо совершеннее. С первого раза может показаться, что значение серной и соляной кислот заключается в том, что они способствуют отнятию воды, но как оказывается, что серная кислота здесь действует на спирт и получается кислый эфир серной кислоты: RHSO_4 , где R — радикал алкоголя. Действием серной кислоты, напр[имер], на этиловый спирт получается серновинная кислота $\text{SH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_4$ — то самое вещество, которое между прочим можно получить при соединении этилена с серной кислотой. Если мы имеем серно-винную кислоту и действуем на нее какой-нибудь органической кислотой — RCOOH , то легко происходит двойное разложение с выделением серной кислоты:



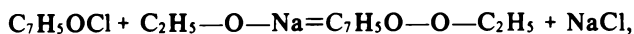
Если мы имеем соляную кислоту, то также ее действие заключается в том, что она входит в двойное разложение и притом не со спиртами, а с самой кислотой, как показал Фридель. При этом получается хлорангидрид кислоты, который сейчас же вступает во взаимодействие со спиртами, образуя сложный эфир с выделением соляной кислоты:



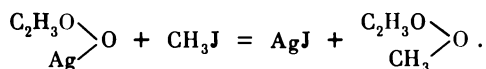


Соляная кислота может дальше вступать в реакцию, и образование сложного эфира идет до конца.

Само собой разумеется, что эта реакция может быть до некоторой степени упрощена, как в практике часто и поступают. Вместо того, чтобы брать кислоты и этеризовать их, берут соли этих кислот и серную кислоту; серная кислота, действуя на спирт, с одной стороны, образует серно-винную кислоту, с другой — она действует на соль кислоты и выделяет саму кислоту в свободном состоянии. Точно так же берут соляную кислоту и соль кислоты, или же прямо берут готовый хлор-ангидрид. Если взять хлор-ангидрид какой-нибудь кислоты, то действуя им на спирты, можно легко получать сложный эфир данной кислоты, но не всегда чистый, потому что он иногда оказывается содержащим хлор. Итак, вместо спирта можно брать, как мы сейчас сказали, серно-винную кислоту, вместо кислоты — металлическое производное ее — соль, наконец вместо алкоголя можно брать его металлическое производное — алкоголят. Действительно, можно с удобством получать сложные эфиры, действуя на алкоголят спирта хлор-ангидридом кислоты:

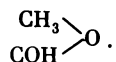


так же точно можно брать соль кислоты и действовать на нее хлор-ангидридом спирта. Для каждого данного случая приходится выбирать известные хлор-ангидриды, которые более к нему подходят. Если мы имеем, напр[имер], спирт, то реакция пойдет отлично, если мы возьмем хлор-ангидрид кислоты. Если же наоборот, то с натриевой или калиевой солью могут хорошо действовать хлор-ангидрид спирта. Если мы возьмем свинцовую или, еще лучше, серебряную соль кислоты, то тогда выгодно брать не хлористые, а иодистые соединения. Напр[имер], если мы возьмем, положим, уксусно-серебряную соль и иодистый метил, то сполна получим двойное разложение, иодистое серебро и сложный эфир:



Этот способ употребляется в тех случаях, когда хотят приготовить эфир в малом количестве, и благодаря своей легкости он находит себе частое приложение.

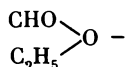
Относительно состава эфиров, вообще их эмпирической формулы можно сказать, что он чрезвычайно разнообразен. Простейший случай сложного эфира мы имеем при одноосновной кислоте, муравьиной, и одноатомном спирте, метиловом:



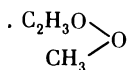
Это вещество будет как бы кислотой, в которой водород замещен металлом, или алкоголь, в котором водород замещен радикалом кислоты. В других случаях количество угля и количество водорода может относительно меняться. Мы можем иметь для одноатомного спирта и одноосновной кислоты массу эфиров, как предельных, так и непредельных; между всеми этими веществами будет очень нередко получаться изомерия и метамерия, и здесь эти случаи выступают с особенной резкостью.

От каждого вещества можно производить схематически ближайшие гомологи, замещая большее или меньшее число атомов водорода метилом. Точно также в

метилмуравьином эфире замещением паев водорода метилом и другими более сложными алкогольными группами, мы получим гомологи этого эфира. При этом смотря по тому, в какой половине частицы будет происходить замещение, в спиртовой или кислотной, мы весьма легко можем получить метамерные эфиры. Затем каждому сложному эфиру отвечает метамерная кислота. Это понятно из того, что уксусная кислота есть не что иное, как метило-муравьиная, пропионовая — этило-муравьиная. Так, напр[имер],



муравьиный [этил]¹⁸² метамерен с уксусным метилом

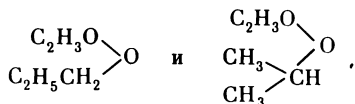


и $\text{C}_2\text{H}_5\text{—COOH}$ — пропионовой кислотой.

Таким образом, мы имеем здесь соединения с 3 атомами углерода в составе. Эмпирическая формула из всех одна и та же — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, в кислоте мы имеем частицу цельную и сама кислота резко отличается от нецельных частиц эфиров, которые, напротив того, сходны между собою как по летучести, так и по другим свойствам.

Но если мы будем расщеплять их, то разложим в одном случае частицу эфира на муравейную кислоту и спирт этиловый, в другом — на уксусную кислоту и спирт метиловый.

Кроме метамерии возможны случаи действительной изомерии. Напр[имер], для пропилового эфира уксусной кислоты может явиться изомерия, потому что пропиол может иметь два строения: первичное и вторичное, и, таким образом, мы будем иметь два изомерных вещества:



Если мы имеем масляные соединения, то тогда случаев изомерии значительно больше. Мы можем взять масляную кислоту и нормальный пропиол, масляную кислоту и вторичный пропиол; затем изомасляную с первичным или вторичным пропиолом. Каждый из первых двух случаев будет еще метамерен, напр[имер], с пропионовым этилом и муравьиным бутилом и т.д. Если мы возьмем более сложную кислоту, напр[имер], валерьяновую, то валерьяновые эфиры могут быть метамерны с масляными эфирами. Таким образом, здесь мы имеем огромное разнообразие.

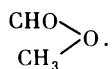
Что касается физических свойств сложных эфиров, то можно сказать, что громадное большинство их суть летучие вещества; затем, если мы возьмем сумму точек кипения кислоты и спирта, то обыкновенно оказывается, что точка кипения эфира лежит далеко ниже ее. Большую часть эфиров представляют жидкости с большей или меньшей летучестью; но есть и вещества кристаллические и притом, иногда, вещества сравнительно простого состава являются способными кристаллизоваться.

Лекция XV. Что касается химических свойств сложных эфиров, то это вещества совершенно нейтральные. Возврат к кислоте и алкоголю или гидратация с расщеплением частиц происходит в различных эфирах чрезвычайно различно: один из эфиров подвергаются ей весьма легко, другие весьма трудно. Иногда достаточно бывает оставить эфир с водой, чтобы весьма быстро совершилось распадение;

иногда, напротив, приходится подвергать нагреванию и достигать таким образом известного равновесия; иногда же быстро разложить эфир возможно не иначе, как щелочью; с другой стороны, кислоты также позволяют своим присутствием разлагать эфир. Действие кислоты, по всей вероятности, заключается здесь в том, что некоторые кислотные и алкогольные радикалы, находящиеся в эфире, вступают в соединение с кислотой, напр[имер], серной — что называется обмыливанием эфира.

Понятно, что эфиры могут реагировать и между собою; здесь точно так же, как и при обмылинии, реакция не будет идти до конца, а 2 сложных эфира дадут 4 сложных эфира, из которых каждый будет в том или в другом количестве, смотря по условиям разложения и входящим реагентам.

При действии галоидов на сложные эфиры может происходить замещение водорода галоидами и если, напр[имер], хлорение идет достаточно далеко, то замещению подвергается не только водород алкогольного радикала, но также и водород радикала кислотного. Иногда вместе с таким изменением соединяются другие, довольно интересные превращения. Возьмем, напр[имер], самый простой из сложных эфиров — муравьино-метиловый:



Представим себе, что происходит полное замещение водорода хлором — $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ — и тогда мы имеем вещество, из эмпирической формулы которого нетрудно видеть, что оно является полимером газа фосгена и действительно оказывается, что стоит только его нагревать, чтобы сполна получить фосген — 2COCl_2 .

Некоторые из эфиров с органическими кислотами имеют практическое или физическое значение; одни из них встречаются в природе в готовом состоянии, другие готовятся искусственно. С другой стороны, некоторые из эфиров с кислотами неорганическими также имеют свое практическое значение. Что касается до первых, то самый простой из них — муравьино-метиловый, есть летучая жидкость, кипящая около 52° ; далее мы имеем эфир уксусно-метиловый, затем муравьино-этиловый, уксусно-этиловый и т.д.; и, разумеется, чем эфир сложнее, тем менее его летучесть, и температура кипения повышается вообще градусов на 20 или около того.

Из всех этих эфиров уксусно-этиловый особенно изучен в смысле действия на него натрия, которое ведет к особому веществу — ацетилованному или *ацето-уксусному эфиру*.

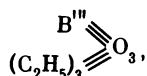
Идя дальше в этом ряду, т.е. взявши эфир с более сложной кислотой или более сложным алкоголем, мы встречаем некоторые вещества, имеющие практическое значение, напр[имер], *уксусно-амиловый эфир*, раствор которого в спирте дает то, что называется искусственной грушевой эссенцией. Известные конфеты "монпасье" готовятся с примесью этой эссенции. Валерьяно-амиловый эфир составляет яблочную эссенцию; эфир нормально-масляный метиловый — ананасовую эссенцию и т.д.

Далее оказывается, что некоторые эфиры встречаются в растениях из ряда борщевников, напр[имер], в *Heaacleum*; один из эфиров ароматических кислот, именно — салицилово-метиловый, находится в растении *Gaultheria procumbens*.

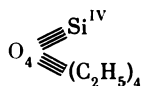
Если мы от растительного царства перейдем к царству животному, то так же и там мы встречаемся со сложными эфирами и притом не только многоатомных спиртов, но и одноатомных, как, напр[имер], этал или спермацет у кашалота, — цериловый эфир пальмитиновой кислоты. Затем в пчелином воске и воске некоторых растений мы встречаем цериловый эфир церотиновой кислоты и мирициловый эфир пальмитиновой кислоты.

Оставив в стороне собственно органические кислоты, мы увидим, что минеральные в свою очередь могут давать сложно-эфирные соединения, которые представляют иногда для химика интерес в том отношении, что дают возможность определить величину частицы, являясь летучими веществами.

Эфир борной кислоты или эфир кремневой кислоты представляют вещества сравнительно летучие, и подобными веществами очень хорошо определяется основность кислоты. Борно-этиловый эфир отвечает трехосновности:



кремне-этиловый эфир — 4-х основности:



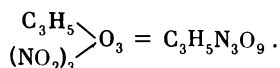
Эфиры более энергичных кислот, как серная, азотистая, образуются сравнительно легче и даже при простом прикосновении. Некоторые из них имеют практическое значение, так азотисто-этиловый эфир входит в состав *Spiritus Nitri olei [dulcis]*¹⁸³.

Азотные эфиры являются, очевидно, веществами, содержащими в своем составе весьма значительное количество кислорода и потому-то эти тела, особенно когда спирты многоатомны, и следовательно, в образовании эфира может участвовать большое количество кислоты, — являются веществами взрывчатыми. Азотно-метилловый эфир, напр[имер],



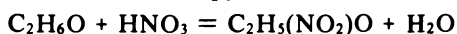
содержит уже достаточное количество кислорода, так что если представить себе внутреннее сжигание и распадение этого соединения на N, H₂O и CO₂, то не хватит кислорода только для одного атома азота.

Если же мы возьмем алкоголь большой атомности, то, очевидно, отношение будет еще выгоднее, и с глицерином, напр[имер], мы получим вещество, где количество кислорода является громадное:



Очевидно, здесь является избыток кислорода, и вещество это, известное под названием нитро-глицерина, чрезвычайно взрывчато.

Название "нитро" здесь неправильно, к этому мы еще вернемся; заметим только, что здесь группа NO₂



является замещающей не водород в углеводороде, как в настоящих нитро-соединениях, а водород водного остатка, хотя наружное сходство с настоящим нитрованием полное.

Иногда некоторые вещества, как, напр[имер], этиловый спирт, в присутствии HNO₃ легко окисляются; из азотной кислоты получается азотистая, которая со спиртом дает свой эфир. А потому приходится для приготовления чистых эфиров азотной кислоты принимать предосторожности, чтобы реакция не направилась к окислению. Для получения, напр[имер], азотно-этилового эфира перегоняют кислоту с винным спиртом с прибавкой некоторого количества мочевины. Мо-

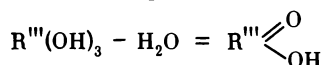
чевина — вещество, которое при действии азотистой¹⁸⁴ кислоты легко разрушается, образуя воду, угольную кислоту и свободный азот; следовательно, в присутствии мочевины не может существовать азотистая кислота, а потому получается чистый азотно-этиловый эфир.

Серная кислота подобно азотной может легко давать свои эфиры. Те кислоты, которые подобно азотной кислоте заключают много кислорода, должны давать также продукты нестойкие, легко сгорающие.

Из всего сказанного о сложных эфирах мы видим, что они, не представляя с теоретической стороны особого интереса, за исключением разве немногих, являются очень полезными и для химика, давая ему, напр[имер], возможность определять атомность и основность химических соединений, и также по своим техническим и практическим приложениям. Этим мы и закончим описание эфиров, а вместе с тем и собственно ангидридов.

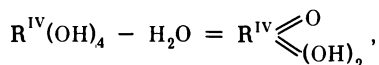
Говоря об ангидридах, мы позволяли себе в некоторых случаях не отличать вещества, близко стоящие, указывать также на *неполные ангидриды* или *ангидрогидраты*.

Если мы возьмем 3-атомный радикал, а следовательно и гидрат с тремя водными остатками, то понятно, что уже с первого взгляда видна возможность образования ангидро-гидрата.



из $R^{III}(OH)_3$ выделяется частица воды, то рядом с кислородом ангидридным мы получили еще водный остаток.

При большей атомности радикала будет и большое разнообразие; напр[имер], 4-атомный радикал дает



т.е. один атом кислорода и 2 водных остатка.

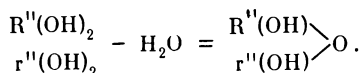
Если возьмем радикал 6-атомный, то получим:



Чем вообще больше атомность гидрата, тем легче переход к ангидро-гидрату.

Все эти ангидро-гидраты являются веществами с цельными частицами, т.е. все углеродные атомы непосредственно связаны между собой. Но кроме подобных случаев, очевидно, мы должны иметь здесь случаи с частицами нецельными; очевидно, что всегда можно представить вещество, которое выделило бы воду не на счет одной, а на счет двух или нескол[ьких] частиц. Если мы возьмем кислоту одноосновную и спирт одноатомный, то он даст нам полный ангидрид; но возьмем мы кислоту или спирт с двумя водными остатками, то является образование ангидро-гидрата.

Представим себе радикал кислоты двуосновной; стало быть, кислота содержит два водных остатка — $R^{II}(OH)_2$; затем — радикал спирта (r^{II}) двухатомного, который также содержит два водных остатка $r^{II}(HO)_2$. Казалось бы, что отсюда наиболее легко получить полный ангидрид выделением воды на счет всех водных остатков; в действительности, в каждой частице останется по одному водному остатку, на счет других двух выделится вода, и две частицы этих веществ соединятся посредством кислорода:



Если один радикал двухатомен, а другой одноатомен, то может получиться ангидрид такого рода:



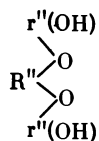
И вот мы видим в этих случаях, что для радикалов менее чем трехатомных образование неполных ангидридов с цельными частицами невозможно, с нецельными же возможно; это понятно, так сказать, само собой: для того, чтобы произошел ангидрид нужны 2 гидроксила для образования из них воды. При образовании же ангидро-гидрата два гидроксила непременно уйдут и должен, по крайней мере, остаться еще один. Стало быть, общее количество гидроксильных для получения неполного ангидрида должно быть, по меньшей мере, три, а этому условию удовлетворяют только те случаи, где алкоголь или кислота двухатомны. Очевидно, что тут мы не можем получить цельных частиц и в этом случае стало быть такие полные и неполные ангидриды сходятся. Но если подойдем ближе, то увидим громадное различие. Для частицы



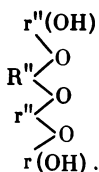
мы при участии новой частицы одноатомного гидрата — $\text{r}(\text{HO})$ можем получить полную дегидратацию и образование полного ангидрида:



Это будет эфир двухатомного спирта одноосновной кислоты или одноатомного спирта и двуосновной кислоты. Дальнейшее же усложнение здесь невозможно. Но если мы имеем два двухатомных радикала, то ничто не мешает дальнейшему и притом неограниченному скоплению радикалов с образованием нецельных частиц. В самом деле, к такому веществу можно присоединить еще новый остаток от какого-нибудь двухатомного гидрата и образуется вещество такого состава:

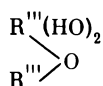


Если присоединится новое количество двухатомного гидрата, то опять может выделиться отсюда водный остаток. Вновь присоединенный радикал удерживает водный остаток. На счет выделения водного остатка другого радикала и присоединения нового гидрата получится

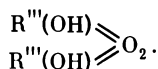


Является таким образом возможность неограниченного скопления радикалов с образованием нецельных частиц, и это-то в особенности увеличивает и разнообразит класс ангидро-гидратных соединений; это так называемые *поли-соединения*,

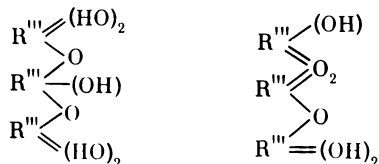
которым мы можем дать общую формулу такого рода: $(R''_n O_{n-1})''(OH)_2$. Формула эта показывает какое угодно число радикалов, связанных между собою атомами кислорода. Только два крайних радикала могут вести за собой по одному водному остатку, и сколько бы ни было двуатомных радикалов, число этих остатков будет всегда два — не более. Вообще радикалы можно взять в n числе, кислородных атомов нужно столько, сколько помещается между радикалами, т.е. $n - 1$, и весь комплекс радикалов соединяется еще с двумя водными остатками. Если мы возьмем радикалы большой атомности, напр[имер], радикалы 3-х, 4-х атомные и т.д. и будем рассматривать для них соответствующие случаи, т.е. также образование нецельных частиц или полисоединений, то будет некоторая разница: при двуатомных радикалах количество водных остатков не зависит от количества радикалов и никогда не превышает двух; но если радикалы трехатомны, то с увеличением числа радикалов будет увеличиваться и число водных остатков. Возьмем простейший случай, именно — один 3-х атомный радикал соединен посредством кислорода с другим 3-х атомным радикалом; очевидно, что связанные таким образом радикалы могут удерживать каждый по два водных остатка:



с выделением на счет этих водных остатков воды мы получим



Если же теперь мы возьмем один трех-атомный радикал, то для того, чтобы он присоединился к частице, нужно еще выделение воды на счет 2-х гидроксидов и мы получим частицу такую:

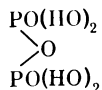


Мы видим, таким образом, что при трех частицах двуатомного радикала входили в сочетание с выделением воды всего 4 гидроксиды, а для соответствующего случая трех-атомных радикалов выделяется вода из 6-ти водных остатков. Если радикалы будут 4-атомные, то в подобном случае мы будем иметь еще более быстро увеличивающееся число водных остатков по мере увеличения числа радикалов.

Другое обстоятельство, на которое следует обратить внимание при образовании подобных веществ, это то, что для двухатомных радикалов мы можем иметь полисоединения только с одной степенью дегидратации, а для веществ, где радикалы трех-атомны, мы будем иметь возможность двух, а иногда и больше степеней дегидратации; мы получим тогда вещество, в котором может быть одна степень дегидратации, а в промежутке — другая, меньшая степень ее; все подобные соединения будут являться промежуточными между полным гидратом, с одной стороны, и полным ангидридом — с другой. Такие случаи чрезвычайно многочисленны и в неорганической среде встречаются в природе и готовятся искусственно и кроме того имеют немаловажное практическое значение. Возьмем, напр[имер], фосфорную кислоту. Фосфорная кислота не существует в настоящем орто-соединении; фосфор maximum пятиатомен, и полный гидрат должен заключать пять водных остатков: $P^V(OH)_5$. Такой полный гидрат нам неизвестен;

но мы знаем первую степень дегидратации и называем ее орто-фосфорной кислотой — $P^V O(OH)_3$. Вторая степень дегидратации дает мета-фосфорную кислоту — $P^V O_2(OH)$.

Кроме этого существует еще пиро-фосфорная кислота, происшедшая на счет двух частиц орто-фосфорной кислоты:



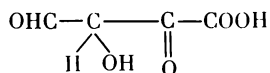
Таким образом, из чрезвычайно простого принципа образования полисоединения на счет ангидро-гидрата становится совершенно понятным то огромное разнообразие веществ, которые могут происходить как в неорганической, так и в органической среде. Но от возможности определения в них величины частицы нам приходится отказаться, хотя и невозможно сомневаться, что известное вещество есть полисоединение.

Лекция XVI. Всегдашнее и неперемнное условие для *поли-соединения* заключается, очевидно, в том, что в этом веществе есть и водный остаток, и кислород, присоединенный обеими единицами своими сполна. Вместе с тем получение, а, следовательно, и значение водного остатка и ангидридного кислорода может быть различно, смотря по его помещению. В самом деле, водный остаток может являться соединенным с группой углеводородной, чем соединиться с окисленным углем; с другой стороны, ангидридный кислород может явиться с тем значением, в каком он, напр[имер], находится в эфире сложном или в эфире смешанном, или, напр[имер], в окиси, или в альдегиде, или в кетоне. Если ангидридный кислород соединяет воедино две углеводородные группы, то можно сказать, что это кислород эфирный; если он соединяет окисленный уголь одной группы с углем гидрогенизированным другой, то это будет кислород сложного эфира; если кислород соединен с атомами угля различно, то эти атомы соединены между собою, то при непосредственном их соединении мы будем иметь окисный случай; при удалении этих атомов будет у нас случай лактонный, который встречается, напр[имер], в фталейне; если атом кислорода присоединен прямо к атому угля, а этот последний соединен с одним атомом водорода, мы получим алдегидную группу; и если, наконец, атом кислорода соединен с углем, и эта группа связана с другим атомом угля, мы будем иметь группу кетонную.

Таким образом, мы в ангидро-гидратах встречаем какой-нибудь кислотный характер и характер алкогольный.

Ясно, что при некоторой сложности частицы можно иметь более одного водного остатка и более одного ангидридного кислорода, и ангидро-гидрат, следовательно, может являться иногда с весьма сложной функцией, соединяя в себе кислотный и алкогольный характер.

Все вещества, которые мы описали как кислоты, в которых атомность превышает основность — окси-кислоты суть, собственно говоря, такие ангидро-гидраты, в которых соединены кислотный и алкогольный характер; но могут быть случаи более сложные: возьмем случай, который на деле не может существовать и представляет, так сказать, идеальное производное:

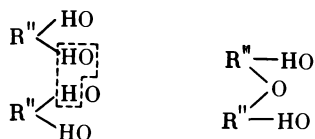


— четыре атома угля, причем мы представляем себе, что один из них входит в карбоксильную группу. Если мы приготовим такое вещество, то ясно, что в нем может быть соединение характера алкогольного и кислотного, кислотного и альдегидного, хотя мы и не знаем ангидро-гидрата со столь значительным раз-

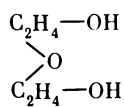
нообразием и такой определенностью; но мы знаем такие случаи, где смешаны 2 или 3 характера; таким образом, можно иметь альдегидный спирт, кетонный спирт, альдегидную кислоту и кетонную кислоту; наконец, можно назвать алкогольными кислотами все те, где атомность больше кислотности.

Разнообразие ангидро-гидратных веществ, как видно уже из изложенных принципов их образования, должно быть крайне велико, и многие из них для нас интереса не представляют. Остановимся лишь на главных типичных веществах и на тех, которые, хотя и не имеют *теоретического* значения, но представляют интерес в практическом отношении. Возьмем вещества, которые, обладая алкогольным характером, соединяют с ним какой-нибудь другой ангидридный характер.

Мы видели, что для частиц двуатомных образование ангидро-гидрата возможно только над условием образования нецельных частиц. Если HO принадлежит алкоголю, то мы будем иметь вещество, которое, обладая алкогольным характером, с одной стороны, обладает, с другой, характером сложного эфира или, лучше сказать, смешанного эфира:

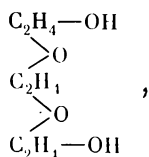


Такой случай будет общей формулой и в частности самый простой случай, когда R есть этилен; действительно, можно иметь подобное вещество:



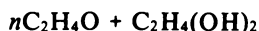
Вещество это получило название сначала эфира — этилен-гликола; ныне же его называют *дву-этилен-гликол*, или *дву-этилен-алкоголь*.

Но, очевидно, на этом дело может не остановиться; возможно дальнейшее усложнение, и может получиться три-этилен-гликол —



даже возможно образование тетра-этилен-гликола, пента-этилен-гликола, несомненно и дальше, хотя исследования дальше не шли.

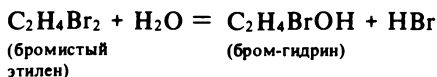
Такие вещества называются поли-этилен-гликолами; они были приготовлены Вюрцем. Образование их очень простое, имеет место, если гликол нагревается с бромистым этиленом или с окисью этилена; и мы не ошибемся, конечно, если прибавим, что это же самое образование может иметь место, когда мы будем брать простой бромистый этилен без гликола и с прибавлением некоторого количества воды, чтобы бром замещался водным остатком. Действие между этилен-гликолом и окисью этилена имеет наиболее простую форму; в самом деле, каждая из предыдущих формул отвечает сумме известного количества частиц окиси этилена и одной частицы гликола, так что мы вообще можем сказать, что



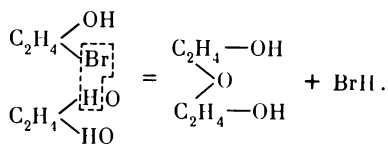
дают какой-нибудь полный этиленный спирт. Это совершенно такой же случай,

какой мы наблюдаем на минеральных соединениях, напр[имер], пиро-фосфорной кислоте.

Что касается теперь образования этих веществ при пособии бромистого этилена, то очевидно, что происходит оно посредством двойного разложения. В самом деле, если бромистый этилен обменяет один атом своего брома на водный остаток, то мы получим в таком случае бром-гидрин-этилен-гликол:



Раз есть бром-гидрин, то с частицей этилен-гликола получается ди-этилен-гликол:

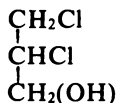


Диэтилен-гликол с новой частицей бромгидрина даст триэтилен-гликол и т.д. Когда продукт этой реакции подвергается перегонке, то оказывается, что получается густоватая жидкость с возрастающей точкой кипения. Перегоняя сначала под обыкновенным давлением, затем под уменьшенным удастся выделить некоторые из этих жидкостей, и Вюрц показал, что все эти жидкости имеют алкогольный характер. Самый сложный из них был, по-видимому, пент-этилен-гликол; но нет причины предвидеть определенный конец дальнейшему усложнению. Что касается того, что все эти частицы суть нецельные, то это между прочим может следовать из того, что действие, замещающее кислород галоидом, положим, бромом, ведет от этих сложных веществ к простому бромистому этилену.

Представляя алкогольный характер, эти вещества, конечно, могут давать сложные эфиры и между прочим окисляться в кислоты.

Подобные же соответствующие превращения имеют место и для глицерина. Но здесь являются возможными случаи и с нецельными частицами и с частицами цельными. С нецельными частицами могут получаться вещества с большим или меньшим количеством водных остатков, а, следовательно, и с большим или меньшим количеством ангидридного кислорода. Вещества эти могут быть получаемы уже простым нагреванием глицерина. Реакция идет еще лучше, если действовать хлор-гидрином. От действия хлор-гидрина на глицерин получаются поли-глицерины или пиро-глицерины; название "пиро" прилично, пожалуй, потому, что можно их получить нагреванием, аналогично с пирофосфорной кислотой. Исследованием их занимался ныне лиссабонский профессор Laugenco, и оказалось, что получаются труднолетучие вещества, которые представляют большие или меньшие частицы, отвечающие нескольким частицам глицерина минус некоторое количество воды. Они плохо исследованы и не представляют особенно интереса. Интересны для нас случаи, когда мы имеем здесь цельные частицы.

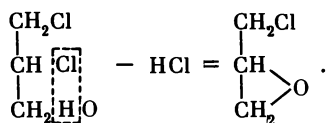
Если мы действуем на глицерин соляной кислотой, то можно заместить или один водный остаток хлором, или два, или, наконец, все три. Берем случай, где замещены два водных остатка:



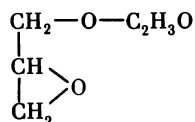
Мы имеем, стало быть, ди-хлор-гидрин глицерина.

Если мы имеем ди-хлор-гидрин, то действуя на него щелочью, мы получим выделение элементов хлористо-водородной кислоты и переход к веществу, так

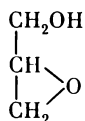
называемому *эпихлор-гидрину*, т.е. к охлоренной окиси пропилена:



В этом веществе весьма легко двойным разложением можно заместить хлор водным остатком. Сначала поставим остаток уксусной кислоты вместо хлора — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, то получим сложный уксусный эфир:

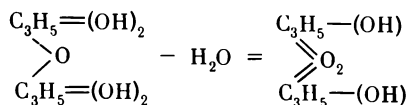


< >¹⁸⁵; а затем, омылая его щелочью, получим такое вещество:



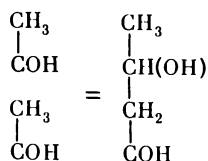
Вещество это, пожалуй, может быть названо окси-окисью пропилена, но для него есть другое название, именно — *глицид*; эпихлоргидрин является стало быть хлор-ангидридом глицида. Вещество это представляет простейший случай окиси спирта, которая соединяет и характер окиси и характер спиртовый; оно есть жидкость, кипящая при 162° , и при нагревании с водой довольно легко принимает элементы воды и просто переходит в глицерин.

Если мы возьмем две частицы глицерина, соединенных между собою кислородом, то каждый из глицеринных радикалов может содержать еще по два водных остатка, так что частица совершенно соответственна пиро-фосфорной кислоте; но здесь может происходить еще выделение воды:



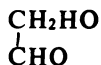
Вещество это по составу является как бы сложным из двух частиц глицида и называется оно поэтому ди-глицидом. Так же точно мы можем получить и три-глицид и т.д.

Разобранные нами вещества представляют пример соединений одновременно алкогольного характера и характера окисного. Но мы имеем также вещества, которые являются одновременно альдегидом и спиртом, или кетоном и спиртом. Что касается до первых, то между жирными веществами таких соединений немного. Об одном из них мы упоминали уже при описании альдегидов; оно является продуктом уплотнения уксусного альдегида и называется *альдолом*:

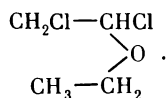


Вот это вещество есть альдегидо-спирт, соответствующий вторичному бутиловому спирту и масляной кислоте, именно β -оксимасляной кислоте. Этот альдегидо-спирт и есть наиболее известный, и для него фактически констатировано и присутствие гидроксильной спиртовой, и альдегидной группы.

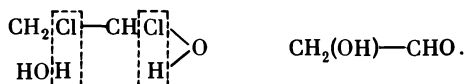
Простейший же альдегидо-спирт должен был бы иметь, однако, такую формулу:



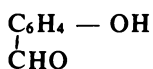
— это, так сказать, метиловый спирт, в котором один атом водорода замещен альдегидной группой; вещество это почти неизвестно, но есть некоторое основание предположить, что образование его имеет место при действии воды на дву-охлоренный обыкновенный этиловый эфир. Нетрудно видеть, в чем заключается это действие: охлоренный эфир включает два атома хлора в одной из этильных групп, распределенных так:



При гидратации такая частица расщепляется: C_2H_5 будет служить для образования обыкновенного этилового спирта, а затем должен был бы получиться дву-охлоренный этиловый спирт; но подобный хлор-гидрин непрочен, происходит, следовательно, выделение хлористоводородной кислоты и получается альдегидная группа; а если хлор заместится водным остатком, то получится именно это вещество, которое является альдегидом гликолевой кислоты:



Гораздо лучше известны подобные вещества для ароматических кислот. На одном из них стоит остановиться несколько подробнее как на довольно известном и хорошо исследованном, именно на том, которое представляет орто-оксибензойный, или салициловый, альдегид, вещество, стало быть, имеющее такой состав:



— масло горьких миндалей, т.е. бензойный альдегид, в котором один из атомов водорода в фенольной группе замещен водным остатком в положении орто-

Вещество это было открыто как летучее масло в цветах очень распространенного у нас растения из семейства розоцветных — *Spiraea ulmaria*. Из этого вещества мы легко можем получить окислением переход в салициловую кислоту, и по этому отношению она была названа сначала спироилистой кислотой, а затем салицилистой.

Взгляд на вещество это как на кислоту произошел потому, что водород фенольной группы, как известно, очень легко замещается металлами. При действии едкого кали салициловый альдегид даст металлическое производное, и отсюда взгляд на него как на кислоту.

Получить это вещество можно различным путем. Так, салигенин $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ при осторожном окислении дает салициловый альдегид. Салигенин получается из глюкозида салицина, который, гидратируясь, дает салигенин и глюкозу; сам глюкозид при окислении дает тоже салициловый альдегид.

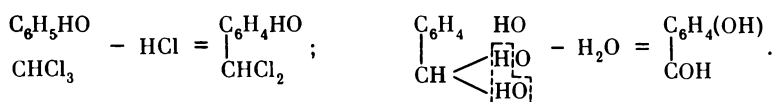
Салициловый альдегид при окислении переходит в салициловую кислоту, а при восстановлении амальгамой натрия дает салигенин.

Что касается до свойств этого вещества, то это тяжелое масло, которое кипит без малого при 200°, обладает весьма приятным запахом, свойственным цветам *Spigaea ulmaria*.

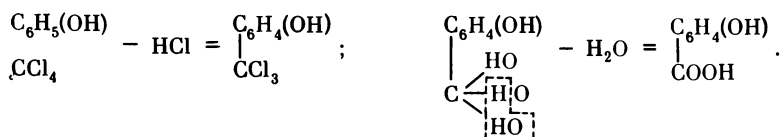
Отношения салицилового альдегида совершенно параллельны отношениям альдегида бензойного; от него получено много производных, соответствующих вполне производным бензойного альдегида. Раствор его окрашивается хлористым железом в фиолетовый цвет.

В более новое время для этого вещества указан еще способ образования, интересный, во-первых, потому, что он является способом синтетическим, а, во-вторых, общим. Благодаря этому новому способу образования удалось получить синтетический симметричный или пара-оксибензойный альдегид и много подобных ангидро-гидратов с альдегидо-фенольным характером. Дело в том, что этот способ образования основан именно на превращении фенола и примыкает к способу образования ароматических кислот, именно — окси-кислот.

Если мы имеем простой фенол и хлороформ и действуем на эти вещества, вместе взятые, едкой щелочью, то тогда выделяются элементы хлористоводородной кислоты — с одной стороны, атом водорода фенола, с другой — атом хлора хлороформа; все это соединяется вместе, и образуется соединение, в котором два атома хлора сначала заместятся водными остатками, а потом, потеряв два атома воды, дадут альдегидную группу, и мы получим альдегид:

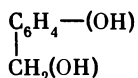


Если мы вместо хлороформа возьмем четыреххлористый углерод, то один из атомов хлора в четыреххлористом углероде выделится с водородом фенола и получится синтетическая реакция: три атома хлора заместятся водными остатками, но эти водные остатки, как находящиеся у одного атома углерода, не прочны — теряется вода и в результате получится СОНО, т.е. карбоксильная группа:



Ясно, что в этом синтезе ароматической кислоты четыреххлористый углерод является материалом для карбоксильной группы. Но есть случаи синтеза, где мы прямо берем угольную кислоту как материал для этого. Такие синтезы под влиянием угольной кислоты для ароматических кислот довольно часты; действие угольной кислоты на фенолят натрия дает синтетическое образование салициловой кислоты — способ, эксплуатируемый в фабричном производстве.

Если мы, наконец, возьмем хлористый метилен — CH_2Cl_2 , то та же реакция даст нам синтез соответствующего ароматического феноло-спирта, т.е. такого вещества, которое, с одной стороны, является фенолом, а с другой — жирным спиртом; таков и есть салигенин:

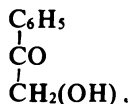


Лекция XVII. Мы сказали об ангидро-гидратах, которые соединяют в себе алкоголь вместе с альдегидом, т.е. об альдегидо-спиртах. Соответственно этому

мы имеем и кетоно-спирты, которые представляют как бы смесь фенольного или алкогольного характера с кетонным. Простейший спирт этого ряда, который называют ацетолом, или ацетонным спиртом, еще плохо исследован как вещество легко изменяющееся.

Спирт этот может быть произведен от обыкновенного ацетона, но лучше известна соответствующая ему кислота, легко образующаяся в различных условиях и известная под названием пировинно-каменной кислоты — CH_3COCOOH .

Гораздо лучше известны подобные спирты для веществ ароматических; но есть и такие случаи, где спиртовый водный остаток находится в группе жирной и, следовательно, мы имеем здесь смесь кетонного характера с жирно-алкогольным. Простейший случай будет здесь, понятно, тот, где в веществе, заключающем фенильную группу и группу метильную, в этой последней водород замещен водным остатком:

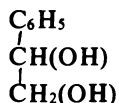


Вот это вещество, сравнительно хорошо известное, и будет *окси-ацето-фенон*. Называют его также *бензоило-карбинол*, так как карбинол есть общее название для веществ, которые могут быть рассматриваемы как производные метилового спирта, в котором произошло замещение водорода метила какою-либо группою, а $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ — есть не что иное, как радикал бензойной кислоты.

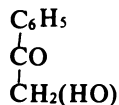
Это вещество может быть получено из монобромированного метил-фенил-кетона (бром-ацетофенон), где бром замещает водород метильной группы. Двойным разложением с уксусно-серебряною солью бром можно заместить остатком уксусной кислоты, получается эфирное вещество, омыление которого дает переход к самому спирту — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_2\text{OH}$.

Есть еще другой способ образования, подтверждающий уже хорошо нам известные отношения и основанный на следующем: кетоны отвечают вторичному спирту, а, следовательно, вещество, которое представляет дву-атомный спирт вторично-первичный, должно окислением переходить в кетоно-спирт. *Фенил-гликол*, называемый также *спиролоновым алкоголем*, или *стирол-гликолом*, при окислении и дает бензоил-карбинол.

Если к фенилэтилену или стиролу $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$ мы придадим бром, то получим дубромированный фенил-этилен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, а замещая бром обыкновенным двойным разложением посредством водного остатка, переходим к фенил-гликолу:

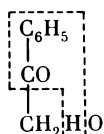


При окислении в этом веществе группа вторично-алкогольная превращается в группу кетонную и получается бензоил-карбинол:

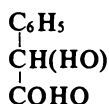


Это тело представляет собою кристаллическое вещество и обладает весьма сильным восстанавливающим свойством, что, собственно говоря, и понятно, если принять во внимание его состав; в самом деле, если водород водного остатка в группе CH_2HO присоединить к радикалу бензойной кислоты, то получим элементы бензойного альдегида и, с другой стороны, CH_2O — элементы альдегида му-

равьиного или оксиметилена:

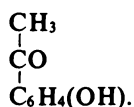


и таким образом вещество является как бы соединением двух весьма соответственных веществ по составу; и действительно, при нагревании это вещество распадается, по-видимому, на эти два альдегида. Отсюда понятно и действие другой реакции, которая заключается в дегидратации, соединенной с окислением. Под влиянием щелочного раствора медного купороса вещество это может превращаться, в так называемую, фенилгликолевую кислоту, или миндальную кислоту:



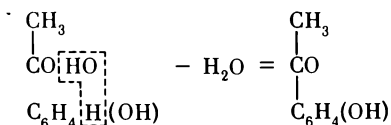
Таким образом, окси-ацето-фенон, или бензоил-карбинол, является наиболее исследованным представителем кетон-спиртов.

Другой кетон-спирт, соответствующий этому ряду:



Они будут заключать иногда и большое количество водных остатков, и получены теми же путями, какими вообще получают синтетически кетоны с ароматическим радикалом в составе, т.е. конденсацией, которая происходит в присутствии, напр[имер], хлористого цинка.

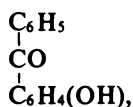
Простейший случай, который может быть здесь, будет следующий. Представим себе хлористый ацетил и фенол, если выделится при действии какого-нибудь реагента хлористо-водородная кислота или мы представим себе уксусную кислоту и фенол:



из которых выделится вода, то и произойдет синтетическое образование фенильно-кетонного вещества, т.е. здесь происходит конденсация, захватывающая водород, принадлежащий фенильной группе.

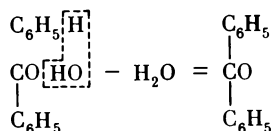
Если мы возьмем фенол двуатомный, то можно получить вещества с большим количеством водных остатков. Это большею частью кристаллические тела и они не представляют никакого особенного интереса.

Наконец, третья категория подобных веществ это та, где мы имеем одни только фениловые группы. Простейшим представителем их является бензоил-фенол, или оксibenзофенон, отвечающий кетону бензофенону $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$:

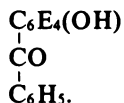


между способами происхождения бензофенона было упомянуто о действии фосфорного ангидрида (P_2O_5) на смесь бензола (C_6H_6) и бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$).

Фосфорный ангидрид будет действовать как вещество, отнимающее воду: ч в результате получится бензофенон:



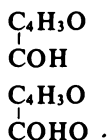
Если мы вместо бензола берем различные фенолы или если вместо бензойной кислоты берем окси-кислоту, напр[имер], оксибензойную, салициловую и т.п., то мы можем ту же реакцию повторить и получится кетонное вещество, которое содержит водный остаток в одном из фенилов, происшедший или из фенола, или из кислоты:



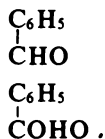
Так как положение водного остатка в различных фенолах известно, то можно судить о том, какое размещение имеет водный остаток по отношению к группе СО. Положим, что мы имеем салициловую кислоту; получится таким образом вещество, в котором группы СО и ОН, очевидно, останутся там же, где были в кислоте — в орто-положении. Если мы возьмем вещество, которое в кислоте, напр[имер], заключает еще один водный остаток, то мы можем получить и дву-оксипроизводное, с двумя водными остатками. Таким образом далее получают три и более окси-феноны.

В добавлении к этим веществам следует указать еще на один разряд довольно интересных тел, связанных с другими ангидро-гидратами. Это особое альдегидное вещество состава $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, которое носит название фурфурола. Вещество это заключает в своем составе два атома кислорода; один из них находится в виде альдегидной группы. В каком положении второй атом кислорода, еще не вполне выяснено; скорее всего, оно приближается к лактонному.

Если отруби подвергаются действию слабой серной кислоты, то получается некоторое количество бесцветного масла, несколько напоминающего запахом масло горьких миндалей; по-видимому, оно образуется на счет оболочки хлебных зерен, так, напр[имер], если животные употребляют в пищу отруби, то вещество, дающее фурфурол, трудно переваривается, и их извержения могут служить материалом для приготовления фурфурола. Вещество это может иметь целый ряд производных, и некоторые из них нам уже встречались. Так, мы описали шести-атомные и 2-основные кислоты — слизевую и сахарную; они происходят на счет окисления сахаристого вещества посредством азотной кислоты, но некоторые близкие вещества дают почти исключительно кислоту слизевую, другие сахарную. Слизевая кислота, в свою очередь, может претерпевать особые превращения: с потерей воды и угольной кислоты она переходит в кислоту пиро-слизевую — $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, которая оказывается отличающейся от фурфурола всего лишь на один атом кислорода. Фурфурол даже пахнет сходно с маслом горьких миндалей и вообще разные отношения указывают на аналогию их между собою. Если мы этот параллелизм поведем дальше, то будем иметь следующее: из $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ выделяется группа алдегидная, то получим:

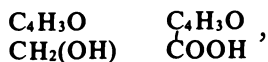


Из $C_5H_4O_3$ — группа карбоксильная и мы получим:



Для C_4H_3O мы имеем здесь ту же роль, которую в масле горьких миндалей мы имели для фенила.

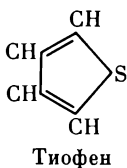
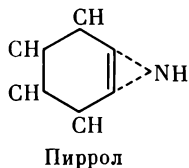
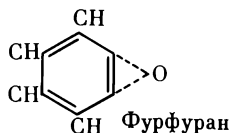
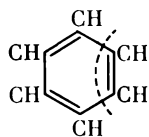
Ядру всех этих производных, аналогично ядру ароматических производных — бензолу, мы должны дать формулу C_4H_4O . Это есть фурфурол. Если мы действуем на фурфурол спиртовым раствором едкого кали, мы получим переход с окислением и восстановлением частью в фурфуриловый спирт:



частью в пирослизевую кислоту.

Тело, соответствующее, так сказать, ядру этой группы, получается, правда, в малом количестве в виде летучей жидкости, если пиро-слизевая кислота подвергается перегонке с известью. В самом деле, бензойная кислота, теряя элементы угольного ангидрида, дает бензол; так и здесь получается вещество, которому дали название *фурфурана* и которое составляет ядро этого ряда.

Что касается до его строения, то оно остается не вполне выясненным; но наиболее вероятности имеет тот взгляд, что это до некоторой степени бензол, в котором два атома угля вместе с принадлежащими к ним атомами водорода замещены двуатомным кислородом. Возьмем схему бензола по схеме Кекуле:



Если мы теперь ацетиленную группу, фигурирующую как двуатомный радикал, удалим и на место ее поставим кислород, то получим вероятную формулу фурфурана.

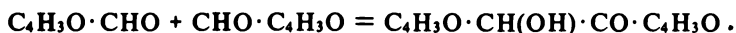
Вероятность еще основывается на том, что если ацетиленная группа замещается — NH'' , т.е. также двуатомной группой, то происходит азотистое вещество *пиррол*. Если заменим серою — S'' , то *тиофен*.

Из фурфуурола, как мы сказали, подобно бензойному альдегиду при действии щелочи можно получить, с одной стороны, спирт фурфуриловый, отвечающий бензиловому; с другой — соответственно бензойной, пиро-слизевую кислоту. Так как та же пиро-слизевая кислота образуется из слизевой, последняя же на счет сахаристых веществ, то понятно, что все эти вещества приобретают особенный интерес.

Аналогия между альдегидными веществами и маслом горьких миндалей идет довольно далеко; заметим здесь, что под влиянием цианистого кали, в малом количестве, фурфурол совершенно параллельно бензойному альдегиду превра-

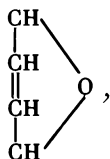
шается в уплотненный продукт, который назван соответственно бензоину — *фууроином*.

Если мы припомним, что конденсацию бензойного альдегида в бензоин приходится рассматривать как взаимодействие между альдегидными группами, причем не затрагивается фенильная группа, то и здесь мы должны приложить тот же взгляд, т.е. что альдегидные группы фурфурола воссоединяются для образования водного остатка и мы получаем кетоно-спирт, который является, таким образом, ангидро-гидратом:



Вот этим можно заключить описание альдегидо- и кетоно-спиртов; здесь нам пришлось несколько отклониться от этого предмета, чтобы указать на отношения последнего вещества, альдегида, не спирта, но особого тела.

Если мы обратим еще внимание на положение кислорода в фурфурани, то увидим, почему этот случай скорее всего можно назвать лактонным:



т.е. имеются два атома угля, связанных кислородом, которые по отношению один к другому стоят на γ -месте.

Перейдем теперь к группе веществ, которые имеют весьма большое значение, особенно в растительной природе. Вещества эти, несомненно, представляют ангидро-гидраты, соединяющие спиртовый характер с альдегидным и кетонным, и могут быть соединены вместе с продуктами их дальнейшего уплотнения под общим именем веществ — углеводов¹⁸⁶.

Все они являются ангидро-гидратными веществами и в них количество всех атомов кислорода и водорода таково, что может быть выражено в некотором числе частиц воды, поэтому они и называются *углеводами*, т.е. m углерода + n воды.

Простейший случай, когда $m = n = 1$, это — оксиметилен — CH_2O или метиловый альдегид; в нем один атом угля как бы соединен с одной частицей воды.

В других случаях $m = n$. В этом смысле уксусному альдегиду $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ отвечает углевод $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ — оксиуксусный альдегид, который представляет смесь алко-гольной функции с функцией альдегидной. Дальше пропионовому альдегиду, или ацетону, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ отвечает $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ — диоксиацетон, который по своей формуле тоже углевод и т.д.

Очевидно, что если пойдем дальше, то для получения углеводной формулы нам придется допускать тем большее количество водных остатков, чем больше атомов угля в составе. Простейший настоящий углевод — это так называемая *глюкоза* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, заключающая 6 атомов угля в своем составе.

Мы рассматривали ранее вещества, которые происходят дегидратацией и представляют поли-соединения; так, рядом с этилен-гликолом мы получили ди-этилен-гликол, рядом с глицидом — диглицид.

Все это может повторяться и здесь, и вот такие уплотнения дегидратацией с образованием нецельных частиц будут представлять другие углеводы, причем отношение между водородом и кислородом остается всегда постоянным, т.е. будет выражаться в некотором числе частиц воды, как бы мы не уплотняли дегидратацией формулу глюкозы.

Лекция XVIII. Простейшими углеводными веществами, которые весьма распространены в растительной природе и имеют значение как питательные вещества,

как мы сказали ранее, будут *глюкозы*. Для них мы имеем действительно эту частичную формулу, как показывают их различные отношения, превращения и т.д.; по крайней мере нет доводов, которые бы заставили эту формулу усложнить. Если же мы возьмем более гидратированный углевод¹⁸⁷, то будем иметь и более сложную формулу. Ближайшим будет вещество



Это, стало быть, тело, которое по отношению к глюкозе то же, что двуэтиленгликоль по отношению к этиленгликолю.

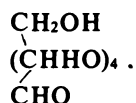
К этому порядку веществ принадлежат сахаристые вещества, большую частью кристаллизующиеся, куда относится, напр[имер], обыкновенный, употребляемый нами сахар. Дегидратация может идти дальше, и понятно, что если мы будем иметь весьма большое количество частиц, то при малом выделении воды процентный состав веществ, довольно сложных, будет мало разниться друг от друга. Представим себе, напр[имер], образование частицы обыкновенного сахара, так что 3 частицы глюкозы теряют 2 частицы воды — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_{18} - 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$; вещество это по составу очень близко к полимеру вещества $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ — разница в процентном составе того и другого невелика.

Если представим себе вещество, которое произошло из четырех частиц глюкозы потерей трех частиц воды, то в нем разница от полимера $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ будет еще меньше. Таким образом, мы будем иметь массу различных веществ, которые будут просто более или менее дегидратированной глюкозой или более или менее дегидратированным сахаром; все они будут приближаться к формуле $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_5$, промежуточной между $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и формулой простейшего случая дегидратации $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Но допускается возможность и дальнейшей дегидратации: можно представить себе, что из трех частиц глюкозы, кроме выделения двух частиц, выделяется еще одна частица, и тогда мы получим: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_{18} - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$; но эта формула будет содержать тот же процентный состав, как и формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ и будет находиться к ней в полимерном отношении.

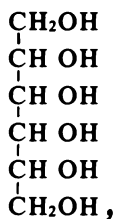
Мы можем, следовательно, иметь массу веществ весьма сложных, которые представляют, взятые в простейшем виде, формулу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; и действительно, многим углеводам различных категорий приписывают эту формулу; но ясно, что она является уже не выражением частичной величины, а выражением процентного состава; частичная же величина может быть чрезвычайно различна. К этой же категории веществ могут подходить вещества с меньшей дегидратацией, но по процентному составу близкие до такой степени, что и им, хотя и ошибочно, приписывается формула $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

К этой категории принадлежат вещества, которые своей физиологической ролью в растениях и своими химическими отношениями могут быть различны; таким образом отличаются вещества древесные, крахмалистые, камедистые. Все эти тела имеют весьма значительное не только практическое и физиологическое значение, но и для химика представляют чрезвычайно интересные отношения. Наиболее выяснены эти отношения между двумя простейшими категориями, с которых мы и начали; причем простейшим углеводом будет глюкоза, которая относится к манниту, а стало быть, и к дульциту как вещества альдегидные или кетонные к веществам алкогольным. Что такое глюкоза — вопрос, в сущности еще не вполне выясненный; химики склонны рассматривать их, как вещества альдегидные, так как они скоро окисляются.

Простейший случай, какой мы можем себе представить и который прямо примыкает к представлению нашему о манните, будет иметь формулу

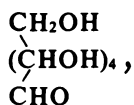


Припомним, что между маннитом и его изомером дульцитом существует отношение, которое еще до сих пор недостаточно выяснено; оказывается, что продукты превращений того и другого одинаковы, что как тут, так и там мы имеем шесть атомов угля, соединенных последовательно, а не скученно, и в силу этого мы не умеем хорошо объяснить, в чем заключается различие между маннитом и дульцитом¹⁸⁸. Оставим в стороне этот неразъясненный вопрос и возьмем простейшую формулу маннита, какую ему обыкновенно дают:

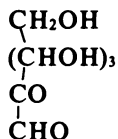


шесть водных остатков распределены между шестью атомами угля и каждый атом угля соединен еще с паями водорода. Мы имеем тогда вещество, которое представляется дву-первичным спиртом и включает еще 4 вторичные алкогольные группы.

Точно так же и между глюкозами мы увидим отношение подобной же изомерии, не вполне разъясненное, но тем не менее существующее. Если мы будем исходить из этой формулы маннита, то ясно, что формула глюкозы будет вот такая:



четыре группы вторично алкогольные сохранились; из двух первичных групп сохранилась одна, а другая превратилась в альдегидную. Или же это будет кетон, и тогда мы имеем:



— сохранились обе первичные группы, из 4-х вторичных сохранились три, а четвертая послужила материалом для характерной группы кетона. Таким образом, оказывается, что между глюкозами существует изомерия, не вполне выясненная, но о которой можно сказать, что она принадлежит к той же категории, которая имеет место между маннитом и дульцитом. Что кетонные и альдегидные отношения между глюкозами из названного шести-атомного спирта фактически имеют место, доказывает не превращение спиртов в это вещество, но обратное превращение его в спирт.

При действии амальгамы натрия некоторые глюкозы превращаются в маннит, а одна глюкоза, именно галактоза — в дульцит; этот последний в свою очередь при превращении дает пиро-слизевую кислоту. Эти переходы указывают на сходство последних веществ, но в чем оно собственно заключается, мы в настоящее время еще не можем сказать.

Хотя глюкоз может быть довольно много, но обыкновеннейших веществ, принадлежащих к этой категории, мы знаем собственно три; две из них имеют большое распространение и служат материалом для получения винного спирта при брожении.

Это глюкозы правая и левая; обыкновенное их название: *декстроза* — для вращающей плоскость поляризации вправо; *левулоза* — для левовращающей.

Как та, так и другая встречаются в растительном царстве, преимущественно в сладких плодах и представляет, по-видимому, продукт превращения из обыкновенного белого сахара.

В самом деле, белый сахар мы находим не в плодах, а в стебле; также он находится в незрелых плодах, период же зрелости плодов сопровождается обращением его в глюкозу путем гидратации.

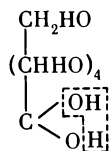
По нахождению правой глюкозы в винограде и называют еще виноградным сахаром, а левую глюкозу — сахаром плодовым, фруктовым. Кроме того, между крахмалистыми веществами некоторые, гидратируясь, превращаются в глюкозу правую, другие — в глюкозу левую. Об этих веществах заметим теперь только, что между теми, которые дают правую глюкозу, помещают обыкновенный картофельный крахмал; отсюда еще название для нее крахмальный сахар.

Таким образом, стало быть, мы можем иметь глюкозу или в природе, или приготовить ее искусственно гидратированием крахмала.

Что касается до леулозы, то вещество это кристаллизуется весьма трудно, но только 2—3 года назад удалось впервые его закристаллизовать.

Из крахмала готовится декстроза и в значительном количестве, но не в чистом виде идет в продажу под именем крахмального сахара. Приготовление ее основано на действии слабой серной кислоты; в природе мы встречаем и другие вещества, способные служить материалом для получения ее. Если, напр[имер], мед обмыть осторожно сначала водой, потом спиртом, затем дать ему закристаллизоваться, то получают совершенно белые кристаллы, которые и будут правой глюкозой. Декстрозу мы также встречаем в желтоватых крупинках изюма, особенно в хороших сортах его; словом, правую глюкозу получить очень нетрудно, и вообще она вещество весьма распространенное в растительной природе.

Что касается до других свойств глюкозы, то заметим, что, кристаллизуясь, она принимает в свой состав еще некоторое количество воды, но эта вода легко удаляется посредством нагревания. Только $C_6H_{12}O_6$ представляет прочное вещество, а лишняя вода уходит:



Вещества эти представляют много интереса по изменениям, которым они могут подвергаться; вообще эти изменения происходят очень легко и из них особенно выделяется склонность этого вещества к [окислению]¹⁸⁹. Окисление, смотря по тому, насколько оно энергично, может вести к различным результатам. Они легко окисляются медной окисью в щелочном растворе и на этом основано констатирование присутствия глюкозы, для чего существует особый реагент, который называется жидкостью Феллинга или феллинговой пробой. Взявши водный раствор медного купороса, сегнетовой соли (виннокамен[ный] кисл[ый] кали-натр) и КНО, мы имеем темно-синюю жидкость, и если ее обработать малым количеством глюкозы, то он изменяет цвет сначала в желтый, потом в красный и получается осадок закиси меди, сама-то глюкоза превращается в более окисленные продукты.

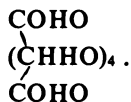
Здесь должно заметить, что глюкоза встречается иногда, правда, как продукт ненормальный, в животном организме. Существует даже и болезнь, известная под названием сахарного мочеизнурения. Это тот случай, когда крахмалистое вещество, находящееся в организме, нормально превращается в глюкозу и, переходя в мочу, производит названную болезнь. Вот тогда феллинговая проба служит для определения присутствия глюкозы в моче.

Самым простым продуктом окисления глюкозы будет глюконовая кислота.

Она образуется, если на водный раствор глюкозы действуют сначала хлором, а потом окисью серебра. Это некристаллическая одноосновная кислота. Если для глюкозы принимать альдегидную формулу, то при слабом окислении альдегидная группа перейдет в карбоксильную, и в таком случае глюконовая кислота должна иметь такой состав:

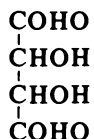


Но затем мы можем иметь случай более сильного окисления, напр[имер], слабой азотной кислотой; тогда первично-алкогольная группа может превратиться в кислотную, и тогда в результате получается кислота, заключающая два карбоксила и 4 алкогольных гидроксила:



Это есть кислота шестиатомная, которая и называется сахарной.

Но представим себе, что окисление идет значительно сильнее, тогда и средние алкогольные группы могут подвергнуться окислению, причем окисление это может быть соединено с распадением частицы. Распадение может вести к образованию весьма различных продуктов; из них мы можем назвать, во-первых, виннокаменную кислоту:



и щавелевую:



как ближайшие продукты распада и окисления глюкозы.

Но и сама виннокаменная кислота при достаточно сильном окислении будет давать тогда кислоту щавелевую. Щавелевая кислота, в свою очередь, может служить материалом для образования муравьиной кислоты, и действительно, изменяя условия окисления, именно действуя не азотной кислотой, а перекисью марганца и серною кислотой, мы можем перейти к этой кислоте. Это, наверное, не единственные продукты окисления и, изменяя условия окисления, мы можем получить и другие продукты распада, так, напр[имер], левулоза даст гликолевую кислоту.

Существует еще третья глюкоза, именно та, которую мы упоминали под названием *галактозы*; она отвечает молочному сахару, тогда как правая и левая отвечают обыкновенному белому сахару. Самое происхождение этого вещества уже налагает на него особую печать и указывает на его отношение к другим. При легком окислении оно дает лактоновую кислоту — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}^5$, при дальнейшем кислоту щавелевую и кислоту слизевую — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$.

Для глюкоз известно и восстановление. Восстановление в щелочном растворе (амальгама натрия) ведет, как известно, от альдегидов и кетонов к спиртам; так и здесь: правая и левая глюкозы с особой легкостью дают маннит, тогда как галактоза дает дульцит. Дульцит, стало быть, по отношению к манниту будет тем же, что слизь по отношению к сахару. Что касается различия между декстрозой и левулозой, то оно то же самое, какое существует между правой

и левой виннокаменной кислотой: одно из них вращает плоскость поляризации вправо, а другое — влево.

Вот эти превращения основываются на том представлении, что это вещества спиртовые и именно пятиатомные. В самом деле, если на счет одной из первичных групп маннита или дульцита образуется группа альдегидная, то останется еще пять водных остатков, и даже представление совершенно согласно с фактами.

Хотя и прежде много изучали сахаристые вещества, но только *Бертло* впервые указал на алкогольную натуру. Он показал, что сахаристые вещества способны действием кислоты при нагревании давать сложные эфирные сочетания, количество же кислородных радикалов, которое может входить в глюкозу, определяется, понятно, числом водных остатков.

Если мы действуем на глюкозу уккусным ангидридом, то можем получить двух- и три-ацетиловые производные; если же действовать хлористым ацетилом, то, как показал Бертло, образуется тетра-ацетиловое соединение хлор-гидрин-глюкозы, и вещество было названо ацето-хлор-гидроза. Если теперь на это вещество действовать азотной кислотой, то вместо хлора можно ввести остаток азотной кислоты и получается ацето-нитроза, — вещество, представляющее азотисто-ацетиловый эфир глюкозы. Число замещающих групп составляют тут пять и, следовательно, реакция указывает, что глюкоза пятиатомна.

Интерес этих сложных эфиров тем особенно возвышается, что это вещества кристаллические.

Лекция XIX. Характерное свойство глюкоз, которое должно быть поставлено на первом месте, это их способность изменяться под влиянием брожения. Из трех названных нами глюкоз — декстрозы, левулозы и галактозы — последняя брожению не подвергается. Есть и другие вещества, как, напр[имер], вещество, известное под именем *эйкалина*, которое, пожалуй, также принадлежит к глюкозам и тоже не бродит; но декстроза и левулоза подвергаются брожению очень легко, и это брожение является процессом, совместным с развитием некоторых низших организмов, — процесс, заключающийся в том, что вещество подвергается превращению, распадаясь, иногда же, и притом в редких случаях, усложняясь.

Развитие фермента определяется натурой брожения, а натура фермента определяется до известной степени состоянием среды, в которой брожение происходит, смотря по тому, каковы условия его развития: в чистой глюкозе брожение невозможно. Будет ли среда кислая, щелочная или нейтральная, или более или менее согрета — может происходить то или другое брожение. В свое время мы говорили о брожении спиртовом; теперь прибавим о брожении молочном и следующем за ним брожении масляном. Первое, т.е. спиртовое, определяется присутствием тех организмов, которым дают название — *Saccharomyces cerevisiae*, а молочное и масляное, требующие среды нейтрализованной, основываются на развитии особого фермента, как бактерии и бациллы.

Является вопрос, как эти вещества действуют с чисто химической стороны? Есть основание думать, что действие, смотря по натуре фермента, различно. В некоторых случаях брожение состоит в том, что фермент от бродящего вещества отнимает кислород, необходимый для жизни. Известно, что некоторые организмы могут жить без кислорода воздуха, тогда как другие требуют его и что известный организм производит брожение, когда присужден жить без воздуха. Но кроме того ферменты могут действовать как гидратирующие вещества. Если мы представим себе, что сложные частицы глюкозы подвергаются гидратирующему и дегидратирующему процессу, который может идти последовательно, то в конце концов можно представить себе наступление распада. В самом деле, известно, что кислород или вообще галоидные элементы присоединяются преимущественно к тем атомам угля, которые менее гидроге-

низированы и более окислены, водород же присоединяется к более гидрогенизированным атомам углерода. Это накопление $< >^{190}$, так сказать, окисление, очевидно, может вести к расщеплению частицы и образованию частиц менее сложных.

Так в большинстве случаев это и происходит. В самом деле, главными продуктами при брожении являются спирт и угольная кислота. При молочном — молочная кислота; при масляном опять является развитие углекислоты и водорода, но рядом с этим получают еще более скопленные обрывки частиц; так, спиртовое брожение сопровождается еще образованием глицерина, янтарной кислоты и сивушных масел.

Таким образом, все здесь сводится к распадению частиц на более или менее сложные остатки, из которых каждый является соединенным с кислородом или водородом, смотря по строению.

Но не всегда брожение имеет такой, так сказать, аналитический характер: указывают на возможность брожением же переходить от глюкозы к древесине, которая несомненно представляет продукт дегидратации глюкозы — полисоединение, которое имеет относительную сложность и которое может образоваться только отнятием воды; стало быть, здесь мы имеем характер брожения другой, уже не характер распада, а напротив — усложнения.

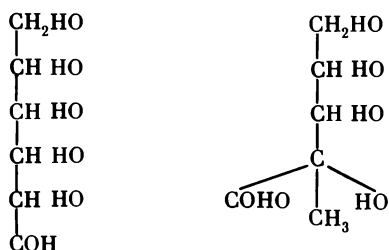
Заметим, довольно интересные распадения и превращения претерпевает глюкоза под влиянием щелочей, под влиянием некоторых кислот, под влиянием, наконец, нагревания. Что касается до влияния кислот, то нагревание, напр[имер], с слабой соляной кислотой ведет от правой и левой глюкозы к образованию особого вещества, кислого, которое было названо *левулиновой* кислотой, которая при ближайшем исследовании оказалась принадлежащей к кетонным кислотам и именно β -ацето-пропионовой кислотой. Пользуясь известным способом синтетического образования из ацетоуксусного эфира, ацето-пропионовую кислоту можно было приготовить искусственно. Самое название ее показывает, что это такое: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ — радикал "ацето" стал вместо атома водорода в пропионовой кислоте, а так как замещение произошло на β -месте, то вещество это и называется β -ацето-пропионовой кислотой.

Это вещество, сравнительно сложное, заключающее только одним атомом углерода в составе менее, чем глюкоза, говорит в пользу того, что в глюкозе присутствует кетонная группа.

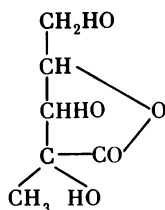
Интересный также продукт получается при действии щелочей. Подобно тому, как алкоголяты могут быть получены действием щелочей [на] алкоголь, так и из глюкозы при действии щелочных веществ, напр[имер], известны, получают так называемые сахараты, т.е. соединения, часто трудно растворимые, которые представляют случай замещения водного водорода этого вещества металлом. Это первое действие. Но если глюкоза в течение долгого времени подвергается действию известковой воды, то образуется соль особой кислоты, которая по составу представляется также углеводом, близким глюкозе, и образует особый лактон тогда, когда ее пытаются выделить из солей.

Этот лактон — *сахарин*, отвечающий кислоте сахариновой, обращает на себя особенное название тем, что является в виде кристаллического вещества. Полагают, что дело сводится к следующему: если мы возьмем формулу глюкозы, то можно представить себе, что под действием щелочи, как это часто бывает, происходит, с одной стороны, восстановление, с другой одновременно — окисление. Но если представим себе, что здесь действие это простирается только на одну частицу, то может быть такой случай: группа альдегидная подвергается окислению, т.е. превращается в группу COOH но рядом с этим подвергается восстановлению одна из групп — CHNO , выступая, так сказать, из общей цепи, и образует CH_3 — метиловую группу; получается сахариновая кислота¹⁹¹, сходная

по составу $C_6H_{12}O_6^{192}$ с глюкозой:



Теряя воду, она дает лактон:

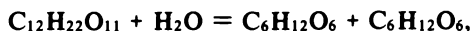


Сахарин $C_6H_{10}O_5$.

Затем можно заметить еще изменения глюкоз посредством нагревания; превращение это, собственно говоря, еще плохо исследовано; известно только, что первая степень превращения заключается в потере воды; продукты, которые будут получаться, стало быть, имеют состав почти такой же, как и сахарин; но полученный продукт с сахарином не тождествен, последний имеет простую частицу и этим отличается от продуктов дегидратации. Вещество это получило название *глюкозан*, т.е. совершенно соответственно названию маннитана, который происходит из маннита. Само собой разумеется, что дальнейшее нагревание может вести к большей дегидратации и, наконец, к распадению частицы.

К глюкозам примыкают еще вещества, о которых мы уже упоминали и которые имеют более сложный состав относительно глюкозы и представляют, так сказать, *собственно сахара*. Сюда относится как обыкновенный белый сахар, названный *сахарозом*¹⁹³; сюда относится и молочный сахар — *лактоза*; сюда относятся также некоторые особые породы сахара, встречающиеся в некоторых ейкалиптусах и несущие название — *мелитоза*; затем в лиственнице — *мелоцитоза*; затем Бертело получил так называемую *трегалоза*; с нею сходно сахарное вещество, найденное в спорынье, которое было названо *микозой*.

Таких веществ сахаристых находится весьма много и все они, имея одну формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$, воспроизводят следующую общую реакцию:



т.е. гидратируясь, дают две частицы глюкозы. Образовавшиеся путем гидратации две глюкозы не всегда одинаковы и даже, можно сказать, обыкновенно всегда различны. Так, напр[имер], для нашего белого сахара одна глюкоза будет правой, другая левой.

Реакция гидратации для всех сахаров происходит легко. Очень часто достаточно простого нагревания с небольшим количеством кислоты, чтобы совершилась гидратация, но иногда и этого не нужно. Вот на этом основывается и отношение этих сахаристых веществ к брожению. Явлению гидратации должно отвечать и обратное явление — дегидратации, т.е. переход от глюкоз к сахарозам. Действительно, пробовали подобную реакцию и хотя нельзя сказать, чтобы она вполне увенчалась успехом, но есть, однако, на это одно указание. Прежде чем

перейти к этому переходу, должно обратить прежде внимание на то, что если две частицы глюкозы содержат каждая по 5 водных остатков, а всего стало быть 10, то, очевидно, что та дегидратация, происходящая на счет этих глюкоз, должна привести к алкогольному веществу, заключающему maximum 18 водных остатков и, действительно, обыкновенный тростниковый сахар способен давать окт-ацетиловое производное, заключающее 8 раз радикал ацетила; оно образуется, когда сахарное вещество подвергается нагреванию с уксусным ангидридом. Если вместо сахара мы возьмем глюкозу и подвергнем ее также действию уксусного ангидрида, то кроме главного продукта ацетилирования может получиться еще окт-ацетиловое соединение, отвечающее, очевидно, продукту усложнения глюкозы, как бы сахарозе.

Если смесь галактозы и декстрозы нагревать с уксусным ангидридом, то рядом с другими производными получается и настоящее окт-ацетиловое производное молочного сахара, а не его изомер.

Что касается до реакции расщепления, то она происходит чрезвычайно легко и констатировать ее можно очень просто. В обыкновенном белом сахаре, как бы мы ни рассматривали глюкозы, едва ли можно принимать альдегидную группу; вещество это является далеко не так восстанавливающимся и этим именно отличается от глюкоз. Если действовать на раствор обыкновенного белого сахара и глюкозы феллинговой жидкостью, то получим два различные результата. В первом синий цвет не изменяется; в другом при нагревании является сильное восстановление с образованием красного осадка закиси меди. Различие это чрезвычайно резкое и определенное. Молочный сахар есть единственный сахар этой группы, который встречается исключительно только в организме млекопитающих; именно в молоке. Сахар этот отличается гораздо более трудной растворимостью, чем другие сахара и притом он отличается особенной своей способностью давать слизевую кислоту. Так как молочный сахар есть производное двух глюкоз — лактозы и декстрозы, то понятно, что при окислении должен давать рядом с слизиной кислотой еще кислоту сахарную, что действительно и наблюдается.

Понятно также, почему при восстановлении молочного сахара получают дульцит и маннит.

Что касается *обыкновенного белого сахара*, то вещество это преимущественно распространено в природе не столько в плодах, сколько в различных других частях растений. Множество растений обладают содержанием сахара и некоторые из них особенно известны. Сахарный тростник, напр[имер], достаточно богат сахаром, чтобы служить источником для его добывания; затем, известна свекловица, а также должно упомянуть еще известный американский сахарный клен.

Что касается до добывания этого вещества, то стоит его только очистить от различных примесей, и тогда все дело сводится к кристаллизации. Так как в соках растений, содержащих сахарозы, заключаются разные примеси, между прочим и органические кислоты, и все это при нагревании может действовать на сахар, производя его превращение и уничтожая, следовательно, этот главный продукт, то необходима очистка, которая состоит в обработке сладкого сока известью для удаления кислот и белковых веществ. Потом, когда избыток извести удален угольной кислотой, то, выпаривая раствор, получают кристаллы сахара; конечно, сначала не в чистом состоянии, именно в виде того, что называется песочным сахаром. Дальнейшая обработка заключается в рафинировке, которая состоит в том, что все снова растворяется, затем очищается животным углем; далее раствор выпаривается в так называемых вакуум-аппаратах и затем жидкость заставляют кристаллизоваться не просто, а в формах, и притом кристаллизация идет так, что сахар является в виде спекшейся массы. Обыкновенно такая масса кристаллов проникнута не кристаллизующимся раствором сахара, и должна быть подвергнута еще промыванию, чтобы устранить эту не кристаллизующуюся при-

месь; затем предстоит сушка. Из отбросов сахарного продукта получается то, что немцы зовут Kandiss-zucker, у нас — леденцом.

Что касается до свойств сахара, то кроме различных распадений, стоит заметить еще одно и довольно курьезное свойство — это способность фосфоресцировать при ударе: стоит только ударить один кусок сахара о другой или толочь его в темноте, чтобы получилась фосфоресценция.

Собственно этими двумя группами (глюкозами и сахарозами) исчерпываются более сложные в химическом отношении вещества, а затем идут тела, вообще чрезвычайно близкие к простейшей формуле $C_6H_{10}O_5$. Но можно для них давать или формулы промежуточные между $C_6H_{12}O_6$ и $C_6H_{10}O_5$, или формулы полимерные с последней, или с промежуточными более сложными. В самом деле, различные вещества, которые относятся к этому разряду, при гидратирующем влиянии, переходя мало помалу различные стадии, превращаются в ту или другую глюкозу. Что между этими простейшими веществами $C_6H_{10}O_5$ и глюкозами $C_6H_{12}O_5$ лежит целый ряд промежуточных продуктов, доказывается тем, что можно выделить некоторые из них. Самым удаленным от глюкозы веществом будет вещество древесинное — целлюлоза — нерастворимое в воде; ближе стоят вещества крахмальные; еще ближе — вещества камедистые, подобные так называемому *декстрину*; наконец, идет переход к сахарным превращениям — мальтозе.

Исследования более подробные могли бы без сомнения указать еще на множество подобных веществ, так что, собственно говоря, мы имеем целую лестницу более или менее гидратированных продуктов, начиная с древесины и кончая глюкозой. В конце концов глюкоза может быть получена как из древесины, так и из сахаристых веществ.

Кроме того, особый, сюда же примыкающий разряд особенных ангидро-гидратов, будут собственно камеди, главным представителем которых является известная аравийская камедь. Сюда же относится еще довольно важный разряд: именно растительная слизь или студень — вещество, имеющее весьма часто значительную практическую важность. Что это вещества тоже ангидро-гидратные и притом представляющие отношение к глюкозе, доказывается тем, что из них мы можем получить особые глюкозообразные вещества.

Лекция XX. Мы указали на ангидро-гидраты углеводов, которые представляются веществами, более потерявшими воду, чем белый сахар и его аналоги. Мы сказали, что ближе всего к этим сахарам стоят так называемые крахмалы, хотя, быть может, в некоторых случаях между крахмалами и сахаристыми веществами могут помещаться некоторые из камедистых веществ. Затем высшую степень дегидратации представляют древесинные вещества, представляющие вместе с тем, вероятно, наибольшее усложнение частиц. В общих чертах мы указали на вещества крахмалистые, представителем которых является то, что в общепитии называется крахмалом картофельным.

Затем примыкают сюда вещества, которые заключаются в тех или других организмах. В растениях мы встречаем, напр[имер], инулин, который, как показывает само название, находится в корнях растения из сложноцветных — *Inula helenium*. Сюда же относится, напр[имер], лихенин, который находится в известном исландском мхе, и т.п. Не только в царстве растительном, но и в царстве животном встречаются крахмалистые вещества. Самым интересным из них без сомнения будет гликоген, из которого превращениями получается декстроза, встречающаяся в организме в малом количестве. Сюда же, наконец, относится, правда, весьма малоизвестный так называемый парамилон, встречающийся в одной инфузории — *Euglena viridis*, отличающейся зеленым цветом.

Из всех этих веществ заслуживают внимания собственно так называемый крахмал и затем инулин; полная гидратация крахмала дает декстрозу, полная гидратация инулина — левулозу; отношение, подобное тому, какое мы видели между сахарами: одни из них дают одну глюкозу, другие — другую. Собственно крах-

мал составляет запас питательных веществ в растении; известно, что в различных растениях крахмальный запас отличается весьма различным образом. Так, напр[имер], в злаках он отмечается в зернах, в клубнях. Но есть и такие растения, где крахмал скопится в самом стебле, как напр[имер], в пальмах, дающих саго. Тогда, когда начинается развитие молодого ростка или развитие зародыша, он служит ему питанием и для этого он должен из своего обыкновенного нерастворимого состояния переходить в состояние растворимое. Вот тут-то и происходит процесс постоянной гидратации, который в зернах совершается посредством особого неорганизованного фермента, так называемого диастаза, химическая индивидуальность которого не определена еще до сих пор. Отложение крахмала в растениях происходит обыкновенно в виде зерен; известно, что под микроскопом крахмал представляется в виде различной формы зерен, которая состоит из концентрических слоев. Масса таких зерен не всегда одинакова; по крайней мере наружный слой зерен менее доступен действию различных веществ и более ему сопротивляется, чем слой внутренний. Известно, что картофельный крахмал в холодной воде остается зернистым, порошковатым; но достаточно облить его кипятком, чтобы он также разбух и превратился в то, что мы называем крахмальным клейстером. То же самое явление имеет место для крахмала пшеничного; разница только та, что влияние воды здесь должно быть значительно продолжительнее. Что вода представляет здесь действие более физическое, чем химическое, доказывается тем, что если подвергать крахмал только механическому действию, напр[имер], толочь его в ступке, то мы можем достигнуть такого же разбухания.

Различные отличия крахмала для химика собственно неинтересны. Различные формы отложения крахмала в растениях для нас не имеют значения.

Что касается до добывания крахмала, то оно также не представляет химического процесса: нам нужно готовое вещество, чисто механически извлеченное из растительного организма, который его заключает. Крахмальные зерна лежат в тканях растения и не всегда могут быть свободно извлечены вследствие того, что в зернах есть значительное количество клейковины, которая мешает механическому извлечению крахмального вещества. Что касается картофеля, где крахмал находится в большом количестве, и почти без примеси клейковины, то достаточно, измельчив, облить его водой, чтобы вытекала мутная жидкость, увлекающая за собой крахмальные зерна; затем простое промывание и высушивание прямо дают нам крахмал.

Но каково же, спрашивается, это вещество химически? Формула его $C_6H_{10}O_5$ или, может быть, близкая. Но это формула не частичная; несомненно, что в сущности количество частиц будет гораздо больше, так как гидратацией эта частица распадается с образованием различных продуктов и образованием частиц такой же сложности по количеству угля, а эти сложные тела, очевидно, могут происходить только на счет распада частиц большой сложности. В самом деле, если бы гидратация крахмала вела специально к образованию какого-нибудь одного или более гидратного углевода, то тогда мы могли бы принять, что гидратация может совершаться на счет такой частицы. Но гидратация однородного вещества крахмала ведет к образованию рядом нескольких веществ; точно так же, как образование двух глюкоз, заставляет нас принимать в белом сахаре вещества, заключающие их, так и здесь нужно принять присутствие различных веществ. Смотря по условиям гидратации, получаются различные вещества; рядом с камедистым веществом, декстрином, получается сахароза — мальтоза, которая при большей гидратации может распадаться на глюкозы. Очевидно, таким образом, что мы имеем здесь более сложную частицу.

Нет никакого сомнения, что при ближайшем исследовании будет получена масса подобных продуктов. Но если мы остановимся только на главных, то надобно указать собственно мальтозу, декстрин и, наконец, продукт полной гидратации — дектрозу.

Что касается до каких бы то ни было превращений, то, разумеется, смотря по обстоятельствам, они могут быть направлены так или иначе. При очень слабом влиянии некоторых веществ можно сохранить крахмалу его свойства, из которых самым известным и характерным является окрашивание иодом в синий цвет.

Если мы будем вести превращение дальше, то в одном случае получим мальтозу, в другом декстрин, а в конце концов — полную гидрацию — глюкозу. Подвергаясь таким образом превращениям, крахмал является до некоторой степени представителем глюкозы, которую он, очевидно, дает. Что касается, в частности, до этих продуктов, то о мальтозе мы сказали как о веществе, принадлежащем к разряду белых сахаров (сахароз), веществе кристаллическом, способном превращаться в глюкозу. Что касается декстрина, то вещество это может быть в большом количестве получено простым нагреванием крахмального клейстера, смоченного, напр[имер], азотной кислотой; вещество это отличается сильным вращением вправо; оно похоже на камеди, но по способности легко превращаться в декстрозу отлично от собственно камедей, напр[имер], камеди аравийской, которая переходит в галактозу и при окислении — в слизевую кислоту. Вещество это, стало быть, лежит между крахмалом и древесиной. Что же касается древесинных веществ, то они составляют продукты того же ряда гидратации, потому что из древесины мы можем переходить к веществам, похожим на крахмалистые, так что трудно сомневаться, что древесинные вещества суть поличастицы крахмала. Прежде чем перейти к ним, заметим, что какова бы ни была степень гидратации частицы, алкогольный характер должен непременно присутствовать. Присутствие это и доказывается обыкновенной способностью образовывать сложные эфиры посредством действия кислоты; действие уксусного ангидрида дает более или менее ацелированный крахмал и действие азотной кислоты еще лучше, если мы возьмем в смеси с серной, дает иногда нитрованный крахмал, который в сущности есть не что иное, как сложнокислый эфир крахмала, рассматриваемого, как алкоголь.

Затем, что касается веществ древесинных — целлюлозы, то вещества эти являются, так сказать, основой всякого растительного организма; вещества эти нерастворимы совершенно, они представляют как бы скелет растений и в различных растениях они весьма различны.

Но для химика здесь, собственно говоря, существует только одно вещество; по крайней мере, мы не можем здесь с той определенностью, как, напр[имер], в крахмалистых веществах, указать на существование различий. Если мы берем, напр[имер], крахмал, дающий, с одной стороны, декстрозу, с другой — инулин, который способен дать левулезу, то здесь совершенно ясно химическое различие; различие это существует по всей вероятности и для древесинных веществ, но это до сих пор не доказано; тем не менее, однако, различают разные сорта древесины, напр[имер], древесину, находящуюся в кожеце листа, от древесины сосудистых пучков и т.д. Но отличие существует преимущественно не по натуре собственно химически получаемого продукта, а по тому, что для одних веществ превращения идут более легко, для других — более трудно. Одним словом, под именем целлюлозы или древесины, при настоящем состоянии нашей науки, мы вправе представлять себе одно нерастворимое вещество, откуда бы оно не происходило. Когда мы говорим "нерастворимое", то это не вполне справедливо: древесина растворима в аммиачальном растворе гидрата окиси меди, который называется швейцеровским реагентом. Если мы возьмем древесину, именно бумагу неклееную, шведскую и обольем ее швейцеровским реагентом, то увидим, что через несколько мгновений бумаги почти вовсе не останется; если же мы к этому раствору прибавим воды или серной кислоты для нейтрализации аммиака, то получится клочковатый осадок, который промыванием и просушиванием превратится в белый аморфный порошок; факт весьма знаменательный, потому что показывает громадное раз-

личие между веществами органическими организованными и неорганизованными; обыкновенно мы получаем древесину из растений в какой-нибудь определенной форме, но форма эта несколько не связана с химической натурой вещества, что и доказывается на деле швейцеровским реагентом: раствор древесины может совершенно изменить ее в смысле формы, несколько не изменяя ее в смысле химических свойств.

Благодаря нерастворимости древесины, ее очень легко получить из растения, удаляя все другие растворимые вещества. Химику нет надобности готовить целлюлозу самому, потому что есть множество случаев, когда она попадает в готовом состоянии во внешней природе.

В самом деле, растительные волокна в тканях, как волокна хлопчатой бумаги, напр[имер], представляют уже древесину, более или менее чистую, содержащую сравнительно немного примесей, и если мы возьмем такой материал, то, промывая его различными веществами: кислотой, щелочью, спиртом, наконец, водой, получим почти совершенно чистую древесину. В шведской хорошей бумаге мы имеем представителя чистой древесины, и если мы обработаем ее, как выше было сказано, швейцеровским реагентом и затем разбавим раствор водою, то получим вещество, не только лишенное примесей, но лишенное и всякой организованной формы, которое явится сначала в виде клочковатого, а затем, подвергаясь промыванию и просушиванию, — в виде аморфного белого порошка. Если взять древесину в форме бумажного листа и быстро обработать серной кислотой, то получается то, что после промывки и просушивания известно под именем амиллоида — растительного пергамента; бумага становится тягучей и твердой. Дальнейшая гидратация дает декстрин и, наконец, мы доходим до глюкозы. Но здесь глюкоза является несомненно труднее, чем из крахмала, и в то время, когда крахмал служит известным материалом для получения вещества для винокурения, попытка употребления для той же цели древесины успехом не увенчалась; хотя собственно из древесины можно приготовить и сахара, и винный спирт, но практически не найдено еще способа достигать этого в большем количестве и выгодно. Но громадное практическое значение имеют сложные эфиры, отвечающие древесине.

В древесине, как и в крахмале, должен присутствовать водный остаток алкогольного характера, и, действительно, сложные эфиры можно получать как для крахмала, так и для древесинных веществ. Так получены уксусные и азотно-кислые производные. Количество уксусных групп и количество групп азотной кислоты может быть весьма различно, смотря по тому, как велась обработка, но максимум, до которого оно может достигать, будет такой: $C_{12}H_{14}R_6O_{10}$. В частице находится по меньшей мере шесть водных остатков и мы можем написать — $C_{12}H_{14}O_4(OH)_6$. Водород этих-то водных остатков и замещается радикалом ацетилом. Если же мы можем заместить здесь водород группой NO_2 , то мы будем иметь азотно-кислый эфир и это будет то, что каждому известно под названием *пироксилина* — вещество весьма взрывчатое.

Пироксилин оказывается очень легко получить простой обработкой хлопка азотной кислотой. Практическое значение этого вещества известно. Из свойств сполна нитрованной клетчатки замечательно то, что она подобно нитроглицерину может взрываться или просто сгорать. Пироксилин, который может зажженный очень спокойно сгорать; если подвергается действию сильного удара или действию горящего фитиля в запале взрывается с большою силою. Известны опыты, заключающиеся в том, что несколько толик пироксилина снаружи смачивают водою, внутри же оставляют сухим, затем, будучи зажжены, они спокойно сгорают; подвергаясь же действию удара взрывают с большою силою; опыты, конечно, нужно производить с большою осторожностью, так [как] нечаянного взрыва достаточно, чтобы убить человека на месте.

Менее нитрованные продукты из хлопчатой бумаги имеют также практическое значение; они тоже взрывчаты, только в меньшей степени, а затем отли-

чаются способностью растворяться в смеси спирта и серного эфира; получается известное вещество *коллодиум*, имеющее большое медицинское значение. Если пироксиллин, также и низшие нитрозы смешивают с камфарой, то получается пластическое вещество, известное под названием *целлюлоида*.

Вещество это может быть окрашено и служить для подделки кораллов и для множества других изделий; при ежедневном употреблении оно представляет некоторую опасность, так как легко загорается.

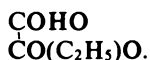
Что пироксиллин и все вообще нитрованные производные клетчатки не суть настоящие нитросоединения, а только азотнокислые эфиры, ручается то обстоятельство, что эти вещества соответствующими средствами могут быть переведены в первоначальные. Действуя, напр[имер], на пироксиллин амальгамой натрия, мы получим хлопчатую бумагу. Само нитрование наружного вида вещества не изменяет: волокна остаются такими, как и были.

В заключение укажем еще на одно *вещество*, нерастворимое в воде, похожее до некоторой степени на древесину. В тех или других сочетаниях с другими веществами оно встречается в царстве животном, по крайней мере в покровах насекомых и раков; вещество это известно под названием *хитина*, и Бертелло показал, что из него, как и из древесины, может быть получен сахар.

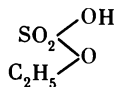
Лекция XXI. Таким образом, все эти вещества из разряда ангидро-гидратов являются заключающими алкогольный, один или более, водный остаток; затем мы описали другой разряд — кислотный, т.е. такие гидраты, которые можно также считать ангидро-гидратами, но у которых водные остатки имеют другой характер, определяемый присутствием карбоксильной группы.

Под именем кислоты мы рассматривали карбоксилированные вещества и, следуя нашему определению, мы должны рассматривать такие вещества, которые рядом с карбоксильной группой заключают кислород того или другого характера.

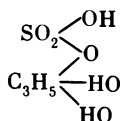
Первыми бросаются в глаза по простоте отношений те вещества, которые представляют сложные эфиры. Собственно говоря, всякая органическая многоатомная кислота может давать кроме сложного эфира эфиро-кислоты, и, следовательно, получится вещество, соединяющее в себе характер ангидридный сложного эфира с характером гидратным и кислотным. Распространяя этот взгляд на такие вещества далее, мы можем сюда причислить и множество веществ, не заключающих карбоксильной группы, но заключающих группу минеральную. Так, например, всякая многоосновная кислота, как, напр[имер], серная, фосфорная и т.д., может давать кислый эфир; а если этот эфир будет происходить на счет алкоголя, который в свою очередь многоатомен, то может наступить и такой случай, где кислотный и алкогольный характер сложного эфира является смешанными. Понятно, что какая-либо кислота, щавелевая, напр[имер], которая, как нам уже известно, представляет простейшее сочетание двух карбоксильных групп, может, кроме сложного эфира, давать еще такое вещество:



Это будет этило-щавелевая кислота; и совершенно параллельно этому мы будем иметь этило-серную или, как ее обыкновенно называют, серновинную кислоту:



Представим себе теперь, что вместо алкоголя одно-атомного мы имеем спирт многоатомный, напр[имер], глицерин; и вот является возможным такой сложный ангидро-гидрат:

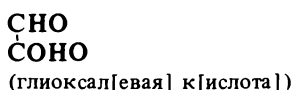
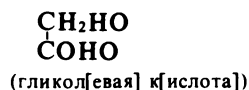
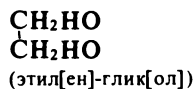
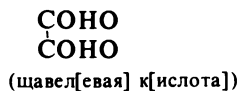


Понятно, глицерино-серная кислота является веществом, имеющим одновременно характер сложного эфира, одноосновной кислоты и двуатомного спирта. Понятно, что для фосфорной кислоты мы можем получить подобный же случай, даже с большей сложностью. Заметим еще, что глицерино-фосфорная кислота есть вещество, встречающиеся в организме млекопитающих (в мозгу).

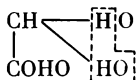
Подобные вещества с теоретической точки зрения особого интереса не представляют и что распространение их может быть громадно. Интересными являются для нас те вещества, в которых ангидридный характер не сложно-эфирный, а, напр[имер], альдегидный или кетонный, или, наконец, лактонный. Мы можем, таким образом, говорить об альдегидах, кислотах, кетонно-, лактоно-, хиноно-кислотах, подразумевая под именем этих веществ альдегиды, кетоны и т.д., которые сверх этого еще карбоксилированы. Интересные из этих веществ нам уже известны; говорить о них всех нет возможности, и потому мы ограничимся только главными. Между жирными телами в группе альдегидо-кислот мы знаем, собственно говоря, одно только вещество, которое рядом с глиоксалом и гликолевой кислотой, а также щавелевой, происходит при осторожном окислении винного спирта азотной кислотой. Кислота эта называется *глиоксиловой*, или *глиоксалевой*, и получена была впервые английским химиком Дебусом (Debus) именно этим путем, и вещество оказалось содержащим свойства альдегидные и свойства кислотные, что вполне согласуется с его подробной формулой, которую напомним так:



Кислота эта находится в близком отношении к кислотам щавелевой и гликолевой и, с другой стороны, все эти три кислоты находятся в близком отношении к глиоксалу и к этилен-гликолю:



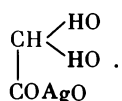
Глиоксалева кислота была получена Дебусом из спирта, но потом оказалось, что ее можно получить и другим путем, и именно этот другой путь наиболее объясняет отношения этого вещества. Если мы возьмем монохлор- или монобромуксусную кислоту, то действием воды мы можем перейти к оксиуксусной кислоте, т.е. заместить один атом галоида водным остатком. Теперь представим себе двузамещенную уксусную кислоту, следовательно, двухлор-, двубром-уксусную кислоту; тогда соответствующее превращение должно дать двуокси-уксусную кислоту. Но два водных остатка, примыкающих к одному атому угля, имеют обыкновенно стремление выделяться в виде воды. Представим себе, что из двуокси-уксусной кислоты выделится вода и мы получим альдегидо-кислоту:



т.е. то отношение, которое имеет место между уксусным альдегидом и неизвестным нам этилиден-гликолом, имеет место между глиоксальной кислотой и кислотой двуокси-уксусной. Припомним теперь, что треххлоренный альдегид, или хлораль, тоже имеет способность давать гидрат, и гидрат этот может быть рассматриваем именно, как этилиден-гликол; нет ничего странного, что присутствие карбоксильной группы дает более стойкости этому гидрату, как в хлорале более стойкости, чем в альдегиде. Спрашивается, что же такое глиоксальная кислота?

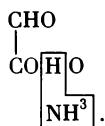
Двуокси-уксусная, или глиоксальная, кислота, собственно одна и та же кислота, в самом деле, некоторые сочетания позволяют рассматривать глиоксальную кислоту как альдегид. Она соединяется, напр[имер], с кислото сернистокислородной щелочью, окисляется легко в щавелевую кислоту, восстанавливается легко в гликолевую кислоту; но в то же время она может рассматриваться как дву-окси-уксусная по составу некоторых свойств.

1. Особенно замечательной здесь является серебряная соль; серебряные соли обыкновенно кристаллизуются без воды, но здесь мы встречаемся с водной серебряною солью:



Мы имеем здесь формулу, отвечающую кислоте не с одним, а с тремя гидроксильными группами в составе; это будет как бы серебряная соль дву-окси-уксусной кислоты.

2. Далее, аммиачная соль имеет такой состав:

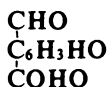


Вот, собственно, одно вещество, которое заслуживает внимания между жирными кислотами.

Что касается до ароматических веществ, то некоторые из них и притом более сложные, чем глиоксальная кислота, были получены по способу Тимана, о котором мы говорили; припомним, что салициловый альдегид получается, если на фенол действовать хлороформом в присутствии щелочи. Теперь оксикислоты ароматические есть карбоксилированный фенол, где заключаются фенольный и кислотный водный остаток. Если на подобную феноло-кислоту действовать хлороформом и щелочью, то и получается соответствующее замещение альдегидом. Вот, напр[имер], такой случай:



— формула какой-либо из трех кислот — орто-, мета- или пара-окси-бензойной. Если будем на орто- или пара-кислоту действовать хлороформом и щелочью, то получим такое вещество:

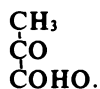


— вещество, носящее тройственный характер: это есть и фенол, и кислота, и альдегид — все ароматические; это бензол, который гидроксильно, карбоксилирован и еще подвергнут замещению альдегидной группой; сообразно

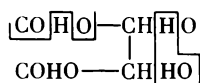
содержанию альдегидной группы это вещество и может показывать превращения совершенно соответственные тем, какие были рассмотрены при глиоксальной кислоте; восстановление, напр[имер], ведет к превращению группы альдегидной в группу первично-алкогольную, окисление для пара-производного ведет к превращению альдегидной группы в группу карбоксильную, и получается вещество, которое есть одна из оксидикарбоновых кислот.

Затем, подобным же образом, существуют кетон-кислоты; это синтетические вещества, которые, кроме карбоксильной группы, содержат еще группу CO.

Одно из этих веществ не раз уже нам встречалось, правда в виде производного, и теперь мы еще раз к нему вернемся; это — ацето-уксусный эфир. Но прежде чем мы до него дойдем, рассмотрим более простые, относящиеся сюда вещества. Самым простым веществом кетонным, отвечающим самой простой кислоте, очевидно, будет такое, которое вместо одной метильной группы содержит группу карбоксильную:



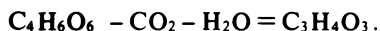
Это, так сказать, карбоксилированный альдегид, в котором карбоксил встал на место водорода альдегидной группы. Вещество это нам также уже встречалось, правда, только мимоходом; оно известно под названием *пиро-виноградной кислоты*; как показывает самое название, оно происходит от нагревания виноградной кислоты, и не только виноградной, но и виннокаменной, правой или левой. Если мы возьмем формулу строения виннокаменной кислоты, которая является симметрично карбоксилированным и гидроксильным этаном, что есть не что иное, как диоксикарбоновое производное этана, то, сравнивая с предыдущей формулой, получим вот что:



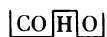
— из виннокаменной кислоты выделится кислота угольная, а затем, когда выделится вода, мы получим:



Очевидно, что здесь реакция не так проста, потому что надо предположить некоторую перемену строения, можно эту реакцию выразить следующим простым уравнением:



Нетрудно видеть теперь, что это вещество находится в близком отношении еще к одной окси-кислоте. Представьте себе, что вторая фаза реакции, именно выделение воды, вовсе не происходит, хотя фактически этого сделать мы не умеем; но если бы реакция остановилась на первой же фазе, то мы будем иметь вещество, представляющее одноосновную, трехатомную кислоту, именно, 2-оксипропионовую, а двуоксипропионовая кислота, таким образом составленная:

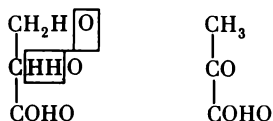


CHNO

CHNO

COHO

есть не что иное, как кислота глицериновая — первый продукт окисления глицерина при осторожном действии на него азотной кислоты: и вот, хотя мы от виннокаменной кислоты к глицериновой перейти еще не умеем, но перейти от глицериновой кислоты к кислоте пировиноградной мы можем. Реакцию эту можно рассматривать таким образом:



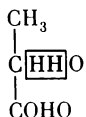
и действительно, из глицериновой кислоты осторожным нагреванием может быть получена тоже пиро-виноградная кислота.

Но оба эти способа не определяют еще строения вещества. Метод цианистых соединений, как известно, вполне определяет строение вещества, он имеет место и для этого тела. Если мы возьмем ацетиловую группу, то мы синтетическим методом цианистых соединений перейдем также к пиро-виноградной кислоте.

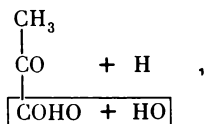
Наконец, профессор Бейльштейн показал, еще способ образования, который вполне отвечает формуле строения этой кислоты. Если мы возьмем обыкновенную молочную кислоту



— (это есть α-оксипропионовая кислота) и сравним ее с пиро-виноградной кислотой, то увидим, что отношение здесь будет такое же, как между вторичным спиртом и кетоном; в самом деле, если удалить из нее окислением два атома водорода:

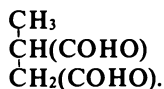


мы получим пировиноградную кислоту, которая обратной реакцией может переходить в обыкновенную молочную кислоту, то уже давно констатировано. Прибавим еще, что пиро-виноградная кислота есть вещество жидкое, с приятным запахом, напоминающим несколько запах уксусной кислоты; кипит при 165—170° и уже при кипячении способное до некоторой степени распадаться. Из превращений этого вещества замечательно в особенности следующее: оно недавно показано Бейльштейном и заключается в том, что если оно подвергается нагреванию в запаянной трубке с слабой серной кислотой, то происходит распадение с образованием уксусного альдегида и угольной кислоты. Если мы представим себе, что гидратация идет таким образом:

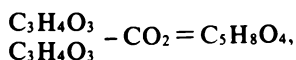


то разница здесь с молочной кислотой будет только в том, что последняя менее окислена; если она гидратируется, то получается не угольная кислота, а меньшая степень окисления — кислота муравьиная рядом с уксусным альдегидом.

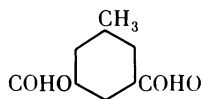
Другое превращение, уже нам известное, указывающее довольно хорошо на кетонный характер, заключается в способности ее полимеризоваться с потерей или без потери воды и углекислоты, обыкновенно с потерей, изменением частичного состава и с переходом в кристаллическое вещество. Такой случай наступает при самой перегонке виннокаменной кислоты; рядом с пировиноградной кислотой получается при этом процессе пировинная кислота — вещество, которое есть ближайший гомолог янтарной кислоты: янтарная кислота есть дикарбоксилированный этан, а это дикарбоксилированный пропан — $C_3H_4O_4$:



Так вот это вещество получается из пировиноградной кислоты; самый ход процесса здесь оказывается не разъясненным, но очень простым, если сравнить только эмпирические формулы:



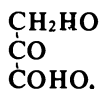
т.е. происходит усложнение с выделением элементов угольного ангидрида. Под влиянием баритовой воды происходит усложнение другого порядка, где механизм его тоже оказывается не достаточно выясненным. Из них интересно только одно, это именно кислота, получившая название увитиновой кислоты, которая в сущности есть не что иное, как кислота мезидиновая — двухосновная, отвечающая мезитилеу, а мезитилеу есть симметрично-трехметилированный бензол. Из виноградной кислоты мы получим мезидиновую, которая представляет бензол симметрично дикарбоксилированный и однажды метилированный:



В заключение скажем еще об одном веществе, которое очень мало известно; оно представляет некристаллическое тело и получается действием окиси серебра на β -хлорпропионовую кислоту; β -хлорпропионовая кислота будет такой:



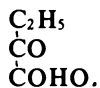
Если мы будем действовать на нее влажною окисью серебра, которая может быть окисляющим реагентом, то нет ничего странного, что под ее влиянием хлор заменяется водным остатком, а два атома водорода одним кислородом:



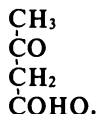
получается производное, которое представляет гидроксильрованную пировиноградную кислоту, — вещество, имеющее три характера: алькольный, кислотный и кетонный. Вещество это было получено Вислиценусом и было названо им *карбацетоксильной* кислотой; в сущности оно не что иное, как кислота β -окси-пировиноградная, или даже просто окси-пировиноградная.

Лекция XXII. Мы описали простейший представитель кетонно-кислот — пировиноградную кислоту. Если мы будем рассматривать положение в ней кетонной характерной группы по отношению к группе карбоксильной, то имея эту группу на первом месте, можно назвать эту кислоту α -кетонно-кислотой; если состав будет увеличиваться, то может, кроме α -кислоты, образоваться β - и даже γ -кислота. Некоторые из этих кислот действительно были получены

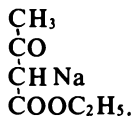
также синтетическим способом цианистых соединений, напр[имер], из цианистого пропионила мы можем получить такое вещество:



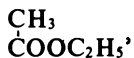
Кислота эта особенного интереса не представляет и мало исследована. Гораздо более интереса будет представлять β-кислота, простейшая, которую мы здесь можем иметь. Если мы представим себе, что усложнение в предыдущей формуле произошло таким образом, что группа CH_2 стала между группами CO и COHO , то будем иметь кислоту, изомерную с этой, но содержащую вместо этила метил, затем группу CO , потом группу CH_2 и, наконец, группу COHO :



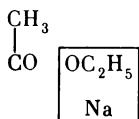
Такая β-кислота будет знакомое нам вещество, рассмотренное нами только в состоянии сложного эфира; представим себе, что водород карбоксильной группы заместится этилом и мы получим то, что известно нам под названием ацетоуксусного эфира. Это то вещество, которое составляет исходный пункт для синтетического приготовления массы других сложных веществ. Вещество обладает чрезвычайно интересным свойством в химическом отношении, и мы остановимся на нем несколько подробнее. Мы знаем не только ацето-уксусный эфир, но и самую ацето-уксусную кислоту, которая может быть получена, если ацето-уксусный эфир обрабатывается баритовой водой, если затем, не нагревая жидкости, вытягивать его эфиром, то при испарении эфира может получиться кислое, не кристаллическое, легко подвергающееся распадению вещество — ацето-уксусная кислота. Гораздо более известен [ацето-уксусный эфир]¹⁹⁴, который был получен из этого ряда превращений. Вещество интересно еще и тем, что представляет случай замещения водорода не в водном остатке, а прямо водорода, связанного с углем. Мы знаем, что водород в группе CH_2 может замещаться натрием — обстоятельство, которое довольно долго затрудняло распознавание химической природы вещества и заставляло его рассматривать, как кислоту. Ацето-уксусный эфир получается, если металлический натрий действует на уксусный эфир; группа этильная, которая замещает здесь водород, переходит в новый продукт, из уксусно-кислого эфира — в ацетилованный уксусный эфир; берут чистый уксусный эфир сложный, сухой, подвергают его действию натрия, которое идет довольно энергично и сопровождается образованием белого, слегка желтоватого вещества, которое представляет такой ацето-уксусный эфир, в котором один атом водорода замещен натрием:



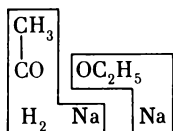
Реакция эта также не вдруг была вполне разъяснена: если мы возьмем формулу сложного уксусного эфира —



то можно себе представить, что после отделения группы OC_2H_5 и соединения ее с натрием, образуется алкоголят натрия, а группа $\text{CH}_3\text{—CO}$ вступит в другую частицу уксусного эфира:



Но для того, чтобы вступление это произошло, нужно, очевидно, чтобы из группы CH_3 выделился водород; выделение водорода должно быть непременно условием образования этого вещества; на деле же оказывается, что выделение водорода вовсе не совершается, а из ацето-уксусного эфира образуется еще только алкогольят натрия, и уксусный эфир остается неизменным. Реакцию трудно довести до конца: дело в том, что выделяющийся водород идет на образование также алкогольята натрия на счет особой отдельной частицы вещества. В самом деле, возьмем частицу уксусного эфира; если будем на него действовать одновременно двумя атомами водорода и двумя атомами натрия, то ясно, что может образоваться алкогольят натрия на счет этила и натрия, и на счет выделившегося водорода, метила, группы CO и натрия:

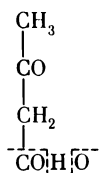


Другими словами, тот водород, который при действии натрия должен сопутствовать образованию этого вещества, идет на восстановление ацетила в одной частице сложного эфира в этил. Результат, очевидно, будет тот, что на каждую частицу образующегося ацето-уксусного эфира в виде натриевого производного должны происходить уже частицы алкогольята натрия. Стало быть, образование одной частицы натриевого производного ацето-уксусного эфира на счет уксусного должно сопровождаться выделением двух водородов, которых достаточно, чтобы образовать две частицы алкогольята натрия:



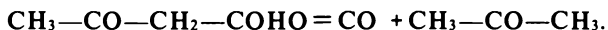
Для приготовления ацето-уксусного эфира поступают следующим образом: в чистый безводный уксусный эфир помещают кусочки металлического натрия. Жидкость закипает. Когда кипение кончится, нагревают на водяной бане до растворения металла и еще тепловатую массу вливают в 50% уксусную кислоту. Когда жидкость остынет, прибавляют воды и хорошенько взбалтывают. Образуется два слоя: верхний снимают, промывают и отгоняют на водяной бане уксусный эфир оставшийся [в снаряде]¹⁹⁵. Остаток фракционируют. Фракция 175—185° представляет ацето-уксусный эфир в виде бесцветной жидкости с особым запахом, несколько напоминающим запах земляники. Вот из этого вещества получают те многочисленные синтезы, о которых мы говорили.

Если мы возьмем саму ацето-уксусную кислоту, чтобы иметь самый простой случай, то нетрудно видеть, что распадение, которое здесь особенно легко происходит, будет иметь такое направление:

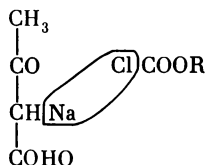


Это такое распадение, которое позволяет от ацето-уксусного эфира переходить к кетонам более сложным. В самом деле, если здесь водород замещен, то

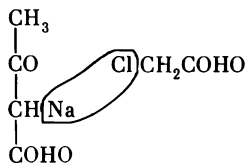
так как распадение происходит от действия щелочи, ацето-уксусный эфир омыляется, получается свободная ацето-уксусная кислота, которая и распадается на угольный ангидрид и ацетон:



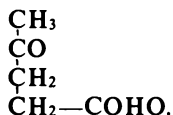
Если мы возьмем свободную кислоту и нагреем, то сейчас же выделится ацетон, в соединении со щелочью — CO_2 . Так как здесь мы можем получить натриевые производные и натрий может быть обмениваем, то можно этим способом поставить на место водорода какую угодно группу, и получаются, очевидно, таким образом разнообразные ацелированные замещения. Замещение простирается не только на углеводородные группы, но и на различные другие группы. Если мы, напр[имер], имеем, с одной стороны, натриевое производное, а с другой — так называемую хлоро-угольную кислоту в виде эфира, положим, то обменивая натрий на эту группу, мы, очевидно, получим эфир:



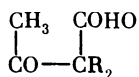
Можно брать и более сложную кислоту; напр[имер], можно натриевое производное обрабатывать хлоро-уксусной кислотой; тогда мы опять выделяем хлор с натрием и получаем



— вещество, которое явится двуосновной кислотой. Нетрудно видеть, что получающееся вещество представляет замещенную янтарную кислоту; это будет этилено-янтарная кислота, в которой один Н замещен ацетилем — кислота ацето-янтарная. В самом деле, этилено-янтарная кислота представляет группы CH_2 и CH_2 , соединенные с карбоксилами; здесь мы это именно и имеем, только в одной из групп CH_2 водород замещен ацетилем. На этот случай следует в особенности обратить внимание потому, что если произойдет распадение, напр[имер], этилового эфира этой кислоты (при действии баритовой воды или серной кислоты) на угольную кислоту и спирт, то получается рядом с этими продуктами вещество, которое называется ацето-пропионовой, или левулиновой, кислотой:

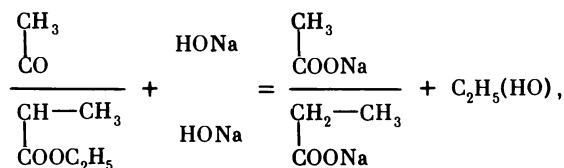


Левулиновая кислота такая может быть также получена действием слабых кислот на глюкозу. Само собой разумеется, что таких распадений и замещений может происходить весьма много. Так в ацето-уксусной кислоте не только один атом водорода может замещаться натрием, но когда один атом замещен какой-либо группой, тогда и второй атом может замещаться натрием, и на место этого второго пая можно также поставить какой-нибудь радикал, и в результате получится двузамещенное тело:



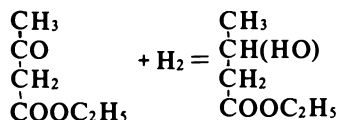
Кроме настоящих кетоникислот можно получить и тела, которые заключают в виде R группу, содержащую карбоксильный водород в составе (таким образом мы можем получить многоосновные вещества); мы видели сейчас получение янтарной кислоты; очевидно, что если мы введем две группы, из которых каждая будет заключать по карбоксилу, то будем иметь 3-основную кислоту. Трикарбаллиловая кислота, действительно, этим синтезом и получается. Точно так же, как предельные вещества, могут быть получены и вещества непредельные, а именно, если R представляет радикал непредельный, то в результате, очевидно, получится или непредельный кетон, или непредельная кислота и т.п., смотря по тому, какова замещающаяся группа. Но кроме этого распада, кетонного, ведущего к разнообразным результатам, для ацето-уксусного эфира и его продуктов замещения имеет место другое еще распадение, по другому направлению, заключающееся в том, что под влиянием щелочи происходит распадение без образования кетона, но с образованием кислоты.

Если замещения в группе CH_2 нет, то получится в сущности только уксусно-натриевая соль и свободный винный спирт. Но представим себе теперь, что водород в группе CH_2 замещен метилом CH_3 ; ясно, что в результате получится, с одной стороны, уксусно-натриевая соль, с другой — замещенная уксусная кислота; получится пропионовый сложный эфир:



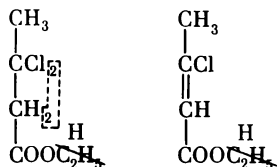
или, лучше сказать, пропионово-натриевая соль с выделением винного спирта. Так как замещение может идти дальше, то можно таким образом получить любую кислоту: замещая этилом, получим масляную; замещая 2 водорода — 2 метилами — изомасляную; наконец, вместо предельных групп можно вводить непредельные группы. Поставим, напр[имер], аллиловую группу C_3H_5 , то получим одну из ангеликовых кислот. Таким образом ацето-уксусный эфир по своим превращениям является веществом, дающим возможность синтезировать множество разнообразных веществ и притом веществ с определенным заранее строением.

Но кроме этих, для ацето-уксусного эфира есть и другие интересные превращения. Если ацето-уксусный эфир подвергается действию водорода в состоянии выделения, то кислород группы CO , как это вообще бывает, превращается в водный остаток, а вся группа CO во вторичную алкогольную группу; получается сложный эфир одной из оксимасляных кислот, а именно — β -оксимасляной кислоты:

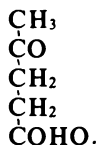


Кроме того, кетонный кислород, который мы здесь имеем, может подвергаться замещению хлором под влиянием пяти-хлористого фосфора. Мы знаем, что ангидридный кислород замещается так, что один атом его заместится двумя атомами галоида. Такое замещение может иметь место и здесь, и получается содержащая два хлора кислота, а затем вследствие выделения элементов хлористого водорода получится одно-охлоренное непредельное вещество. Смотри

по тому, как пойдет распадение, унесет ли хлор водород из CH_2 или из CH_3 , получаются два различных охлоренных вещества, но каждое из них будет одно-охлоренным. Если водород выделится из CH_2 , то получится одно-хлорокротоновая кислота:



Если же водород выделится из CH_3 , то получится другая изокротоновая кислота — непостоянное вещество, которое этим именно способом и было приготовлено. Заметим еще, что под влиянием брома метилированное производное ацетоуксусного эфира дало начало особому интересному веществу, которое было исследовано французским химиком Демарсэ и получило название тетровой кислоты. Дальнейшие исследования этой кислоты сделали вероятным, что это есть не что иное, как ацетил-акриловая кислота. Затем, хотя мы можем иметь гомологи этого вещества, но они очень мало известны, и потому мы просто укажем еще на другое интересное вещество, более исследованное, которое относится также к разряду кетон-кислот. В этих кислотах мы имели всегда одну группу кетонную, другую карбоксильную; так мы видели α -кетонную кислоту, β -кетонную и даже γ -кетонную; последняя та, которую мы называли ацетопропионовой, или левулиновой; формула ее такая:



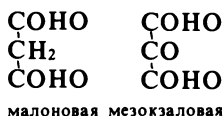
Но кроме того, могут существовать вещества, в которых участвует группа CO с несколькими карбоксилами вместе, т.е. мы можем иметь кетон-кислоту более, чем одноосновную. Такой кислотой является кислота, известная под названием *мезокзальной*. Самое название ее показывает, что она имеет некоторое отношение к кислоте щавелевой (Oxalsäure). Действительно, это отношение сравнительно простое и заключается в том, что щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ имеет одним атомом угля и одним атомом кислорода в составе меньше, чем кислота мезокзальная $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5$. Таким образом, обе эти кислоты двuosновны, то нетрудно видеть, что различие здесь заключается в содержании группы CO , и если щавелевая кислота есть соединение таких групп:



то мезокзальная будет соединение таких:



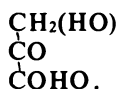
Мезокзальную кислоту можно представить себе как малоновую, в которой H_2 замещены кислородом:



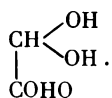
С другой стороны, мезокзаловая явится ацетоном, и примкнет к пиро-виноградной:



и оксипиро-виноградной кислоте:



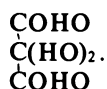
Мы видим, что все это становится здесь в параллельный ряд, который представляет все более или менее окисленные вещества, в которых группа СО всюду участвует. Для мезокзаловой кислоты мы имеем ту же особенность, что и для кислоты глиоксальной, которая получается замещением двух атомов водорода водными остатками в уксусной кислоте, и соли ее содержат большею частью воду, так что ее можно рассматривать как дву-окси-кислоту (диоксиуксусную):



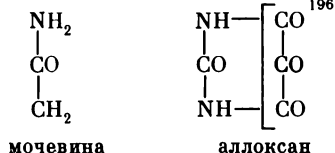
Также и соли мезокзаловой кислоты заключают большею частью воду, и потому ее можно рассматривать как двуоксималоновую кислоту или так же как окси-тартреновую. Одно-оксималоновая, или прямо тартреновая, кислота буд[ет]:



а если мы поставим еще НО, то будем иметь двуоксималоновую, или, что все равно, окситартреновую:



По выделении воды на счет двух алкогольных гидроксиллов, это будет не что иное, как мезокзаловая, отвечающая ацетону, в котором обе метиловые группы превращены в группы карбоксильные; этому отношению мезокзаловой кислоты совершенно отвечает ее возможность получения. Если мезокзаловая кислота подвергается восстановлению, то совершенно параллельно превращению ацетона в особый пропиловый спирт, превращению пировиноградной кислоты в этилиденмолочную, происходит превращение мезокзаловой кислоты в кислоту тартреновую, или оксималоновую, которая содержит вторичноалькогольную группу вместо группы кетонной. Вот это вполне выясняет отношение мезокзаловой кислоты, вещества, обладающего весьма сильными щелочными свойствами. Но особый интерес это вещество приобретает потому, что входит как составная часть в так называемую мочевую кислоту, о которой мы еще будем в свое время говорить. Так из мочевой кислоты посредством окисления получается особое тело, известное под названием аллоксана; аллоксан есть не что иное, как мочеви́на (представляющая в свою очередь карбамид, т.е. угольная кислота, оба водные остатка которой замещены группой NH_2), в которой 2 пая Н замещены дву-эквивалентным остатком мезокзаловой кислоты (мезокзалилмочеви́на):

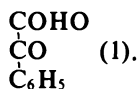


Радикал "мезокзалил" участвует в целом ряде мочевых производных. Для всех этих производных есть одна характерная реакция: осторожным окислением СО из радикала мезокзалила уходит, и мезокзалил превращается в радикал щавелевой кислоты, что еще больше сближает между собою мезокзальную и щавелевую кислоты.

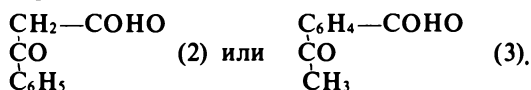
Лекция XXIII. Простейшей кетоно-кислоте, пировиноградной, которую мы описали, и веществам, к ней примыкающим, отвечают еще ароматические, которым приходится посвятить несколько слов. Это кетоно-кислоты, которые или содержат кроме ароматической еще и жирную группу, или только ароматические группы. Если в частице присутствуют группы ароматические и жирные, то понятно, что является возможность таких случаев, где кислотная функция принадлежит ароматической части частицы или где эта функция относится к жирной группе. Простейший случай будет, очевидно, если мы возьмем смешанный кетон



вещество, хорошо нам известное под именем ацетофенона, или метил-фенил-кетона. Если теперь CH_3 превратится в карбоксильную группу, то мы будем иметь соединение, соответствующее кислоте пировиноградной и заключающее карбоксил в прямом соединении с СО:



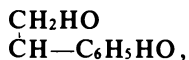
Затем, если мы сделаем шаг дальше, если мы возьмем следующий, так сказать, гомолог этого вещества, то можно его производить через замещение одного водорода карбоксилем и в таком случае мы можем иметь или



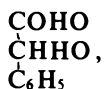
Очевидно, что первое простейшее вещество может быть рассматриваемо как пировиноградная кислота, в которой вместо метила стоит фенил, а так как сама пировиноградная кислота есть не что иное, как метилированная глиоксальная, то эта будет кислотой фенилированной фенилглиоксальной (или бензоилмуравьиная). Если мы теперь будем сравнивать другие два вещества с кислотой ацетоуксусной, то первое будет уксусной кислотой, в которой радикал бензоила заместил водород метила, второе — бензойная кислота, где радикал ацетила замещает водород бензола. Первое мы можем назвать кислотой бензоилоуксусной, второе — ацетобензойной. Это вещества известные, особенно со стороны их свойств; они особенного интереса не представляют, но некоторые их отношения и некоторые способы их получения стоят того, чтобы быть упомянутыми.

Сопоставления, которые мы можем здесь сделать, совершенно такие же, как сопоставления нам уже известные. В самом деле, [если] в бензоилмуравьиной кислоте $\text{C}_6\text{H}_5\text{—СО—СОНО}$ вместо C_6H_5 стоит водород, тогда мы имеем

кислоту глиоксальевую, но нам известно уже отношение этой кислоты к этилен-гликолю и гликолевой кислоте; то же отношение будет повторяться и здесь. Если мы возьмем



то будем иметь фенилированный этилен-гликол, а если мы вместо CH_2NO возьмем группу COHO , т.е. вещество окисленное,



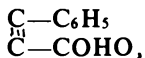
то будем иметь вещество, которое представляет гликолевую кислоту, где вместо водорода стоит фенил — C_6H_5 . Подобные вещества действительно существуют; можно, напр[имер], исходя из стирола (фенил-этилена) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$, бромируя его и замещая Br водными остатками, получить первое вещество. Второе вещество, в свою очередь, есть, собственно говоря, не что иное, как такая кислота ряда окси-кислот, которая включает только одну ароматическую группу и которая должна сполна окисляться; действительно, если мы имеем такую кислоту, то окисляя в ней вторично-алкогольную группу, мы можем переходить к бензоилмуравьиной к[ислоте]. Но эти способы получения не дают права говорить о строении вещества. Однако это право вполне получается на основании синтеза путем цианистых соединений. От хлористого бензоила можно перейти к цианистому бензоилу и затем, превращая циан в карбоксил, образовывать бензоилмуравьиную кислоту. Что касается до других двух кислот, которые представляются гомологичными с этой первой, то они представляют некоторый интерес по способу своего образования. Вещества, которые включают остаток ацетилена, могут гидратироваться, но гидратация идет таким образом, что не водный остаток присоединяется, а весь водород присоединяется к C , находящемуся по одну сторону тройной связи, а весь кислород к C , находящемуся по другую. Мы можем себе представить, что в ацетилене гидратация происходит так, что водород становится на одну сторону тройной связи, а все водные остатки по другую:



Но водные остатки в таком положении непрочны и под условиями гидратации ацетилен может переходить в уксусный альдегид:

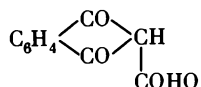


С такими более сложными производными ацетилена с фенольной группой является связанной фенилпропиоловая кислота — вещество, которое представляет тело еще на один шаг более неопредельное, чем коричная кислота, которая есть кислота β -фенил-акриловая. Вот состав этой фенилпропиоловой к[ислоты]:

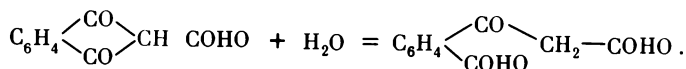


т.е. это ацетилен, в котором один атом водорода замещен фенилом, а, с другой стороны, другой атом — карбоксилем; и вот оказывается, что при осторожной обработке на холоду этих веществ крепкой серной кислотой, затем водой можно произвести гидратацию, которая совершается таким образом, что кислород становится на одну сторону, а водород — на другую; и в результате получается бензойноуксусная кислота. Что ее строение такое, доказывается ее аналогией с ацетоуксусной кислотой. Собственно здесь так же, как и там, реакция направ-

ляется не на самую кислоту, а на ее эфир, полуэфир бензоилоуксусный, отвечающий ацетоуксусному, и затем оказывается, что водород в эфире подвергается замещению металлом. Что касается до ацетобензойной кислоты, изомерной с последней и, пожалуй, метамерной, то она также известна, хотя мало исследована и получена особым рядом превращений, а именно: если действовать на уксусный ангидрид фталевым ангидридом или хлористым фталилом, то может получиться уксусная кислота, в которой два атома водорода заместить радикалом фталевой кислоты:

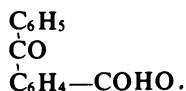


Такая фталированная уксусная кислота и оказывается способной гидратироваться. Гидратация заключается в том, что к одной из групп СО присоединяется водный остаток. Получается вещество, которое представляет уксусную кислоту, замещенную уже радикалом бензоилом, но только в этом радикале еще атом водорода замещен карбоксильной группой; словом, получается двуосновная кислота:



Если из этой кислоты выделяются элементы угольного ангидрида, то смотря по тому, в каком направлении будет это выделение, на счет ли карбоксила, примыкающего к бензолу, или карбоксила, примыкающего к группе жирной, — получится или кислота бензоилоуксусная, или ацетилованная бензойная. На деле, по крайней мере, осуществлено последнее превращение. Как скоро фенил является двузамещенным, нужно различать здесь три случая: орто-, пара- и мета-, из которых получены соединения орто- и пара-; но мета-соединение до сих пор еще не приготовлено. Таким образом, отношения этих кислот весьма близки и параллельны отношению кислот жирных.

Затем, должны существовать еще и такие кетоно-кислоты, которые заключают только ароматическую группировку. Некоторые из них получают очень легко по общему синтетическому способу, весьма распространенному, именно, отнимая водород из фенильной группы при действии, напр[имер], хлористого алюминия или посредством соответствующего окисления. Так, напр[имер], если мы имеем дифенил-метан, то окисление его дает, нам известно, бензофенон. Если же мы имеем то же вещество, но в котором один водород фенила замещен уже группой CH_3 , а это вещество будет производным толильным, то окисление его дает в результате бензоило-бензойную кислоту:



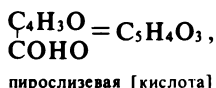
Такие кислоты действительно существуют; мы уже говорили о таких кислотах, которые имеют способность переходить дегидратацией в антрахинон.

Этим мы и закончим описание ароматических кетоно-кислот собственно.

Затем существует группа, которая представляет значительный интерес по своей своеобразности, группа, которой мы уже касались. Она до некоторой степени примыкает и к жирным веществам, и к ароматическим. Это *фурфуровая группа*¹⁹⁷. Припомним, что группа, которая заключает $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и которая является, так сказать, ядром этого вещества, сходная по некоторым своим отношениям с ароматическими веществами, может быть рассматриваема, как бензол, в котором одна двуатомная группа — $\text{CH}=\text{CH}$ — замещена атомом кислорода.

Такой взгляд поддерживается еще существованием крайне характерного, чрезвычайно сходного с бензолом сернистого соединения (тиофена), о котором мы будем говорить в свое время.

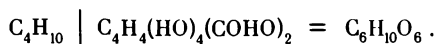
Одно из производных этого вещества — именно фурфурол, и продукты его замещения были нами уже упомянуты; мы сказали, что фурфурол есть альдегид, отвечающий так называемой пирослизевой кислоте. Вот об этой-то кислоте и приходится теперь говорить. Если мы в фурфуровой группе заместим один атом водорода группой СОН , то будем иметь фурфурол, но если заменим его группой карбоксильной, то тогда получим пирослизевую кислоту:



и очевидно, что это будет вещество, принадлежащее к разряду кетоно-кислот, если кислород в фурфуровой группе кетонный; но прямо кетонного характера этой кислоте придать нельзя, так как этот кислород является соединенным с двумя атомами углерода.

Кислоту, содержащую O_3 , с первого взгляда, скорее, можно отнести к кислотам молочного ряда; действительно, подобный взгляд был прилагаем сначала и к пировиноградной кислоте, его прилагали и к пирослизевой; но здесь реакции указали на отсутствие алкогольного водного остатка; когда же были выяснены ее отношения к фурфуролу, то оказалось, что это вещество есть *sui generis*¹⁹⁸, к особой группе принадлежащее. Интерес его особенно заключается в том, что пирослизевая получается из слизевой, которая в свою очередь получается при окислении некоторых сахаристых веществ и других углеводов: дульцит, лактоза, молочный сахар, аравийская камедь при окислении дают слизевую кислоту, тогда как другие разряды дают сахарную кислоту, изомерную слизевой.

Каково именно строение слизевой кислоты, нам неизвестно; но мы знаем, что она есть вещество предельное, заключающее шесть атомов угля в составе, четыре алкогольных водных остатка и двухосновно. Таким образом, вещество, стало быть, происходит от C_4H_{10} и если его представить схематически, то оно будет такое:

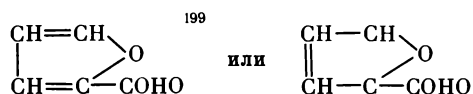


Слизевая кислота, если ее подвергать нагреванию, дает пирослизевую. Заметим здесь, что пирослизевая кислота образуется вместе с другой, с ней изомерной, которая еще больше многоосновна и не содержит в себе фурфуровой группировки. Если слизевую кислоту подвергать осторожному действию бромистого водорода, то в таком случае можно остановиться в этом превращении, так сказать, на полпути. Если сравнить формулу $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ с формулой $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$, то нетрудно видеть, что для перехода от первой ко второй нужно не только выделение воды, но и выделение угольной кислоты; действие же бромистого водорода дает возможность перейти к продукту, образуемому только одним выделением воды, а именно, три частицы воды уходят и в результате получится, следовательно, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$.



Это так называемая дегидрослизевая кислота. Но если слизевая кислота подвергается нагреванию прямо или с дегидрокислотой, то совершается выделение угольного ангидрида: вычтем из $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ — CO_2 , то получим пирослизевую кислоту. Во время простого нагревания, стало быть, слизевая кислота теряет 3 частицы воды и угольный ангидрид. Вещество это по наружности несколько напоминает бензойную кислоту.

Если фурфурол подвергается действию окиси серебра, он превращается в пиррослизевую кислоту. Пиррослизевая кислота, если мы примем для группы фурфуровой строение, отвечающее до некоторой степени бензолу, будет, стало быть, в подробности изображаться таким образом:



Это 4 атома угля, из которых три соединены с атомом водорода, а один с карбоксильной группой. Если мы примем здесь схему Кекуле для бензола, то мы будем иметь одинаково и двойную связь, и мы получим вещество, которое является как бы бензолом, а, пожалуй, до некоторой степени и лактонным веществом.

Пиррослизевая кислота сполна претерпевает довольно интересное превращение действием некоторых реагентов. Если на нее действуют пары брома, то прежде всего происходит присоединение 4 атомов брома; если затем уходит вследствие действия того или иного реагента бромистоводородная кислота, то получается двубромпиррослизевая. Это бромистое соединение оказывается непрочным и если галоид действует вместе с водой, то получается удаление части угля, уходит, вероятно, карбоксил, тогда как углеводород является, так сказать, материалом для постройки нового карбоксила, и получается новое вещество. Если окисление пиррослизевой кислоты ведется, так сказать, до конца, то получается кислота *фумаровая*, эмпирическая формула которой будет $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$; фумаровая кислота непредельна и двухосновна.

Пиррослизевая кислота с ее производными интересна еще и потому, что, с одной стороны, она примыкает к особому азотистому соединению, так называемому *пирролу*, а с другой — встречаются в природе кислотные вещества, несомненно близкие к пиррослизевой кислоте. В растительном царстве найдены такие кислоты, и две из них открыты уже давно, хотя исследованию подвергались только в последние годы; это будут кислоты *хелидоновая* и *меконовая*; самое название указывает на происхождение этих веществ: хелидоновая кислота находится в растении *Chelidonium majus*, а меконовая в самом именно в опиуме в соединении с его алколоидом морфием; *mesonium* есть старое название опиума, а отсюда получила название и эта кислота.

Лекция XXIV. Кислоты хелидоновая и меконовая принадлежат, по нахождению своему в природе, растениям одного и того же семейства и по составу являются как бы оксикислотами. Кислота хелидоновая состава $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$ долгое время, так же как и меконовая, считалась кислотой трехосновной. Действительно, может быть получено особое соединение, заключающее три атома металла в составе; но, с одной стороны, оказывается, что это соединение, напр[имер], для хелидоновой кислоты принадлежит не ей самой, а особому новому продукту превращения; с другой стороны, в этом продукте превращения можно заместить металлом не только три, но и 4 атома водорода. Если же реакция ведется так, что хелидоновая кислота не превращается, то получается соединение, заключающее не более как два атома металла в составе. С этой точки зрения, стало быть, хелидоновая кислота является не более, как двухосновной.

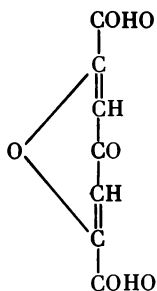
Затем остается решить вопрос, в каком положении находятся остальные атомы кислорода. Оказывается, что признаков водного кислорода здесь нет; напротив, в меконовой кислоте $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$ существует и одна гидроксильная группа, которая доказывается реакциями. Из этого приходится заключить, что два атома кислорода принадлежат карбоксильной группе, а два остальные атомы представляют ангидридный кислород. Что касается кислоты меконо-

вой, то в ней, кроме двух атомов кислорода ангидридного, есть еще один атом кислорода алкогольного. Что кислоты хелидоновая и меконовая суть вещества весьма между собой близкие, в том нет сомнения; но что меконовая кислота есть окси-кислота хелидоновой — это еще остается вопросом.

Особенно интересное превращение хелидоновой кислоты заключается в следующем: если в нее вообще насыпается щелочь, то при каждом прибавлении щелочи раствор становится желтым, но затем желтый цвет исчезает; прибавление щелочи продолжается до тех пор, пока на частицу хелидоновой кислоты будет прибавлена частица щелочи; затем, когда мы польем еще щелочи, то получается уже остающаяся желтая окраска. Если до этого окрашивания не доходить, то должна получиться двуметалльная соль — $C_7H_2K_2O_6$. Если же доводить до этой реакции и доходить до полного исчезновения кислоты, то оказывается, что можно получить соль, которая получается не замещением, а присоединением и является таким образом трехметалльная соль: $C_7H_3K_3O_7$; присоединение воды напоминает здесь реакцию, напр[имер], у лактонов: они дают соли кислот, причем к ним прямо присоединяется вода или щелочь, являющаяся тут представительницей воды.

Это вещество по желтому цвету названо *ксанто-хелидоновой* кислотой.

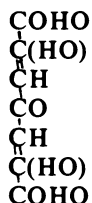
Хелидоновая кислота действием щелочи при нагревании, особенно с гидратами окисей щелочноземельных металлов, дает чрезвычайно характерное распадение; распадение это заключается в том, что из одной частицы хелидоновой кислоты при пособии элементов щелочи или воды образуются две частицы щавелевой кислоты и одна частица ацетона. Щавелевая кислота = $C_2H_2O_4$ — следовательно, две таких частицы, да частица ацетона = C_3H_6O . Таким образом, частица хелидоновой кислоты



под влиянием трех частиц, воды дает две частицы кислоты щавелевой и одну частицу ацетона.

Эта реакция характеризует вещество как заключающее в своем составе по меньшей мере одну группу CO , потому что в ацетоне такая группа уже находится. Таким образом, если это есть кислота, заключающая один атом кетонного кислорода, то становится понятным, что в частице, кроме кетонного O , находится кислород характера окисного. Хелидоновая кислота есть вещество, еще далеко не достаточно исследованное, чтобы дать ему окончательную формулу. Но исследователи решаются, однако, указать, что хелидоновой кислоте принадлежит скорее всего вышеприведенная формула. Это кетонная группа, или, пожалуй, ацетон, в котором в метилах произошло замещение, и притом, как показывает способность присоединения, вещество неопределенное. Но эту формулу нельзя выдавать за окончательную; она дает только понятие о том, что здесь может образоваться ацетон и щавелевая кислота. С этой точки зрения превращение в ксанто-хелидоновую кислоту будет происходить таким образом, что на счет окисного кислорода и H воды образуется водный

остаток, остающийся у одного атома угля, а водный остаток другой частицы воды присоединяется к другому углю:



Эта формула представляет вещество как неопредельное тело, и действительно, оно оказывается способным присоединять к себе водород под влиянием восстановления, а если восстановление идет весьма энергично, что достигается, напр[имер], нагреванием с иодистоводородной кислотой, то результатом его будет [образование]²⁰⁰ кислоты, двуосновой, янтарного ряда, с семью атомами угля в составе. Это кислота пимелиновая — $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$; что касается до меконо-вой кислоты, то вещество это послужило исходным пунктом для приготовления множества различных производных. Наиболее интересное из них заключается в том, что из меконовой кислоты могут последовательно выделяться элементы угольной кислоты; сначала получается кислота — $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7 - \text{CO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$; эта кислота получила название *коменной*. Как скоро элементы угольной кислоты уходят, то ясно, что основность убывает и, действительно, коменная кислота уже одноосновна. Если коменная кислота подвергнется снова такой обработке, при которой она выделит угольную кислоту, то получится вещество $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5 - \text{CO}_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$. Вещество это уже не есть настоящая кислота и получило название *пиро-каменной*, или *пиро-меконовой*, кислоты. Интересно, что это вещество изомерно с *пиро-слизевой* кислотой.

Если коменная кислота подвергается такой обработке, что, переходя сначала через хлористое производное, заместим водный остаток алкогольным водородом, то от такой окси-кислоты совершается переход к $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$, одноосновной кислоте, которая уже не содержит алкогольного гидроксила; кислота эта называется *комановой*. Если, наконец, эта кислота подвергается выделению элементов угольной кислоты, то получается вещество $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$, которое носит название *пиро-комановой* кислоты; это кристаллическое вещество, легкорастворимое в воде и легкоплавкое. Пиро-коменная по сравнению с пирокомановой есть оксипирокомановая, а коменная — оксикомановая. (Пиро-комановая кислота является веществом, заключающим два атома кислорода и вовсе не заключающим водного остатка; это есть своего рода фурфур, только на один атом кислорода более богатый.) Вот это особенно связывает хелидоновую и меконовую кислоты. Действительно, если из хелидоновой кислоты простым нагреванием удалять элементы угольной кислоты, то получится кислота пирокомановая, а если угольная кислота будет выделяться из кислоты меконовой, то получится кислота пиро-коменная. Во всяком случае, вещество интересно как соединение по меньшей мере трех функций: ангидридной, кетонной и лактонной, и являющееся в то же время двуосновой кислотой. Вот это вещество и приводит нас к таким лактонам, в которых водород замещен карбоксильной группой. Вещества эти суть, так сказать, лактоно-кислоты. Укажем на одно из этих веществ, которое примыкает к сравнительно довольно простым телам, именно к веществам, заключающим 5 атомов угля в составе. Кислота эта носит название *параконовой* и находится в близком соседстве с *аконовыми* кислотами, которые суть неопредельные, двуосновые, ближайшие гомологи кислот *фумаровой* и *малеиновой*. При сухих перегонках кислоты лимонной получаются три изомера: *итаконовая*, *цитраконовая* и *мезаконовая* кислоты — вещества, которые будут иметь

формулу $C_3H_6O_4$, тогда как кислота фумаровая имеет $C_4H_4O_4$. Это неопределенные кислоты, отвечающие пиро-винной, как предельной.

Вспомним, что трикарбаллиловая кислота представляет C_3H_3 , соединенный с 3 карбоксилами. Если мы карбоксил обозначим через А, то будем иметь:



Это, так сказать, симметрично карбоксилированный пропан.

Затем аконитовая кислота будет отличаться на два атома водорода:

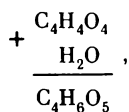


Теряя элементы угольного ангидрида на счет одного из карбоксилов, аконитовая кислота дает вещество:

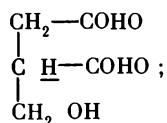


которое носит название *итаконовой кислоты*.

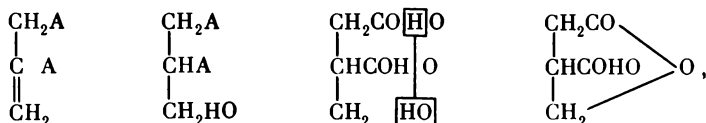
Как неопределенные вещества последние две кислоты способны к прямым соединениям и, между прочим, к соединению с галоидоводородной кислотой; если это соединение произошло, то на место галоида мы можем поставить водный остаток и, следовательно, не прямо мы можем соединить подобные вещества с водой и тогда должны получиться тела яблочного ряда. В самом деле, если мы к фумаровой кислоте присоединяем элементы воды, то мы имеем яблочную кислоту:



от которой они происходят потерей воды. Представим себе присоединение к итаконовой кислоте элементов воды



когда выделятся элементы воды так: Н — на счет водного остатка, а НО на счет одного из карбоксилов, то получим кислород в лактонном положении. В результате получается одноосновная кислота с лактонным кислородом:



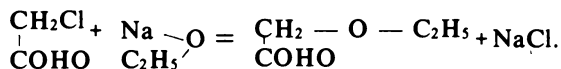
а если мы возьмем эмпирическую формулу этого вещества, то будем иметь $C_5H_6O_4$. Это есть кислота *параконовая*, простейший лактон *итамалевой кислоты*; в ней мы имеем и лактонный кислород и карбоксильную группу.

Гомологи довольно к этому веществу близко, именно, с C_7 в составе представляют также довольно интересные лактоны. Укажем здесь только, что кислота, соответствующая этому лактону, образуется из лактона присоединением

щелочи, и получила она название *диатеребиновой* кислоты; получена она между другими продуктами при окислении скипидара. Вот эта кислота, если ее пробуют выделять из воды, распадается и дает собственно теребиновую кислоту, которая и есть лактон, отвечающий кислоте диатеребиновой. Из диатеребиновой кислоты выделением угольного ангидрида можно перейти к пиро-теребиновой, которая стоит в акриловом ряду.

Вот этих указаний на самые видные и наиболее исследованные вещества совершенно для них достаточно.

Затем, собственно говоря, мы пропускали некоторые вещества, не представляющие особенного интереса; это те вещества, которые соединяют в себе функцию смешанно эфирную и кислотную, их нужно было бы поставить рядом со сложными эфирами. Эти вещества могут происходить для всех кислот, где атомность превышает основность, или, что все равно, для тех кислот, где есть алкогольный гидроксил. Простейший случай мы будем иметь из хлоруксусной кислоты. Если на хлор хлоруксусной кислоты или на ее соль действовать металлическим алкоголятом, положим, этильным алкоголятом натрия, то хлор выделится с натрием, и мы получим в сущности гликолевую кислоту, в которой водный водород в алкогольном гидроксиле замещен этилом:



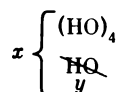
Это будет кислота, известная под названием *эт-окс-ацетовой*, или *этоксилуксусной* — вещество, с одной стороны кислое, с другой — имеющее функцию смешанного эфира. Таких веществ может быть множество и образование их для ароматических кислот еще легче; достаточно какую угодно ароматическую окси-кислоту нагревать со щелочью и иодистым радикалом, чтобы получить замещение. Если мы возьмем, положим, кислоту оксибензойную и будем ее нагревать со щелочью, то щелочь превратит ее в соль, водород гидроксила заместится метилом и в результате у нас получается так называемая метакислированная (метилованная) оксибензойная кислота:



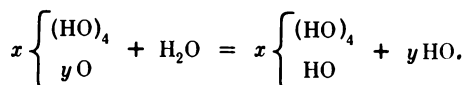
Подобные вещества чрезвычайно разнообразны и имеют все общие черты, как для жирных веществ, так и для ароматических. Все они отличаются нецельностью своей частицы и алкогольной натурой радикала, что обнаруживается, если их хорошо обработать галоидоводородной кислотой. Так как подобные вещества, метилированные, этилированные, очень нередко встречаются в природе в весьма различных классах веществ, то этот прием (нагревание с галоидоводородной кисл[отой]) весьма важен, чтобы судить о качестве и количестве групп, замещающих водород гидроксила. (Заметим, что жирные окси-кислоты способны действием галоидоводородной кислоты редуцироваться. Если, напр[имер], взять хлористый или бромистый водород и действовать им на гликолевую кислоту, то получается кислота хлоро- или бромоуксусная, а если действовать еще водородом, то даже просто уксусная. Вот поэтому в жирном ряду этим действием можно получить не только окси-кислоту, но и галоидопроизводные одноатомной кислоты и, наконец, саму одноатомную кислоту.)

К ангидро-гидратам принадлежит еще многочисленная группа встречавшихся нам уже веществ, именно, глюкозидов; таких тел природа дает множество, и как показывает самое название, это производные глюкозы. Если мы знаем, что глюкозы представляют пяти-атомные спирты с одним альдегидным или кетонным кислородом в составе, то нам ясно видно, в чем заключается характер глюкозидов. Это суть сочетание с глюкозой, или замещен водород алкогольного водного остатка в глюкозе остатком радикалов тех веществ,

которые являются в отдельном состоянии при распадении глюкозидов. Салицин, напр[имер], есть глюкоза, в которой атом водорода замещен салигенинными остатками. Понятно, отчего зависит распадение глюкозы посредством гидратации. Положим, мы имеем глюкозу и из пяти водных остатков в образовании глюкозида участвует один таким образом, что водород глюкозы замещается группой у, которая есть радикал какого-нибудь другого вещества:



Если мы полученное вещество гидратируем, то, с одной стороны, мы получаем гидрат у-ка, с другой — саму глюкозу:



Кроме этих характерных распадений глюкозидных веществ, для некоторых из них существуют и другие превращения особого рода. Если в уНО у при большей или меньшей сложности заключает группу, способную подвергаться тому или другому изменению, то при некоторых условиях реакции удается вызывать эти изменения, не раскалывая частиц глюкозида. Пусть, напр[имер], в уНО кроме водного остатка заключается — CH_2NO , то тогда при некоторых условиях можно, не расщепляя частицы глюкозида, осторожным окислением перейти к COH ; дальнейшим окислением можно эту группу превратить в карбоксильную, и мы получим вещество, которое будет относиться к первоначальной глюкозе, как кислота к алкоголю. Вот все общие и интересные отношения ангидрогидратных веществ наиболее исследованные и определенные, и на этом закончим мы их описание.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Лекция XXV. Мы перейдем теперь к описанию таких углеродистых соединений, которые содержат и четвертый органоген в своем составе, именно азот. Но прежде всего ответим на вопрос, как следует понимать содержание какого-нибудь элемента в органическом соединении? Понятие это должно в известной степени ограничить. В самом деле, хотя можно назвать органическими некоторые соединения серебра, калия, напр[имер], соли органических кислот, но в сущности эти соединения не будут такими, о которых мы могли бы сказать, что здесь металл содержится в составе органического вещества, потому что он выделяется очень легко и двойным разложением не переносится из одного соединения в другое, т.е. с точки зрения теории строения металл не находится в непосредственном соединении с углеродом. То же можно приложить к содержанию азота. Мы строго должны различать такие случаи, где азот является соединенным с углеродом непосредственно и, следовательно, входит в состав радикала и переносится двойным разложением из одного вещества в другое, и такие случаи, где азот с углем непосредственно не соединен, а соединен посредством кислорода, и тогда, хотя это тоже будет соединением, содержащим в своем составе азот, но настоящим органическим соединением азота оно не может быть названо; так, напр[имер], азотистые соединения, с которыми мы уже встречались, азотистокислые и азотнокислые эфиры, подвергаясь превращению, легко дают производные, уже безазотистые — доказательство того, что азот не составляет здесь одного целого с другим веществом, входящим в состав радикала, с углеродной группой.

Так вот оставим в стороне случаи, где азот является соединенным посредством кислорода с какой-нибудь органической группой, скажем X ; оставляя их в стороне, мы имеем, однако, громадное разнообразие соединений этой категории. Разнообразие, конечно, обуславливается тем, что самый тип азотных соединений допускает его в гораздо более широкой степени, чем для кислорода; для кислорода мы имеем только двуатомную пропорцию; для азота мы имеем трех- и пятиатомную. Если затем кислород вносил некоторое усложнение в частицу тем, что вводил атом водорода — водный остаток, или возможность посредственного соединения, то для азота эта возможность будет гораздо более значительной: мы можем здесь иметь гораздо большее число степеней усложнения. Кроме того, между всеми органическими соединениями, содержащими кислород, нам приходилось различать или такие соединения, где кислород соединен с водородом, или такие, где он обоеими своими единицами сродства соединен с углем. Для азота, очевидно, и в этом случае является возможность большого разнообразия: азот может вести за собой водород в большем или меньшем количестве атомов; азот может вести за собой кислород: в самом деле, группа окисленного азота может вступать в непосредственное соединение с углем частицы. С другой стороны, факты заставляют принимать, что существует далее некоторое разнообразие в случаях, которые для кислорода чрезвычайно редки и мало разнообразны, именно случаи соединения двух тождественных атомов между собою. Для кислорода такие соединения нужно принять в органических перекисях, веществах мало исследованных, да, пожалуй, в хинонах. Что касается до азота, то соединения азотные такого рода могут быть значительно прочнее и значительно разнообразнее.

Итак, если мы возьмем в расчет все эти различные случаи, то, основываясь на них, является возможность разделить азотно-органические соединения, именно те, в которых азот непосредственно соединен с углем, на различные категории. Само собою разумеется, что более простую категорию будут представлять те случаи, в которых азот не является причиной усложнения, точно так же, как соединения гидроксильные, карбоксильные, менее сложные, представляются более простыми, чем соединения ангидридные, потому что в гидратах водный остаток не служит причиной усложнения. Наиболее простые соединения будут представлять случаи, где азот окислен: соединения эти могут быть различны, а именно двух родов содержащие азот: трехатомный и пятиатомный. Первый тип будет соединением, отвечающим такому изображению $(NO)'$. Это будет одноатомная группа, так как азот трехатомен. Если возьмем пятиатомный тип азота, то понятно, что азот должен быть здесь с двумя атомами кислорода, и мы должны получить — $(NO_2)'$. Соединения, содержащие эти группы, будут простейшими соединениями азота, и атомы его здесь усложнения не представляют.

Как любое гидроксильное соединение мы можем свести на углеводород, так и эти соединения мы можем свести на соответствующие углеводороды. Группа NO , очевидно, является остатком азотистой кислоты, а группа NO_2 — остатком радикала азотной кислоты. Группа NO носит название нитрозо-группы, а группа NO_2 — нитро-группы; первая будет азотилом, вторая — нитрозиллом. Но в органической химии эти названия обыкновенно не употребляются, а говорят лишь о нитрозо-соединениях и о нитро-соединениях. Затем, совершенно соответственно дигидратам, тригидратам, вообще многоатомным соединениям, мы можем иметь соединения и с большим количеством этих групп. Заметим, тут же, что это увеличение для нитрозо-соединений почти неизвестно.

Итак, нитрозо- и нитросоединения будут первыми классами, которые мы рассмотрим. Простейшие и более интересные нитровещества обладают составом азотисто-кислых эфиров. В самом деле нетрудно видеть, что любой углеводород

может дать соединение этой категории, которое будет одинакового состава с эфиром; положим, напр[имер], радикал этил C_2H_5 соединен посредством кислорода с $NO:C_2H_5-O-NO$. Это будет азотисто-сложный эфир этилового спирта. Но ясно, что если мы не возьмем в расчет способ соединения, то мы могли это вещество очень легко смешать с нитро-соединением, которое будет выражено таким образом $C_2H_5-NO_2$; здесь посредством азота примкнула к этилу группа NO_2 , это будет, следовательно, моонитро-этан, одинаковый по составу с азотнокислым эфиром.

Также, если мы имеем образование соединений замещением, а в особенности замещением нитрогруппой, из вещества, которое заключает в своем составе или один или много водных остатков, то нам прежде всего следует ответить на вопрос, с чем мы имеем дело? Отличным доказательством и примером этому служит вещество $C_3H_5(NO_2)_3O_3$ — это формула нитроглицерина. Если сравнить ее с формулой глицерина $C_3H_5(OH)_3$, то мы увидим, что нитроглицерин относится к глицерину, как продукт замещения трех атомов водорода посредством нитрогруппы. Название нитроглицерин дано этому веществу неправильно вследствие неразрешения вышеупомянутого вопроса. В последнее время мы знаем, что здесь нитро-группа стала на место водорода водного, что другими словами нитроглицерин не нитросоединение, а азотно-кислый эфир глицерина; но самое название, еще удержавшееся за ним, показывает, что его смешивают с настоящим нитросоединением, тогда как настоящее нитросоединение было бы тогда, если бы азот присоединился к углю самого радикала. Итак, по составу существует близость между нитрозо- и нитро-соединениями и соединениями азотисто- и азотнокислыми, но они отличаются друг от друга по содержанию.

Азот, соединенный с углем, может оставаться соединенным не с кислородом, а с водным остатком. Такое соединение явится для нас отличным по строению от нитрозо-соединений, но по составу будет с ними одинаково. В самом деле, если мы положим, что C_2H_5 соединен с группой NO , то это было бы нитрозосоединение, а если мы будем иметь C_2H_4 , соединенное с азотом, который в свою очередь соединен с водным остатком, то мы будем иметь совершенно новое вещество — C_2H_4-N-OH . Вещество это, собственно, неизвестно, мы взяли его лишь для простоты; но такие отношения действительно существуют, и вот рядом с нитрозосоединениями мы имеем соединения, которые являются, так сказать, изонитрозосоединениями. В то время, как и в нитрозосоединениях мы имеем замещение водорода окисленным азотом, в изонитрозосоединениях мы также имеем замещение водорода, но уже двух атомов его, т.е. остатком гидроксилamina. Мы увидим, что эти гидроксилaminные производные получаются из гидроксилamina и могут распадаться с образованием этого вещества. Вот это первая группа азотистых соединений, где азот является более или менее окисленным.

Гораздо более обширный и вместе с тем более сложный класс будут представлять те вещества, где азот является соединенным с водородом. Такие соединения будут, очевидно, отвечать аммиаку, в котором водород более или менее замещен органическим радикалом. С другой стороны, подобные соединения могут быть приравнены к гидроксильным соединениям. С такой точки зрения (NH_2) — одноатомный остаток аммиака, точно так же, как $(HO)'$ — одноатомный остаток воды. Всякие замещения, которые могут случиться для водного остатка, могут повториться и для аммиакального. Случаи с нецельными частицами для кислорода могут быть рассматриваемы таким образом, что кислород связывает в одно две органические группы; для азота, очевидно, будет иметь место то же самое, но только с большим разнообразием.

Первый случай этого рода соединений такой, который представляет аммиак, где один атом водорода замещен радикалом $R-NH_2R$, или это есть углеводород, который обменял один атом своего водорода на одноатомный аммиакаль-

ный остаток. Далее затем идет такой случай, который представляет аммиак, где замещены два атома водорода — NHR'_2 или углеводород, в котором дву-атомный аммиакальный остаток заместил два водорода NHR'' . Наконец, мы будем иметь NR'_3 или NR''' , где азот соединен с тремя радикалами всеми единицами своего сродства. Все эти соединения мы можем назвать аммиакальными и притом первичными, вторичными и третичными. Дело усложняется еще тем, что кроме этого трехатомного типа мы имеем еще тип пятиатомный. Если из аммиакальных соединений мало-помалу, образуются такие вещества, где азот является соединенным с углем все большим и большим числом единиц сродства, то тут, как и для кислорода, можно различать такие случаи, где действие азотного сродства распределяется между различными атомами угля (для кислорода такие случаи будут представлять, напр[имер], сложные эфиры, смешанные эфиры и т.д.) или же его действие обращается на один атом угля (для кислорода это тот случай, который представляют, напр[имер], карбоксильные соединения или кетонные, словом те случаи, где участвует карбонильная группа CO). Для азота мы тоже можем иметь такие случаи, где азот действует своим сродством на различные атомы угля, принадлежащие или различным углеводородным группам, или одной — это все равно. Но мы имели случаи, где азот соединен с углем более, чем одной единицей сродства. Понятно, что подобные случаи могут наступать посредством изменения аммиакальных соединений. В самом деле, мы имеем, положим, случай, где C соединен с чем-либо, с водородом или кислородом, вообще с элементом X , а N соединен, положим, с водородом. Следовательно, мы имеем аммиакальное соединение. Но затем, по мере того, как убывает, с одной стороны, водород, с другой X , связь между углем и азотом становится все теснее и теснее и, наконец, оба они сливаются. Мы получим теперь известное нам уже соединение угля с азотом, именно соединения цианистые. Сказать, когда кончаются аммиакальные соединения и начинаются цианистые, нет возможности: во многих случаях мы увидим, что от аммиакального соединения до цианистого только один шаг, и мы знаем, наоборот, что цианистые соединения легко переходят в аммиакальные, образуя при этом угольную кислоту. Затем, понятно, что если азот может вводить известное усложнение в частицу, куда входит все большее и большее число радикалов, то, с другой стороны, уголь может быть причиной такого же усложнения, которое мы видели и в кислородных соединениях и только что для нитро- и нитрозо-соединений: точно так же, как мы можем дигидраты, тригидраты, мы можем иметь аммиакальные соединения, содержащие более одного аммиакального остатка, что, разумеется, еще более увеличивает этот класс соединений. Затем еще некоторую степень усложнения будут вносить случаи смешанные, где рядом с водным азотом участвует и кислород. Так, мы можем иметь производные, которые, заключая аммиакальный остаток, в то же время заключают остаток водный или карбоксильную группу, или ангидридный кислород той или другой категории и т.д., словом, мы можем иметь и здесь повторение всех тех случаев, которые мы имеем для кислородных соединений, но кроме того здесь будет участвовать еще и азотистая группа. Вот эти аммиакальные соединения и примыкающие к ним цианистые соединения будут составлять вторую группу азотистых соединений и притом наиболее распространенную.

Затем являются еще азотистые соединения с более, так сказать, специальным характером. Мы видели некоторые случаи, где кислород, примыкая к различным атомам угля, может образовать, так сказать, замкнутую частицу, как, напр[имер], в розоловой кислоте, в некоторых хинонах, в особенности в лактонах и т.д. Понятно, что и для азота могут повторяться соответствующие случаи. Разница между соединениями цианистыми и этими та, что в первом случае азот примыкает двумя и, пожалуй, тремя единицами сродства к одному атому угля, здесь же к двум атомам угля. Такие случаи не очень многочисленные,

но весьма интересные, в известной степени примыкают к аммиакальным соединениям, но и значительно от них отличаются. Сюда будут входить все производные пиррола и пиридина, веществ, которые отвечают бензольным производным в таком же смысле, как фурфуранная группа.

Затем, наконец, остается еще одна группа азотистых соединений, соединений, в которых мы будем иметь азотные атомы, соединенные между собою. Здесь почти специально мы имеем дело с соединениями ароматическими. Само собою разумеется, что и здесь есть известные отношения, что одна категория веществ может переходить в другую, но они все-таки составляют очень существенную группу, которую, в свою очередь, приходится разделить на два весьма характерные отдела: если мы имеем случаи, где к обоим атомам соединенного между собою азота примыкают уголь органической группы —



то такое соединение носит характер, резко отличный от того случая, где к тем же атомам, с одной стороны, примыкает уголь, а с другой, неуглеродная группа или, по крайней мере, углеродная группа примыкает не прямо, а посредством какого-нибудь промежуточного вещества, скажем, кислорода



или даже азота. Эти последние соединения оказываются легко поддающимися изменению, тогда как соединения первой категории являются веществами сравнительно стойкими. Первые называются азо-соединениями, вторые диазо-соединениями. С первого взгляда кажется странным, что вещество с одним и тем же количеством атомов азота получило название, которое указывает как бы на вдвое большее количество этих атомов. Но эта странность тотчас же исчезает, если мы обратим внимание на отношение азота к углю: во втором случае его вдвое более, чем в первом, и таким образом являются диазо-соединения. Вот это есть последняя категория азотистых веществ, которую мы можем отличить, затем само собою разумеется, что та и другая категории могут между собою смешиваться, точно так же, как после гидратов и ангидридов мы имели ангидрогидратные соединения. Так и здесь мы можем иметь в данном соединении и окисленный азот, и аммиакальный; соединение это будет и нитро-соединением и аммиакальным производным сразу.

Так вот те группы азотистых соединений, которые мы особо рассмотрели: сначала нитрозо-соединения и нитро-соединения, к которым будут примыкать соединения нитрозо-, нитро-, затем аммиакальные, к которым примыкают цианистые. Далее такие вещества, где мы имеем замкнутую цепь и где замыкающим является азот, и, наконец, азо- и диазо-соединения. Заметим тут же, что нитросоединения существуют в особенности для ароматических веществ, хотя в настоящее время мы знаем довольно много соединений жирных; но ароматические происходят с особенной легкостью и отличаются простотой своих отношений. К описанию этих соединений мы и приступим в следующий раз.

Лекция XXVI. Одной из простейших форм азотистых соединений, к описанию которых мы пришли, являются нитрозо- и нитросоединения — вещества, которые, как показывает их название, заключают группу окисленного азота NO и NO₂. Правда, эти группы могут быть довольно сложны, но так как здесь они являются одноатомными, то они со своей стороны не вносят усложнения в частицу, и отсюда вытекает возможность сравнить их с простейшими случаями замещения, например, с галоидными соединениями, с которыми они обыкновенно и сопоставляются. Я указал на то, что эти вещества могут представлять

случаи изомерии с другими веществами. Так мы можем представить себе, что группа NO_2 , та, которую мы называем нитрогруппой, присоединяется к радикалу или азотным своим сродством, или своим кислородом. В первом случае какой-нибудь радикал — R будет в (прямом) соединении с NO_2 : $\text{R}'\text{—NO}_2$; в другом — в соединении с O , а посредством него с NO : $\text{R}'\text{—O—NO}$. Это последнее соединение есть, как вы видите, не что иное, как азотисто-кислый эфир. Первое же соединение называется собственно нитро-веществами.

Итак, вообще говоря, нитросоединения суть такие вещества, которые заключают окисленный азот в соединении с каким-нибудь радикалом, так что азот непосредственно связан с углем. Если вместо группы NO_2 мы будем иметь группу NO , то это будут нитрозо-соединения. Наиболее изучены соединения нитро-, и об этих соединениях мы и будем прежде всего говорить. В особенности они многочисленны и легко получаются в ароматических веществах; но в настоящее время мы знаем немало нитросоединений и жирного ряда, хотя методы получения являются здесь менее простыми.

Скажем прежде о нитросоединениях ряда жирного.

Только в редких случаях эти нитро-соединения получаются той общей реакцией, которой образуются нитросоединения ароматические, то есть двойным разложением с азотной кислотой. Реакция заключается в том, что водный остаток азотной кислоты уходит вместе с водородом органического соединения, образуя воду, и группа NO_2 образует нитросоединение. Известны, правда, некоторые случаи таких соединений для жирных веществ, напр[имер], при действии азотной кислоты на кетоны получают динитропроизводные жирных углеводов. Но назвать этот способ общим нельзя. Общий же способ получения жирных нитросоединений, по крайней мере относящийся к углеводородам, указан был Виктором Мейером. Способ этот заключается в двойном разложении азотистокислой соли, и в особенности серебряной соли, с иодопроизводным алкогольных радикалов. Но нельзя сказать, чтобы непременно нужно было всегда употреблять только серебряную азотистую соль или только иодюр; иногда вместо галоидных производных могут быть взяты производные серновинные и употреблена калиевая соль азотистой кислоты; получается то же нитросоединение жирного ряда. Но так как более обыкновенно получение посредством серебрян[ой] соли, то на него мы по преимуществу и укажем.

Если мы возьмем азотистую кислоту или ее соль, то мы можем ее рассматривать параллельно азотной кислоте как вещество, заключающее окись азота, соединенную с водным остатком:



Если мы имеем соль, то, казалось бы, что двойным разложением должен получиться азотистокислый эфир:



но, по-видимому, существуют рядом с этим случаи, где частицы азотистой кислоты другого строения, а именно такого, где азот является в высшей степени окисления, а металл вступает прямо в соединение с азотом:



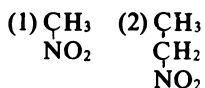
Ясно, если на такое соединение действовать иодюром, то может получиться нитросоединение NO_2 . Факт таков, что когда приводят во взаимодействие R

эти вещества, то двойное разложение ведет к образованию сразу двух изомеров

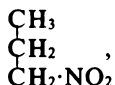
(иногда и более): один — это азотистокислый эфир, а другой — нитросоединение. Разделение этих двух веществ является сравнительно очень легким, потому что различие в точках их кипения крайне значительно: азотистокислый, этиловый, например, эфир кипит ниже 30° , а соответствующее нитропроизводное представляет вещество, кипящее около 100° .

Можно, пожалуй, высказать некоторое сомнение, как мы впоследствии увидим, относительно строения нитросоединений, но покамест лучше всего принять то, что принимается всеми, и то, что связывает в более или менее цельную группу все эти вещества.

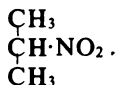
Итак, мы можем сказать, что кроме соединений азотистокислых, получают и нитросоединения, стало быть мы будем иметь:



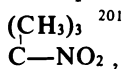
нитрометан (1), нитроэтан (2) и т.д. Совершенно ясно, что если мы пойдем к более сложным веществам, то получим изомерные нитросоединения. В самом деле, для пропана нитросоединение мы можем получить из остатка первичного пропилового спирта в соединении с нитрогруппой:



т.е. нитропропан; или мы можем получить такое соединение, где нитропропан вторичного строения, т.е. где алкогольный радикал вторичный:

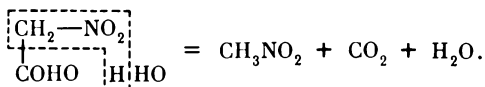


Если мы пойдем дальше, возьмем бутан, то от того бутана, который называется триметилметаном, мы можем получить происхождение такого вещества:



т.е. нитробутан, где алкогольный радикал третичный.

Вот эти формулы изображают все категории нитросоединений, отвечающие, разумеется, категориям спиртов. Я потому указываю на эти различия в расположении нитрогруппы, что они определяют известные, довольно характерные отношения, известные характерные реакции этих веществ. Существует, кроме упомянутого способа двойного разложения для нитрометана еще довольно интересный способ, который принадлежит Кольбе; заключается он в том, что азотистокислую солью действуют не на иодюр алкогольного радикала, а на кислоту хлоруксусную; употребляют не серебряную соль азотистой кислоты, а калиевую. Нормальный продукт реакции, очевидно, должен был бы быть такой: $\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{COHO}$, группа нитро- заменила водород в уксусной кислоте, получилась нитроуксусная кислота. Но мы имеем здесь возможность распада, если мы возьмем еще воду, именно водный остаток и H, то получим распадение на нитрометан и на угольную кислоту:



Это последнее распадение, собственно говоря, и имеет здесь место, и для нитро-метана такой способ получения довольно характерен.

Что касается до физических свойств этих веществ, то это вообще жидкие тела, одаренные особенным запахом, слабым и неприятным. Но прежде всего скажу, что точка кипения здесь довольно значительно изменяется со строением. Достаточно сказать, что третичный нитробутан по точке кипения почти совпадает с нитроэтаном, хотя частица его вдвое сложнее по количеству угля.

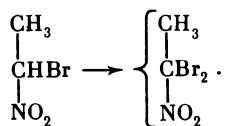
Гораздо интереснее будут свойства химические в этих веществах. Прежде всего мы вправе спросить, чем эти вещества характеризуются как отличные от азотистокислого эфира? Дело очень просто: если восстанавливающая реакция влияет на азотисто- или азотнокислый эфир, то происходит распадение частицы, и в результате может быть получен на счет азотнокислой группы гидроксилмин, а группа угля получится в свободном состоянии. Если же подвергается восстановлению нитросоединение, то хотя превращение совершается, но отделения азота от углерода не происходит, отделяется же кислород, вместо кислорода становится водород и мы получаем амидную группу. Азот остается в соединении с углем — этот признак весьма характерен для отличия нитросоединений от азотистокислых веществ; он хорошо установлен еще гораздо раньше для ароматических соединений, вполне к ним прилагается, и здесь восстановление дает производные так называемые амидные.

Затем, щелочь этих веществ не омыляет. Но является вопрос: как же она в таком случае действует? Это действие щелочи довольно интересно: нитросоединения в ней растворяются и получают производные, которые представляют нитровещества, подвергшиеся замещению водорода металлом, словом, по отношению к щелочам нитросоединения являются как кислоты. Здесь вы видите прекрасное доказательство того, что я вам когда-то говорил, именно, что мы искусственно поступаем, когда под именем кислородных соединений разумею только те вещества, которые заключают карбоксильную группу; в сущности же есть и другие тела, которые подвергаются металлическим превращениям. Здесь мы имеем дело с определенными кислотами, которые дают металлические производные весьма легко. Растворение происходит в особенности в едких щелочах, но затем двойным разложением мы можем получить металлические производные и из других металлов. Замечу, напр[имер], что нитросеребряная соль отличается большим непостоянством.

Теперь факт замещения налицо. Но спрашивается, какой же водород подвергается замещению? Этот вопрос остается еще разрешить. Оказывается, что нитрометан-этан, бутаны первичные и вторичные, — это все вещества, которые дают металлические производные, третичные же соединения обыкновенно в щелочах нерастворимы вовсе: в них нет водорода для замещения. Ясно, что мы с значительным правом можем сказать, что влияние нитрогруппы распространяется на водород, связанный с углем, который соединен с ней; в последнем случае мы этого водорода не имеем и не имеем потому кислых свойств.

Еще более резко выделяется это отношение, если мы рассмотрим некоторые производные нитросоединений жирных, а именно, производные галоидные. Если действовать на металлическое, натриевое, напр[имер], производное, скажем, нитроэтана, как более исследованного, бромом, то происходит весьма естественная реакция, заключающаяся в том, что металл выделяется в виде бромистого натрия и вместо него становится бром; в кислоте мы такой реакции не получим. Действовать надобно не бромом на металлическое производное, а металлическим производным на бром. Если мы берем галоидную соль и приливаем к раствору ее бром, то у нас образуется некоторое количество бромистого соединения; но это образующееся соединение действует тогда на другую массу соли, еще не превратившейся, реакция идет дальше, и по-

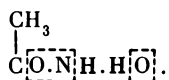
лучаются уже другие продукты. Этого надобно избегать, чего достигнуть очень легко: стоит только приливать обратно, тогда образующийся бром-нитро-этан будет приходить в соприкосновение с избытком брома, а избыток этот в таком случае не действует и в результате получается чистая реакция. Как же, спрашивается, изменились химические свойства? Если и без брома вещество обнаруживало уже кислые свойства, то естественно ожидать, что введение галоида сделает тело еще кислее. Если мы возьмем, положим, бром-нитро-этан и будем действовать на него щелочью, то атом водорода, соединенный с углем, заменится металлом и, ясное дело, действуя на это новое металлическое производное опять бромом, мы получим двубром-нитро-этан:



Вот это вещество и получается, если приливать бром к щелочному раствору, а не наоборот, при реакции, о которой я только что сказал. Идя таким образом, можно получить сначала монобромнитроэтан, а потом и дву-бром. Это соединения жидкие, маслообразные, тяжелые, с особым запахом едким. С первого взгляда, казалось бы, что если мы имеем два атома брома в частице, то тем значительнее должны быть кислые свойства. Между тем на деле оказывается, что двубромнитроэтан вовсе не кислота. Это вещество, которое в щелочи нерастворимо более, и мы, следовательно, вправе сказать, что влияние нитрогруппы не простирается на соседнюю группу CH_3 до такой степени, чтобы сделать водород ее замещаемым металлом. Нет более водорода у ближайшего к нитрогруппе атома угля, и нет металлических производных. То обстоятельство, которое я указал для третичного нитробутана, вполне согласуется с этим; очевидно, только водород при том же угле может замещаться металлом. Если затем мы это воззрение перенесем на все остальные вещества, то мы сейчас же придем к убеждению, что оно верно: так, из нормального нитропропана можно получить монобромнитропропан, вещество более кислое, чем сам и проч. Так оно на самом деле и есть. Точно так же и двубром- и пр. не должен быть кислым; и действительно, в щелочах он уже нерастворим. Наконец, еще вывод для нитрометана. Можно получить монобромвещество и двубромвещество, которое также обменивает металл, так как здесь имеется еще третий водород при нитрованном углеороде. Далее возможно, очевидно, и замещение всего водорода. Такое замещение в действительности и существует, и вещество это CBr_3NO_2 было получено еще тогда, когда нитросоединения не были еще известны. Оно было названо бромпикрином, так как содержало бром и получено было из пикриновой кислоты. Это название употребляется еще и ныне.

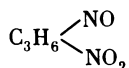
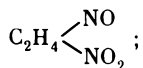
Вот в этом и заключаются характерные отношения этих веществ. Из других характерных отношений стоит заметить главным образом такие, которые являются под влиянием кислот. Под влиянием некоторых восстанавливающих условий может происходить из нитропроизводных распад с образованием уксусной кислоты. Довольно часто являются такие распадения, где, с одной стороны, получается уксусная кислота, а с другой, гидроксилламин и его производные. Правда, здесь совершается еще переход и в другое вещество, так называемые нитроловые кислоты. Но дело в том, что это дает нам возможность судить об этих веществах с новой, особенной точки зрения, а именно, если мы возьмем производное, которое надобно назвать по принятой номенклатуре ацетилгидроксамовой кислотой — гидроксилламин, в ко-

тором один атом водорода замещен ацетилом, то мы получим формулу, которая будет изомерна с формулой нитроэтана:



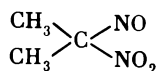
Вы видите, что мы имеем здесь нитрогруппу и C_2H_5 . Хотя это еще недостаточно обосновано, но нельзя пройти молчанием того, что и эти производные могут существовать. Некоторыми химиками это и установлено; напр[имер], И. Кисель думает, что сам нитроэтан есть не что иное, как ацетилгидроксая кислота. Оставляя этот вопрос в стороне, как еще недостаточно выясненный, я указываю только на возможность и такого отношения, т.е. что и кроме азотистокислых эфиров мыслимы для нитровеществ изомеры, о которых я упомянул под общим именем нитроловых кислот. Это тоже характерные вещества, которые интересны в том отношении, что подобно металлическим производным бромированного вещества они тоже определяются строением радикала; я разумею именно возможность на основании образования этих веществ отличить тело как производное первичного, вторичного и третичного радикала. Так называемые нитроловые кислоты происходят из нитровеществ с первичным радикалом в составе. Из вторичных нитровеществ могут быть получены псевдонитролы. Для нитровеществ с третичным радикалом в составе ни нитроловых кислот, ни псевдонитролов не существует, подобно тому, как не существует и бромпроизводных, и металлических производных. Отношения здесь вполне аналогичны.

Что касается теперь до состава этих нитроловых кислот и псевдонитролов, то это или нитроэтан или нитропропан или вообще другое подобное вещество, которое заключает не одну только азотистую группу, но две, а именно



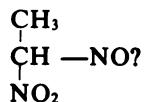
и т.д., т.е. эти вещества будут нитрозо-нитро. Сейчас, однако, мы увидим, что есть большое основание сомневаться в том, чтобы то, что мы называем пропиленитроловой кислотой, было нитрозо-нитро-пропаном. Но если мы возьмем такое производное для нитропропана с вторичным пропилом, то от него получим вещество, которое называется псевдонитролом, и в этом веществе мы без сомнения имеем группу нитрозо и группу нитро, т.е. то, что называется псевдонитролом, есть нитрозо-нитро-вещество. Что касается тех веществ, которые называются нитроло-кислотами, то хотя они являются такого же состава, как изомерные с ними псевдонитролы, но по содержанию им скорее следует придать другое строение, как мы увидим дальше.

Происхождение тех и других веществ совершенно одинаково и заключается в том, что берется щелочной раствор, т.е. металлическое производное известного нитросоединения, затем прибавляется азотистая соль и разведенная серная кислота. При подкислении происходит замещение металла в нитросоединении группой NO , аналогично тому, как при образовании бромистых производных бром замещается металлом:

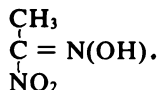


Но разница в том, что эта группа NO встает различным образом для того случая, где мы имеем радикал первичный и где он вторичный, и тот случай, который мы здесь имеем, прилагается собственно к вторичному ради-

калу, и это есть действительно нитрозо-нитросоединение, тогда как для первичного радикала существует другое название. Как же, спрашивается, теперь может быть построено такое соединение:



Это есть именно то вещество, которое при некоторых условиях (при восстановлении) распадается с образованием уксусной кислоты и гидроксилamina. Вот это-то распадение и не говорит в пользу такой формулы. В самом деле, если мы восстановлением можем получить гидроксилamin, то трудно думать, чтобы здесь азот был только окисленный. Положим, мы имеем двухатомный остаток гидроксилamina и что этот остаток соединен непосредственно с углем



Эмпирическая формула от этого не изменится, а между тем распадением посредством гидратирования будет довольно понятно: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \dots$ дает радикал ацетила, а N(OH) может выделиться в виде гидроксилamina, и Виктор Майер рассматривает эти кислоты как производные гидроксилamina. Таких веществ очень много; впоследствии мы будем о них говорить; по формуле они изомерны с нитрозо-соединениями, и отсюда им название изо-нитрозо-соединений.

Так вот, стало быть, от нитро-соединения с первичным радикалом мы получаем изо-нитрозо-соединения, а от соединений с радикалом вторичным — настоящие нитрозо-нитро-соединения. Почему же, спрашивается, эти нитрозо-соединения настоящие? Очень просто: как азотистая кислота окислением обращается в азотную, так и настоящие нитрозо-соединения превращаются окислением в соединения нитро- и то, что называется псевдо-нитролами, дают под влиянием осторожного окисления вещества, которые должны быть рассматриваемы как дунитро-соединения. Таким образом, мы можем получить, напр[имер], дву-нитро-пропан.

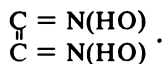
Затем мы можем обратиться к свойствам нитроло-кислот и к их производным, о чем я и буду иметь удовольствие беседовать с вами в следующий час.

Лекция XXVII. Вот один из наиболее известных представителей этих веществ — нитроэтан. Вы можете здесь видеть, что это вещество маслообразное, оно тяжелее воды. Если прибавить сюда щелочи, то происходит растворение с образованием металлического производного. Если же я прибавлю кроме щелочи еще раствор азотистокалиевой соли и затем буду подкислять полученную смесь уксусной или серной кислотой, то получается нитроловая кислота. Так как щелочь здесь присутствует в значительном количестве, то понятно, что является возможность произвести не самую кислоту нитроловую, а ее соль, и вот эта-то соль крайне характеристична по своему резкому красному цвету. Ясно, что если я буду прибавлять более кислоты, то наступит, наконец, момент, когда нитроловая кислота будет вытеснена. Этот момент обозначается весьма определенно исчезновением окраски раствора. Эта реакция до такой степени чувствительна и определена, что нитроловые кислоты являются обыкновенно индикатором для титрования кислоты и щелочи. Что здесь есть нитроловая кислота, мы в этом убедимся обратной реакцией: едкое кали вызывает опять ясное окрашивание. Таким образом, вы видите, что характерным свойством нитроловой кислоты является окрашивание ее солей. Если мы прибавим теперь сюда достаточное количество щелочи, то образовавшаяся нитроловая кислота образует раствор соли,

и если затем раствор этот выпаривать, то соль получается в виде красных игольчатых кристаллов. Но это вещество очень непостоянно и легко разлагается; особенным непостоянством отличается соответствующее производное нитрометана.

Если это проделать со вторичным нитросоединением, то получим настоящее нитрозо-нитро-вещество, или так называемый псевдонитрол. Свойства его весьма интересны: так, подкисление не дает заметного окрашивания или является слабый зеленоватый цвет. Если же вытягивать хлороформом, то получается синий раствор; если этот раствор выпаривать, то получаются не синие, а бесцветные кристаллические тела. Если плавить псевдонитролы, то при плавлении они окрашиваются в синий цвет, а затем, при застывании, окраска опять исчезает.

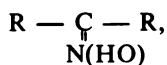
Вот, собственно, то, что относится к нитросоединениям жирного ряда. Но приходится сказать еще несколько слов о некоторых веществах, которые уже издавна известны и, пожалуй, примыкают сюда. Это так называемые гремучекислые соединения. Англичанин Говард показал, что если обрабатывать раствор ртути или серебра в азотной кислоте винным спиртом и, когда смесь нагреется вследствие начавшейся реакции, прибавить туда же еще спирту, то происходит реакция, сопровождающаяся выделением сероватого вещества. Вещество это отличается гремучими свойствами для серебра и, в особенности, для ртути. Несмотря на то, что оно открыто довольно давно и подверглось многочисленным исследованиям, отношения его остаются еще до сих пор не вполне выясненными. Есть, однако же, основание думать, что это вещество включает или нитрогруппу или группу изо-нитрозо. Дело вот в чем: если вы имеете гремучертутную соль, то это вещество будет такого состава: $C_2N_2HgO_2$. Вы имеете, таким образом, здесь, как нетрудно видеть, цианистое соединение, производное, полимерное с циановой кислотой $CNHO$, и в прежних учебниках вы, действительно, найдете в числе цианистых соединений и гремучую ртуть. Ныне же вещество это рассматривают другим образом; как — вопрос еще не вполне решенный. Поставив сюда вместо ртути водород, мы получим действительно цианистое соединение. С другой стороны, другими превращениями можно получить нитрованное соединение. Так что здесь можно цианистую группу принять и не принять; словом, вопрос этот еще не разрешен и не установлен с точки зрения, какое участие принимает здесь цианистая группа. Цианистое соединение было бы, следовательно, $C_2N_2H_2O_2$ — это есть нитрованный цианистый метил. Возьмите теперь CN_3CN и его нитруйте, получите $CN_2(NO_2)(CN)$. Вы видите сейчас, с какой точки зрения примыкает это вещество, именно таким образом рассматриваемое, к нитрованным соединениям. Опыты показывают, что от гремучей ртути с большой легкостью можно получить гидросиламин, а, следовательно, вещество это можно рассматривать скорее как гидросиламинное производное, т.е. как изо-нитрозо, и, действительно, можно сказать, что все будет объяснено, если мы примем, что это соединение двух атомов угля с двумя азота, из которых каждый в свою очередь соединен с OH :



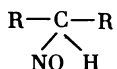
Но соединение это будет неопредельно. Как бы то ни было, но от этих веществ можно перейти к настоящим нитрованным соединениям. Действуя на гремучекислую ртуть галоидными щелочными металлами, Шишков и Либих одновременно получили кислоту, которую один назвал изо-цианитроловой, другой — фульминуровой ($C_3N_3H_3O_3$ = изоцианитр[оловая] кислота)²⁰². Действуя на нее смесью азотистой кислоты и серной, Шишков получил соединение, которое в то время он рассматривал как тринитро-ацето-нитрил, т.е. как

вещество тринитрованное. Есть, однако, вероятность предполагать, что это не будет настоящее название вещества, о котором идет речь; но интересно то, что некоторыми разложениями можно дойти до так называемого нитроформа, т.е. вещества, которое имеет такую формулу: $C(NO_2)_3H$. Хлороформ заключает три атома хлора, а тут мы имеем три группы NO_2 и остаток CH . Нитроформ этот был получен Шишковым в виде белого кристаллического вещества; и, наконец, действие на нитроформ азотной кислоты вместе с серной повело к образованию кристаллического вещества белого цвета, крайне интересного, заключающего по составу $C(NO_2)_4$. Но нельзя ручаться, что это вещество представляет настоящий четырех-нитрованный болотный газ, нельзя ручаться за то, что это нитро-соединение. Как бы то ни было, но вещество это известно под названием тетра-нитро-метан, оно представляет ту крайне характерную особенность, что отличается бóльшим постоянством, чем другие подобные вещества, напр[имер], нитроформ — вещество, весьма легко разлагающееся.

Затем стоит сказать об изо-нитрозосоединениях. Благодаря исследованиям Виктора Мейера мы знаем их много. При действии, напр[имер], ацетоуксусного эфира получают вещества, которые считали было нитрозо-веществами, но при ближайшем рассмотрении они оказались изо-нитрозо-соединениями. Раз получивши такое вещество, в котором есть гидроксилламинный остаток $N(OH)$, Виктор Мейер старался получить такие вещества действием самого гидроксилламина и пришел к весьма общей, интересной реакции, а именно к тому, что гидроксилламин легко влияет на все те вещества, где есть атом кислорода, сполна соединенный с углем, только не в карбоксильной группе. Это относится, напр[имер], к альдегидам, и кетонам в особенности. Реакция заключается вот в чем: гидроксилламин вместе с этим веществом выделяет воду на счет группы CO в кетоне и CHO в альдегиде; вода выделяется, а гидроксилламин входит в соединение. Получается целый ряд производных, о которых стоит упомянуть уже потому, что их образование очень характерно. Это вещества, которые получили общее название оксимов. С известной точки зрения вещества эти только изомерны с нитрозо-веществами. Положим, мы имеем ацетоксим



т.е. гидроксилламинный остаток, соединенный с углем, который соединен с двумя какими-нибудь радикалами. Если мы положение водорода представим таким образом:



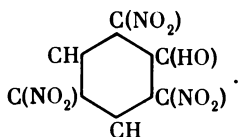
то мы будем иметь нитрозосоединение, т.е. мы можем сказать, что каждому ацетоксиму будет отвечать настоящее нитрозо-соединение. Нетрудно видеть, что такие изо-нитрозопроизводные стоят уже гораздо ближе к настоящим нитрозо- и нитросоединениям, чем, напр[имер], азотистокислые эфиры и, в самом деле, азот здесь непосредственно соединен с углем. Вот этим я закончу нашу беседу о жирных нитрозо-соединениях.

Что касается до нитросоединений ароматических, то описать их все нет возможности, да нет и надобности. Мы можем вообще сказать, что для ароматических веществ нитросоединения происходят с особенною легкостью и не только для самого бензола, но и для всех его гомологов, для всех его производных и всех вообще веществ, заключающих ароматическую группировку. Даже такие сложные вещества, как, напр[имер], нафталин, фенан-

трен, с большей или меньшей легкостью способны подвергаться прямому нитрованию. Достаточно действовать крепкой азотной кислотой, чтоб произошло нитросоединение, в то время как у жирных веществ под влиянием азотной кислоты существует стремление к окислению; в ароматических же, раз мы берем крепкую азотную кислоту, то всегда получается нитрогруппа, хотя и окисление может идти рядом с нитрованием. Нитросоединения получаются почти с одинаковой легкостью для всех веществ ароматических, там, где нитрование удается менее легко, хорошим приемом является употребление смеси азотной кислоты с серной, прием, который был употреблен Шишковым. При нитровании выделяется вода, а серная кислота способствует этому выделению, и в самом деле, вещество, трудно нитруемое, смесью азотной и серной кислот может нитроваться очень легко. Вещество, которое при действии азотной кислоты обменивается только один атом водорода, при действии смеси серной с азотной обменивает два, так что этим способом можно прямо получить и моонитро-, и динитро- и тринитро-соединения. Что касается до получения более нитрованного вещества, то оно, по-видимому, удастся только при том условии, чтобы в веществе, подвергающемся нитрованию, присутствовало более одной ароматической группировки.

Затем, очевидно, что при дунитрованным, тринитрованным веществе могут являться различные случаи изомерии вследствие различных размещений. Возьмите, напр[имер], бензол; из него получим одно-нитробензол, но мы можем получить и дву- и тринитро-бензол. Очевидно, что здесь будет положение орто-, пара- и мета- и притом симметричное и асимметричное. Замечу, что бензол можно нитровать прямо. Также чрезвычайно легко нитруется фенол.

Не определяя различных ароматических нитро-соединений, укажу только на самые характерные. Вот, во-первых, нитро-бензол — маслообразное, тяжелое вещество, которое легко получается, если в дымящуюся азотную кислоту вливать понемногу бензол. Получается темно-красная жидкость, из которой по разбавлении водой оседают тяжелые капли нитробензола. Точка кипения его довольно высока. Вещество это очень приятного запаха, несколько напоминающего запах горьких миндалей и корицы; оно несколько щиплющего вкуса и принятое в большом количестве действует, как сильный яд. Вещество это имеет громадное значение как промежуточный продукт при производстве анилиновых красок. С другой стороны, оно имеет практическую важность и как тело пахучее, именно употребляется при приготвлении дешевых сортов мыла, так называемого миндального. Далее дунитробензол — вещество, уже совсем не похожее на предыдущее. Оно кристаллизуется в плоских, длинных, характерных иглах. Запах сильный, коричный и горько-миндальный, как и там. В нитросоединениях жирных, как припомните, влияние нитрогруппы простирается только на водород, который примыкает к тому же углю. Но в тех случаях, когда вещество уже обладало до некоторой степени кислыми свойствами, введение нитро-группы значительно усиливает эти свойства. Подобное явление обнаруживается и в производных самого бензола, но совершенно особенным образом. Вы знаете, что, напр[имер], хлорбензол не способен к двойному разложению; даже и иодобензол в двойные разложения не вступает. Но если дву- или трихлорбензол, тогда вы имеете хлор, способный к двойному разложению: можно ставить на место хлора другую группу и даже водный остаток. Хлор приобретает подвижность, подобную которой мы имели в хлорангидридах кислот. Такое усиление кислого характера довольно хорошо заметно в феноле. Фенол довольно легко нитруется; мы можем получить и тринитрофенолы и дву-нитро-фенолы. Наиболее известен тринитрофенол, которому обыкновенное название пикриновая кислота. Пикриновая кислота — это фенол, в котором три нитрогруппы размещены симметрически. Следовательно, пользуясь известной схемой, мы изобразим ее таким образом:

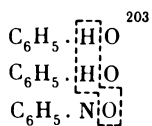


Кислота эта чрезвычайно энергична, обладает сильным горьким вкусом, затем она красит органические вещества в желтый цвет и употребляется иногда в практике как красящее вещество. Кроме того, пикриновая кислота содержит большое количество кислорода, взрывчата поэтому, обладает, так сказать, самосжигающими свойствами.

Относительно химических свойств нитрованных соединений со многими нитро-группами в составе должно еще заметить, что здесь возможно и восстановление, притом постепенное. Так, в самом деле, если мы будем восстанавливать нитробензол, то получим соответствующий амин, анилин. Впрочем, мы к этому еще вернемся.

Заметим еще несколько слов об ароматических нитрозосоединениях. Они отличаются малым постоянством. Для бензола удалось получить это соединение только в смеси с другим веществом и притом пришлось взять совершенно особое вещество для введения нитрозо-группы. Берется, напр[имер], бромистый или хлористый нитрозил — NOCl или NOBr. Действуют им на ртутное соединение фенила $(C_6H_5)_2Hg$ — дифенилмеркурий. Реакция идет, но изолировать этот продукт не удастся. Несколько удачнее идет дело с фенолом: если взять фенол, прибавить азотистокалиевой соли и подкислить уксусной кислотой, получается нитрозо-фенол.

Итак, нитрозо-соединения ароматических веществ непостоянны и, по-видимому, в чистых соединениях могли бы дать бесцветные кристаллы, но обыкновенно они являются окрашенными в буроватый цвет. С этой окраской могут быть связаны весьма интересные отношения ко всяким нитрозо-соединениям, а именно: если вы к нитрозо-соединению прибавите фенола и серной кислоты, то в таком случае получается бурая, темно-красная, как бы коричневая окраска. Если мы теперь к этому раствору прибавим щелочи, то получается окрашивание в красивый синий цвет. Вот это-то отношение характеризует нитрозо-соединения, и известно оно, по имени открывшего его химика, под названием либермановской реакции. По-видимому, тут для различных нитрозо-соединений могут быть получены весьма различные производные и, притом, всегда красящие вещества. Можно думать, что для фенола собственно мы будем иметь такое отношение: две частицы фенола и одна какого-нибудь нитрозосоединения, напр[имер], нитрозофенола C_6H_5NO ; если действовать серной кислотой, то происходит выделение элементов воды на счет водорода водных остатков и кислорода нитрозо-фенола:



Если вы припомните, что щавелевая кислота с фенолом под влиянием серной кислоты давала аурин, то и тут получится красящее вещество.

Этим я закончу описание нитро- и нитрозо-соединений и в следующий раз перейду к аммиакальным производным.

Лекция XXVIII. Теперь мы перейдем к наиболее обширному классу азотистых соединений, к так называемым аммиакальным производным, т.е. таким веществам, которые представляют азот с трехатомным типом, связанный более или менее с углем. Я говорю: более или менее, потому что три

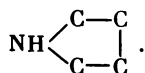
единицы родства азотного в аммиакальных соединениях являются связанными частью с углем, частью с водородом или все с углем. В этом последнем состоянии мы имели бы, очевидно, цианистые соединения, если бы эта связь была между одним атомом угля и одним атомом азота. Но этого нет в аммиакальных соединениях, и мы можем прибавить, что азот соединяется здесь с различными атомами угля. То общее свойство, которое мы встречаем в аммиаке и его производных, проявляется здесь в том, что трехатомному типу почти всюду отвечает тип пятиатомный.

С известной точки зрения аммиакальные производные могут быть сравниваемы с кислородными соединениями, которые нами уже описаны; но первые, разумеется, будут являться уже с большим гораздо разнообразием. В самом деле, если мы имеем, как я сказал, азот, соединенный частью с водородом, частью с углем — весь ли он соединен с водородом и углем или нет, все равно — мы можем рассматривать вещество как производное аммиака, в котором, положим, один атом водорода заместился или два или, наконец, все три заместились одноатомными радикалами таким образом: NH_2X , NHX_2 , NX_3 . Точно так же, наоборот, рассматривая аммиакальные соединения как производные замещения аммиака, мы можем с равным правом рассматривать их как производные, происходящие от того соединения, которого остаток обозначен здесь X_3 . В самом деле, положим, мы имеем вместо X метил, тогда каждое из этих веществ будет представлять болотный газ, в котором азот заместил водород и притом первое соединение было бы болотным газом, в котором один атом водорода замещен одноатомным аммиакальным остатком, второе соединение, в котором два атома водорода в двух частицах болотного газа замещены двухатомным аммиакальным остатком. Нетрудно видеть, что параллельно этому мы можем поставить CH_3NO метиловый спирт, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ — метиловый эфир, которые представляют совершенно соответствующее замещение; но только вы видите, что здесь можно идти еще дальше, можно иметь случай, который условливается высшей атомностью азота, случай, где три таких CH_3 сливаются в одну частицу $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, что невозможно для кислорода. Но мы можем сравнить в этом случае азот с другой, уже нам известной трехатомной группой. Такой группой является, напр[имер], CN ; для нее мы имеем формулу $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$, которая изображает триметил-метан.

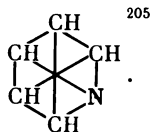
Само собою разумеется, что азотистые соединения по своему химическому характеру не могут быть сравнены с [кислородными]²⁰⁴, тем менее еще с углеводородными. Но сравнение их вообще ведет к некоторым общим выводам. В самом деле, кроме рядов соединений, имеющих общие формулы NH_2X_1 , NHX_2 , NX_3 и не представляющих ничего сложного, мы должны еще иметь ряд аммиакальных производных, соответствующих другим кислородным соединениям, которые мы видели и описали; именно, кроме гидратов одноатомных, мы знаем гидраты многоатомные, точно так же мы должны иметь соединения, которые содержат аммиакальный остаток несколько раз. Мы знаем такие производные — ангидридные, где ангидридный кислород встречается в количестве, большем одного атома. Ясно, что мы будем иметь и такие соединения азота, которые отвечают этим более сложным. Затем, мы познакомились с многочисленным классом ангидро-гидратов и полисоединений, где кислород является причиной накопления остатков в частице и в конце концов являются частицы, содержащие частью гидратный, частью ангидридный кислород. Точно так же и здесь: мы увидим, что двуатомный аммиакальный остаток может являться причиной накопления в частице различных групп; могут существовать такие соединения, где находится и одноатомный остаток и в то же время и двуатомный, т.е. это будут вещества, отвечающие ангидро-гидратам.

Эту аналогию нетрудно провести и дальше: переход от ангидро-гидратов к ангидриду или гидрату заключается в присоединении или выделении воды; то же самое и здесь; только тут мы вместо воды будем иметь аммиак. Мы можем от одного класса соединений, содержащих только одноатомный аммиакальный остаток, переходить к классу соединений, содержащих остаток двуатомный.

Затем вы знаете еще класс соединений ангидридных, где кислород, напр[имер], распределен между двумя атомами угля, которые между собой связаны. Припомните, во-первых, окиси двуатомных радикалов, затем лактоны, аурины, где является замкнутая связь, наконец, хиноны. Вот подобные случаи будут повторяться и для азота. Мы можем иметь немало таких случаев, где азот захвачен, так сказать, двумя атомами угля, различными, но между собою посредственно или непосредственно связанными. Если, наконец, мы возьмем для азотистых соединений и этот случай, то ясно, что он опять явится представителем известного, так сказать, усложнения. Там, где мы имеем частицу, в которой есть трехатомная группа, мы можем представить себе азот, замещающий эту группу. Чтобы указать на конкретный случай, возьмем, положим, ту двухатомную группу, которая состоит из одного атома азота и одного атома водорода, которая соединена с атомами угля, в большем или меньшем числе связанными между собою:



Впоследствии вы увидите соединения, которые заключают несколько атомов угля, соединенных таким образом в замкнутую связь. Здесь же, очевидно, NH является тем же, чем кислород в фурфурани. Далее такой случай, где азот трехатомный является замещающим в бензоле или его производных одну из шести трехатомных групп:

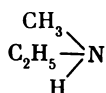


Таким образом, здесь при замкнутой группировке снова является возможность смотреть на азотистые соединения как на аналогичные частью с кислородными, частью с углеводородными.

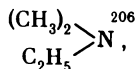
Теперь, если мы обратимся к натуре радикалов, которые становятся в аммиаке или, что все равно, к натуре тех частиц, в которые будут становиться аммиакальные остатки, то она будет определяться составом. Вообще можно разделить эти вещества на два обширных класса: во-первых, такие соединения, которые заключают радикал бескислородный, где X состоит из углерода и водорода, и, во-вторых, такие случаи, где X состоит из углерода, водорода и кислорода. Но, как скоро мы назвали кислород, то, очевидно, сейчас явится усложнение: мы можем иметь кислород гидратный или ангидридный и т.д. Сообразно этим двум группам различаются соединения *аминные* и *амидные*. *Аминные* соединения — это те, которые содержат бескислородный радикал; это вообще щелочные вещества с более или менее выдающимися щелочными свойствами. Те же соединения, которые заключают в себе кислород, называются *амидными*. Первые могут рассматриваться как производные алкогелей, вторые — как производные кислот. Само собою разумеется, что могут быть соединения промежуточные, где есть радикал и алкогильный, и кислотный. Очевидно, что мы можем различать гидрат-амины

и гидрат-амиды, т.е. вещества, содержащие водный остаток и не содержащие. Все эти случаи настолько увеличивают число аммиакальных производных, что оно является почти бесконечным. Мы увидим, что число сочетаний в аминах, к рассмотрению которых мы сейчас перейдем, бесконечно.

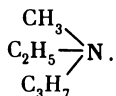
Посвятим прежде всего время описанию аминов жирного ряда или предельных. Обратимся сначала к номенклатуре этих веществ. Возьмем самый простой случай — NH_2CH_3 . Это есть вещество, которое мы можем рассматривать как метилированный аммиак, или амидированный метан. Обыкновенно употребляется первое из этих названий. Но иногда для указания той или другой аналогии бывает выгоднее называть это вещество метиламином, или амидометаном. Если мы теперь пойдем дальше, то, так сказать, рационально мы можем себе представить замещение, повторяющееся два раза, и мы будем иметь $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ — диметиламин. Если бы взглянули на дело с другой стороны, то мы стали бы называть это вещество амидодиметаном. Но это название почти никогда не приходится употреблять. Если мы теперь пойдем еще дальше, то получим $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ — триметиламин. Затем уже ясно, каким образом номенклатура будет составляться дальше: мы будем иметь этиламин, ди-этил-амин, три-этил-амин, пропил-амин, дипропил-амин и т.д. Очевидно, далее, что если возможны замещения с повторяющимся несколько раз одинаковым радикалом, то подобные же замещения с разными радикалами тоже возможны очень легко. И действительно, нетрудно получить соединения, где в частице присутствуют разные радикалы. Для того чтобы остановиться на более простых случаях, возьмем такое соединение:



— радикалы этил и метил связаны аммиакальным остатком NH . Очевидно, что вещество будет метил-этил-амином. Если бы мы имели вещество, в котором группа метильная повторялась бы два раза, а этильная один раз —



то мы получили бы соединение, которое можно назвать диметил-этил-амином. Наконец, можно представить себе и такое соединение, где все три радикала различны



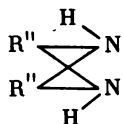
Мы имеем, таким образом, метил-этил-пропил-амин. Названия, как вы видите, становятся довольно длинными и неудобными, но их рациональность выкупает их неудобство, тем более, что с подобными веществами, весьма сложными по составу, редко приходится иметь дело. Так как по отношению к аммиаку это будут случаи первичного, вторичного и третичного, т.е. полного замещения, то и этим веществам дают названия первичных, вторичных и третичных аминов. Что касается до этих последних веществ, то впоследствии мы познакомимся с классом соединений, называемых нитрилами. Из них вам отчасти уже известен цианистый метил —



или ацетонитрил. Это соединения, которые уже аммиакального водорода не содержат. Та основная номенклатура, которую я указал, обобщается весьма просто и естественно и для соединений более сложных. Чтобы уже не писать в частности какую-нибудь группу, я просто напишу радикал R. Если радикал R двуатомен, то, очевидно, он может соединяться или с двумя одноатом-

ными аммиакальными остатками или одним двуатомным — $R''\begin{smallmatrix} H_2N \\ H_2N \end{smallmatrix}$ и $R''NH$,

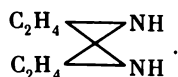
или два двуатомных радикала соединяются с двумя аммиакальными остатками:



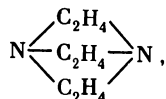
Вот такая номенклатура прилагается здесь: соединения, которые заключают два атома азота, называются диаминами, которые триаминами, затем прибавляется указание на качество радикала R. Положим, этот радикал был бы

у нас этилен — тогда это соединение с формулой $R''\begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ было бы этилен-

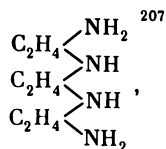
диамин; если бы мы взяли этилен в соединении с NH , то это было бы просто этиленамин C_2H_4NH . Если мы имеем дважды радикал этилен, то это будет ди-этилен-ди-амин



Дальше, очевидно, мы можем иметь три-этилен-диамин. Совершенно ясно также, что, когда частица уже многоатомна, радикал усложнился — вместо водородных атомов можно вводить и одноатомные и многоатомные радикалы. Мы можем представить этилен-диамин, диэтилен-ди-амин, триэтилен-ди-амин



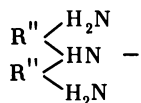
три-этилен-тетр-амин



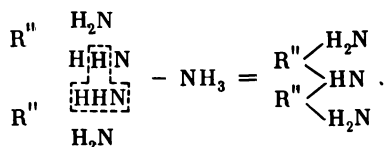
мы можем иметь также ди-этилен-ди-этил-диамин.

По отношению к таким случаям, где участвуют в составе многоатомные радикалы, и приходится заметить, что число атомов азота зависит от атомности радикалов: если радикалы одноатомны, то отношение числа атомов азота к числу радикалов не может быть больше единицы; при многоатомности возможны и такие случаи, где мы будем иметь несоответствие числа аммиакальных остатков с атомностью радикалов. Есть, напр[имер], такие случаи, где при определенной атомности радикала количество аммиакальных остатков больше. Вот эти-то случаи будут именно отвечать тому, что я указал

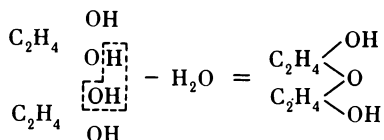
по отношению к аналогии между ангидро-гидратами и аммиакальными производными. Простой, напр[имер], случай будет такой: в частице два двуатомных R'', каждый из них соединен с одноатомным аммиакальным остатком и оба они соединены с двуатомным: нетрудно видеть, что здесь мы будем иметь, если R'' — этилен



диэтилен-три-амин. Точно так же мы можем иметь три-этилен-тетр-амин, т.е. количество аммиакальных остатков больше, чем атомность радикала. Сравните диэтилентриамин с двумя частицами этилен-ди-амин, и вы тотчас увидите, что разница заключается в элементах аммиака. Возьмите, в самом деле, две частицы этилен-диамин, и если вы выделите отсюда NH₃, то получите переход к диэтилен-три-амину:

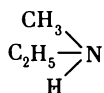


Мы можем себе схематически представить, что из двух частиц воды гликоля выделением воды



получается диэтиленный спирт, начальный член полиэтиленных алкоголей. Точно так же при аминах получится наиболее простой член, тоже начальное соединение, где связующим звеном является аммиакальный остаток.

Переходя к составу описанных нами веществ, мы должны обратить внимание на то, что здесь будут иметь место многочисленнейшие случаи изомерии и *метамерии*. Обозначая названием метамерии случаи, где самая натура радикалов различна, а изомерией, где радикалы различны только по строению, очевидно, мы можем иметь такой случай, напр[имер], NH₂C₂H₅ — этил-амин, который будет метамерен с диметиламином: NH(CH₃)₂. Далее метил-этил-амин

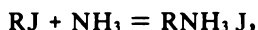


метамерен с триметиламином N(CH₃)₃ или с пропиламинами C₃H₇NH₂. Ясно, что число таких примеров может быть умножено до громадной степени, точно так же, как число случаев настоящей изомерии. В самом деле, возьмем, напр[имер], дипропиламин; ясно, что мы можем иметь здесь три изомера: 1) нормальный дипропиламин, 2) диизопропиламин и 3) пропил-изопропиламин, точно так же, как мы имеем при углеводородах: дипропилкетон, диизопропилкетон, пропилизопропилкетон.

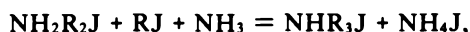
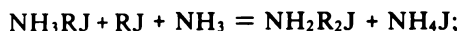
Вот общие формы мета- и изомерии достаточно, кажется, выяснены. Обращаясь теперь к фактической стороне сложных аммиакальных соединений.

Амины были открыты знаменитым французским химиком *Вюрцем*, но главным образом исследованы и показаны отношения этих веществ не менее знаменитым в то время лондонским химиком *Августом-Вильгельмом Гофманом*. Соединения эти прежде всего поразили Вюрца своими аммиакальными свойствами, и первое название их было "метильак", "этилиак", созвучно с "аммиак" — название, очевидно, менее удобное и менее благозвучное. Но необычайное сходство их с аммиакальными соединениями показало прямо, что их надобно рассматривать как аналогичные вещества, и естественно оно привело к тому, что это — замещенные аммиаки. В то время это явилось большим подкреплением для сравнения веществ между собою. Свойства этих веществ еще замечательны и в другом смысле, а именно: от всех их удалось получить аммонийные производные.

Что касается до способа получения этих веществ, то их будет два главных, один, принадлежащий Гофману, а другой, более старый по времени, — Вюрцу. Прежде всего способ Гофмана, имеющий практическую важность. Способ этот заключается в замещении в аммиаке водорода алкогольным радикалом. Это замещение совершается, можно сказать, в двух фазах при действии аммиака в водном или алкогольном растворе на хлористые, бромистые или иодистые соединения алкогольных радикалов. Различные иодюры при действии на аммиак с большей или меньшей легкостью, иногда просто при продолжительном нагревании в герметически закрытых сосудах реагируют, и реакция заключается, собственно говоря, в прямом соединении, т.е. вы получите производное типа не аммиакального, а аммонийного. Реакция, в сущности, не так проста, как я ее сейчас изображу; но возьмем для простоты только первую, простейшую ее фазу: какой-нибудь радикал R, взятый, положим, в соединении с иодом, дает —



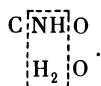
т.е. иодистое соединение аммонийного типа. Если теперь это соединение подвергается обработке щелочью, то от него отнимается иод уже не в соединении с радикалом R, а в соединении с водородом, и таким образом с потерей иодистого водорода у нас останется RH_2N . Вот эта реакция и служит для чрезвычайно общего получения всех аминов, не только первичных, но вторичных и третичных, и не только от одноатомных радикалов, но и от радикалов многоатомных. Точно так же мы, действуя аммиаком на бромистый или хлористый этилен, получим соответствующие производные. Теперь, если вы возьмете вместо аммиака этил-амин, то ясно, что реакция должна повториться: $RJ + NH_2R = R_2NH_2J$ — иодистый диэтиламмоний; при действии щелочей иодистый водород отнимается: $R_2NH_2J - HJ = R_2NH$ и получается диэтил-амин. Представьте себе, что вы действуете иодистым этилом на диэтил-амин, тогда придете к иодистому триэтиламмонию, а затем и к *три-этил-амину*. Но на деле оно так не бывает, а образуются сразу все три продукта; один этил-амин никогда не получается, хотя бы аммиак был взят в очень значительном количестве. Вы получите не только иодистый этил-аммоний, но и иодистый диэтил-аммоний и иодистый три-этиламмоний в смеси между собою. Как действие происходит на деле — понятно: положим, у нас образовался иодистый этил-аммоний; действуя на это вещество иодистым этилом, мы можем заместить второй и даже третий водород, т.е. получить NH_2RJ или NHR_3J по уравнениям:



так что, строго говоря, в результате реакции получается смесь иодистых аммония и моно-, ди- и три-этиламониев; NH_4J как нерастворимый в спирте может

быть отделен фильтрованием, а остальные вещества все вместе, как они есть, обрабатываются едким кали. Получаем этил-амин, который нетрудно отделить отгонкой, хотя и не вполне, ди-этил-амин и три-этил-амин. Чтобы разделить эти вещества, уже недостаточно простой перегонки, а нужно прибегнуть к особому приему, о котором мы поговорим впоследствии.

Лекция XXIX. В прошлый раз мы изложили главный способ получения аминов, именно гофмановский, основывающийся на действии галоидных соединений различных углеводородных радикалов на аммиак, водный или спиртовый. Вы видите, что при этом происходят соединения аммонийного типа, что разложение их едкими щелочами ведет к аминам большего или меньшего замещения. Переходить от одного амина к другому мы можем действием нового галоидного соединения. Это, можно сказать, наиболее правильный способ образования, который характеризует эти вещества как производные аммиака замещением. Но есть и другие способы образования, и между ними заслуживает особенного внимания исторически важный *способ Вюрца*, которым вещества эти были получены впервые. Вы знаете, вероятно, из курса неорганической химии, что циановая кислота может под влиянием некоторых реагентов на счет воды разлагаться таким образом, что азот с водородом выделяются в виде аммиака, в то время, как уголь со всем кислородом образует угольный ангидрид:

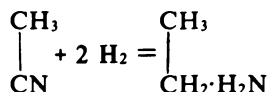


От циановой кислоты, как мы впоследствии увидим, существуют производные, где вместо водорода стоит алкогольный радикал. Эти вещества бывают двух сортов, между собою изомерных. Те, о которых здесь идет речь, будут изоциановыми эфирами. Так вот, если подвергать только что описанному превращению какой-нибудь изоциановый эфир, произойдет соответствующая реакция, но вместо аммиака получится замещенный аммиак. Собственно говоря, дело в том, что эта реакция происходит под влиянием щелочей, и стало быть, в сущности получается не угольный ангидрид, а углекислая щелочная соль, в то время как происшедший амин выделяется.

Другой способ, весьма близкий к этому, заключается вот в чем: вы можете действием на циановую кислоту аммиаком посредством прямого присоединения получить вещество, которое в первый момент является аммонийною солью циановой кислоты, а затем превращается в так называемый *карбамид*, или *мочевину*. Теперь, если Вы имеете подобную реакцию с эфиром, то вы получаете замещенную мочевины, а если эфир будет действовать на замещенный уже аммиак, то мочевины тогда получится еще более замещенной; и вот, разлагая подобное соединение щелочью, можно получать амины все большего и большего замещения. Вот этим-то способом были получены амины Вюрцем, который по сходству их с аммиаком назвал их метилиаком, этилиаком и т.д.

Кроме этих способов существуют еще некоторые, не имеющие практического значения, но интересные, как обнаруживающие известные отношения. Так, напр[имер], нитросоединения жирного ряда или нитрозо- и изонитрозосоединения, редуцируясь, дают амидные соединения, следовательно, тоже и амины. Эта реакция, довольно известная для соединений ароматических, имеет сравнительно ограниченное положение для жирных. Но она интересна именно как характеристика настоящих нитрованных жирных соединений, показывающая, что азот соединен непосредственно с углем, т.к. в тех случаях, где азот соединен с углем посредством кислорода, такое восстановление удаляет азот вовсе.

Наконец, еще способ получения, интересный по отношениям и ведущий к синтезу. Способ этот принадлежит Мендиусу и состоит в действии водорода в состоянии выделения — *in statu nascendi* на соединения алкогольных радикалов с цианом. Возьмите, напр[имер], метил CH_3 и циан CN ; при действии на цианистый метил водорода в момент выделения



вы имеете прямой переход через присоединение четырех атомов водорода, к частице[этил] — амина²⁰⁸, т.е. часть водорода идет к углю, а другая часть к азоту. Так как, с другой стороны, как дальше увидим, мы можем переходить из данного амина какого-нибудь к алкоголю и даже к производным находящихся в амине радикалов, то очевидно, что способ этот теоретически дает нам возможность получить амины с более и более сложными радикалами и метод этот напоминает собой метод цианистых соединений.

Вот главные способы получения аминов. Каковы же их свойства? Что касается до свойств физических, то это вещества летучие, близкие к аммиаку. Близость эта в низших членах аминов чрезвычайно значительна. Напр[имер], метил-амин до такой степени сходен с аммиаком, что отличить его нет почти возможности: пахнет он так, как аммиак, как аммиак относится ко всем солям кислот. Отличают же его следующие характерные (реакции) черты: во-первых, это вещество несколько растворимее в воде, чем аммиак, а затем самостоятельно горючее; аммиак же, как известно, горит только в кислороде. Само собой разумеется, что одним из продуктов горения метил-амин является угольная кислота. Диметил-амин крайне летучая жидкость; три-метил-амин — тоже. Этиламин тоже летучая жидкость, но кипящая, уже при $+18^\circ$ и вообще можно сказать, что чем сложнее радикалы и чем большее число их находится в частице, тем амин менее летуч. Строение радикалов, обуславливающее изомерию, также имеет большое значение. Напр[имер], бутил-амин третичный кипит почти при такой же температуре, как и пропил-амин. Общее правило, что производные вторичные менее летучи, чем первичные, а третичные менее, чем первичные и вторичные — вполне повторяется и здесь.

Некоторые из этих веществ имеют запах, довольно неприятный, напоминающий запах соленой рыбы и действительно из рассола из-под соленой рыбы был выделен, напр[имер], триметил-амин. Также в некоторых растениях найден был триметил-амин, так что вещества эти иногда являются и природными веществами.

Что касается до химических отношений, то первое, что бросается в глаза — это щелочность, подобно аммиаку. Здесь является один крайне интересный и важный вопрос: если вы действуете на аммиак иодистым или хлористым радикалом, этилом или метилом, то происходит замещение водорода аммиака; если вы действуете на замещенный аммиак, то происходит дальнейшее замещение и т.д. Очевидно, что, идя вперед, мы придем к аммиаку полного замещения — NR_3 . Как он, спрашивается, будет относиться к иодистому или хлористому радикалу? Оказывается, что реакция совершается весьма легко:



происходит прямое присоединение и, если R есть радикал этил, то мы, очевидно, будем иметь иодистый тетраэтил-аммоний, сполна замещенный. Хотя наружное сходство этих соединений с менее замещенными и с аммонийными солями, вовсе не замещенными, громадно — соляные свойства совершенно

одинаковые — но есть у такого продукта полного замещения иодистого аммония одна характерная черта, совершенно не встречающаяся при случаях с меньшим замещением: едкие щелочи разлагают такие аммонийные соли низшего замещения легко с образованием соответствующего амина. Напр[имер], иодистый три-этил-аммоний легко разлагается щелочью с образованием щелочной соли иодистоводородной кислоты и выделением триэтиламина $\text{NR}_3\text{H}\text{R}$

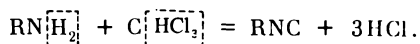
как бы мы не получили этот иодистый триэтил-аммоний — все равно. Но если мы действуем едкой щелочью на иодистый аммоний, сполна замещенный, то оказывается, что никакого воздействия не происходит. Конечно, при очень высокой температуре мы можем получить разрушение вещества, но правильного разложения не происходит. Факт очень странный; факт, который говорит в пользу того, что соль, которая лежит в основе этих соединений, сильнее едкого кали, и этот вывод совершенно правилен. Если вы обработаете иодистый аммоний, сполна замещенный, влажною окисью серебра, то происходит выделение иода, но никакого ровно развития аммиачного запаха не происходит, а получается жидкость щелочная, чрезвычайно едкая, которая по всем своим свойствам разительно сходна с едким кали, с едким натром и т.п. Вы имеете здесь точно такой же едкий, щиплющий вкус, отсутствие запаха; это вещество совершенно так же дает различные осадки с различными металлическими солями, может поглощать углекислоту и т.д., и т.д. Если вы затем такую жидкость испаряете, то получаете в конце концов твердое кристаллическое тело, для метила даже расплывающееся, которое оказывается веществом, соответствующим едкому кали — NR_4HO . Таким образом, эти сполна замещенные едкие аммонии являются, во-первых, чрезвычайно сильными щелочами и, во-вторых, по своим свойствам подтверждают так называемую аммонийную теорию: для аммиака соединение NH_4OH , едкий аммоний, является гипотетическим, а здесь мы имеем этот гидрат, этот жидкий аммоний, но только сполна замещенный углеводородными радикалами.

Это явление совершенно общее и имеет практическое значение, которое заключается вот в чем: дано вам органическое щелочное вещество; вы это вещество определяете по его свойствам, по его отношениям, как амин; но ни одно из этих отношений не дает возможности сказать, первичный ли это амин, вторичный ли, или третичный или, по другому, заключающий один ли, два ли, или три аммиачных водорода. Вот эта реакция метилирования, или этилирования, как ее называют — одна эта реакция разрешит вам вопрос. Анализ вам покажет, сколько вы ввели действием иодистого метила метильных групп в частицу, дойдя до иодюра, не поддающегося действию едких щелочей, способных разлагаться только окисью серебра. Например, вы имеете некоторый амин NX , действуя на него иодистым метилом, вы получаете последовательно следующие соединения:

- 1) NXCH_3J
- 2) $\text{N(X-H)(CH}_3)_2\text{J}$
- 3) $\text{N(X-H}_2\text{)(CH}_3)_3\text{J}$.

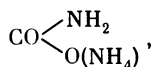
Последнее вещество оказывается иодистым аммонием, сполна замещенным. Таким образом, вам амин NX оказался содержащим два водорода, способных замещаться алкольными остатками, радикалами; следовательно, он есть первичный амин. Если амин NY даст в подобных условиях соединение $\text{N(Y-H)(CH}_3)_2\text{J}$, не разлагающееся едкими щелочами, то это будет амин вторичный. Здесь один водород оказался способным к замещению метилом. В третичном амине такого водорода вы не найдете.

Так как в природе щелочные вещества играют довольно важную роль и имеют практическое значение, особенно в медицине, то интерес исследования этих веществ часто очень велик, и вот подобные приемы, благодаря особенностям, представляющимся сполна замещенными аммониями, дают возможность определить степень замещения, что относится преимущественно к *алкалоидам*, как называются щелочные вещества, которые в готовом виде дает нам природа. Кроме этой реакции существуют еще иные, которые, подобно только что описанной, но несколько другим путем указывают на степень замещения. Покамест входить в подробности этих реакций я не буду, потому что мы еще с ними встретимся, говоря о так называемых изо-нитрилах, или карбил-аминных и горчичных маслах. Последние суть соединения, заключающие в своем составе серу. Дело вот в чем: все амины первичные, и только одни первичные, имеют способность подвергаться реакции карбил-аминной, или нитрильной. Что такое карбил-амины — это после. Теперь достаточно сказать, что реакция заключается в действии на амин хлороформом и едкой щелочью. Роль едкой щелочи состоит в том, что она способствует выделению аммиачного водорода со всем хлором хлороформа в виде соляной кислоты, по уравнению:

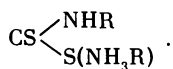


Получившееся при этом вещество будет карбил-амином, или изонитрилом. Если амин вторичный, тогда эта реакция не пойдет. Следовательно, можете вы перейти к карбил-амину — вы характеризуете первичность амина.

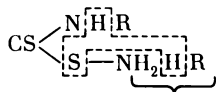
Реакция образования горчичного масла заключается вот в чем: на данную щелочь действуют сероуглеродом; происходит прямое соединение той и другого. Чтобы взять нечто более простое, возьмите аналог сероуглерода — угольный ангидрид, и ответим на вопрос, что происходит, когда действует на него аммиак? При этом, как известно, присоединяются две частицы аммиака к одной частице угольного ангидрида и результатом этого присоединения является



т.е. аммонийная соль особой кислоты. Вещество это называют *карбамино-воаммиачной солью*, или *карбаминокислым аммонием*. Если вы действуете на сероуглерод замещенным аммиаком или амином, то реакция идет в том же направлении



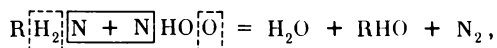
Если теперь полученное вещество, *тиокарбаминовую соль*, заключающее серу, обрабатывать хлористой ртутью — сулемой, то ртуть отнимает серу и получается, с одной стороны, хлоро-водородная соль того амина, который был взят, с другой — с другой то, что называется горчичным маслом.



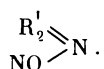
Оставляя в стороне ртуть, мы можем сказать, что это есть распадением с образованием опять того амина, который был взят для получения вещества, затем сероводорода и, наконец, CSNR, которое и есть так называемое гор-

вичное масло с соответствующим радикалом, т.е. с тем, который был в амине. Понятно, что если вместо одного радикала тут стоят два, то реакция пойдет несколько в другом направлении, но все-таки пойдет и точно так же получается горчичное масло. Если же реакцию попробовать сделать с третичным амином, то его вовсе не получится. Следовательно, если вы имеете какую-нибудь щелочь и получаете одну только первую реакцию — щелочь первичная, получаете горчичную реакцию — вторичная, не получаете ни той, ни другой — третичная.

Затем есть еще некоторые отношения для аминов, которые заслуживают быть упомянутыми. В особенности можно указать на *действие азотистой кислоты*. Если мы вместо азотистой кислоты возьмем азотистокалиевую соль и прибавим какой-нибудь слабой кислоты, напр[имер], уксусной, то результат будет такой: для первичного амина получается распадение, отвечающее распаденню аммиака с азотистым ангидридом. В самом деле, вы знаете, что аммиак и азотистый ангидрид дают азот и воду. Перенесите это распадение на амин, и вы должны получить азот и замещенную воду. Что такое замещенная вода? Не что иное, как алкоголь, и вы имеете таким образом прямой переход к алкоголю. Можно так изобразить эту реакцию:

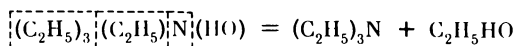


т.е. к частице амина как бы присоединяются элементы азотистой кислоты; эта азотисто-кислая соль амина, теряя один кислород в виде воды, распадается на алкоголь и азот. Реакция, имеющая свои темные, интересные стороны. Нормальный, напр[имер], пропиламин, подвергаясь такому распаденню, должен бы был, кажется дать нормальный спирт, но получается спирт вторичный. Это один из тех случаев, где реакция соединяется с более сложной переменной в строении. Спрашивается теперь, если вы возьмете вместо первичного амина — вторичный, что произойдет? Оказывается, что там распадения нет, но происходит замещение водорода нитрозо-группой, только замещается не водород в углеводородном радикале амина, но водород аммиакальный, так что мы получим для вторичных аминов:



Такие соединения являются, очевидно, заключающими азот в соединении с азотом или же надо принять, что азот соединен с кислородом и посредством него с другим азотом, но верен первый взгляд, как мы впоследствии увидим. Вещества, таким образом полученные, называются нитрозо-диметилином, нитрозо-диэтилином и т.д. Название не совсем удачное. Затем, если взять третичную щелочь, то оказывается, что действия на нее азотистой кислоты нет. Вот это весьма характерное отношение.

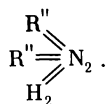
Прибавим еще, что к числу довольно интересных отношений принадлежит содержание сполна замещенных гидратов аммония. Я разумею распадение этих веществ посредством нагревания. Если мы просто подвергнем нагреванию эти гидраты, то происходит образование воды, третичного амина и углеводорода. Возьмите, напр[имер], тетраэтил-аммоний-гидрат — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{HO})$. Пишу нарочно три этила вместе, а один отдельно. Если нагреваем такое вещество, то происходит распадение такого рода:



— триэтиламин и этиловый спирт, но вместо спирта получается вода и этилен. Этот способ распада общий, имеющий ту интересную сторону, что его пробовали и для тетра-метил-аммония гидратного. Так как метилен в отдельном состоянии не существует, то здесь эта реакция уклоняется от нормальной.

То, что я вам говорил о простейших веществах с одноатомными радикалами, прилагается и к производным многоатомных, хотя там есть и некоторые своеобразные отношения.

Интересен еще случай, что диамин имеет способность чрезвычайно сильно удерживать воду, так что требуется признать законным, что мы здесь имеем дело не со щелочью, а с окисью амина. В самом деле, представим себе двуатомный радикал, два атома водорода и два атома азота:



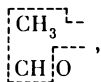
Это будет диамин. Если сюда присоединится еще вода, то вы будете иметь не гидрат окиси, а самую, так сказать, окись аммония; и в самом деле, что это такое, окись ли аммония, замещение или просто водное соединение амина? Оказывается законным первое, потому что даже такие энергичные реагенты, как едкий барит, едкая щелочь, с трудом отнимают эту воду, между тем как для обыкновенного сушения аминов достаточно сплавленного едкого кали.

Однако же, когда Вюрц это соединение подверг превращению в пар, то оказалось, что это превращение соединено здесь с диссоциацией, т.е. получается смесь паров ди-этилен-диамина и паров воды.

Лекция XXX. Кроме тех способов образования аминовых соединений с двуатомными или вообще многоатомными радикалами, о которых мы уже говорили, существуют еще некоторые способы, о которых стоит упомянуть. Сюда принадлежит, напр[имер], действие альдегидов на аммиак и в особенности на замещенные аммиаки. Действие альдегидов на замещенные аммиаки вообще сводится к тому, что большее или меньшее количество атомов аммиакального водорода выделяются в виде воды с кислородом альдегид, и, очевидно, замещаются альдегидным остатком. Если мы имеем, положим, альдегид бензойный или простой уксусный CH_3 , то, очевидно, мы с выделением кисло-

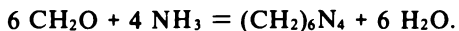


рода получим



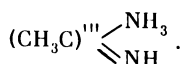
следовательно, в простейшем случае два одноатомные остатка амина соединятся воедино, и мы будем иметь диамин. Но не всегда в таких случаях количество связываемых остатков соответствует их атомности. Мы видели уже вообще, что получаются иногда амины, в которых число атомов азота превышает атомность радикалов. Такие случаи наступают и для альдегидных производных от некоторых веществ. Особенно здесь интересно отношение, напр[имер], муравьиного альдегида. Если на муравьиный альдегид CH_2O , или оксиметилен, действовать аммиаком, то происходит реакция и образуется щелочное вещество, которое имеет состав, гораздо более сложный, чем, казалось бы, надо ожидать, а именно, реагируют шесть таких частиц альдегида с четырьмя частицами аммиака и происходит выделение всего альде-

гидного кислорода со всем аммиакальным водородом:



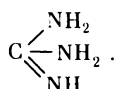
Получается соединение, заключающее группу CH_2 шесть раз, следовательно, здесь вместе взятые группы имеют 12 единиц сродства и N, повторяющийся четыре раза, т.е. тоже заключающий 12 единиц сродства. Вещество это называют *гекса-метилен-тетр-амин* или проще, не называя количества азота, гекса-метилен-амин. Теперь, если мы возьмем замещенный аммиак, то, как показали недавно исследования *Колотова*, получаются частицы меньшей сложности, что весьма естественно, и если берется три-этил-амин, положим, то при отсутствии аммиакального водорода не происходит и реакция: не с чем, так сказать, альдегидному кислороду образовать воду.

Затем, кроме таких случаев, как здесь, и таких, которые прежде были упомянуты, кроме случаев, где количество аммиачных остатков превышает атомность радикалов, мы имеем и такие случаи, где количество азотистых атомов ниже атомности радикалов. Таких случаев довольно много, и вообще они, по-видимому, наступают для аминов с большим количеством азота весьма легко. Так, напр[имер], три-амин, по такой формуле — $\text{R}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{N})_3$ — с тремя одноатомными остатками—таких три-аминов мы почти не знаем. Точно так же получить четырехатомный радикал в соединении с 4 одноатомными остатками аммиака тоже не удастся. Получаются вещества, которые можно представить, как происшедшие отсюда выделением аммиака. Есть, стало быть, вещества, которые заключают кроме одноатомного аммиачного остатка еще остаток высшей атомности, и одним из классов таких соединений будут вещества, известные под названием *амидинов* и представляющие одновременно, можно сказать, и первичную, и вторичную щелочь, где азот находится в соединении с одним и тем же атомом угля. Вещества эти получают различными способами из азотистых соединений. Я упомянул, что можно получить так называемые амиды, аммиачные производные, где водород аммиака замещен не алкольным, а кислотным радикалом. Положим, радикал уксусной кислоты в соединении с аммиакальным остатком CH_3CONH_2 это будет амид кислоты. Теперь если мы тем или другим способом заменим кислород, напр[имер], хлором и будем действовать еще аммиаком, то можно на место этого кислорода ввести двуатомный аммиакальный остаток таким образом:



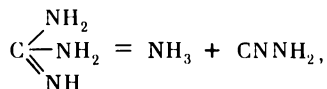
Вот это вещество содержит, как вы видите, радикал трехатомный, между тем как в частице находятся только два аммиакальных остатка.

Подобным же образом те случаи, при которых мог бы получиться четырехатомный амин, тоже не получают. Наиболее интересный здесь случай с четырехатомным паем угля. Мы знаем сложный эфир, так называемый ортоугольный эфир; это — атом угля, который соединен с четырьмя окс-этильными остатками OC_2H_5 — $\text{C}^{\text{IV}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Аммиак, оказывается, реагирует с этим веществом, замещая окс-этильные остатки аммиачными. Точно так же, если взять, напр[имер], *хлор-пикрин*, нитрованный хлороформ, то он тоже может реагировать с аммиаком. В результате, казалось бы, должен получиться тетрамин, соединение такого рода $\text{C}(\text{NH}_2)_4$. Вместо этого получается вещество, которое можно рассматривать как выделившее частицу аммиака и следовательно, представляющее соединение этого 4-атомного угля с двумя одноатомными, аммиакальными остатками и одним двуатомным:

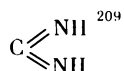


Это вещество отлично известно и носит название *гуанидина*. Надобно сказать, что из гуано получалось особое тело, слабо щелочное, которое было названо гуанином. Гуанин при некоторых превращениях дает кристаллическое вещество, настолько сильно щелочное, что оно притягивает даже угольную кислоту из воздуха. Это кристаллическое вещество и есть гуанидин.

Заметим еще относительно гуанидина: если вы отнимите отсюда еще раз элементы аммиака, то вы получите элементы циана. И действительно:

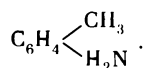


получается вещество, с которым мы еще встретимся, именно — *циан-амид*, и это вещество, как бы мы ни представляли его строение, так ли — $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ или так:



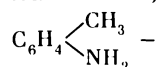
может быть рассматриваемо как атом угля, соединенный с двумя аммиакальными остатками. Сказанным я закончу описание аминов жирных и перейду к аминам ароматическим.

Многое из того, что было сказано относительно аминов жирных, применяется и к аминам ароматическим. Но есть здесь и известные особенности. Во-первых, надобно заметить, что производные ароматические распадаются на два больших класса. Существование этих двух классов, как вы сейчас увидите, становится совершенно понятным, если вы припомните, что каждый амин можно рассматривать как углеводород, в котором вместо водорода стало более или менее аммиакальных остатков, положим, для простоты — один. Ясно, что в бензоле мы имеем случай замещения только один, и таких первичных замещений бензольных, только одноизомерных, не бывает. Но возьмите следующий гомолог бензола — толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и ясно, что здесь может быть замещение аммиакальным остатком, во-первых, в метильной группе, следовательно, такое $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ и, во-вторых, другое замещение в группе ароматической, и мы будем иметь



Вы припомните, конечно, различные производные, которые отвечают этому случаю. Напр[имер], вводите вы вместо аммиакального остатка водный — вы будете иметь формулу так называемого бензольного спирта, когда ОН встал в метиловую группу, для второго случая, т.е. когда ОН заместит бензольный водород, — формулу, соответствующую крезолу. Одним словом, всегда мы имеем две категории, и одна из них представляет изомер другой. Так как, когда при аналогах бензола — однозамещенных аммиачный остаток вступает на место бензольного водорода, мы имеем двузамещенный бензол, то здесь, очевидно, являются и обычные случаи строения: симметричное, несимметричное и рядовое. Если мы пойдем дальше, разнообразие увеличится, но причины вам знакомы, и я считаю лишним более подробные указания.

Теперь, как мы будем называть эти соединения? Рационально говоря, мы будем иметь такую номенклатуру: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ — *фенил-амин*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ — *бензил-амин* и, наконец,



толил-амин, орто-, пара- или мета-. Но обыкновенно старые привычные названия берут верх, и хотя название *фенил-амин* и употребляется, но более это вещество называют *анилином*. Имя это всякому известно с тех пор, как анилин сделался источником различных красильных веществ. Название свое анилин получил от одного слова "anil", португальского названия индиго, из которого он был, между прочим, получен. Соответственно анилину, получивши подобные вещества из толуола, ксилола, кумола и т.д., их называли *толуидинами*, *ксилидинами*, *кумидинами*. Сначала думали, что здесь изомерии нет, но теперь мы знаем, что существует изомерия.

Что число таким образом получаемых щелочей должно быть чрезвычайно многочисленным, очевидно само собой. Спрашивается, как они получаются? Для тех веществ, которые принадлежат к категории, одинаковой с *бензил-амином*, мы имеем способы получения такие же, как и для жирных аминов, т.е. способ *Гофмана*, двойного разложения и пр. Что касается до получения аминов ароматических настоящих, т.е. тех, где аммиакальный остаток стоит в связи с ароматической группировкой, то здесь употребляется почти исключительно один способ — это *редукция нитрованных веществ*. Тот способ, который, как мы знаем, прилагается для жирных аминов только в исключительных случаях, здесь имеет громадную практическую важность. Даже фабричный путь приготовления анилина и его аналогов основан на восстановлении нитросоединений. Вы знаете, с какой легкостью происходит нитрование бензола и его гомологов. Восстановление идет также очень легко. Для нас, русских, имеет специальный интерес эта реакция, заключающаяся в том, что один из самых выдающихся наших химиков, именно покойный *Зинин*, указал на эту реакцию впервые.

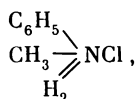
Получивши анилин, он не признал его тождественным с известным уже анилином, и тело было названо им *бензидимом*, чтобы указать на амидную группу, которая здесь находилась. Наш покойный академик *Фрицше* получил вещество, которое было названо им *кристаллин*. Еще прежде него немецкий ученый *Унфердорбен* получил подобное вещество из продуктов сухой перегонки каменного угля. Только впоследствии *Фрицше* показал, что все это одно и то же, но название анилина сохранилось для этого вещества. Восстановление, как я сказал, получило чрезвычайно важное применение, и еще не так давно, по поводу смерти *Зинина* известный химик *Гофман* в речи, сказанной о заслугах его, выразился таким образом, что-де этой одной реакции было бы достаточно, чтобы вписать имя *Зинина* в летописи науки золотыми буквами. Действительно, реакция эта замечательна, хотя первоначальный способ восстановления изменен. Первым реагентом *Зинина* был сероводород. Восстанавливающее действие сероводорода служило здесь для отнятия кислорода и замещения его водородом, а сера выделялась в свободном состоянии. Весьма много различных нитросоединений были переведены *Зининым* таким образом в амины. Впоследствии способ этот несколько изменен. Действуют, напр[имер], смесью слабой кислоты с металлом, способным выделять водород, цинком, железными опилками и пр. на нитросоединение, и такое воздействие превращает его в амин. В особенности важна по практическому приложению реакция, состоящая в действии металлического олова и соляной кислоты. Известно также восстанавливающее действие *однохлористого олова*, и понятно, что такая смесь действует весьма сильно. Когда *редукция* кончилась, получается, разумеется, *хлористоводородная соль* образовавшегося основания. Вот этим способом получается ныне анилин и другие амины в значительном количестве и в более или менее чистом виде. При фабричном приготовлении самым употребительным реагентом служат железные опилки с уксусной или соляной кислотой. Между лабораторными способами первое место по употребительности принадлежит действию *зернового олова* с соляной кислотой.

Таким образом получаются, как вы видите, первичные амины. Вторичные же, т.е. те, которые представляют две группы, замещающие водород, очевидно, этим способом достигнуты быть не могут. Получаются они, если дело идет о введении, кроме ароматического радикала, жирного, простым приемом метилирования или этилирования. Напр[имер], пусть на анилин действует хлористый метил, получается сначала хлористый метил-фенил-аммоний, затем, очевидно, будет хлористый триметил-фенил-аммоний. Если теперь нужно получить вещество при введении на место водорода уже не жирного радикала, а ароматического, — тогда другое дело: достигнуть этого обменным разложением уже нельзя. Напр[имер], бром-бензол, иод-бензол действовать на анилин уже не могут. Но окольным путем можно достигнуть и такого соединения, а именно: анилин оказывается способным обменивать свой водород на щелочные металлы; мы можем получить калиевое производное анилина, даже двукалийное. Вот, если взять бром-бензол и действовать им на калиевые производные анилина, то можно получить ди-фенил-амин и три-фенил-амин. Но есть способ проще: если нагревать анилин свободный с хлористоводородным анилином, то в таком случае происходит обменное разложение: фенил из хлористоводородной соли меняется аммиачным водородом свободного анилина местами, получается дифенил-амин и нашатырь.

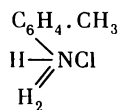


Двуфенилированное производное может быть таким же порядком переведено в трифенилированное.

В связи с этим следует упомянуть об одном довольно интересном обстоятельстве, а именно, при действии галоидного соединения жирного радикала на анилин при достаточно высокой температуре может происходить, вероятно, вследствие известной вам подвижности ароматического водорода, замещение не аммиакального водорода, а фенильного, ароматического. Это одно. С другой стороны, если мы имеем хлористоводородный метил-анилин, то нагревание такого вещества ведет к распадению на анилин и на хлористый метил. Если образовался хлористый метил, то, очевидно, он может действовать теперь замещающим образом на водород фенильной группы; стало быть окончательный результат будет такой: если мы взяли метил-фенил-аммоний в виде хлористоводородной соли



то продолжительного нагревания при известных условиях будет достаточно, чтобы от вторичного амина перейти к первичному, с ним метамерному — толуиду:



один атом в фенильной группе заместится метилом и получится толуиламмоний, или хлористоводородный толуидин. Реакция идет, вероятно, в двух фазах, и результат ее таков, что с аммиакального, так сказать, места происходит перестановка радикала метила в ароматическую группировку. Возьмите вы диметил-толуидин, и вы можете получить трехметилированный остаток, остаток ароматического радикала, словом, вы можете этим путем идти дальше и дальше.

Что касается до свойств веществ, сюда относящихся, то замечу, что это вещества совершенно определенные, это тела частью жидкие, частью твердые, вообще чрезвычайно летучие. Анилин, напр[имер], в чистом состоянии имеет вид бесцветной жидкости, но в присутствии воздуха он окрашивается мало-помалу обыкновенно в красноватый цвет. Это вещество ядовито, обладает слабым, неприятным запахом, в воде нерастворимо или растворимо очень мало. Точка кипения 184,5°. Затем, если мы возьмем другие амины, то там мы уже имеем случаи изомерии, которая имеет определенное влияние на характер физических свойств. Так, напр[имер], толуидин пара- — твердое, кристаллическое вещество, толуидин мета или орто — жидкости и большую частью амины симметричного строения — твердые вещества, а несимметричные и рядовые — жидкие.

Лекция XXXI. Мы указали на образование первичных аминов ароматических и также на образование вторичных там, где участвуют кроме ароматических и радикалы жирные. Мы видели, что когда нужно ввести жирный радикал в ароматический амин, можно прилагать те же приемы двойного разложения, как и при получении аминов жирного ряда. Но, спрашивается, если нитросоединения ароматические дают нам возможность посредством редукции переходить к соответствующим веществам аминным и если, с другой стороны, получение их двойным разложением, аналогичным с двойным разложением, посредством которого получают жирные амины, напр[имер], по способу Гофмана, невозможно, каким образом получить аминные вещества, которые заключали бы несколько ароматических остатков в составе частицы? Очевидно, здесь нужен прием другой: такие вещества получают двойным разложением другого рода. К дифенил-амину $(C_6H_5)_2NH$, напр[имер], т.е. вторичной щелочи, можно переходить от анилина двойным разложением анилиновой соли с свободным анилином. В самом деле, как жирный радикал, стоящий на месте аммиакального водорода, может при нагревании перейти на место водорода в ароматическом остатке, так, если мы имеем две частицы, одну в виде щелочи, другую в виде хлористоводородной соли, реакция ведет к тому, чтобы оба фенила перешли в один аммиачный остаток, получается дифенил-амин:



Если мы доходим здесь до замещения полного, до трифенил-амин, то получается вещество, в котором до такой степени мало уже щелочных свойств, что оно вовсе лишено способности соединяться с кислотой. Трифенил-аминные соли совсем не существуют, тогда как мы видели, что замещение последовательно аммиачного водорода жирными радикалами несколько не уменьшает щелочных свойств. Здесь обнаруживается та диазо-кислая натура фенила, которую мы находили и в феноле. Таким образом можно получить и другие ароматические амины разного состава.

Приемы, которые были изложены, ведут также к получению многообразных аминов, более сложных по составу, заключающих несколько аммиачных остатков. В самом деле, если, напр[имер], вместо нитробензола вы берете динитробензол и подвергаете его восстановлению, то получаете сначала восстановление одной нитрогруппы, т.е. у вас нитро-анилин. Тот же самый нитроанилин можно получить и нитрованием из анилина. Если редукция сильнее, то тогда обе группы редуцируются, и вы получаете вещество $C_6H_4(NH_2)_2$, которое можно назвать ди-амидо-бензолом, или фенилендиамином. Оно, очевидно, является в трех видах: орто, мета и пара.

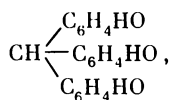
Что касается до свойств этих соединений, то свойства анилина мы уже отчасти видели; упоминая о толуидине, мы говорили, что это вещество является в виде трех изомеров. Но спрашивается, каковы же другие отношения

к различным реагентам? Что касается до отношения к азотистой кислоте, то при окислении ею здесь получаются промежуточные вещества, так называемые диазосоединения. Отношения при образовании изонитролов и горчичных масел вполне повторяются и здесь. Но различие заключается в том, что здесь возможно, не разрушая частицы, замещать довольно легко водород ароматической группы; так, напр[имер], можно получить различные галоидные производные частью путем замещения, частью восстановлением хлоро- или бромонитробензола. Оказывается, что такие вещества теряют щелочные свойства; так, напр[имер], трихлороанилин будет уже веществом не щелочным. С другой стороны, довольно характерный признак этих веществ — отношение их к окислению. В то время, как окислением жирных аминов мы можем только разрушить вещество, здесь мы можем переходить к веществам, известным под названием азо-соединений. Кроме того, слабое окисление может вести к некоторым усложненным производным, отличающимся красильными свойствами. С наиболее характерными из этих производных мы еще встретимся.

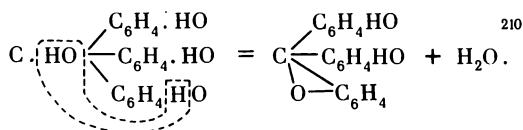
Чтобы закончить описание этих производных вообще, мне остается прибавить, что и в тех веществах, где бензольное ядро повторяется несколько раз и где эти ядра или, лучше сказать, их остатки находятся между собою в непосредственном соединении, и там подобные же отношения имеют место. Для примера укажем на более выдающиеся случаи. Так, от дифенила можно переходить посредством нитрования к амидо-соединениям, т.е. к амидо- или ди-амидо-ди-фенилу; между прочим одно из таких производных, именно пара-, получило название *бензидина*. Получается это тело в виде кристалликов с металлическим блеском. Обращаю ваше внимание на это вещество особенно потому, что вы увидите впоследствии его близкие отношения к азо- и диазосоединениям, именно к гидразобензолу — $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, который с ним изомерен. Также из нафталина получается соответствующее производное, так называемый *нафтил-амин*. Нафтил-анилин под именем нафталидама, соответствующим названию бензидама (анилин), был впервые получен Зининым в самом начале, как только он открыл свою реакцию. Теперь мы знаем, что можно иметь динафтил-амин, вещество кристаллическое, с щелочными свойствами, обладающее особенным неприятным запахом. Точно так же можно получить и нафтилен-ди-амин. Можно получить подобные же производные от антрацена, фенантрена...

Все это особенного интереса для нас не представляет; но если мы обратимся к тем соединениям, где эти ароматические остатки связаны жирным углем, следовательно, в простейшем случае, к фенилированным производным метана, болотного газа, то встретятся производные, известные под именем анилиновых красок. Действительно оказывается, что эти краски суть производные трифенил-метана.

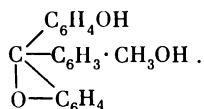
Припомните вообще, что существуют производные, которые способны, выделяя воду, превращаться в красильные вещества; выделение воды ведет, так сказать, к образованию известного рода замкнутых частиц и в некоторых случаях эти частицы всего ближе могут быть сравнены и даже сопоставлены с лактонами. Напомню их отношения. Сюда принадлежат аурин, розоловая кислота и фталеины, простейшим из которых является фенол-фтаlein; к этим веществам примыкают и анилиновые краски. Вот в чем отношения их заключаются. Если вы возьмете трифенил-метан, у которого в каждом из фенилов один атом водорода замещен водным остатком,



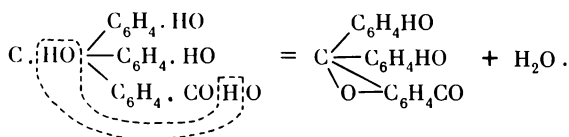
т.е. три-окси-производные трифенил-метана, называемое лейк-аурином, то оно само по себе не есть красильное вещество, но если вы в этом веществе водород в СН посредством окисления заместите водною группою, то сейчас же происходит выделение воды и образование особого соединения, которое может быть изображено таким образом:



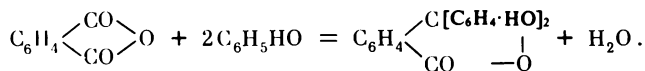
Это вещество будет не что иное, как *аурин*. Если вы на место Н одной из групп C_6H_4 поставите еще метил, то имеете *розовую кислоту*.²¹¹



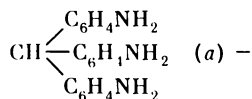
Восстанавливающие реагенты, превращая эти вещества снова в такие же производные, как лейк-аурин, обесцвечивают их. Если мы возьмем производное, которое заключает вместо водного остатка карбоксильную группу, то вы можете получить здесь тоже замкнутое соединение, которое, очевидно, является лактоном:



В то время, как в жирных веществах лактоны суть внутренние (обыкновенные) ангидриды, образовавшиеся из γ -оксикислот, здесь группа СО находится на орто-месте и вот, если мы такой случай имеем, то мы получим *фенол-фталейн*. Это вещество происходит, если фталевый ангидрид действует на фенол в присутствии крепкой серной кислоты. Припомните, что с резорцином получаете флюоресцеин, что бромпроизводные флюоресцеина являются красильными веществами. Если вы фталевым ангидридом действуете на фенол, то оказывается, что на счет самого фенильного ядра выделяются два атома водорода вместе с одним атомом кислорода из фталевого ангидрида и происходит конденсация; тогда кислород является замыкающим и получается то, что называется фталейном, в данном случае фенол-фталейном:

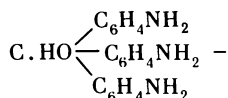


Вот все, что мы вкратце здесь напомним, повторяется и на красильных анилинах. Если вы будете иметь вместо гидроксированного вещества амидированное большее или меньшее число раз, но для полной аналогии я беру сполна амидированное, т.е. триамин-три-фенил-метан

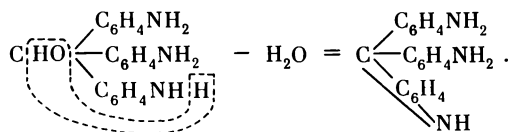


то это будет не что иное, как бесцветное основание, дающее начало красильным производным и способное обратно происходить из красильного вещества при восстановительных реакциях. Те же отношения и даже те же названия являются

между бесцветными и красильными веществами из обоих: розоловой кислоте отвечает лейко-розовая кислота, аурину — лейк-аурин, также точно отвечает вещество (а) называется лейк-анилином, собственно даже — *пара-лейк-анилином*. — "Пара" прибавляется для обозначения особых отношений, — каких, сейчас скажу. — Остаток СН при слабом окислении может обращаться в водный остаток и тогда мы получим вещество, которое является для нас производным три-фенил-карбинола

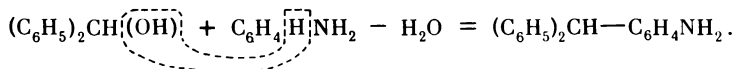


третичный спирт трижды амидированный. Это будет *пара-роз-анилин*. При действии кислот в первый момент оно растворяется, но как только полученный раствор немного нагревается, он окрашивается в известный цвет и получается соль. Хлористоводородная соль известна под названием *фуксина*. Это есть не что иное, как соль производного, отвечающего аурину, а в известных случаях и фенол-фталеину:

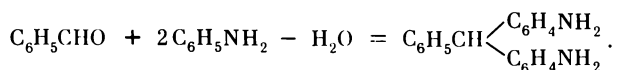


Вы имеете здесь полнейшее соответствие с аурином; разница только в том, что там О, а здесь NH, там стоят гидроксильные группы, а здесь аммиачные остатки NH₂.

Так вот какие соединения будут, можно сказать, основанием анилиновых красок. Но этим дело не ограничивается: очевидно, что кроме до такой степени амидированных соединений, могут существовать вещества и менее амидированные. Если мы будем рассматривать не только эти три-амины, но и моно-амины и ди-амины, то между моноаминами красильных веществ нет, кроме только одного, которое было получено из бензгидрола (C₆H₅)₂CH(OH) и анилина при действии хлористого цинка:

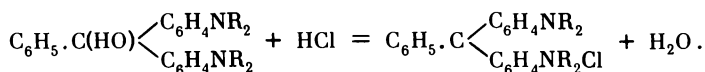


Но существует производное дваамидированное и к тому же красильное, которое носит название *малахитовой зеленой соли*. Получается это вещество действием масла горьких миндалей или, что все равно, трех-охлоренного толуола, в котором весь хлор встал в жирную группу на диметил-анилин, и вот в чем здесь заключается дело: возьмем C₆H₅CHO, масло горьких миндалей; на счет кислорода может идти с анилином конденсация. Следовательно, если кислород уйдет и захватит из двух частиц анилина по атому водорода, то мы получим дваамидированное производное три-фенил-метана:

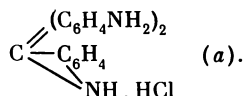


При окислении группа СН перейдет в С(НО) и выделится вода с одной из групп NH₂, вы имеете уже замкнутое соединение, которое обладает также красильными свойствами. То же будет и с метильным производным анилина C₆H₄N(CH₃)₂; СН₃ обозначу для краткости через R. Тогда вы можете сказать, что если окисление пойдет, то для выделения воды не найдется одного водорода; и, действительно, само вещество не конденсируется; но как только вы перевели его в соль, в аммонийный тип, тогда вы имеете еще атом водорода, становится возможной конден-

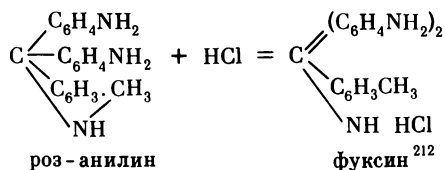
сация и в результате получится то, что называется *малахитовой зеленой краской*:



Затем не труден шаг и дальше: если мы имеем триамидированные производные, то мы будем иметь дело с пара-роз-анилином. Его хлористоводородное производное есть *пара-фуксин*:



Фуксин, хлористоводородное производное роз-анилина, где одна из групп $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ заключает еще метил, находящийся на мета-месте,



в то время, как эта группа стоит на пара-месте по отношению к С. Если вы разлагаете пара-фуксин щелочью, то получаете бесцветное основание, заключающее при С водный остаток, а именно три-амидированное производное трифенилкарбинола — пара-роз-анилин. Если вы это вещество подвергаете восстанавливающей реакции, то вы имеете пара-лейк-анилин. Фуксин в этих условиях даст соответственно роз-анилин и лейк-анилин. Для того, чтобы уяснить отношения этих веществ, я должен немножко остановиться на истории их. Дело вот в чем. Сначала было показано, что при действии слабоокисляющих веществ на анилин получается нитро-бензол, а также и какие-то красильные вещества. Исследованием этих веществ первый занимался Перкин, а затем Гофман; далее множество химиков подтвердили, что окисление анилина ведет к образованию красильных веществ. Немного погодя указано было, что если действовать слабыми окисляющими веществами, каковы в особенности сулема или мышьяковая кислота, на совершенно чистый анилин, то красильного вещества не происходит, и было замечено, что прибавкой некоторых веществ можно и из чистого анилина производить красильные вещества. Напр[имер], если к анилину прибавить толуидины, тогда окисление даст красильные производные. Дело здесь в том же, для чего нужна щавелевая кислота при получении аурина из фенола: она является материалом для его образования; там, где употребляется щавелевая кислота, получается, так сказать, приход углерода извне. Ясно, что если при окислении мы имеем не чистый анилин, а анилин с толуидином, жирный (радикал) углерод толуидина идет на то, чтобы связать фенильные (производные) группы, и стало быть, мы имеем здесь настоящую синтетическую реакцию.

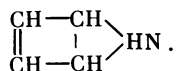
Что это действительно так и есть, что мы имеем здесь настоящее синтетическое производное — это Фишер окончательно и разъяснил. Если мы берем готовый три-фенил-метан, если мы его нитруем, и затем восстанавливаем, то совершается переход к пара-роз-анилину или пара-фуксину. Наоборот, азотистой кислотой, переходя чрез так называемые ди-азо-соединения, можно заместить NH_2 водным остатком и от анилина можно таким образом перейти к фенолу. Но когда мы будем описывать ди-азо-соединения, мы увидим, что изменяя несколько способ редукции, можно заместить просто NH_2 водородом. Прилагая

эту реакцию к красильным производным, оказывается, что можно фактически переходить к три-фенилированному метану.

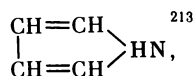
Ко всему сказанному мне остается прибавить, что причина всех изменений в оттенках заключается в том, что водород аммиакальных групп замещается теми или другими углеводородными радикалами. Напр[имер], замещая метилом, мы переходим к различным оттенкам фиолетового цвета, какова, напр[имер], фиолетовая краска Hofmann Violet.

Переходя к аммонийному соединению, сполна замещенному метилом, получаем производное с зеленым цветом. Очевидно, что если мы метилируем это соединение, то получаем перемену цветов в определенном направлении, смотря по степени метилирования. Если же эти соединения фенилировать, то в таком случае опять получают новые оттенки, какова, напр[имер], голубая анилиновая краска с фенильной группой на месте аммиакального водорода. Очевидно, что здесь возможно множество различных перемещений и сочетаний и оказывается, что таким образом получают почти все оттенки различных цветов. Но главным, центральным веществом будет фуксин, чрезвычайно красивое кристаллическое вещество, с которым вы по всей вероятности уже встречались. Достаточно весьма малого количества его, чтобы окрасить небольшой объем спирта в очень красивый красный цвет.

Лекция XXXII. Нам остается поговорить еще о некоторых основаниях особенно характерного строения с замкнутой группировкой, подобно, напр[имер], лактонам и некоторым другим галогидным соединениям. Между жирными веществами простейшим таким телом будет вещество, прямо примыкающее к фурфуран-ному производным, вам уже известным. Вы знаете, что мы можем принимать в этих производных вещество или, лучше сказать, не вещество, а ядро, которое заключает C_4H_4 в соединении с кислородом — C_4H_4O . Это будет то, что мы называем фурфураном. Теперь, если вы представите себе, что вместо двуатомного кислорода здесь стоит двуатомный аммиакальный остаток C_4H_4HN , то вы будете иметь вещество, о котором идет речь и которое носит название *пирола*. По содержанию своему и отношениям это тело действительно характеризуется как вещество, заключающее один аммиакальный остаток и как примыкающее к фурфуранным производным, а это другими словами значит, что строение его должно быть таково:



симметрические группы, к которым примыкает HN. Как здесь образуется связь — вопрос не решенный. Можно представить себе такую связь:



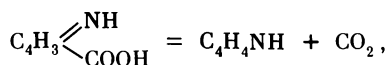
можно представить себе и диагональные связи, но вы знаете, что этот вопрос и для бензола не вполне выяснен. Что же касается до симметрии группы CH и до вторичности аммиакального остатка, то в этом сомневаться нельзя.

Это вещество прямо было замечено как продукт сухой перегонки так называемых животных остатков, в масле оленьего рога и кроме того, как продукт сухой перегонки каменного угля. Но, разумеется, эти способы получения не дают ни малейшего намека на строение этого вещества. О строении его судят на основании другого способа образования: если аммиачная соль слизевой кислоты подвергается сухой перегонке, то получается это вещество

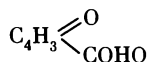


С другой стороны, можно получить тело, которое называется карбопирроловой

кислотой и которое, теряя угольную кислоту, превращается в пирол:



а от пирослизевой кислоты

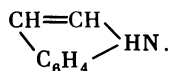


отличается только тем, что содержит вместо кислорода аммиакальный остаток. Все это несомненно ставит пирол в пиро-слизевую группу. Получение из слизевых аммиака интересно еще в том отношении, что не только пирослизевые аммиачные соли, но и изомерные с ними сахарно-аммиачные также могут дать это вещество, так что и этот последний случай есть случай образования фурфуральной группировки. Есть еще более простой способ образования, но надо сказать, не хорошо установленный, который заключается в том, что пропускают чрез раскаленную трубку пары ди-этил-амина, и получается пирол. Образование, как вы видите, очень простое; основывается оно единственно на потере водорода: прибавите к пиролу водород и вы будете иметь дву-этилированное вещество.

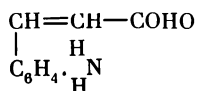
Что пирол вещество действительно обладающее аммиачным водородом, это решается его отношением, хотя оно слабощелочное, можно даже сказать вовсе не щелочное, но от него можно получить разные производные, где Н замещен. Так, напр[имер], можно получить ацетилированное производное, производные металлические, калиевое, натриевое, действуя прямо металлом на это вещество, и двойным обменным разложением с калиевыми и натриевыми производными можно переходить к пиролу метилированному, этилированному.

Что касается до его непостоянства, то оно заключается в том, что если, напр[имер], действовать соляной кислотой, то вместо образования соответствующей аммонийной хлористоводородной соли, происходит потеря части азота в виде аммиака (по-видимому, в реакции принимает участие вода). По окрашиванию продукта в красный цвет его называют *пироловой краской*. Образование этой краски принадлежит несомненно к числу таких синтетических реакций, которыми можно из анилина переходить к анилиновым краскам.

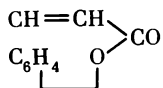
Теперь рядом с этим пиролом могут быть поставлены еще некоторые другие вещества. Если мы представим себе здесь участие замкнутой группировки, то может явиться новое тело, а именно: пусть группа $\text{CH}=\text{CH}$ в пироле заместится фенильным остатком, тогда будем иметь такое вещество:



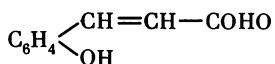
Подобное вещество действительно известно, равно как и его производные, представляющие продукты замещения водорода металлом, т.е. его гомологи. Это вещество носит название *индола* и мы еще с ним встретимся, т.е. оно, можно сказать, есть ядро целого ряда производных индиго, из которого оно и получается. Кроме того, оно может быть получено из белковых веществ, далее оно встречается в небольшом количестве в моче, в гное. Иногда это вещество может быть получено таким способом, который указывает именно на подобное строение. Если вы взглянете ближе, то нетрудно будет вам видеть, что это тело примыкает к известному вам уже веществу: стоит только присоединить к N еще атом H, а к CH, соединенному с N-карбоксил



и вы будете иметь вещество, вам знакомое. В самом деле, это есть коричная кислота, в которой один бензольный водород замещен амидогруппой. Это вещество довольно близко к кумарину

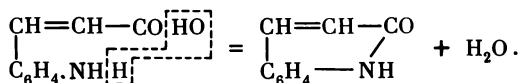


и кумаровой кислоте

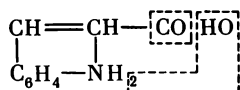


Так как индол представляет орто-производное, то мы имеем здесь формулу амидо-орто-коричной кислоты.

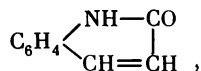
Если ее подвергать восстановлению, то смотря по условиям его, можно получить, не выделяя карбоксильного угля, следующее:



выделяется вода и происходит замыкание, или при других условиях может выделяться и карбоксильный уголь и замыкание пойдет таким образом:



Нетрудно видеть, что в этом последнем случае получится индол, а в первом случае это будет вещество, представляющее кумарин, в котором вместо кислорода стоит замыкающий двуатомный аммиакальный остаток. Это вещество носит название карбостирила



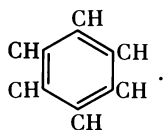
и мы еще встретимся с ним, как с телом, примыкающим близко к другим щелочным веществам.

Так вот из этого способа происхождения вы имеете указание на строение индола. Индол — вещество кристаллическое, с особенным характерным неприятным запахом и обладающее характерною для него способностью окрашивать сосновую лучину в красный вишневый цвет. Надо заметить, что и пирол характеризуется как вещество, которого пары окрашивают лучину, смоченную соляной кислотой, в красный цвет.

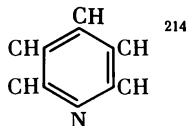
Теперь, если вы представите себе, что в этих группах водород замещается то в одной, то в другой метилом, то вы будете иметь гомологи индола, и такие гомологи известны: один гомолог — это вещество, встречающееся в человеческих испражнениях и имеющее название *скатола*, который искусственно получен вместе с коричной кислотой с метилом в составе, и другое вещество, которое получено из орто-нитро-фенил-метил-кетона и известно под названием фенил-кетона. Не буду останавливаться на этих веществах, так как они мало исследованы и особенного интереса не представляют; пойду дальше.

Если вы имеете такое отношение между пиролом и бензолом, т.е. если можно представить себе, что NH заместил двуатомный остаток, то легко представить себе и другой ряд замещений. В самом деле, возьмите бензол — для большей

простоты его обыкновенную схему Кекуле —

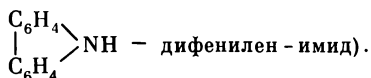


Если мы удалим группу $\text{CH}=\text{CH}$, то мы удалим двухатомную группу и ее мы можем заместить: если кислородом, то получится фурфуран, если двухатомным аммиакальным остатком, то — пирол. Но если мы возьмем только одну группу CH , то каждая из них является трехатомной, и, действительно, оказывается возможным заместить ее также аммиакальным остатком, который, очевидно, также должен быть трехатомным, другими словами это должно быть не NH , а N — азот.

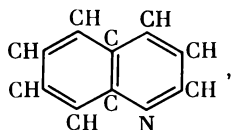


Действительно, мы знаем вещества, которые являются производными этого центрального типа, — бензола, в котором одна группа CH замещена N . Соединение, обладающее таким составом и строением, называется *пиридином*.

Но различные производные, заключающие бензольную группировку, могут существовать и еще. Ближайший углеводород, примыкающий к бензолу и представляющий с ним наибольшую аналогию в том смысле, что в нем тоже вовсе нет жирной группы — это нафталин. Подобных замещений группы CH через N для нафталина должно быть два. Одно из этих замещений действительно известно. (Упомяну здесь, что для бензола известен ряд веществ аналогичных по строению с вышеприведенными, напр[имер], дифенилу соответствует *карбазол*



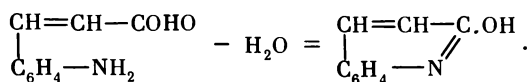
Существует соединение, обладающее таким строением:



оно носит название хинолина. Как для пиридина, так и для хинолина существуют гомологи.

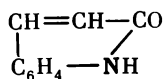
Но, очевидно, теперь приходится спросить, в чем заключаются доказательства именно таких отношений? Я потому обратил ваше внимание сразу на оба вещества, что они тесно связаны между собою. Хотя мы имеем синтетический способ происхождения пиридина, но не такой, который говорил бы нам ясно о том, как синтез идет и к какому строению приводит. Но что касается до хинолина, то там существует синтетический способ образования, который не оставляет сомнения на счет строения этого вещества, и, именно, сюда прилагается то, что мы сейчас сказали. В самом деле, сказано, что если орто-нитро-коричная кислота (говорилось, собственно, об орто-амидо-коричной кислоте) подвергается восстановлению и притом при определенных условиях, вызывающих образование угольной кислоты, то может получиться индол. Но представим себе, что этого выделения не будет происходить, а пойдет выделение кислорода карбоксильного

и водорода аммиакального таким образом

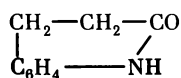


Вы получите ни более, ни менее, как тот же самый *хинолин*, в котором только один атом водорода замещен водной группой, т.е. *оксихинолин*.

Фактически подобное замещение действительно достигнуто, только несколько иначе — *Байером*. Для того вещества, о котором я сегодня говорил и которое представляет такую замкнутую группировку



и известно под именем *карбо-стирила*, существует производное, получаемое восстановлением и называемое *гидрокарбо-стирилом*:

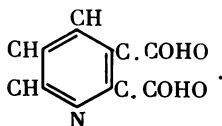


Если действовать пятихлористым фосфором на это вещество, то в силу того, что пятихлористый фосфор замещает кислород и кроме того, может и хлорировать, получается не простое замещение кислорода, но более сложный процесс хлорирования рядом с этим, и вместе с тем выделение соляной кислоты; получается вот такое вещество:



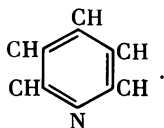
То, что получилось, будет не чем иным, как охлоренным хинолином, причем N стоит на орто-месте. Таким образом вы от орто-нитро-коричного соединения, смотря по тому, как вы реагируете, можете переходить или, элиминируя уголь, к индолу, или, оставляя этот уголь нетронутым, к хинолину.

Вот в этом было первое указание на строение хинолина. Затем явились и другие синтезы, которые совершенно и выяснили эти отношения. Хинолин таким образом по строению отвечает нафталину. Но, если такой способ образования говорит нам правду, то в таком случае отношения этого вещества должны во многом уподобляться отношениям нафталина. Одно из редких отношений нафталина — это способность при окислении превращаться в ортодикарбоновую, иначе фталевую кислоту, которая в свою очередь способна, теряя элементы угольного ангидрида, переходить в бензол. Таким образом получим фактическое доказательство присутствия бензольной группировки в нафталиновой частице. При хинолине это также имеет место, и здесь оказывается, что при окислении хинолина подвергается разрушению группа, не содержащая азота. Мы должны получить двукарбоксильное производное вот этой формулы:



Такое производное действительно и получено из хинолина. Теряя элементы углекислоты, оно превращается в новое основное вещество — пиридин, о котором

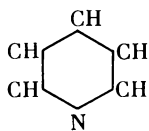
упоминалось раньше:



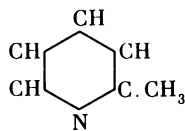
Таким образом, стало быть, хинолин так относится к пиридину, как нафталин к бензолу, что и подтверждает их формулы строения. Затем другое требование, которое можно представить для этих формул, — это существование известных определенных изомеров. Входить в это я не буду; но вы знаете, что мы, рассматривая, напр[имер], схему пиридина, можем сказать, какие изомеры для нее возможны; очевидно, что мы должны иметь три изомера однозамещенных производных и шесть — двухзамещенных: действительно известны три пиридин-моно-карбоновые кислоты и шесть пиридин-дикарбоновых кислот. Эти вещества тем интересны, что они представляют тела, которые дают производные, очень распространенные в природе, а именно, те щелочные вещества, встречающиеся в различных растениях, которые очень часто являются то ядовитыми, то целебными, иногда и теми, и другими сразу. Вот эти вещества, — *алкалоиды* так называемые, в большинстве случаев или производные пиридина, или производные хинолина. Самое название хинолина, напоминающее хинное масло, указывает на то, что он получается как алкалоид хинной корки и имеет вид масла; затем алкалоид цикуты, далее пиперидин, наконец, атропин, все это оказывается хинолинным производным. С этой точки зрения эти производные приобретают еще больший интерес.

Скажем еще, пожалуй, что так как бензол и его гомологи способны присоединять водород, надо предположить подобную способность и для этих веществ. Она действительно и существует. Так, продукт реакции пиридина есть пиперидин $C_5H_{11}N$.

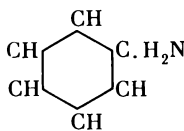
Остановимся теперь несколько на относящихся сюда подробностях. Пиридин, подобно пиролу, найден был впервые *Андерсоном* в продуктах сухой перегонки животных веществ. Найден там был не один пиридин, но только он (один) оказался простейшим в этом ряду, кроме того оказались гомологи этого вещества: за пиридином получен был *пиколин* (метил-пиридин), *лютидин* (диметил- или этил-пиридин), далее *коллидин* (три-метил-пиридин) и т.д. — их целый ряд. Самый пиридин, как показывает его название, произошел путем огненным. Если вы возьмете состав этих веществ, то нетрудно видеть, что пиридин C_5H_5N , а следовательно, следующие за ним гомологи — пиколин C_6H_7N , далее лютидин C_7H_9N , следующий коллидин $C_8H_{11}N$ и т.д. представляют изомерию с анилином и его гомологами. Разница формул тех и других обуславливается разницею формул пиридина и анилина:



пиридин



пиколин

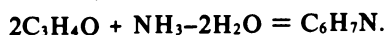


анилин

Анилин — первичная щелочь; но здесь вы с первого разу имеете уже щелочь третичную и, действительно, хотя пиридинные образования соединяются очень хорошо с галогид-ангидридами спиртов, но мы при этом не получим соединений, способных разлагаться едкими щелочами, так что третичный характер этих соединений не подлежит сомнению.

В последствии времени, когда пиридин был уже несколько исследован, показаны

были различные способы происхождения его и его гомологов, которые интересны в том отношении, что они синтетичны. Так, например, пиколин — C_6H_7N , гомолог пиридина, или, что все равно, метил-пиридин, был получен Байером из аммиакального соединения акролеина. Акролеин, вы помните, есть непредельный альдегид такой формулы: C_3H_4O . Если вы возьмете две частицы этого вещества и частицу аммиака NH_3 и выделите две частицы воды, вы будете иметь формулу пиколина:



Подобным же образом из трибромаллила $C_3H_5Br_3$ при нагревании со спиртовым аммиаком получилось это вещество. Но все эти способы образования строения вещества не объясняют. Затем еще способ синтетического образования пиридина, который обращает на себя внимание, заключается в том, что пары азотно-амилового эфира подвергаются действию высокой температуры, происходит выделение $3H_2O$ и мы получим пиридин:



Наконец, еще синтез, который наиболее замечателен по своей простоте; он заключается в том, что ацетилен вместе с синильной кислотой, подвергаясь действию высокой температуры, дает также пиридин. Если вы припомните, что ацетилен легко сам полимеризуется в бензол, то увидите, что этот синтез на счет синильной кислоты и ацетилена вполне возможен, хотя еще не совершенно ясны его отношения к тому факту, что пиридин есть бензольное производное, только содержащее азот вместо угля.

Несколько подробнее мы остановимся еще на некоторых производных веществах этого, и затем перейдем к хинолину и его очень хорошо произведенным в последнее время синтетам.

Лекция XXXIII. Последнюю нашу лекцию мы посвятили пиролю, вообще выяснению тех отношений, которые существуют между производными пиридина и хинолина. Напомню их в кратких словах: пиридин является бензолом, в котором одна трех-атомная группа CH замещена азотом. В таком же точно отношении является хинолин к нафталину. Подобно тому как нафталин, окисляясь, дает *фталевую* кислоту, точно так же и окисление хинолина, разрушая одно бензольное ядро, ведет к образованию *ди-карбон-пиридиновой кислоты*. Затем было сказано, что все существующие изомеры подтверждают такой взгляд. Те изомеры, которые известны для бензола, повторяются и здесь, и наконец, что касается до хинолина, то его происхождение из амидо-коричной кислоты говорит прямо в пользу принятого для него строения. Дальше вы увидите, что и некоторые другие отношения хинолина указывают на подобное же строение.

Прежде всего остановимся на пиридине. Это тело, мы сказали, было получено впервые сухой перегонкой, но в настоящее время мы имеем возможность получить его, хотя еще и не вполне ясным, но во всяком случае синтетическим способом. Не говоря уже о том, что может быть синтезирован хинолин, а из него мы можем получить пиридин, мы можем и к самому пиридину перейти от ацетилена и синильной кислоты.

Если вы берете две частицы ацетилена $2C_2H_2$, если сюда присоединяете одну частицу синильной кислоты CHN , то сумма атомов их C_5H_5N является формулой пиридина. Другой способ, о котором было сказано, это превращение в пиридин амилового эфира азотной кислоты через потерю воды, способ еще мало исследованный:

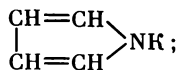


Кроме этого интересен еще случай особого образования пиридина, указывающий на его отношение к пиролю, который заключается вот в чем: вы при-

помните, что пиридин, как хиолин, есть щелочь третичная, тогда как пирол по формуле



является щелочью вторичной, отвечающей фурурану. Как здесь расположена двойная связь, об этом мы говорить не будем, но во всяком случае здесь мы имеем двуатомный аммиачный остаток. Вы помните, что из пиролла можно получить металлические производные действием щелочных металлов. Так, мы можем иметь калиевое производное пиролла



если мы подействуем на него бромформом CHBr_3 , то получится $\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}$ — бромированный пиридин. Из этого бромированного пиридина действием амальгамы натрия можно перейти к самому пиридину. Вот главные отношения этого вещества.

Затем, как было вам сказано, мы имеем целый ряд производных замещений пиридина, где вместо водорода стоит более или менее метильных групп или других алкольных радикалов. Эти производные могут в то же время являться и изомерами: пиколины, лютидины, коллидины и т.д. Для этих гомологов есть свои синтезы. Так, пиколлин получается при действии акролеина и аммиака, а теперь и коллидин был получен Байером из аммиака же и уксусного альдегида. Если вы возьмете уксусный альдегид четыре раза, вы будете, следовательно, иметь — $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_4$, а затем NH_3 ; теперь, отделяя отсюда элементы трех частиц воды, вы получите коллидин, который является гомологом пиридина.

В общих чертах понять подобный переход от альдегида мы имеем возможность. Альдегиды соединяются с аммиаком прямо. Кроме одной частицы присоединением может образоваться несомненно большее количество частиц. На чем основано это большее присоединение, об этом мы будем еще говорить. Получаем таким образом вещества, которые заключают водный, образовавшийся на счет водорода аммиачального и кислорода альдегидного; это так называемые гидральдины. Из этих гидральдинов могут выделяться элементы воды, которые уводят водный остаток и часть водорода; на счет уходящего водорода происходит внутренняя конденсация, которой механизм еще не исследован, но примеры которой мы знаем, — и в результате получается постройка, так сказать, ароматического ядра. Что на счет альдегидов может эта постройка совершаться, это доказывается, уже помимо аммиачных производных, тем, что, напр[имер], так называемая альдегидная смола есть вещество несомненно принадлежащее к ароматическому ряду, способное давать бензольные производные. Затем сюда относится также факт образования мезитилена из ацетона, — словом ничего странного в переходе от альдегидов и их аналогов кетонных к ароматическим веществам мы не видим.

Легко понять, что, если альдегид вместе с аммиаком может подвергаться конденсации, когда даны условия для образования пиридинного ядра, то формула, которая представляет нам пиридин, как аналог бензола, представляет это вещество способным также и к прямому присоединению, и действительно, такие прямые присоединения для пиридина имеют место. В особенности более или менее гидрогенизированные пиридины имеют для нас значение, как вещества, которые, можно сказать, являются в организме, через замещение которых происходят многие алкалоиды.

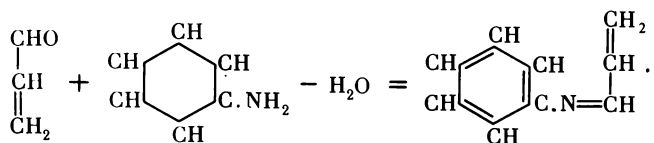
Что касается теперь до хиолина, то кроме того, что было о нем сказано, я должен указать, во-первых, на то, что вещество это было получено впервые, как

самое название его показывает, из хинных щелочей. В самом деле, действием едкой щелочи на *хинин*, на *цинхонин*, алкалоиды хинной корки, получается хинолин и его гомологи, из которых ближайший известен под названием *лепидина*. С другой стороны, вещество, чрезвычайно близкое к хинолину, получено было Гофманом из каменного угля и получило название лейколина. Было время, когда хинолин и лейколин считались вполне тождественными. В настоящее время мы знаем, что здесь есть отношение только изомерии.

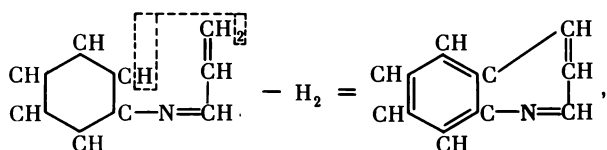
Хинолин, когда впоследствии принялись за его изучение, был получен и другим синтезом, не только тем, о котором была речь и который впервые разъяснил его строение. Из этих других синтезов укажем в особенности на синтез Скраупа. Скрауп показал, что если нагревать глицерин, анилин и нитро-бензол, то в результате получается хинолин. Способ этот оказался замечательным тем, что весьма общ. В самом деле, не только из анилина, но и из замещенных анилинов различных можно получить замещенные хинолины и не только из амидопроизводных углеводов ряда бензола, но и из амидопроизводных других углеводов, примыкающих к бензолу, можно получить вещества, заключающие хинолинную группировку из нафталина, из антрацена. Вообще говоря, реакция Скраупа заключается в том, что в данный углеводород вводится новое бензольное ядро, заключающее, вместо одной группы CH , атом N . Этот способ имеет притом весьма серьезное значение, как способ приготовления щелочей. Механизм его, в сущности, очень прост; стоит лишь принять во внимание два обстоятельства: во-первых, нитробензол, в сущности говоря, не имеет особенного значения в реакции; он является как вещество, способное слабо окисляться и этим окислением отнимать водород. Если, напр[имер], вы берете вместо анилина бромированный анилин, то получается только бромированный хинолин; нитробензол, следовательно, в реакцию не вступает. Можно обойтись даже вовсе без нитро-бензола. С другой стороны, глицерин, в сущности, является здесь веществом, нужным для образования акролеина, так что дело можно свести к участию в реакции только акролеина, который, как вы знаете, легко происходит из глицерина потерей воды. Акролеин, как вы знаете, есть неопределенный альдегид, соответствующий аллиловому спирту и акриловой кислоте, т.е. веществу, которое можно взять таким образом:



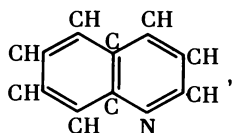
альдегидная группа в соединении с неопределенной группой — винилом. Это, так сказать, этилен, в котором один атом водорода замещен альдегидной группой, точно так же, как акриловая кислота есть этилен, в котором один атом водорода замещен карбоксильной группой. Теперь мы введем в реакцию амин ароматический, какой бы то ни было. Возьмем простейший случай, именно, анилин. Вы знаете, что альдегид способен давать синтетические реакции, выделяя свой кислород вместе с водородом в виде воды; такая реакция имеет, напр[имер], место при синтетическом образовании коричной кислоты, та же самая реакция имеет место и при переходе ацетона в мезитилен. Представьте себе, что и здесь имеет место то же самое:



Два атома водорода выделяются под влиянием слабого окисления и вы имеете формулу хинолина:

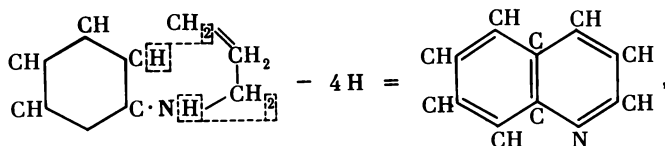


т.е. нафталин, который претерпел замещение в одном ядре. Чтобы это было яснее, стоит только переписать эту формулу таким образом:



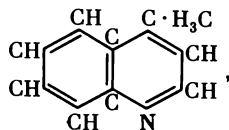
это есть не что иное, как нафталин, в котором азот замещает СН.

Вот этот синтез, говорю, самый интересный; он может быть произведен иным способом еще, а именно: если пропускать аллил-анилин через раскаленную трубку, то получится точно так же хинолин. Дело чрезвычайно просто. Аллил-анилин — это значит анилин, в котором один атом водорода замещен радикалом аллилового спирта непредельного; при пропускании паров этого вещества через раскаленную трубку, содержащую PbO, происходит потеря водорода и образование хинолина:



т.е. обе эти реакции могут быть соединены в одну и ту же.

Что касается теперь до свойств хинолина, то вещество это, как мы уже сказали, третичная щелочь, представляет собой тяжелое масло с определенными щелочными свойствами; запах характерный, не то, чтобы неприятный, напоминающий слегка запах горьких миндалей; кипит очень высоко, при 237°. Если прилить к нему серной кислоты, получится однородная жидкость и происходит разогревание. Если для синтеза брать замещенные соединения, то в таком случае можно получить и замещенный хинолин, и вот различные щелочи, более или менее метилированные, в особенности для этого вещества действительно известны. Теперь, с одной стороны, мы имеем здесь аналогию с пиридином, с другой, пожалуй, с бензолом. Если замещенный пиридин подвергается осторожному окислению, то окисляются группы замещающие, напр[имер], метиловые и получается (также) карбоксилированный пиридин; также и из замещенного хинолина получается карбоксилированный хинолин или *карбохинолиновая кислота*. Но такое превращение требует окисления весьма осторожного. Гораздо легче вести окисление таким образом, чтобы окислилось бензольное ядро, не содержащее азота; оно служит при этом материалом для образования карбоксильных групп. Если вы подвергаете окислению не простой хинолин, а хинолин замещенный, тог-

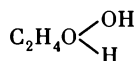


да не только разрушение левой половины частицы даст начало образованию двух карбоксильных групп, находящихся на орто-месте, но и метильная группа, на-

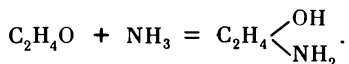
ходящаяся в правой половине частицы, будет служить тоже материалом для образования карбоксильной группы, и получится таким образом *трикарбоновая кислота*. Это раз. Затем, если вы имеете замещенный хиолин и если замещающая группа стоит не в том ядре, в котором находится N, а в другом, то разрушения этого последнего уводит группу вовсе, и таким образом по продукту окисления можно заключить о положении замещающего радикала.

Хиолин, подобно пиридину, конечно, должен быть способным присоединять водород. Действительно, действием восстанавливающих веществ можно получить присоединение к хиолину большего или меньшего количества водорода. Затем хиолин, подобно пиридину, имеет отношение к алкалоидам организованной природы, т[ак] к[ак] и самое первое получение этого вещества произошло из алкалоидов.

Вот это главнейшие представители замкнутых, так сказать, группировок. Впоследствии мы еще с ними встретимся; теперь же в связи с ними я скажу несколько слов об алкалоидах. Но прежде чем перейти к ним, скажу о веществах аммиакальных, заключающих водный остаток. Это так называемые гидрат-амины, или гидро-амины. Вещества эти близко связаны с теми, потому что являются, как бы гидральдинами. В особенности отношение это выяснено для веществ, связанных с окисью этилена. *Вюрц* показал, что если на окись этилена действовать аммиаком, то происходит прямое соединение, и притом получается не одно какое-нибудь вещество, но, смотря по количеству взятой окиси этилена, получается вещество, состоящее из одной частицы аммиака и большего или меньшего количества частиц окиси этилена. Без потери чего-либо происходит соединение. Эта реакция вам должна напомнить образование полисоединений гидратов. Припомните, что вообще на некоторое количество частиц окиси этилена будет присоединяться одна частица воды, и затем получаться поли-этиленные алкоголи, обыкновенно рядом несколько полиэтиленных спиртов: ди-этилен, три-этилен и т.д. Вот здесь это самое будет иметь место. Возьмем n частиц окиси этилена — $n\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NH}_3$. Как, спрашивается, происходит здесь реакция? Мы знаем, что окись этилена присоединяет вообще различные вещества на счет, так сказать, своего кислорода. В самом деле, напр[имер], при действии воды что происходит?

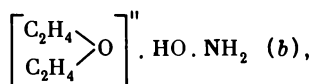


— образуются 2 водных остатка, т.е. кислород послужил материалом для образования водного остатка, и мы получим обыкновенный гликол. То же самое имеет место и при действии аммиака, т.е. кислород образует водный остаток с аммиачным водородом, и затем получается замещенная щелочь с содержанием водного остатка. Возьмем самый простой случай: частицу на частицу, то есть тот случай, который соответствовал бы гликолу, и в результате мы имеем тоже гликол, но только обменявший один из своих водных остатков на остаток аммиакальный:



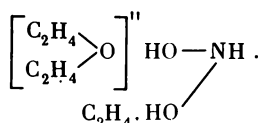
Если группу этила, в котором один атом водорода замещен водным остатком, назовете окс-этилом, то все это будет *окс-этил-амин*. Но на этом дело не останавливается; мы можем иметь, если возьмем 2 частицы окиси этилена — *ди-окс-этил-амин*, если три — *три-окс-этил-амин*. Но если больше, если 4, 5, 6..., то как объяснить там реакцию? Сначала это и было странным; но затем, когда несколько ближе познакомились с натурой и строением полиэтиленных спиртов, то всякая странность исчезла. Там группы связываются кислородом; то же самое может быть и здесь; точно так же кислород может служить для связи групп C_2H_4 между собою, и мы можем иметь, с одной стороны, ди-окс-этил-амин — $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO})_2\text{HN}$

(а) или три-окс-этил-амин — $(C_2H_4 \cdot HO)_3N$, но вместе с тем возможен такой случай —

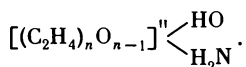


т.е. две группы C_2H_4 соединены между собою кислородом и дополнены водным и аммиачными остатками, иначе говоря, вы будете здесь иметь радикал ди-этилен-гликола, соединенный с водным остатком и еще с аммиакальным. Вот эти два вещества (а и b) будут между собою изомерны, если хотите — метамерны.

Далее представьте себе, что еще присоединено $C_2H_4 \cdot HO$, тогда мы получим:



Раз мы допустили подобное уплотнение посредством кислорода, то должно принять, что здесь нет предела этому уплотнению, и мы будем иметь для этих веществ такую общую формулу:



Так что вы можете иметь первичные гидратные амины, в которых группа C_2H_4 повторяется значительное число раз.

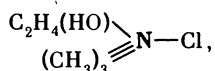
Вот эти общие соображения вполне прилагаются и к образованию альдегидных щелочей. В самом деле, что такое альдегид? Чтобы остановиться на простейшем, возьмем уксусный альдегид, окись этилидена $(CH_3CH)''O$. Если вы возьмете этилиденную группу, то вы вправе написать для нее все формулы, которые даны выше для этиленной группы. Альдегид, следовательно, будет подвергаться тем же конденсациям, как и окись этилена.

Одно может казаться неясным: на чем основано предположение, что водный остаток тут действительно существует. Но для этого есть прямое доказательство, а именно: те самые щелочи, которые мы можем получить из окиси этилена, можно получить и другим способом. Если вы возьмете бромистый этилен, то вы можете, как показал Гофман, действуя на него аммиаком, заместить один атом брома аммиакальным остатком:

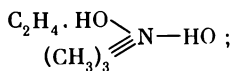


получается, как вы видите, бромированный этил-амин. Теперь второй атом брома может быть отнят вместе с водородом; тогда получится винил-амин, а также может быть двойным разложением замещен водным остатком. Реакция довольно общая и никакого сомнения не возбуждает, а между тем этим другим замещением получается то же самое вещество, как и при действии аммиака на окись этилена. Таким образом, мы вправе принять водный остаток в окс-этил-амине.

Описывать щелочи, которые сюда относятся, я не буду. Скажу вообще, что эти гидрат-амины не летучи, иные представляют кристаллические соединения, и есть между ними такие, которые играют некоторую роль. Вот, напр[имер], интересное вещество, которое представляет сполна замещенный аммоний, в котором заключаются три метила и окс-этильная группа. Если, следовательно, вы представьте себе



то вы будете иметь хлористый триметил-окс-этил-аммоний. Вы знаете, что из подобных веществ можно получить затем едкие аммонии, сполна замещенные; для данного случая имеем следующее:



это есть вещество, которое играет роль физиологическую; оно известно под названием *неврина* (холина) и получается из мозга, из того вещества, которое называется протагоном; также заключается в нервной массе; его можно получить и искусственно, так что относительно его химической природы нет никакого сомнения.

Скажем теперь в общих чертах об алкалоидах. Вещества эти издавна обратили на себя внимание. Одним из первых алкалоидов был морфин, алкалоид опиума; затем оказалось, что вместе с тем находится, так сказать, целая плеяда алкалоидов. На открытие их имело в прежнее время влияние так называемое лечебное направление; наблюдали действие на организм различных трав и затем стали искать в них действующих веществ. Эти вещества оказались вообще телами, имеющими щелочной характер и содержащими азот. Их называли алкалоидами. Когда это раз было установлено для опиума, то тотчас пошла работа и с другими веществами, и найдены были алкалоиды, напр[имер], хинной коры, напр[имер], *цинхонин*, *цинхонидин*, *хинин*, затем *кониин*, *стрихнин*, *бруцин*, *атропин*, *вератрин* и т.д. — словом, целый ряд таких веществ; и вот, исследуя эти различные вещества, изучая их свойства, довольно рано отличили то, что рядом с общими признаками всех алкалоидов является различие в одном отношении: одни алкалоиды содержат кислород и более летучи, другие кислорода не содержат и летучи менее. Очевидно, с нашей теперешней точки зрения, это вещества, которые ближе стоят к аминам искусственным, а именно к пиридину и хинолину. В последнее, можно сказать, пятилетие выяснено, что в них присутствует либо группировка пиридина, либо хинолина, либо обе вместе. Дальше об алкалоидах в следующий раз.

Лекция XXXIV. Прежде всего дополню описание щелочей с замкнутой группировкой еще несколькими замечаниями. Мы говорили о том, что эти вещества являются способными присоединять к себе различные тела, между прочим, и водород. На это последнее обстоятельство стоит обратить внимание, потому что гидрогенизированные пиридины и хинолины присутствуют в органических щелочах в природе, и именно это присутствие обуславливает большое разнообразие их производных. Если вы возьмете, напр[имер], пиридин, в котором, как вы знаете, группа (CH)₅ соединена с азотом N, то вы здесь имели бы возможность замещения только бензольного водорода. Но представьте себе, что вы имеете продукт восстановления, и тогда вы имеете, кроме группы (CH)₅, присоединенный к ней водород максимум 5 раз и один водород присоединяется к азоту —

(CH)₅

NH.

H₅

Таким образом, восстановленное вещество является уже вторичной щелочью и получается возможность замещения еще и водорода аммиачного. Это повторяется всюду, и другими различными замещениями, которые могут вести к образованию нецельных частиц, могут образоваться новые тела, все более и более сложные. К разряду этих веществ принадлежат алкалоиды.

Начало изучения алкалоидов положено было в 37 г. нынешнего столетия открытием в опиуме морфина, которое принадлежит Сертюрнеру (Sertuerner). Затем в последствии времени, исследуя другие вещества, открыли массу других алкалоидов. Само собою разумеется, что изучение этих веществ не могло не

связываться с теоретическими представлениями того времени, которые зависели от общих теоретических начал, положенных в основание органической химии. Так, напр[имер], был взгляд, по которому алкалоиды являлись аммиакальными соединениями с теми или другими органическими группами или, как говорили, это были парные соединения. В самом деле, тогда множество веществ рассматривалось, как парные соединения. Начало этому рассмотрению дали кислоты, содержащие серу и которые являлись как бы серной кислотой, вводящей за собою органическую группу. Затем этот взгляд был распространен на различные другие вещества; так, кислоты органические, щавелевая кислота, рассматривались как жирные соединения, и вот долгое время был приурочен такой взгляд и к алкалоидам²¹⁵.

Более подходящим было рассматривание этих веществ как соединений не самого аммиака, а его остатка, как амидов. Само собою разумеется, что как скоро были сделаны открытия Вюрца, были получены многообразные искусственные амины, то все это подвинуло весьма много теоретические взгляды на алкалоиды и т.к. везде в органических алкалоидах присутствует азот, так как они прямо соединяются с соляной кислотой, то эти вещества стали рассматриваться как замещения аммиака. Кроме того, способ метилирования, т.е. обработка аминов иодистым метилом или иодистым этилом, который дает возможность определить количество незамещенных аммиакальных водородных атомов, был приложен и здесь. Таким образом, было узнано, что большая часть алкалоидов вторичны.

Далее, третий взгляд, более нового времени, возник вследствие изучения строения пиридина и хинолина и состоит в приурочении алкалоидов, главным образом, к этим веществам.

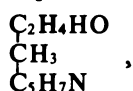
Описывать, разумеется, эти вещества я не буду, но в кратком очерке укажу на некоторые из них.

Алкалоиды весьма распространены; большая часть их обладает более или менее сильным физиологическим действием, часто ядовитым, и вот с этой точки зрения алкалоиды заслуживают внимания. Из простейших алкалоидов бескислородных, вообще летучих, можно указать на алкалоиды *цикуты* — каниин $C_8H_{16}(NH)$ и на алкалоид табака — никотин $C_{10}H_{14}N_2$. Гуго Шифф из алдегида масляного получил особый альдин, который оказался одинакового состава с кониинном. Хотя еще не вполне разъяснено, каково строение конинина в подробности, но мы можем его рассматривать, как триметилированный гекса-гидро-пиридин. Что касается до гекса-гидро-пиридина $C_5H_{10}NH$, то это вещество с одной стороны было получено искусственно, с другой — может быть также получено из слабо щелочного вещества *пиперина*. Посредством действия щелочей из пиперина получено жидкое вещество, которое названо было пиперидином. То же самое вещество было получено редукией пиридина. Теперь, если вы вместо трех атомов водорода поставите здесь три метила $C_5H_8(CH_3)_3N=C_8H_{17}N$, то вы имеете формулу конинина, вещества, которое весьма ядовито. Никотин заключает уже не 8, как здесь, а 10 атомов угля и содержит вместе с тем два атома азота. Строение его хорошенько не известно, но окисление его ведет к карбо-пиридиновой кислоте. Всего лучше думать, что никотин есть гидрогенизированное производное *ди-пиридила*, которое по отношению к пиридину будет тем же, чем дифенил по отношению к бензолу. Продуктом редукии такого ди-пиридила является, по-видимому, никотин. Редукию вы можете представить себе здесь весьма различным образом, и поэтому можно сказать, мы вполне еще не определяем строения вещества.

Между кислородсодержащими алкалоидами более простыми и поэтому примыкающими до некоторой степени сюда же можно указать на *атропин*. В растении *Atropa Belladonna* заключается особый алкалоид, который отличается способностью, будучи введен в глаз, расширять зрачки, вследствие чего он весьма

употребителен в глазной медицинской практике, в особенности при воспалении глаз. Рядом с ним может быть, пожалуй, поставлен *дьюбузин*, далее *гиосциамин*, затем *гиосцин*. Все эти так называемые мидриатические алкалоиды действуют главным образом на зрачок.

В последнее время Ладенбург особенно занимался исследованием атропина и установил его принадлежность к производным пиридина. В главных чертах вот что было доказано: атропин, гидратируясь, распадается, раскалывается, с одной стороны, на *троповую* кислоту, которая есть одна из окси-карбо-кислот; с другой стороны, рядом с троповой кислотой получается новая щелочь, более простая, которая носит название *тропина* $C_8H_{15}NO$, а из этого тропина выделением воды может получиться еще щелочь *тропидин*. Присоединяя к нему CH_3J и обрабатывая затем едким кали, мы можем получить вместе с $(CH_3)_2NH$ вещество состава $C_7H_{10}O$ — *тропилен*, строение которого неизвестно. Но во всяком случае как тропидин, так и тропилен, судя по содержанию этих веществ, суть производные пиридина. Каким образом они построены, сказать положительно мы не можем. Но тропин, напр[имер], есть гидрогенизированный пиридин, в котором один водород замещен метилом, а другой — окс-этиловой группой, т.е.



т.е. это двузамещенный тетра-гидро-пиридин. Из атропина получен был целый ряд искусственных или полусинтетических щелочей.

Если мы дальше пойдем, то найдем и более сложные алкалоиды, заключающие в себе несомненно хинолиновую группировку. К ним принадлежат: очень употребительный, наиболее известный *хинин* и *цинхонин* и сюда же относятся *стрихнинные алкалоиды*, которые отличаются от первых сравнительно меньшим количеством водорода и, по-видимому, содержат радикал неопредельный там, где в хининовых алкалоидах — предельный; алкалоиды эти сильно ядовиты. Что касается до хининовых алкалоидов, то они и до сих пор подвергаются еще многим исследованиям, и было уже сказано, что из хинина и цинхонина впервые получен был хинолин, от первого он и получил свое название. Прежде считали оба эти алкалоида тождественными, но в самое новое время найдено, что они отличаются друг от друга как содержанием углерода, так и содержанием водорода и кислорода. Вот формула цинхолина: $C_{19}H_{22}N_2O$, а вот формула хинина: $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Главное различие здесь заключается в кислороде; и в самом деле оказывается, что при некоторых осторожных обработках можно получить из хинина окси-хинолин при тех условиях, при которых из цинхонина получается хинолин.

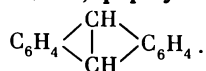
Кроме цинхонина и хинина находятся еще в хинной корке масса других алкалоидов; сюда принадлежат изомерные с хинином и цинхонином — конхинидин и цинхонидин, и много еще других алкалоидов, которые особенно разрабатывались химиком Гессе в Штутгарде.

Другую группу алкалоидов составляют алкалоиды стрихниновые; здесь будут *стрихнин* и *бруцин*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$ и $C_{23}H_{26}N_2O_4$, два алкалоида, которые стоят друг к другу в таком же отношении, как хинин к цинхонину. Кроме этих, есть еще и [мало] исследованные, но, очевидно, они все стоят в близком отношении, по составу, к этим более известным.

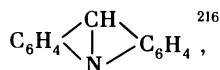
Дальше можно назвать алкалоиды опиума, с которых было начато изучение алкалоидов вообще. Они сравнительно богаты кислородом, довольно сложны и еще до сих пор не установлены окончательно, хотя известно, что во многих из них заключаются метиловые группы; такие вещества под влиянием хлористоводородной кислоты способны выделять хлористый метил и понятно, что получится переход к новым щелочам. Действительно, кроме природных здесь масса щелочей еще полусинтетических, так сказать: *морфин* $C_{17}H_{19}NO_3$, о котором мы уже

говорили; далее *наркотин* $C_{22}H_{23}NO_7$, затем кодеин $C_{18}H_{21}NO_3$, папаверин $C_{21}H_{21}NO_4$. Дальше распространяться об этих веществах не стану, так как они чисто химического значения не имеют почти. Из имеющих медицинское значение укажу на *вератрин* $C_{22}H_{59}NO_9$, полученный из чемерицы, *эзерин* $C_{15}H_{21}N_3O_2$ — из калабарских бобов — алкалоид, который интересен тем, что противоположно алкалоидам мидриатических не расширяет, а суживает зрачки. Заметим, в последнее время обратил на себя особенное внимание *кокаин*, который оказался способным возбуждать местную анестезию: капля, введенная к какому-либо месту тела, делает его совершенно нечувствительным.

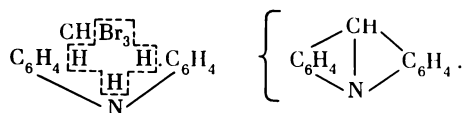
Заканчивая описание этих щелочей, т.е. собственно пиридина и хинолина, к которым алкалоиды примыкают, скажу еще, что мыслимы подобно производным типа бензола и нафталина, пиридину и хинолину, аналогичные производные антрацена, фенантрена и т.под. Мы должны иметь для каждого данного вещества углеводородного с ароматической группировкой возможность получения такого производного, где группа СН замещена азотом. Для антрацена $C_{14}H_{10}$ должен происходить алкалоид такого состава: $C_{13}H_9N$, и вот, действительно, (для антрацена) такой алкалоид был найден сначала в воде каменного [дегтя]*, затем Гребе и Каро приготовили его искусственно и именно способом, который не оставлял никакого сомнения или, по крайней мере, который дал большое право думать, что это есть производное антрацена. Алкалоид этот получил название *акридина* и должен быть изучен, так сказать, по отношению своему к антрацену. Антрацен, вы помните, формулируется таким образом:



Теперь, если вы одну из групп СН заместите азотом трехатомным, то вы будете иметь такую формулу:



т.е. формулу акридина. Вот каким способом удастся получить это вещество синтетически. Действуют хлороформом на дифенил-амин или муравьиной кислотой в присутствии хлористого цинка, или, наконец, щавелевой кислотой, которая, как известно, может являться представительницей кислоты муравьиной; с точки зрения приведенной формулы получение не представляет затруднения. В самом деле, если вы имеете дифенил-амин, если вы затем для большей простоты берете бромформ $CHBr_3$, то вам стоит только представить себе, что (в самом деле) 3 атома брома с водородом в виде бромистого водорода уходят, а СН связывается с каждой из групп, теряющих водород:



Если мы вместо бромформа возьмем муравьиную кислоту, то тогда должна будет выделяться вода, для чего понадобится хлористый цинк. Очевидно, такой способ получения вполне согласен с приведенной формулой этого вещества, и мы можем получить целый ряд азотистых веществ такой постройки.

Этим я закончу описание аминов, т.е. описание собственно, так сказать, щелочей, в которых азот является в соединении с радикалом бескислородным.

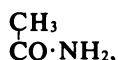
Вы знаете, что соединение азота возможно и с кислородсодержащими радикалами. Формулировать это можно так: мы знаем аммиакальные производные,

* В тексте ошибка: "угля" — Прим. ред.

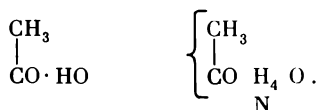
представляющие аммиак, где Н замещен алкольным радикалом, но знаем и такие, где аммиак явится замещенным радикалом кислотным. Общие формулы здесь будут те же самые; мы можем получить: 1) $R'H_2N$, 2) R'_2HN , [или] $R''HN$ и 3) R'_3N или $R'''N$. Первые будут производные первичные, вторые — вторичные, третьи — третичные. Все они носят названия амидов или амидных производных. Сейчас же замечу, что здесь мы не имеем такого громадного разнообразия, как для аминов, а, именно, формы вторичные и третичные сравнительно мало известны. Но, с другой стороны, разнообразие увеличивается тем, что вещества, заключающие водный остаток, здесь очень многочисленны, и кроме того, мы знаем теперь множество еще и таких веществ, которые стоят на половине, так сказать, между аминами и амидами, т.е., с одной стороны, заключают радикал кислотный в своей частице, с другой — алкольный. Напр[имер], вторичное производное такого состава $R'r'HN$, где R' кислотный радикал, а r' алкольный, будет с одинаковым правом принадлежать и к амидам, и к аминам. Таких амидо-аминов множество.

Разумеется, ограничимся здесь рассмотрением вообще главных отношений. В чем, спрашивается, эти отношения заключаются?

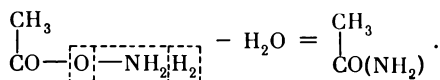
Прежде всего для амидов, по способу их образования, хорошо известно отношение их к аммиачным солям. Возьмите, для того, чтобы это было ясно, отдельный конкретный пример. R пусть будет у нас радикал уксусной кислоты, следов[ательно], C_2H_3O , в соединении с аммиачальным остатком H_2N ; это будет CH_3 , соединенное с CO , которое соединено с аммиачальным остатком:



т.е. вообще вы можете сказать, что амид представляет кислоту, в которой водный остаток замещен аммиачным, или амид есть соединение радикала кислоты с аммиачным остатком. Теперь, аммиачная соль кислоты это есть вещество, получаемое присоединением к ней трех атомов водорода и одного атома азота, или продукт замещения водорода гидратного аммонием NH_4 , т.е.

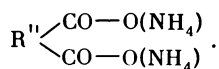


Сравните формулы — амида и аммиачной соли, — и вы увидите, что разница между ними заключается только в частице воды: удалите из соли H_2O и вы будете иметь H_2N . Можно изобразить это подробнее: представим себе, что CO соединено посредством кислорода с частицей аммонийного типа. Если этот кислород уйдет с двумя атомами водорода, то мы имеем переход к амиду:



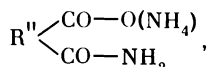
Отношение это не просто схематическое, а отношение, имеющее реальные основания: этим способом в 30-х годах впервые и были получены амиды, а именно, аммиачальные соли при нагревании теряют воду и получаются амиды: из уксусно-аммиачной соли получается уксусный амид, из бензойно-аммиачной — бензойный амид и пр.

Возьмите теперь кислоту двусосновную. Очевидно, отношение от этого не изменится. В самом деле, если вы имеете R'' — радикал углеводородный двуатомный, то аммиачная соль для такого радикала будет вот какой:

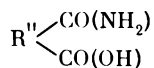


Если отсюда выделится вода, то вы будете иметь переход к амиду двуосновной кислоты и действительно, нагревание щавелевой аммиачной соли ведет к соответствующему амиду, известному под именем *оксамида*.

Если вы теперь возьмете в расчет, что здесь две группы и что изменение может идти последовательно, то является вопрос, что будет, если из этих групп потеряет воду одна, а другая останется, следовательно, на своем месте:

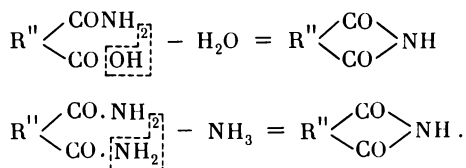


получается, очевидно, вещество, которое стоит на середине между аммиачной солью и амидом. Сравните это половинное, так сказать, вещество с кислотой, точно так же, как мы сравнивали с кислотой *амид*, то есть вместо NH_2 мы ставим HO , то мы имеем $< >^{17}$ кислую аммиачную соль. Если вы эту соль подвергнете нагреванию, тогда, очевидно, один только атом NH_4 может подвергнуться превращению в амидную группу и вы получите амидное производное:



и это производное будет не чем иным, как гидрат-амидом той самой кислоты, которая производит кислую аммиачную соль. Этот особый род гидрат-амида имеет и особенное название: так, для щавелевой кислоты мы можем иметь *оксаминовою кислоту*, для янтарной — *сукцин-аминовую кислоту* и т.д.

Разнообразие на этом еще не останавливается: из таких веществ возможно представить себе дальнейшее выделение воды, которое пойдет на счет водорода аммиакального остатка и на счет водного остатка. Мы можем представить себе такое образование, пожалуй, и из амида какой-нибудь двуосновной кислоты, тогда только должна выделяться вместо воды частица аммиака:



Это есть формула так называемых *имидов кислот*. Напр[имер], для угольной кислоты мы имеем карб-имид, он же циановая кислота $\text{CO} \cdot \text{NH}$; для янтарной *сукцин-имид* $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$. И вот по отношению к этим веществам нужно заметить, что нет возможности решить, такая ли в сущности формула принадлежит им, или же то, что мы называем имидом, есть скорее замещение вторичное. В самом деле, если вы удвоите формулу — $[\text{R}''(\text{CO})_2](\text{NH})_2$, то ведь это можно уже рассматривать как производное двух частей аммиака, в которых два радикала двуосновных заместили по атому водорода.

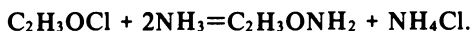
Решить, имеют ли амиды формулу простую или же удвоенную, мы не можем — мало мы имеем для этого данных.

Лекция XXXV. Указывая на отношение аммиачных солей к амидам, я сказал, что это действительное, реальное отношение. В самом деле, нагреванием аммиачной соли мы получим амид. Само собою разумеется, что если мы будем иметь кислоту большей атомности или основности, то мы можем получить и большое число производных. Вообще какой-нибудь трехатомный радикал R''' может давать производные или с двумя водными остатками и с одним аммиакальным

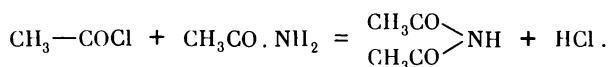
$(\text{HO})_2$ или с одним водным остатком и двумя аммиакальными HO
 $\text{R}'''\text{NH}_2$ $\text{R}'''(\text{NH}_2)_2$

или вовсе без водных остатков, а с одними только аммиакальными. Вы видите, стало быть, что здесь может иметь место весьма различное число производных.

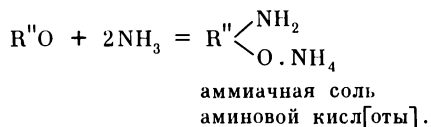
Но кроме этих отношений к аммиачным солям, отношений, которые согласуются с фактами и со способами получения этих веществ, существуют для амидов и другие способы образования, которые отчасти напоминают те, что мы видели при аминах. Это последнее замечание относится по преимуществу к действию галоид-ангидридов кислот на аммиак. Само собою разумеется, что здесь реакция должна происходить еще легче, чем она происходит у аминов, так как, вы знаете, хлор кислотный в хлор-ангидриде, положим, в хлористом ацетиле, обменивается очень легко с водородом и весьма легко с аммиаком вступает в двойное разложение, результатом чего является — *ацет-амид* и нашатырь:



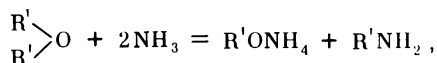
Этот способ, не имея значения для получения амидов однозамещенных, так как их проще получить другим способом, применяется для получения амидов двухзамещенных. Напр[имер], действуя хлор-ангидридом на замещенное уже вещество, можно перейти к амидам дальнейшего замещения:



Затем амиды получаются еще и действием ангидридов кислот на сухой аммиак. Этого действия мы уже отчасти касались. Если мы имеем ангидрид кислоты двусосновой, то в таком случае происходит аммиачная соль аминовой кислоты, если возьмем ангидрид кислоты одноосновой, получится аммиачная соль и рядом с ней амид. В самом деле, реакция заключается в присоединении к этой ангидридной частице R''O аммиака в количестве двух частиц; но присоединение идет таким образом, что мы имеем, с одной стороны, NH₂ присоединившимся непосредственно к радикалу, с другой стороны — присоединившуюся посредством кислорода группу аммонийную:



Но присоединившиеся азотистые группы не одинакового значения. В самом деле, если вы возьмете ангидрид с радикалом R' одноатомным, то действие аммиака распределится таким образом:

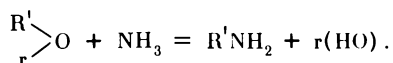


т.е. вы имеете, с одной стороны, аммиачную соль, с другой — амид. Таким образом, если вы действуете на уксусный ангидрид аммиаком, вы получаете ацет-амид и уксусно-аммонийную соль. Отсюда уже недалек переход и к вопросу о том, что если мы возьмем ангидрид смешанный, алкогольно кислотный? Обозначим его таким образом:

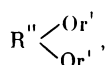


это, стало быть, сложный эфир. Что будет, спрашивается, если сухой аммиак действует на сложный эфир? В таком случае может присоединиться аммиакальный остаток или к R, r и тогда получится аммиачная соль кислоты рядом с амином, — или аммиакальный остаток присоединится к радикалу кислотному, и получится,

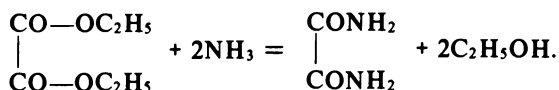
с одной стороны, амид, с другой — спиртовый аммиак. В действительности отступает этот последний случай, т.е. действие сложного эфира на сухой аммиак ведет к образованию, с одной стороны, амида, с другой, спирта:



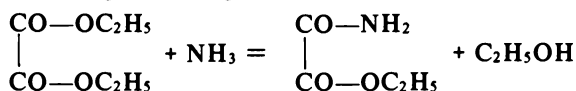
Вот главные способы получения амидов. Прибавлю еще, что если вы имеете дело с эфиром, то тогда, когда у вас радикал R не одноатомный, как мы брали, а двуатомный, реакция идет несколько сложнее, напр[имер], если R кислоты двусосновой соединен посредством кислорода двумя радикалами одноатомными —



то действие аммиака может вести к выделению обоих г в виде спирта и превращению, стало быть, кислотного радикала в ди-амид. Так и бывает в некоторых случаях; но при изменении условий реакция может пойти и так, что из двух групп Og одна только группа заменяется аммиакальным остатком, тогда получается, очевидно, тело, которое, с одной стороны, представляет амид, с другой — сложный эфир или, что все равно, это есть сложный эфир аминовой кислоты. Так, напр[имер], если вы возьмете щавелевый эфир и действуете водным аммиаком, в результате получится у вас спирт и *окс-амид*:



Но если вы возьмете щавелевый эфир и действуете аммиаком сухим или растворенным в безводном спирте, то реакция становится на первой фазе и получится, с одной стороны, спирт, с другой — эфир оксаминовой кислоты:

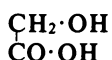


У этого вещества есть свое эмпирическое название — окса-метан, которое распространилось и на различные другие эфиры оксаминовой кислоты, которые вообще называются оксаметановыми.

Обращаясь теперь вообще к свойствам амидов, можно сказать, что в большинстве случаев это тела кристаллические. Уклонение в этом случае представляет простейший амид, который довольно долго оставался неизвестным, именно *форм-амид*. Гофман, однако, показал, что форм-амид может быть получен обыкновенным путем; это жидкость, кипящая при 193°. Ацет-амид и вообще амиды при перегонке частью разлагаются с дальнейшею потерей воды. Стоит заметить то главное отношение, что все амиды могут гидратироваться, т.е., если вы берете амид и нагреваете его с водой, то по мере того, как вода присоединяется, амид переходит в аммиачную соль. Очевидно, могут быть здесь случаи и обратной реакции, т.е. случаи, аналогичные со случаями этеризации. Действительно, исследования профессора Меншуткина показали, что здесь мы имеем полную аналогию. Мы имеем здесь известную начальную скорость и предел реакции, так что, если мы возьмем известное количество аммиака и кислоты в виде аммиачной соли, что нагреванием получим известное количество амида и воды и образование амида до конца не пойдет, но если выделяется из сферы действия вода, то амид образуется до конца.

Если вы берете отдельную реакцию, т.е. прибавляете к амиду щелочи или кислоты, то превращение его гидратацией пойдет до конца: весь амид распадается

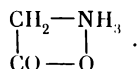
на свои компоненты. Это обратное превращение амидов есть, можно сказать, одно из главных характерных свойств этих веществ. Затем, само собою разумеется, что для амидов мы можем получать различные другие производные. Так, напр[имер], все те замещенные производные, которые существуют для кислот, могут повторяться и для амидов, т.к. в их состав различными приемами мы можем вводить замещенные радикалы кислот. Нитрованные, напр[имер], бензойные кислоты могут давать нитрованные амиды, охлоренные — охлоренные амиды, может получиться, напр[имер], иодистый ацет-амид. Интересно затем обратить внимание на химические отношения амидов кислотных. В самом деле, имея аммиачные производные, можно поставить вопрос, могут ли они соединяться с кислотой в аммонийный тип. Оказывается, что здесь значение кислорода, заключающегося в радикале кислоты, обнаруживается довольно редко: амиды первичные почти не щелочи, т.е. они могут соединяться с галоидоводородными кислотами, но не прочно. Если же мы возьмем амиды сравнительно более богатые кислородом, — такими будут некоторые вторичные амиды, — то там не только нет способности образовывать соединения с кислотой, а есть, напротив, способность, так сказать, кислотная: аммиачный водород приобретает способность обмениваться на металлы, хотя не на все (ртуть, серебро). Кстати будет заметить, что, если мы возьмем кислородные производные самого аммиака, то и тут кислотные свойства высказываются довольно резко. Я разумею именно производные гидроксил-амин. В самом деле, для гидроксил-амин можно получить замещенные производные, которые будут вот какого состава: $R'H_2NO$ или R'_2HNO . Кислород находится в них по всей вероятности в виде водного остатка, и действительно, такие производные были получены Лоссеом и оказались обладающими кислотными свойствами. Напр[имер], мы знаем кислоту бензгидроксамовую $C_6H_5 \cdot CONH(OH)$, ацетгидроксамовую и пр. Если, не ограничиваясь теми кислотами, которые заключают только одни карбоксильные группы, мы возьмем и такие, где кроме этих групп, или, пожалуй, все равно, — кроме гидроксильных групп кислого характера, присутствуют еще гидроксильные группы алкогольного характера, то там, очевидно, мы будем иметь и амиды другого рода и притом с большим разнообразием. Возьмем простейший конкретный случай. Если мы будем иметь гликолевую кислоту, которая есть вещество с двумя водными остатками, одним — кислотным, другим алкогольным:



то, очевидно, будут получаться разнохарактерные производные, смотря по тому, где встанет аммиачный остаток. Здесь мы можем иметь два случая замещения: аммонийный остаток может стать на место кислотного или алкогольного водного остатка или оба OH могут быть замещены аммиачным остатком. То, что я сейчас сказал для кислоты гликолевой, само собою разумеется, прилагается вполне и для молочной кислоты. Если замещение простирается на кислотную водную группу, то получается амид этой кислоты, но если мы будем иметь замещение алкогольного остатка аммиаком, тогда получается особый и весьма, можно сказать, курьезный класс веществ. Это будут вещества, которые, с одной стороны, щелочи, потому что в них находится аммиачный остаток, поставленный в условия, близкие к тем, которые мы встречали в аминах, а, с другой стороны, мы имеем в них водный остаток кислотный: таким образом, эти вещества будут представлять кислотные и аминные свойства одновременно. Вещества этой категории называются амидо-кислотами и их не надобно смешивать с аминными кислотами. Для жирных веществ этого ряда, напр[имер], для производных гликолевой кислоты существует еще и другое название *глицины*, и, как мы увидим дальше, для других веществ этого ряда существуют еще свои, чисто эмпирические названия.

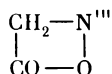
Отношения этих веществ очень курьезны; с одной стороны, амидо-кислоты

этого порядка действительно имеют способность насыщать щелочи и давать определенные соли, но, с другой стороны, те же самые вещества имеют способность соединяться с галоидо-водородными кислотами, с соляной, в особенности, образуя довольно прочные соединения аммонийного типа. При таких условиях трудно себе представить, чтобы в массе вещества, в массе частиц его, одним частицам принадлежали кислотные свойства, другим алкогольные, но без всякого взаимодействия друг на друга; поэтому всего вероятнее предполагать строение этих веществ таким, что здесь, в сущности, мы не имеем ни аммиачального остатка, ни водного, но водород водного остатка присоединился к аммиачному, а кислород его вступает с азотом в соединение



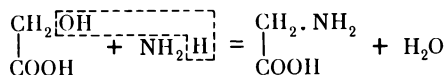
Тогда это будет производное аммонийного типа, только, так сказать, замкнутое, т.е. мы будем иметь типа аммония NX'_3 , в котором $2\text{X}'$ замещены двухатомной группой $\text{—CH}_2\text{—COO}$. Если мы возьмем группу $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ и, с одной стороны, присое-

диним к ней азот непосредственно, с другой, посредством кислорода —

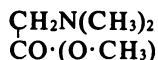


— то вы видите, что мы опять встречаемся с той же замкнутой группировкой, напоминающей нам группировку аурина, красильных аммиаков, и пожалуй, лактонов.

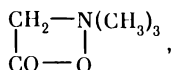
Если в тех условиях, в которых вы должны получить амидо-кислоту при действии аммиака, взять аммиак, сполна замещенный, то реакция тем не менее происходит, и все три замещающие группы остаются. В самом деле: если бы мы формулировали образование амидо-уксусной кислоты таким образом —



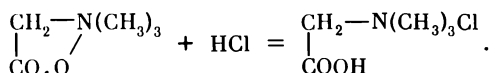
и употребили вместо аммиака триметиламин, то мы должны были бы получить думетилированное производное и метильный спирт или триметилированное, но такое, в котором третий метил должен был заместить водород, примыкающий к кислороду водного остатка карбоксила (в силу этерификации), т.е. должно было бы получиться вещество, где три метильные группы имеют разное значение:



На деле же оказывается, что получается вещество

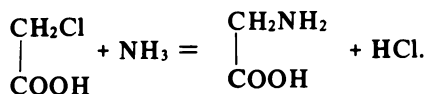


где все три метильные группы присутствуют и разницы между ними нет. Такое вещество найдено было в природе, в свекловице и представляет триметилированный глицин, который носит название *бетаина*. Вещество это обладает щелочным характером, который весьма просто объясняется. Под влиянием какой-нибудь кислоты, напр[имер], HCl , может образоваться водный остаток и вы получите производное хлористого аммония:

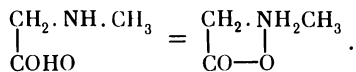


Если вы имеете глицин незамещенный, то можете себе представить, что один атом водорода из группы NH_2 отрывается, и так как под влиянием щелочи аммонийный тип через это нарушен, то в соединение с кислородом вступает металл, напр[имер], калий, и получится калиевая соль соответствующего глицина. Отношение, как видите, довольно любопытное.

Что касается до способа получения этих веществ, то простейший способ, который указывает вместе с тем на их отношения, заключается в том, что галоидные производные кислот подвергаются действию аммиака. Напр[имер], монохлор-уксусная кислота под влиянием аммиака дает [амидо-уксусную кислоту]:²¹⁸



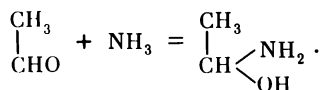
Надобно заметить, что гораздо раньше, чем амид уксусной кислоты был этим способом получен, он уже был известен. В самом деле: амид уксусной кислоты и его гомологи являются нередко продуктами разложения белковых веществ, т.е. составных частей организма животных, и вот впервые французский химик Бракон получил кристаллическое вещество, имеющее сладковатый вкус; вещество это в силу сладкого вкуса и в силу происхождения его из клея было названо гликоколом. Впоследствии оказалось, что это есть не что иное, как амидо-уксусная кислота. Теперь укажу на отношение его к бетайну. Если берете монохлоруксусную кислоту, то при действии на нее аммиака происходит замещение хлора; принимая, что здесь происходит только замещение хлора группой NH_2 , следовало бы предположить, что при действии сполна замещенного аммиака на монохлоруксусную кислоту эта реакция невозможна: хлор должен бы был выделиться в виде хлористого метила, что трудно предположить, чтобы произошло. Между тем реакция происходит, и это служит доводом в пользу той замкнутой формулы, которую я указал. Кроме бетайна, т.е. кроме сполна замещенного производного, мыслимо производное не вполне замещенное:



Вот такое вещество — однометилированный гликокол, или метил-амидо-уксусная кислота, носит эмпирическое название *саркозина*, название, указывающее на то, что вещество это получается при некоторых условиях из мяса; и действительно, оно получено в числе продуктов превращения белковых веществ.

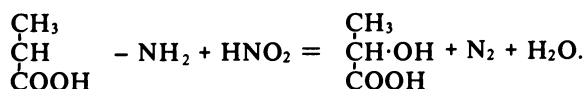
Лекция XXXVI. Я указал на класс тех амидо-производных кислот, которые носят название глицинов, где, как мы видели, аммиакальный остаток находится на месте водного остатка алкогольного, и рассмотрел собственно глицин, или, гликокол, простейшее из этих производных, происходящее от уксусной кислоты; ему вероятнее всего приписать замкнутое строение. Что касается до образования этого вещества, то был указан тот способ, который связывает его с уксусной кислотой; действуя на хлоруксусную кислоту аммиаком, мы получим гликокол, действуя метил-амином, получим метилированный гликокол — *саркозин*; действуя триметиламином, получим вещество с тремя метильными группами — *бетайн*, который особенно свидетельствует о том, что веществам этим надобно приписать замкнутое строение. Кроме этого способа образования гликокола существует еще и другой способ, именно тот, которым он был прежде получен из клея, откуда и его название. Если же мы возьмем более сложный гомолог, то найдем еще способ происхождения — синтетический, имеющий некоторый исторический интерес. Способ этот заключается в действии на альдегид-аммиак цианистого водорода. Вы припомните, что действие цианистого водорода на альдегид в присутствии соляной кислоты ведет к образованию молочной кислоты, гомологом

которой является и кислота гликолевая. Понятно, что если участвует аммиакальная группа, то происходит аммиакальное производное — и вот из уксусного альдегида в соединении с аммиаком действием синильной кислоты получается соответствующее гликоколу производное — α -амидо-пропионовая кислота. Строение альдегид-аммиака с точностью неизвестно, но есть вероятность, что это вещество переходит таким образом, что с одной стороны: образуется водный остаток, с другой — аммиакальный остаток присоединяется:



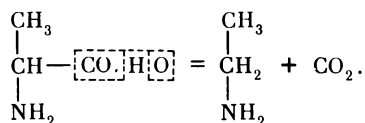
Теперь, если мы представим себе, что при действии цианистого водорода замещается группа ОН цианом и образуется частица воды, и затем под действием кислоты соляной, которая нужна для этого образования, циан переходит в карбоксильную группу, то вы имеете соединение, представляющее пропионовую кислоту, где водород, ближайший к карбоксильной группе, замещен NH_2 , следовательно, α -амидо-пропионовую кислоту. Вещество это было получено, когда эта реакция еще не была разъяснена, и потому оно имеет особое эмпирическое название — *аланин*. Когда Штреккеру удалось впервые получить из аланина молочную кислоту, то переход этот явился синтезом вещества более сложного (молочной кислоты) из менее сложного (уксусного альдегида). Очевидно, что этот способ может быть распространен и на другие вещества. Сам гликокол получается из клея как продукт разложения белковых веществ тем или другим способом, и не только в лаборатории химика, но и под влиянием жизнедеятельности организма. Между этими веществами, имеющими, следовательно, физиологическое значение, кроме гликокола; заслуживают внимание *буталанин*, затем *лейцин*, одна из амидо-капроновых кислот, обыкновенный продукт превращения белка. Лейцин — опять название чисто эмпирическое, от белого цвета этого вещества; впоследствии отношение его разъяснилось более и оказалось, что из масляного альдегида лейцин может быть искусственно приготовлен.

По свойствам и по химическим изменениям все эти вещества отчасти между собою сходны. Что касается до свойств, то я уже указал на сладкий вкус гликокола, откуда и правильное его название; и действительно, все эти вещества отличаются растворимостью и вместе с тем сладким вкусом. Со щелочами они дают соли, могут еще распадаться довольно характерно, смотря по действию, в том или другом направлении. Действие азотистой кислоты в водном растворе разрушит аланин; здесь произойдет замещение аммиакального остатка водным, т.е. процесс тот же, которым от этил-амин действием азотистой кислоты переходили мы к этиловому алкоголю:

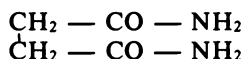


Получается не что иное, как α -окси-пропионовая кислота. Это есть в то же время та реакция Штреккера, которая обратила внимание на синтетическое образование этого вещества.

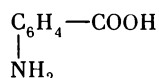
Другая реакция, общая всем этим телам, заключается в том, что при действии щелочи, напр[имер], при нагревании с баритовой водой, аммиакальный остаток не трогается, а откалывается, как это вы видели для кислот, элементы угольного ангидрида на счет карбоксильной группы — переход, следовательно, отвечающий происхождению болотного газа из уксусной кислоты, бензола из бензойной, амил-амин из амидо-капроновой кислоты; из аланина этим способом можно получить этил-амин:



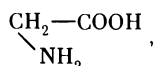
Затем подобные амидо-кислоты существуют и в ароматическом ряду. Там они уже с самого начала названы были амидо-кислотами (собственно, сначала и их называли аминными кислотами, но потом в виду смещения этого названия с настоящими аминными кислотами, какова, напр[имер], сукцин-аминовая



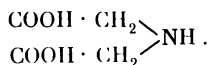
они переименованы в амидо-кислоты). Ясное дело, что для бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ мы должны иметь возможность трехизомерных продуктов замещения водорода аммиакальными остатками. Такое вещество впервые было получено чрез нитрование бензойной кислоты, и т.к. при нитровании происходит, главным образом, мета-производное, то мы и имеем здесь мета-амидо-бензойную кислоту



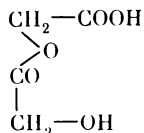
Вещество это является в виде белого, мелко-кристаллического тела со сладковатым вкусом. Остановившая ваше внимание на этом веществе и на гликоколе,



которому оно отвечает, ясно, что из этих веществ различным замещением, не только водорода амидо-группы, но и водорода карбоксильной группы, могут происходить различные производные. Напр[имер], замещение водорода этой группы COOH даст эфир, замещение водорода группы NH_2 — амин дальнейшего замещения и т.п. Между различными видами замещения мыслим и такой случай: если мы группу CH_2COOH , т.е. карбоксилированный метил, будет рассматривать, как радикал, то гликокол есть первичное аммиакальное производное, но кроме него можно представить себе и вторичные и третичные производные. Действительно, профессор Гейнтц показал, что кроме гликокола существуют более сложные вещества, так называемые *дигликол-амидная* и *тригликол-амидная* кислоты, и притом здесь может иметь место изомерия, которая предвидится теорией и которая понятна для вас после того, как мы говорили о гидрат-амидах, происходящих из окиси этилена. Такое вторичное производное, дигликол-амидная кислота, будет

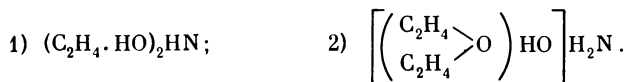


Но затем мыслим и такой случай, что в соединение войдет группа CH_2COOH удвоенная, т.е. две группы CH_2COOH могут быть соединены между собою так:

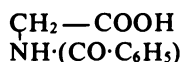


Тогда вы имеете, так сказать, радикал дигликоловой кислоты, и если этот радикал замещает один атом водорода в аммиаке, то получается вещество, заклю-

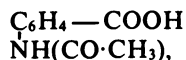
чающее первичный продукт замещения, но изомерный с вторичным. Напомню, что мы говорили о гидрат-амидах, так как аналогия здесь полная: с одной стороны, мы имеем этиленные группы, дополненные водным остатком и в количестве двух замещающих два атома водорода в NH_3 , с другой стороны, мы имеем две этиленные группы, связанные с кислородом, все это дополнено водным остатком, и затем составленная таким образом одноатомная группа замещает один атом водорода в аммиаке.



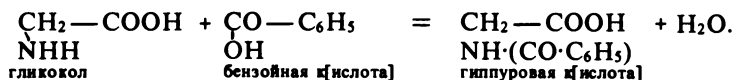
Но кроме этого являются случаи замещения различными другими радикалами, и вот между этими веществами, которые могут быть крайне разнообразны, встречается между прочим одно тело, которого название вам уже знакомо, а именно *гиппуровая кислота*. Моча травоядных животных — лошадей, коров — постоянно содержит это вещество. Гиппуровая кислота, как вы уже знаете, является материалом для приготовления бензойной кислоты, именно при кипячении с соляной кислотой дает бензойную и рядом с ней гликокол. Гиппуровая кислота есть не что иное, как продукт замещения амидного водорода в гликоколе радикалом бензойной кислоты:



Это есть бензоил-амидо-уксусная кислота. Представьте себе, что соответствующее замещение, но только обратное, будет иметь место для амидо-бензойной кислоты, где водород группы NH_2 будет замещен ацетилом:

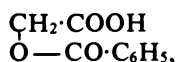


полученное вещество есть ацето-амидо-бензойная кислота и которое оказывается метамерным с гиппуровой кислотой. В самом деле, те же группы, но в другом только расположении. В гиппуровой кислоте двуатомный остаток метана и одноатомный бензола — в ацет-амидо-бензойной кислоты двуатомный остаток бензола и одноатомный метана. Кроме того, так как мы в последнем случае имеем двузамещенный бензол, то таких замещений может быть три — рядовое, симметричное и несимметричное. Это вещество в природе не найдено, но представляет интерес в отношении изомерии. Что касается гиппуровой кислоты, то она играет большую роль физиологическую. Эта роль в особенности выясняется, если принять во внимание отношение ароматических кислот с бензойной во главе. Если, напр[имер], человек принимает бензойную кислоту, то в моче оказывается гиппуровая кислота. Если принимать другие более сложные кислоты, напр[имер], толуиловую, даже салициловую, наконец, бензуровую, т.е. метилированную парокси-бензойную, то в моче всегда оказывается значительное количество гиппуровой кислоты, организм в этом случае доставляет, очевидно, гликокол, и образование гиппуровой кислоты из бензойной, например, совершается так:

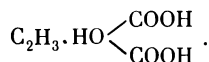


Там, где гиппуровая кислота составляет часть мочи, там является вопрос, откуда же берется ароматическая группа? Неужели организм травоядных животных приготовляет эту группу? Ничего нет подобного: трава, корм их, содержит ароматические соединения; достаточно указать на *кумарин*. Содержа различные группы, гиппуровая кислота является, смотря по образованию, материалом для получе-

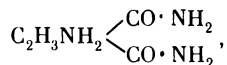
ния того или другого вещества; практическое значение имеет как материал для получения бензойной кислоты. Но для химика, кроме того, гиппуровая кислота представляет интерес вследствие точных разложений, которые были для нее исследованы. Первое из этих разложений — на бензойную кислоту и гликокол, т.е. простая гидратация. Но можно, изменяя условия реакции, раскалывать частицы по-другому. Во-первых, если гиппуровая кислота подвергается действию азотистой, то аммиакальная группа должна подвергнуться изменению, и она обыкновенно замещается водным остатком, но так как мы имеем в гиппуровой кислоте двуатомную группу NH, то она заместится, очевидно, кислородом и мы получим бензоило-гликоловую кислоту



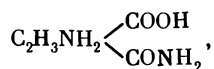
которая является ангидро-гидратным веществом; с одной стороны, ее кислород находится в положении кислорода сложного эфира, с другой стороны, мы имеем здесь карбоксильную группу кислотного характера. Если взять перекись свинца, то она оказывается реагентом, который, не затрагивая ароматической группы, разрушает группу жирную; в конце концов происходит полное удаление всей этой группы, и получается бенз-амид $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$. Таким образом, вы видите, что здесь можно раскалывать вещество на определенные группы и можно изменить его с одного, так сказать, конца и с другого. Затем, кроме глицинов, на которые мы указали и которые являются, в сущности, простейшими веществами, существуют и другие соответствующие тела, более сложные. В самом деле, если кислота не двуосновна, а имеет большую основность, то явится и большее разнообразие в случаях замещения для различных производных. Не буду распространяться о них, но укажу на одно, которое опять, подобно гиппуровой кислоте, имеет некоторое значение, преимущественно физиологическое. Я разумею производные, которые примыкают к кислоте яблочной; следовательно, и к янтарной. Вы помните, что яблочная кислота есть окси-янтарная —



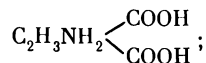
Ясно, что замещение аммиакальным остатком возможно полное, чем неполное. Представьте себе, что произошло замещение



тогда вещество, очевидно, не должно иметь кислых свойств; но если замещение будет таким:



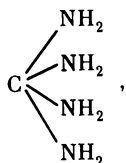
то мы имеем вещество, называемое *аспарагином*. Вещество это может быть получено искусственно, но как самое название его показывает, оно находится в молодых ростках спаржи, гороха, бобов и пр. Вещество это имеет и некоторое медицинское приложение, как не особенно сильно мочегонное средство. Вещество, в свою очередь, интересно по превращениям, которые оно может претерпевать. Щелочь восстанавливает его: NH_2 группы COOH замещается водным остатком —



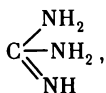
получается так называемая аспарагиновая кислота. Если аспарагин обрабаты-

вать азотистой кислотой, то в результате получается яблочная кислота. Вот именно эта обработка фактически и связала аспарагин с яблочной кислотой, а вместе с тем и с янтарной.

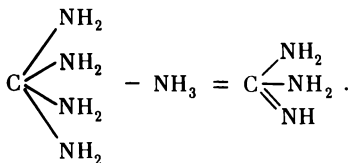
Кроме этих соединений, близко примыкающих к гликоколу, можно указать на некоторые вещества, немного более удаленные. Если на гликокол действовать циан-амидом NC—NH_2 , то получится особое вещество, которое было получено впервые Штреккером и названо *глико-циан-амидом*. Нагревание этого соединения дало начало другому веществу, через потерю воды — глико-циамидину. Если бы берем тетр-амин



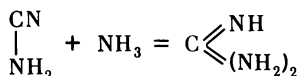
то мы имеем переход, подобный тому, который мы имели для гидратов чрез потерю воды: гидрат теряет воду и то, что было насыщено водным остатком, оказывается насыщенным кислородом, точно так же, если какое-нибудь аммиакальное производное теряет аммиак, то, что было насыщено двумя аммиакальными остатками, насыщено теперь одним, но зато двуатомным:



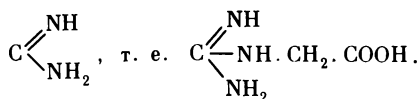
и мы имеем производное, которое носит название *гуанидина*:



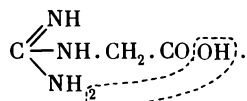
Еще один способ образования заключается в присоединении аммиака к циан-амиду —



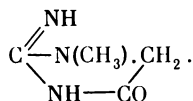
Переход ясен и прост. Но ведь гликокол есть не что иное, как замещенный аммиак; следовательно, при действии на него циан-амида может произойти то же самое, т.е. на счет аммиакального остатка гликокола образуется двуатомный аммиакальный остаток, который оказывается связанным с группой CH_2COOH и



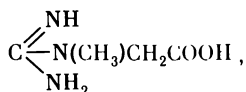
Это вещество и есть *глико-ци-амин* Штреккера. Затем здесь уже очень просто представить себе, что HO карбоксильной группы выделяется в виде воды вместе с водородом NH_2 и получаете *глико-циамидин*



Это отношение гуанидина к гликоколу становится очевидно, если вы возьмете вместо гликокола замещенный гликокол, т.е. содержащий вместо водорода в NH_2 метильную группу; вы получите формулу *креатина*

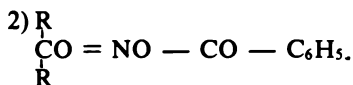
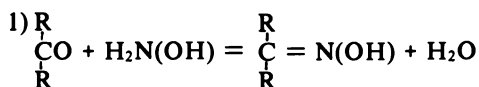


Если же вы возьмете гидратное соединение, то это будет *креатин* —

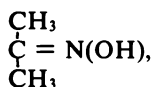


вещество, имеющее физиологическое значение, представляющее собою постоянную составную часть мышц и встречающееся иногда в моче. Могу прибавить еще, что тела, которые относятся к разряду алкалоидов, а именно *кофеин*, он же *теин*, вещество, встречающееся в кофе и в чае, также в растении Гуорана и пр., при распадении дает саркозин, который, как известно, есть метилированный гликоколь. Мы, быть может, еще встретимся с кофеином, когда я буду говорить о производных карб-амида, или мочевины, куда это вещество тоже до некоторой степени примыкает.

Вот этим, собственно, я могу закончить описание настоящих аммиакальных производных, куда, однако же, как мы говорили, не принадлежат цианистые соединения, к которым мы должны будем перейти; но прежде позволю себе указать на производные гидроксил-амина, которых я уже отчасти касался, говоря о гидроксамовых кислотах. Но есть еще производные, которые можно рассматривать как примыкающие тоже сюда и заключающие не одноатомный, а двуатомный остаток, а именно оказалось, что альдегиды и кетоны, реагируя с гидроксиламином, могут вступать в обменное разложение: кислород выделяется вместе с водородом гидроксилamina в виде воды, и мы получаем альдегидное производное или кетонное, представляющие то жидкости, то кристаллические вещества. Присутствие в них HO доказывается возможностью получения замещенных веществ, напр[имер], хлористым бензоилом можно добыть производное (2) бензойной кислоты:



Эти замещенные производные при распадении дают гидро-ксамовые кислоты: $\text{R} \cdot \text{NH}(\text{OH})$ (где R = кислотному радикалу), чем и доказывается, что водный остаток принадлежит аммиакальной группе. Если вы посмотрите на состав, то является одно интересное отношение этих веществ, которое связывает их с нитрозо-производными. И вот поэтому нам пришлось их коснуться, когда мы говорили о нитрозо-соединениях. Эти тела будут с нитрозо-соединениями в связи. Для обыкновенного ацетона вы будете иметь такое гидроксиламинное производное:



которое по составу C_3H_7NO есть не что иное, как нитрозо-пропан; однако это не нитрозо-вещество, а изо-нитрозо- или, что то же, *ацетоксим*, отвечающий простому ацетону.

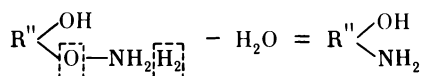
С другой стороны, здесь тоже надо заметить, что изо-нитрозо-соединения получаются под влиянием реакции, которая должна была вести к образованию настоящих нитрозо-соединений. Например, если на ацетоуксусный эфир действовать азотистой кислотой, то происходит замещение и вместе с тем распадение, и получается в результате ацетон C_3H_6O , в котором на месте шестого атома водорода стоит группа NO — C_3H_5ONO , но это вещество, которое было названо нитрозо-ацетоном, оказывается не чем иным, как изонитрозо-соединением, т.е. его настоящая формула будет такая: $CH_3-CO-CO=N(HO)$. Очевидно, эти вещества по составу одинаковы с ацетоксимами. Замечу, что реакция здесь имеет значение как способ определять присутствие группы CO в частице. Оказывается, что если мы имеем частицу, заключающую в составе группу $\begin{array}{c} C \\ | \\ C > O \end{array}$, то гидроксил-амин

на нее не действует и соответствующее изонитрозосоединение не образуется.

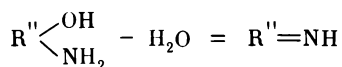
Лекция XXXVII. Говоря вообще об азотистых соединениях, я упомянул, что соединения, известные под именем аммиакальных производных, будут довольно близки с цианистыми соединениями, так что между тем и другим невозможно провести резкой границы. В самом деле, цианистые соединения, очевидно, те, которые заключают группу из угля и азота; но как и уголь, и азот многоатомны, то мы можем представить себе между ними соединения более или менее тесные; и мы видели, что в соединениях, которые известны под названием аммиакальных производных, увеличивается, так сказать, связь между азотом и углем по мере того, как происходит утрата воды. Возьмем отдельный пример:



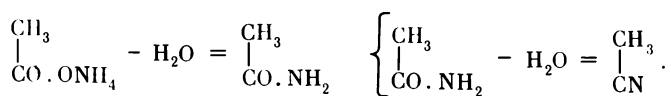
будет кислая аммиачная соль какой-нибудь двусосновой кислоты. Вы знаете, что такое вещество способно терять воду, и первая степень потери воды заключается в образовании аминокислоты. Что же здесь происходит? Если теряется вода, то, очевидно, азот, с одной стороны, уголь, с другой, которые соединены непосредственно не были, вступают в (непрерывное) непосредственное соединение, то есть мы имеем в таком случае выделение водорода из группы NH_4 вместе с кислородом, и аммиакальный остаток присоединяется своим азотом к углю радикала:



Если далее идет потеря воды, то аминокислота переходит в имид. Имид есть, как вы знаете, такая форма, в которой двуатомный радикал кислотный соединен с двуатомным аммиакальным остатком NH . Следовательно, образование имидизации из аминокислоты изобразится таким образом:



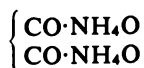
— количество связи между углем и азотом увеличивается, азот вступает уже в другое отношение к углю. Для одноатомной кислоты возможна только меньшая дегидратация. Возьмем, напр[имер], уксусноаммиачную соль. Здесь нет, конечно, имидной формы, но потеря воды, хотя и с трудом оказывается из таких солей возможной:



Смотря по тому, какой кислоты мы имеем аммиачную соль, с большей или меньшей легкостью может происходить переход сначала в амид, а потом к новому веществу, посредством потери воды, для чего иногда почти достаточно простого нагревания; в других случаях эти соединения можно получить, употребляя какое-нибудь энергическое средство, отнимающее воду, но вообще говоря, такой случай возможен, и он состоит в том, что остальной аммиакальный водород уходит вместе с кислородом уже из самого радикала, и следовательно, между азотом и углем является, так сказать, еще более усиленная связь. Конечно, можно себе представить, что водород, уходящий в виде воды, принадлежит метильной группе и не будет водородом аммиачным, но в таком случае в образовавшемся соединении, которое сохранило бы такую же эмпирическую формулу, не было бы метильной группы, а между тем оказывается, что она есть. В самом деле, то, что образуется в этом случае из уксусноаммиачной соли, может быть получено, с другой стороны, двойным разложением в виде группы CN в соединении с цианом. Напр[имер], иодистый метил и цианистый калий [дает] то же самое соединение, так что, стало быть, с одной стороны, это вещество может быть получено из амида, с другой стороны, из цианистых соединений. Последнее получение свидетельствует о том, что мы здесь имеем группу углеводородную, и следовательно, переход к цианистым соединениям. Ясно, что переход этот весьма постепенен и в большинстве случаев трудно сказать, где начинается цианистое соединение и кончается амидное соединение; правильнее — нельзя различить одно от другого. Здесь различие чисто количественное, а не качественное. Вещества, к которым мы таким образом переходим, носят название по отношению к кислоте, из которой они получаются, — *нитрилов* кислот, а по получению из цианистого соединения они могут называться цианистым этилом, цианистым метилом и т.д. Я только хочу указать на то обстоятельство, что между аммиачными производными и цианистыми соединениями нельзя положить резкой границы. Особенно хорошо это выражает наиболее простой случай, наиболее простое по составу вещество. В самом деле, сейчас была приведена в пример уксусная кислота; возьмите вместо нее кислоту муравьиную, как вещество более простое: CHO_2NH_4 — аммиачная соль муравьиной кислоты. Если отсюда происходит полное выделение кислорода в виде воды, то остается CHN , который есть нитрил муравьиной кислоты, с одной стороны, может иметь строение: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, с другой $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ изонитрил. Возьмите другой случай — щавелевую кислоту



ее аммиачная соль



через потерю четырех частиц воды доходит, наконец, до вещества



т.е. нитрила щавелевой кислоты, который есть не что иное, как свободный циан. Возьмите, наконец, так называемую циановую кислоту, и вы имеете здесь, с одной стороны, пожалуй, гидратное соединение радикала циана, т.е. то же по отношению к циану, что хлорноватистая кислота по отношению к хлору, но, с другой стороны, циановая кислота будет в то же время и карб-имидом, потому что здесь

имидная группа может быть рассматриваемая соединенной с СО. На самом деле, разумеется, для данной частицы мы можем себе представлять только строение — имидное или только гидратное. К этому вопросу мы вернемся впоследствии. Как бы то ни было, но мы должны иметь производные, которые заключают азот и уголь, более или менее тесно между собою соединенными. Возьмите случай соединения тот, который представляет нам только что указанный нитрил, т.е. нитрил уксусной кислоты. Строение его обозначается таким образом:



— радикал соединен с углем циана. Но возможен и другой случай. Так как азот, который здесь находится в виде радикала аммиачного типа, может образовать еще соединение аммонийного типа, то мыслимо такое соединение, в котором N и C будут связаны так, что уголь оказывается насыщенным и радикал связан с азотом; является другой случай строения, о котором я сейчас сказал:



Такого различия строения в простейших случаях мы не знаем; но в более сложных оно существует. В самом деле, для кислоты синильной или цианистого водорода вы можете по этой схеме представить себе случай такой



т.е. два изомерных случая, но мы знаем только один. Но как скоро вместо водорода синильной кислоты вступает какой-нибудь радикал, положим, метил, то изомерия, которая с этой точки зрения прежде получалась теоретически, оказывается осуществляющейся на деле: мы имеем не только ацето-нитрил, но и соответствующий ему изо-нитрил.

Но, спрашивается, если существует таким образом изомерия в более сложных производных, то отчего нет ее в более простых, которые теоретически должны бы эту изомерию представить. Конечно, мы не имеем основания с достоверностью утверждать, что такое именно объяснение имеет здесь место, но одно из объяснений представляется не невозможным и вероятным. Вы знаете немало случаев таких, в которых вещество известного какого-нибудь строения при тех или других условиях, в большинстве случаев при действии изменяющейся температуры, изомеризуется, изменяет свое строение. Я разумею настоящую, чистую изомеризацию без полимеризации; такие случаи бывают. Очевидно, нет причины не допустить, что подобный случай может для некоторых веществ происходить с особенной легкостью и при температуре более низкой даже обыкновенной. Представьте себе, что если изомеризация частиц идет в одном направлении и точно также в обратном, то ясно, что в каждый данный момент мы должны иметь частицу того и другого строения, т.е. иметь то подвижное равновесие²¹⁹, которое мы имеем между кислотой и спиртом при образовании эфира и выделении воды. Если вы представите себе, что в массе синильной кислоты вы действуете реагентом на частицу строения



то по мере убыли этих частиц, перегруппирование пойдет всё дальше и дальше, пока в результате вещество прореагирует, как имеющее такое строение:



Если же вы будете реагировать на частицы строения



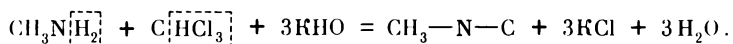
то вследствие возможности обратной перегруппировки вся масса прореагирует таким образом, как бы вещество имело это строение. В массе частиц, вы будете иметь, следовательно, как бы и то, и другое строение одновременно, и смотря по натуре реагента вещество явится имеющим то или другое строение, будет реагировать в том или другом направлении. Если замещение тем или другим веществом дает частицу некоторой стойкости, то в таком случае констатируется и факт замещения. Это в цианистом водороде и имеет место. Для синильной кислоты мы не знали изомерии, но имеем одно и то же вещество, которое реагирует в одних случаях как нитрил, в других как изо-нитрил; точно так же для циановой кислоты мы не знаем изомерии, и в одном случае она реагирует, как карб-имид, в другом — как гидрат. Но как только мы имеем замещение, то будем иметь или нитрил или изонитрил. С одной стороны, будет нитрил, с другой — изонитрил. Сказанное достаточно характеризует то, что явления здесь имеют довольно значительную сложность. Если я прибавлю еще, что вследствие многоатомности элементов, из которых состоит циановая группа, мыслимо усложнение большее и большее, т.е. соединение большего или меньшего количества групп между собою, то будет указано и на другую причину усложнения. В самом деле, кроме производных простых, которым отвечают $\text{C} \equiv \text{N}$, мы имеем производные, где эта группа повторяется значительное число раз. Как я сейчас сказал, мы имеем производные циановой кислоты, рассматриваемой как гидрат $\text{CN}(\text{HO})$, но, с другой стороны, существуют производные так называемой *циануровой кислоты*, которая, несомненно, есть три-гидрат $(\text{C}_3\text{N}_3)^{'''(\text{HO})_3}$ и в которой, стало быть, основность отвечает количеству циановых групп. Есть такие еще производные, в которых количество циановых групп еще больше, и можно принимать существование гекса-циана $(\text{C}_6\text{H}_6)^{\text{VI}}$, действующего в данном случае, как шестиатомный радикал, подобно тому, как в циануровой кислоте утроенный циан действует, как трехатомный радикал. Это полимерное усложнение частиц, придает всем отношениям цианистых соединений еще большую, так сказать, запутанность и сложность. Вот почему не совсем удобно, как это делали прежде и как вы встретите еще в старых учебниках, описывать цианистые соединения в начале соединений углеродистых; указывали на них, как на связь между органическими и неорганическими соединениями, и взгляд этот исторически оправдывается. Действительно, когда сначала были исследованы цианистые соединения знаменитым Гей-Люссаком, но он указал на то, что в этих веществах группа CN относится подобно простому веществу и именно, как галогид; отсюда и название, которое он дал этой группе *суаногене*, или синкрод. Но при бесспорном существовании некоторой аналогии между цианом и хлором, здесь обнаруживаются такие явления, которые ставят цианистые соединения на степень весьма сложных углеродистых соединений. Рассматривать цианистые соединения во всей полноте мы не можем. Укажу только на характеристические и на те, в которых существуют различные углеводородные радикалы в составе.

Что касается до образования цианистых соединений, то оно имеет место так называемым неорганическим путем: достаточно, если действовать азотом и углем в присутствии щелочи, особенно с участием железа и высокой температуры. Вы знаете, что главным представителем цианистых соединений в продаже является безвредное, имеющее техническое значение вещество — желтая кровяная соль. Вы знаете, что для циана существуют различные металлические производные, которые могут быть рассматриваемы, как относящиеся к цианистому водороду точно так же, как относятся галогидные соединения к галогидо-водородам. Остановившись в подробностях на этих веществах не буду, но обращаю внимание на

одну сторону дела. Если мы имеем в этих случаях металлических производных возможность замещения водорода, соединенного с азотом или с углем, то металлические производные должны являться одаренными двойственным характером, хотя мы не имеем определенных прямых доказательств, чтобы строение было именно таково, но можно, мне кажется, рассматривая свойства металлических соединений цианистых, с достаточной вероятностью утверждать, что эта двойственность строения встречается на самом деле. Правда, напр[имер], изомерии циана и циановых кислот, которую думали заметить, не сумели подтвердить. Но если мы остановимся на тех двойных соединениях, к разряду которых принадлежит и упомянутая кровавая соль, то действительность связи паев металла с составными элементами циана является несколько вероятной. В самом деле, желтая кровавая соль является, как вы знаете, соединением железа закисного с калием — FeCu_2K_4 . Если вы на желтую кровавую соль действуете различными реагентами, то замещению подвергается только калий, а железо не только не выделяется, но простыми реакциями не обнаруживается. Вот почему Либих, напр[имер], принимает здесь особую группу — железо-синерода, *ферроциана*, и рассматривает желтую соль как ферроцианистый калий. Можно это представить таким образом: $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}_6]^{\text{IV}}\text{K}_4$ — двуатомная закись железа и цианистая группа образуют четырехатомный радикал ферроциана, который соединен с 4-мя атомами калия. Отчего же, спрашивается, это различие в двух металлах? Конечно, можно утверждать, что оно обусловливается различием, которое существует между натурой железа и калия; но в других соединениях мы этого не находим, между тем как здесь калий обнаруживается легко, железо является как бы скрытым. Обращая внимание на те два различных случая строения цианистых соединений, которые я указал, вы понимаете необходимость различия, если допустить, что цианистая группа может действовать на металл, с одной стороны, своим углеродным сродством, с другой — своим азотным сродством; этому будет отвечать то обстоятельство, что элементы, соединенные непосредственно с углем, во множестве случаев не обнаруживаются, а элементы, соединенные с азотом, легко вообще вступают в двойные разложения. Так, железо в желтой соли, по всей вероятности, находится в соединении с углем, в то время как калий соединен с азотом. Что полимеризация циана здесь тоже имеет место, это также, вероятно, и если мы станем на эту точку зрения, то мы можем представить себе это таким образом: шестиатомный циан, т.е. гексациан насыщен одним атомом двуатомного железа, и, следовательно, остальное сродство замещается 4-мя атомами калия $[(\text{Cu}_6)^{\text{VI}}\text{Fe}^{\text{II}}]\text{K}_4$. Если же возьмем окисное железо, трехатомное, оно насытит три атома сродства гексациана, остальные три могут насытиться калием, и является красная кровавая соль, или *феррицианистый калий* $[(\text{Cu}_6)^{\text{VI}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{K}_3$. Вы знаете, что, если действовать солью окиси железа на желтую кровавую соль, происходит так называемая берлинская лазурь, а при действии закисной соли железа на красную соль, получается тоже синее вещество, по некоторым химикам, тождественное, по другим, различное от берлинской лазури, известное под именем турбульской лазури. Исследования действительного отношения обоих веществ представляется предметом, заслуживающим внимания. В самом деле, если можно доказать, что эти вещества различны не только по составу, но и по содержанию железа, то в таком случае эта гипотеза присоединения двумя различными способами была бы тверже обоснована. Гораздо более интересными представляются для нас не описываемые обыкновенно в курсе неорганической химии — цианистые соединения органических радикалов. Я указал на *нитрилы* и, объясняя отношения цианистых соединений, должен был указать и на два главных способа их происхождения: на полную потерю воды и на двойное разложение. Прибавлю теперь, что кроме этих способов получения, нитрилы являются иногда продуктом разрушения других, более сложных веществ, и из этих случаев заслуживает внимания образование их при окислении белковых веществ, которым получен целый ряд нитрилов, более и более сложных, главным образом, жирных,

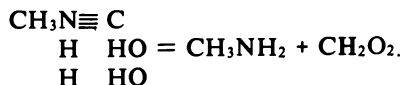
отчасти и ароматических. Нитрилы — вещества, нам уже известные по своему характерному отношению к воде. В самом деле, тот метод цианистых соединений, которым синтезируются вещества карбоксилсодержащие, есть метод нитрилов. Что касается до наружных свойств нитрилов, то в большинстве случаев это жидкости, одаренные приятным, ароматическим запахом и летучие без разложения. Из этих нитрилов могу представить вам один бензо-нитрил, который до крайности сходен по запаху с нитро-бензолом — почти тождествен, хотя вполне различен по натуре и по составу.

Другой разряд — изо-нитрильные вещества были открыты тоже. Получены они были почти одновременно, с одной стороны, французским химиком *Арманом Готье* и с другой — известным *Гофманом*. Готье получил их действием цианистого серебра на иодистые соединения алкогольных радикалов. Само собою разумеется, что получение посредством двойного разложения вовсе не разрешает вопроса о строении. Строение разрешается тем способом, который дал Гофманн. Гофманн получил изо-нитрилы, действуя на замещенный аммиак хлороформом в присутствии едкой щелочи. Реакция в сущности весьма простая. Возьмите хотя метил-амин, а, с другой стороны, хлороформ. Разложение пойдет таким образом: выделяются элементы хлористого водорода под влиянием щелочи и затем азот, уголь и метил оказываются в соединении:



Вы видите, это совершенно отвечает получению нитрилов из аммиачных солей; действительно, там мы имеем метил, напр[имер], в уксусно-кислом аммиаке в соединении с углем, и когда аммиачная соль переходит в нитрил, то метил как был, так и остается в связи с углем; здесь он остается, как был, в соединении с азотом.

Что касается распада изо-нитрила, то оно совершенно параллельно распадению нитрила, только результат его будет другой. В самом деле, присоединяя две частицы воды, представьте себе, что в одну сторону обособляются два водных остатка, в другую — 2 атома водорода и тогда мы будем иметь, с одной стороны, замещенный аммиак, а с другой — муравьиную кислоту:



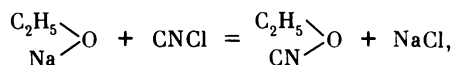
Словом, здесь мы получили простейшую кислоту жирного ряда и замещенный аммиак; в нитриле мы получим замещенную муравьиную кислоту и простой аммиак.

Что касается до свойств изонитрилов, то они отличаются чрезвычайно неприятным запахом, который Гофман охарактеризовал даже словом *unerträglich*²²⁰; действительно, запах крайне неприятен и долго удерживается. Вещества эти более летучи и гораздо более изменяемы, чем нитрилы. Они, например, весьма легко подвергаются окислению, тогда как нитрилы сравнительно стойки, и к этому надо прибавить, что для некоторых случаев констатирована возможность перегруппировки, именно переход от изонитрилов к нитрилам нагреванием.

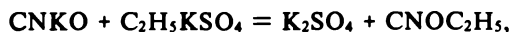
Лекция XXXVIII. Нитрилы и изонитрилы являются представителями простейших производных, где мы имеем такие цианистые соединения, где кроме угля и азота является еще кислород. Самым простым соединением этого рода будет *циановая кислота*, которая имеет строение $\text{CO}=\text{NH}$ или $\text{CN}(\text{OH})$. Собственно говоря, мы лишены возможности говорить о строении самой циановой кислоты, которая очень мало известна; но что касается до полимера ее, до циануровой кислоты, кристаллического вещества, получаемого всего лучше действием хлора на мочевины, то это вещество, несомненно, имеет гидратную форму. Доказательством этого может, например, служить то обстоятельство, что из циануровой кислоты

действием пятихлористого фосфора можно получить $C_3N_3Cl_3$, хлористый циан утроенный, т.е. хлорангидрид циануровой кислоты. Но если мы возьмем производное циановой кислоты и производное циануровой, где на месте Н стоит углеводородный радикал, то здесь мы имеем две изомерные формулы: одну, соответствующую гидратному типу, другую — имидному. Что касается до самой циановой кислоты, то я заметил, что она весьма мало известна. В самом деле, она очень непостоянна. Получить ее можно, если циануровую кислоту, т.е. утроенный изомер ее, или так называемый *циамелид*, еще более усложненный изомер ее, подвергать нагреванию; нагревание мономеризует частицу. Это случай, уже знакомый нам: возьмите, напр[имер], паральдегид, который представляет утроенную частицу альдегида; нагреванием обратно из изомера мономеризуется альдегид. То же самое мы имеем и здесь; если происходит полимеризация простой частицы в более сложную с выделением тепла, то теплом можно эту частицу мономеризировать.

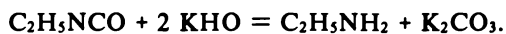
Циановая кислота есть бесцветная жидкость, которая существует только временно при низкой температуре; при обыкновенной температуре она тотчас начинает мутиться, мало помалу переходить в твердую белую аморфную, фарфороподобную массу, которая есть полимер неопредельный, усложненный, называемый *циамелидом*. Принадлежит ли циамелиду строение гидратное или карбимидное, мы решить не можем. Но для циануровой кислоты, как сейчас было сказано, гидратное строение не подлежит сомнению, точно так же для циановой кислоты мы не знаем, каково именно ее строение; но производные ее представляют двойственность, которую мы видели и прежде для цианисто-водородной кислоты. Мы имеем возможность, хотя и не прямо, получить соединение циана с галоидами. Еще лучше действовать галоидом на некоторые цианистые металлы; получаются газообразные галоидные соединения, отличающиеся от галоидных соединений твердых, как циановая кислота от циануровой. Если мономерным хлористым цианом $CNCl$ действовать, положим, на этильный алкоголь натрия, то, как показал французский химик Клозз, двойным разложением получается:



т.е. цианистый эфир, который Клозз назвал особым именем — циан-этолин. Вещество это представляет собою жидкость, способную при действии щелочей разлагаться на циановокислый металл и выделять спирт. Реакция эта, очевидно, характеризует циановую соль, как такую частицу, где связь между цианом и радикалом принадлежит кислороду. Если же взять циано-кислую металлическую соль и действовать ею на серновинную кислоту какого-нибудь спирта, то двойным разложением получается соединение, которое оказывается нетождественным с циановым эфиром, полученным Клоззом. Это вещество было получено прежде, чем Клозз получил свой циан-этолин и было называемо обыкновенно циановым эфиром; только впоследствии догадались о том, что название это неверно. Реакция получения этого вещества заключается вот в чем: цианокислая металлическая соль, положим $CNKO$, подвергается действию серновинной кислоты с этилом, $SH(C_2H_5)O_4$. На место К становится этил, а на место этила — К, т.е. происходит простое двойное разложение:



но результат таков, что получаем вещество, нетождественное с предыдущим циановым эфиром, циан-этолином. Под влиянием щелочей, вместо того, чтобы разлагаться, с выделением цианокислого металла и спирта, оно реагирует подобно изонитрилам; именно, подвергается гидратации с образованием замещенного аммиака и угольной кислоты:



Это и есть один из *изоциановых эфиров*, или так называемых циановых эфиров Вюрца, из которых он впервые получил свой замещенный аммиак.

Вот эти два способа разложения под влиянием щелочей: 1) выделение спирта и цианокислого металла и 2) выделение замещенного аммиака и угольной кислоты, очевидно, характеризуют эти вещества — одно как такое, где уголь находится в соединении с азотом, а радикал-присоединен при посредстве кислорода:



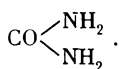
что и есть настоящий *циановый эфир*; другое — как такое, где радикал находится в соединении не с кислородом, а с азотом и посредством него присоединен к частице:



Это *изоциановый эфир*, который прежде назывался циановым; положим, можно здесь и так рассматривать частицу



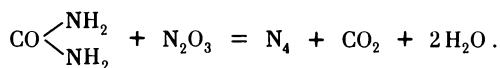
но во всяком случае азот является посредником присоединения радикала к углю группы CNO. То же самое имеет место и для циануровых соединений. Если вы берете циануровую соль, то двойным разложением можно получить тот или другой результат: вы можете получить *циануровый эфир* и, с другой стороны, можете получить *изоциануровый эфир*, когда вы имеете двойное разложение соли циануровой кислоты с серновинной солью. Некоторые из соляных циановых производных заслуживают внимания. Я разумею, собственно говоря, аммиакальные соляные соединения, которые должны иметь такое строение: (CN)—O—NH₄. Такое соединение получается, если действовать, напр[имер], свежеприготовленной циановой кислотой на аммиак; можно и некоторыми двойными разложениями получить соединение, которому, несомненно, принадлежит такое строение. Доказывается это тем, что аммиачная соль при обработке щелочью дает начало цианокислой (щелочи) соли, выделяя аммиак или, если ее обработать кислотой, то выделяется запах, свойственный мономерной циановой кислоте. Если же раствор цианово-аммиачной соли остается в течение более или менее продолжительного времени, то происходит превращение: если раствор нагревается, то превращение начинается чрезвычайно быстро, так что выпариванием раствора получается изомерный с этим веществом продукт, который, оказываясь, не дает более двойным разложением циановой кислоты, а может, напротив, при некоторых условиях давать кислоту угольную. Все дело в том, что это вещество будет изомерно или, если хотите, метамерно с цианокислым аммонием: оно представляет радикал карбонил с двумя одноатомными аммиакальными остатками:



Вещество это более известно под названием мочевины. Оно есть один из обыкновенных продуктов организма животных; так, организм человека выделяет порядочное количество мочевины — до 30 граммов в сутки. Вещество это представляется, следовательно, по своему происхождению телом органическим, но мы не можем утверждать, что это несомненно продукт разрушения белковых веществ. Было время, когда цианистые соединения органическими не считались; они с самого начала были получены синтетическими реакциями и именно в силу того предубеждения, что органические соединения искусственно получаемы быть не могут,

рассматривали цианистые соединения, как вещества, к органической химии не при-
 мыкающие. С этой точки зрения явилось чрезвычайно важным открытие того
 факта, которое я изложил здесь, а именно: получение мочевины полным синтезом,
 исходя из цианистых соединений. Этот факт получения мочевины синтетическим
 путем был осуществлен впервые в 1828 году еще не так давно умершим Вёлером.
 Это был первый факт несомненного синтеза органического вещества, который
 послужил залогом к тому, чтобы органические вещества и минеральные ставились
 в одну общую систему. Получение мочевины Вёлером заслуживает быть несколько
 глубже описанным. Кровяная соль смешивалась с перекисью марганца и сухая
 смесь, разложенная тонким слоем на металлическом листе, зажигалась. Дело в том,
 что цианистый калий подвергался при этом окислению на счет кислорода пере-
 киси марганца, и в результате получалась смесь окисей железа, окиси марган-
 ца и цианокислой соли калия. Полученная цианокислая соль смешивалась с
 раствором серно-аммиачной соли и после отделения спиртом от сернокалиевой
 соли получался спиртовый раствор вещества, вполне тождественного с тем ве-
 ществом, которое до того времени получалось выпариванием мочи.

Имея громадное значение, в смысле первого химического анализа, факт этот,
 однако, не разъяснил строения мочевины. Впоследствии времени, когда стало раз-
 виваться уже структурное учение, сделано было немало попыток получить моче-
 вину таким приемом, который разъяснил бы ее строение. Прием такой действи-
 тельно нашелся и характеризовал это вещество, как настоящий *карб-амид*. Эти
 факты, пожалуй, для нас интересны. Первый способ образования мочевины дейст-
 вием, напр[имер], аммиака на угольный эфир, принадлежит Натансону, который
 был в то время профессором в Варшаве. Замечу, кстати, что несколько лет спустя
 довольно известным русским химиком Базаровым была получена мочевина прямо
 потерей воды из углекислого аммиака. Клоэз и Канниццаро нашли, что цианамид
 CNNH_2 , который можно рассматривать, как нитрил, присоединяя воду в присутст-
 вии крепкой HNO_3 дает мочевину. Вот эти факты характеризуют мочевину
 действительно как карб-амид, потому что мы получаем это вещество теми же
 самыми способами, как и другие амиды. Если мочевина подвергается гидрата-
 ции, то она разлагается на угольную кислоту и аммиак, превращается, собст-
 венно говоря, в углекислый аммиак. Такое разложение наступает в моче, когда
 она подвергается гниению и под влиянием мочевого фермента мочевины дает
 углекислый аммиак, но вследствие диссоциации углекислого аммиака выделяется
 свободный и действительно в гнилой моче ощущается аммиачальный запах. Нагре-
 ванием можно превратить мочевину в циануровую кислоту, причем образуются и
 другие соединения и аммиак. Можно подвергнуть ее другим характерным для
 аммиачных соединений реакциям. Одна из таких реакций имеет место, если на мо-
 чевину действовать азотистым ангидридом N_2O_3 ; получается тогда то самое
 разложение, которым, мы видели, переходят от амина к спирту. Здесь оно
 приобретает тот особенный интерес, что результатом его, если только оно идет до
 конца, является азот, угольный ангидрид и вода.

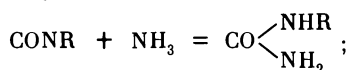


Здесь значение азотистого ангидрида заключается собственно в его окисляющем
 действии; поэтому совершенно понятно, что азотный ангидрид может быть заменен
 и другим окисляющим веществом. Такими веществами, особенно удобными, потому
 что они ведут реакцию до конца, являются хлорноватисто-кислая и бромно-
 ватисто-кислая соль. Если вы возьмете хлорноватисто-кислую соль в количест-
 ве трех частиц, то отдавши 3 атома О для окисления мочевины, она превратится
 в хлористую соль, а из мочевины получается вода, угольный ангидрид и свобод-
 ный азот, только азота получится вдвое менее, чем при действии азотистого

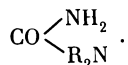
ангидрида. Так как угольная кислота легко может быть отделена от азота, то этот способ есть один из употребительных способов определения количества мочевины по количеству развившегося из нее азота.

Вот эти различные превращения характеризуют мочевины как карб-амид. Правда, есть некоторые химики, которые приписывают мочедине другое строение, принимая один из атомов азота пятиатомным, и полагая, что атомы азота между собою соединены. Этот взгляд лишен основания, так как соединения аммоникального типа с двумя соединенными между собою атомами азота, хотя и существуют, но ничего общего с мочевиной не имеют. Заметим еще, что мочеина, несмотря на свои щелочные свойства, обладает еще способностью обменивать свой водород на металл, напр[имер], ртуть, серебро.

В связи с мочевиной мы знаем множество веществ, которые по своему значению, особенно физиологическому, стоят быть названными. Существуют производные мочеины, более сложные, переходить к которым можно через производные более простые, которые при некоторых условиях легко получаютсЯ. В самом деле, если мы простым аммиаком действуем на циановую кислоту, мы получаем мочеину, если аммиаком замещенным, то мочеину замещенную. Но есть еще и другие способы получения: я упомянул о цианамиде, веществе, которое отличается от мочеины элементами воды, и действительно, циан-амид, который может быть получен действием хлористого циана на аммиак, дает гидратацией, при некоторых условиях, мочеину. Представьте себе, что вместо воды вы присоединяете замещенную воду, спирт и вы можете получить опять замещенную мочеину. Очевидно, что если мы возьмем уже замещенный материал, если вместо циановой кислоты возьмем изо-циановый эфир, то получим тоже замещенное вещество и вот таким образом получены различные замещенные производные мочеины. Возьмите простейший эфир $\text{CONR}(\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5)$, следовательно, замещенный карб-амид; присоединяя сюда элементы аммиака, вы получаете замещенную мочеину:



возьмите незамещенную циановую кислоту, но замещенный аммиак RH_2N . Очевидно, что мы должны прийти к веществу той же самой формулы. Спрашивается, будет ли это вещество изомерно или тождественно с предыдущим? Ведь результат получения этих веществ таков, что если радикал в одном случае стал в один аммиакальный остаток, то в другом случае он стал в другом. Оказывается, что различия между этими веществами нет, т.е. что аммиачные остатки мы должны считать равно-качественными. Если мы пойдем еще дальше, то оказывается возможность изомерии, если мы возьмем циановый эфир и аммиак замещенный, то в таком случае получается у нас мочеина двузамещенная с двумя радикалами, которые распределены в обоих аммиакальных остатках. Если же мы возьмем циановую кислоту и двузамещенный аммиак, то получается вещество не тождественное, а только изомерное с предыдущим:



Разница заключается в том, что в первом из них R распределены симметрично около обоих аммиакальных остатков, а в другом несимметрически, т.е. оба в одном и том же аммиакальном остатке. Вот простейшие производные, которых число может быть, очевидно, очень значительно.

Если воздействовать на мочеину галоид-ангидридом кислоты или прямо ангидридом кислоты, как это сделал покойный Зинин, то можно получить мочеину, замещенную кислотным радикалом. Само собою разумеется, что здесь может быть

чрезвычайно большое разнообразие; кислотные радикалы не только могут быть различны, но они могут в свою очередь быть замещенными, вводить за собой ту или иную группу, а если радикал не одноатомный, то понятно, может происходить и такое замещение, что две частицы мочевины будут между собою связаны — это есть производные так называемой *мочевой кислоты*. Мочевая кислота — это тело, которое тоже в качестве [аддуктов]* на счет разложения белковых веществ постоянно присутствует в некотором количестве мочи, иногда в таком, что выкристаллизовывается (в болезненных случаях, напр[имер], в лихорадке); иногда она составляет главную массу мочевых камней. Встречается она также в испражнениях хищных птиц, а еще чаще гадов, составляя известную белую часть их. Вот это вещество обратило на себя внимание, и оказалось, что масса веществ, которые были приготовлены различными превращениями из мочевой кислоты и получили различные, чисто эмпирические названия, все более или менее сводятся к мочеvine, т.е. представляют ее замещенные, иногда и усложненные производные. Те из этих веществ, которые могут быть получены от одной частицы мочевины, называются *уреидами*; те из них, которые могут быть получены от двух частиц — дву- или *би-уреидами*, и вот к числу биуреидов принадлежит сама мочевая кислота, содержащая в своей частице 4 атома азота. Строение мочевой кислоты положительно не выяснено, но не подлежит сомнению, что в ней находится радикал мезоксальной кислоты. В самом деле, между различными веществами, которые происходят из мочевой кислоты, замечу тело, которое представляется уреидом и называется *аллоксаном*; едва ли мы имеем право употреблять его формулу, отношения его можно изобразить следующим образом: CON_2N_2 — мочеина и $(\text{C}_3\text{O}_3)^\bullet$ — радикал мезоксальной кислоты — *мезоксалил*; если поставить этот радикал на место двух атомов водорода в мочеину, то вы будете иметь аллоксан: $\text{CON}_2(\text{C}_3\text{O}_3)\text{N}_2$. Замечу еще, что окисляющие реакции в некоторых случаях удаляют третью часть угля, здесь присутствующую, и тогда мезоксалил переходит в *оксалил* — $\text{CO}-\text{CO}$ и действительно так называемая *парабановая* кислота, продукт окисления аллоксана азотной кислотой, носит рациональное название *оксалиломочевины*.

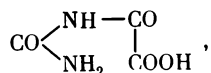
Затем сюда относится множество веществ, описывать которые мы не будем; некоторые из них встречаются в природе; напр[имер], одно из таких веществ — *аллантоин* — встречается в готовом состоянии в моче телят, в зародышевой жидкости, а искусственно он получен окисляющим действием перекиси свинца на мочеину.

В следующий раз мы увидим, что и еще некоторые вещества, имеющие практическое значение, примыкают к этим телам.

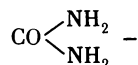
Лекция XXXIX. Мы говорили прошлый раз о тех производных, которые являются продуктами превращения мочевой кислоты — веществах, встречающихся нормально в моче млекопитающих животных, еще чаще в белой части испражнений птицы и гадов. Было сказано, что мочевые производные вообще представляют замещенную мочеину и притом или от одной частицы этого вещества — *уреиды*, или от двух частиц — *биуреиды*. Я указал на *аллоксан* и на *парабановую кислоту*, мог бы назвать еще различные вещества, но замечу только, что все эти вещества связываются между собою простыми превращениями. В самом деле, те радикалы, которые находятся в составе замещенной мочевины, обыкновенно могут, не будучи оттуда выделены, превращаться известным образом или окислением, или восстановлением, или замещением. Так, напр[имер], восстанавливая *оксалило-мочеину*, можно перейти к *гликолило-мочеvine*; замещением мы получили различные другие производные; известны, напр[имер], нитрозо- и нитро-производные. Если

*Мочевая кислота не является аддуктом (в оригинале: эдуктом) и получается не в результате разложения белковых веществ, а образуется как продукт метаболизма пуриновых оснований. — Прим. ред.

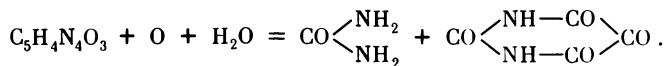
мы окисляем, напр[имер], аллоксан, то удаляя одну из групп CO, переходим от мезоксалила к оксалилу и получаем парабановую кислоту. Понятно, что таким образом, все эти вещества находятся между собою в тесной связи и связываются простыми превращениями. Когда превращения хватают несколько дальше, тогда частица может подвергаться расщеплению. Напр[имер], при кипячении со щелочами уреиды дают соответствующую кислоту и мочевины, которая далее распадается на CO₂ и NH₃. Так, парабановая кислота или оксалил-мочевина при кипячении со щелочами дает сначала оксалуровую кислоту



которая далее распадается на $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, щавелевую кислоту и



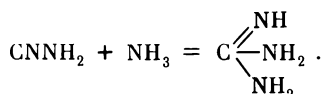
мочевину. К числу таких же реакций можно причислить ту, которой мезоксало-вая кислота впервые была получена расщеплением аллоксана, т.е. мезоксалило-мочевины при кипячении с Ba(OH)₂. Понятно также, что если мы имеем биуреид, то расщепление может вести к образованию моноуреида, с одной стороны, и незамещенной мочевины — с другой. Подобное расщепление этих веществ и является, так сказать, первым шагом и притом наиболее резким в изменениях мочевой кислоты. Мочевая кислота имеет состав C₅H₄N₄O₃ — состав, как видите, сравнительно простой. Если она обрабатывается на холоду (формула) крепкой азотной кислотой, то рядом с окислением идет расщепление, и в результате получается мочевины и аллоксан, который, как я говорил, есть мезоксалил-мочевина:



Теперь, если вы возьмете мочевую кислоту C₅H₄N₄O₃ и сравните состав ее с составом мочевины и аллоксана, то вы видите, что в этих веществах количество кислорода большее, чем в мочевой кислоте, т.е. другими словами, прибавляя к мочевой кислоте частицу воды и надлежащее количество, а именно один атом кислорода, вы имеете сумму составных частиц аллоксана и мочевины. Это может служить одним из приемов подобных простых расщеплений — приемом, тем более интересным для нас, что он свидетельствует известным образом и о строении мочевой кислоты. Строение это до сих пор еще достаточно не выяснено; были сделаны многочисленные попытки искусственного получения мочевой кислоты, о некоторых даже думали, что они увенчались успехом, но окончательный синтез мочевой кислоты до сих пор еще не осуществлен. На основании тех распадов, которые мы имели для нее, мы можем утверждать, что она принадлежит к числу биуреидов; с другой стороны, что в ней есть по меньшей мере три атома угля, непосредственно между собою связанные, т.к. мы, расщепляя ее на аллоксан, дальнейшим расщеплением аллоксана можем переходить к мезоксало-вой кислоте. Если мезоксалил содержит C₃ и если вы возьмете две частицы мочевины C₂O₂N₄H₈, то сравнивая формулу C₂O₂N₄H₈ + C₃ с формулой мочевой кислоты C₅H₄N₄O₃, нам приходится предположить, что радикал C₃ содержит один атом кислорода C₃O и как четырех-атомный замещает 4 атома Н в двух частицах мочевины. Так мы можем в настоящее время рассматривать мочевую кислоту, не предвешая вопроса, как здесь построен радикал с C₃ и как здесь произошло на самом деле замещение.

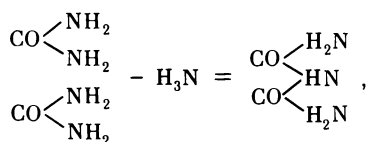
С мочевой кислотой довольно тесно связывается по составу целый ряд веществ, которые тоже имеют некоторое физиологическое значение и которых строение тоже окончательно не выяснено. Такими веществами являются $C_5H_4N_4O_2$ и $C_5H_4N_4O$. Вы видите, что здесь мы имеем как бы уменьшение количества кислорода сравнительно с мочевой кислотой, как бы низший продукт окисления той же группы. Первое из этих веществ носит название *ксантина*, а второе — *гипоксантина*. Ксантин найден в некоторых частях организма, точно также и гипоксантин, который был найден Штреккером в мускулах. Эти вещества по некоторым превращениям представляют некоторую аналогию. Но интереснее всего для нас то, что к ксантину примыкают два вещества, о которых нам приходилось упоминать и которые имеют также практическое значение — это *теобромин* и *кофеин*, или *теин*. Это отношение доказывается не только превращениями, упрощающими частицу, но и прямым переходом. Как ксантин, так и гипоксантин дают металлические производные с двумя атомами Ag или одним атомом Pb, замещая металл двумя группами CN_3 , можно переходить к теобромину, а от него и к кофеину, *метил-теобромину*.

Затем сюда же относится довольно близко вещество, называемое *гуанином* $C_5H_5N_5O$, представляющее как бы продукт замещения одного атома водорода в гипоксантине одним аммиакальным остатком. При окислении хлором в присутствии воды ($KClO_3 + HCl$) гуанин дает CO_2 , парабановую кислоту и гуанидин. Если взять все это в расчет, то понятно, что мочевая кислота, производные и гуанидин связываются между собою. Присоедините к циан-амиду $CNNH_2$ аммиак и вы получите гуанидин, или карботриамин:



Если вы вместо аммиака присоедините воду, то вы получите мочевины, так что здесь отношение весьма простое, и после этого понятным будет, что теобромин и кофеин, распадаясь известным образом, могут давать те же производные, как и мочевая кислота. Напр[имер], при известной обработке можно получить из теобромона и кофеина метилированную парабановую кислоту, т.е. вещество, незамещенный гомолог которого получается окислением из мочевой кислоты.

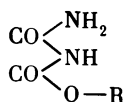
Затем к этим веществам будут примыкать еще некоторые более простые вещества. Так, к мочеvine не только по составу, но и по происхождению близко относится тело известного под именем *биурета*. Если мочевина подвергается нагреванию и если нагревание это ведется не до полного разложения, то из нее получается биурет — вещество, представляющее по отношению к мочеvine то, что двуэтильный спирт по отношению к гликолу. Это, следовательно, будет производное двух частиц мочевины, из которых выделилась частица аммиака:



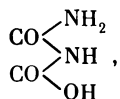
т.е. когда один аммиакальный остаток ушел вместе с одним атомом водорода, то двуатомный аммиакальный остаток связал 2 мочевиновых остатка воедино.

Если вы взглянете на это вещество с точки зрения замещения в мочеvine, то вы вправе сказать, что биурет принадлежит к классу уреидов. В самом деле, мы можем рассматривать это вещество как мочеvinу, в которой один атом водорода замещен радикалом карбаминовой кислоты $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$. Нетрудно видеть, что и это

вещество должно быть в известном близком отношении к цианистым соединениям, напр[имер], к циановой кислоте и тому подобным. Одно из этих отношений стоит указать. Если циановая кислота действует на гидраты спиртового характера, напр[имер], на обыкновенный спирт и т.п., то происходят соединения, которые представляют особые сложные вещества давно известные под именем *аллофановых эфиров*:

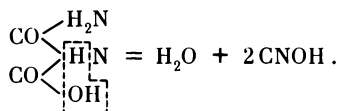


Если вы теперь вместо радикала этила или другого, т.е. радикалы, разумеется, могут быть различны, поставите водород,



то оказывается, что полученная формула *аллофановой кислоты*, которая, однако, в отдельности не существует, будет отличаться от формулы биурета тем только, что вместо одного аммиачного остатка содержит один водный. Поставьте сюда вместо водорода в COOH этиловую группу и вы будете иметь аллофановый эфир, наиболее известный.

Что касается отношений аллофановой кислоты, то в ее составе вы имеете, с одной стороны, воду, а с другой, очевидно, элементы двух частиц циановой кислоты, так что по формуле это есть соединение двух частиц циановой кислоты и одной частицы воды.

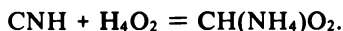


Если бы существовала сама аллофановая кислота, то это было бы соединение одной частицы воды с двумя частицами циановой кислоты; H_2O и 2CNOH даст нам угольную кислоту и аммиак, а аллофановая кислота, так сказать, являлась бы промежуточной стадией превращения циановой кислоты в CO_2 и NH_3 . Вещество это более или менее примыкает к циановой кислоте. Вы видите здесь случай не полимерии, а усложнения вследствие многоатомного пая угля или многоатомного пая азота.

Между сравнительно простейшими из них можно упомянуть об *утроенном циан—амиде* $\text{Cu}_3\text{H}_6\text{N}_3$ — щелочном веществе, известном под названием *меламин*. Это вещество кристаллическое, связывается по происхождению с различными другими, частью кристаллическими, частью аморфными веществами с различными эмпирическими названиями: *мелам*, *аммелин*, *аммелид*, *мелон* — словом, все производные сводятся к усложнению циана, которые являются дополненными частью водным остатком, частью аммиачальным. Представьте себе то, что мы в самых простейших случаях видели для биурета и для аллофановой кислоты, представьте себе, что такие усложнения идут гораздо далее, и вы получите производные, отвечающие поли-этиленным спиртам; вот к этому классу и будут принадлежать те вещества, которых эмпирические имена я написал.

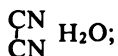
Приступая к описанию цианистых соединений, я сказал, что они весьма тесно примыкают к аммиачальным производным. Я указал, как постепенной потерей воды между углем и водородом происходит все более и более тесное соединение, и незаметно является у нас циановое производное, которое вместе с тем есть производное аммиачального вещества. Понятно теперь, что подобный пере-

ход от данного цианистого соединения к другим веществам посредством гидратации должен иметь место во многих случаях. Возьмем наиболее простой. Если мы к синильной кислоте присоединим H_4O_2 , то мы получим элементы муравьиного аммиака:

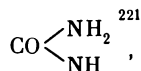


Я потому указываю на это отношение, чтобы сказать о фактическом достижении таких превращений. Если синильная кислота смешивается в крепком своем состоянии с крепкой же соляной кислотой, то все застывает в массу нашатыря с образованием муравьиной кислоты свободной. Подобное отношение мы имеем и для циановой кислоты, такое же отношение мы имеем и для самого циана. CN является

способным гидратироваться, превращаясь постепенно в производное щавелевой кислоты. Здесь гидратация может иметь несколько степеней. Оказывается, например, что под влиянием крепкой уксусной кислоты, как показал профессор Харьковского университета Бекетов, происходит присоединение одной частицы воды к этому веществу. Полученное тело названо было *циан-циамидом*



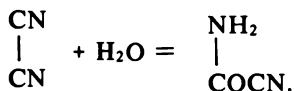
его настоящую формулу мы сейчас увидим. Может происходить дальнейшее присоединение воды, которое показал еще Либих, и тогда получающееся вещество



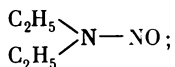
которое есть не что иное, как *окс-амид*, представляющий в сущности радикал щавелевой кислоты в соединении с двумя аммиакальными остатками. Если взглянуть с этой же точки зрения на *циан-циамид*, то это вещество есть не что иное, как *циан-ангидрид* карбаминовой кислоты. *Карбаминовая кислота* — это ведь

соединение CO с NH_2 и водным остатком $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$. Заместите водный остаток

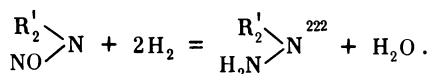
цианом и вы получите *циан-ангидрид*:



Таким образом, не только по формулам и не только по происхождению, но и по обратным превращениям все эти циановые соединения связываются с известными другими веществами гидратными. Вот почему можно приписать их к нитрилам, как сделано, напр[имер], в учебнике Николая Александровича Меншуткина. Описанием цианистых соединений заканчивается большой класс аммиакальных производных, хотя, собственно говоря, и в тех веществах, к которым мы теперь должны перейти, мы встречаемся с телами, которые до известной степени связываются с аммиакальными производными, и вот сейчас я укажу на эту связь. те вещества, о которых я буду говорить, которые собственно известны для ароматических соединений, будут тела, характеризующиеся непосредственным соединением между собою атомов азота. С подобными веществами мы уже до некоторой степени знакомы. Припомним отношение двузамещенного аммиака, вторичного амина к азотистой соли. Если мы имеем вторичный амин, то действие азотистой кислоты вообще идет таким образом, что водород замещается группой NO , т.е. получается нитрозо-амин. Так, мы знаем, напр[имер], нитрозо-диэтил-амин:



знаем нитрозо-этил-фенил-амин и вообще другие соответствующие производные. Класс этих веществ довольно многочислен, и для амидов мы имеем также вторичные нитрозо-производные. Теперь спрашивается, этот N соединен с азотом посредством кислорода или непосредственно? Оказывается, подобные соединения, изменяясь восстановлением, теряя кислород, не выделяют азота; группа NO восстановлением может быть превращена в NH_2 :



Что этот H_2N не соединен с радикалом и что накопление этих двух остатков не зависит от радикала. Это доказывается не только одноатомной натурой радикала, но и отношениями этого вещества. Продукты восстановления вещества общей формулы $\text{R}'_2\text{N}-\text{NO}$ составляют довольно обширный класс так называемых *гидразинов*.

Если бы мы имели незамещенные вещества первоначально, то значит это было бы соединение двух аммиакальных остатков между собою H_2N , т.е. соединение,

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ | \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$$

которое отвечало бы фосфористому водороду H_2P или иодистому фосфору J_2P .

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{P} & & \text{J}_2\text{P} \\ | & & | \end{array}$$

Но незамещенных соединений мы не знаем; замещенные же как симметрические, так и несимметрические — существуют; это именно гидразины. Гидразины, однако, составляют только один класс или, лучше сказать, одно из подразделений того класса соединений, в которых атомы азота надобно принять соединенными между собою. Если два тела, которые мы должны здесь допустить, будут так называемые *азо-соединения* и *ди-азо-соединения*. И вот, эти последние по превращениям находятся в прямом отношении к гидразинам. Несмотря на все значительное различие в содержании, из гидразинов могут быть получены азо- и диазо-соединения и наоборот. Мы имеем, стало быть, обширный класс соединений, связанных между собою по превращениям, где два атома азота соединены между собою. Мы можем сказать, также, что здесь мы встречаемся с чем-то таким, что напоминает перекиси для кислородных соединений: там соединены атомы кислорода — здесь атомы азота.

Смотря по тому, с чем здесь эти атомы связаны, мы будем иметь гидразины, азо- или диазо-соединения. Что касается первых, то вы их уже знаете. Что же такое, спрашивается, азо- и диазо-соединения? Если вы представите себе, что два атома азота, между собою соединенные двойною связью, подвергаются присоединению таким образом, что к каждому из них присоединяется один (аммиакальный) одноатомный радикал —

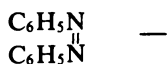


то это вот и будет так называемые азо-соединения. Если вы имеете нарушение этой двойной связи, то, очевидно, становится возможным присоединение O и тогда от азо-соединений собственно можно переходить к соединениям окисленным



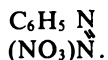
или окси-азо-соединениям, наконец, точно так же с разрушением двойной связи могут присоединиться два атома водорода, и можно иметь вещества, которые

будут представлять симметрически замещенные гидразины $\text{HR}'\text{N}$ или гидразо-соединения. Теперь, в частности, чтобы отношение еще более выяснить, обратимся к простейшему производному бензола.



будет *азо-бензол*, и затем мы будем иметь соответственно ему окс-азо- и гидр-азо-бензол.

Кроме этого класса, мы имеем класс так называемых диазо-соединений. Самое название показывает по сравнению с азо-соединениями, что здесь азота более, и действительно, чтобы взять простейший пример азо- и диазо-соединений, мы должны сравнить азо-бензол и так называемым азотно-кислым диазо-бензолом; это будет



Какая же, спрашивается, разница между азо- и диазо-соединениями? Очевидно, она заключается в том, что по отношению к количеству фенила в диазо-бензоле находится азота вдвое более, чем в азо-бензоле. Соединения эти в прежнее время рассматривались как имеющие более простую частицу, и с этой точки зрения названия "азо" и "диазо" являются еще более оправданными. Возьмите, в самом деле, половину частицы азо-бензола, тогда мы имеем $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; это, следовательно, бензол, в котором один атом водорода замещен одним атомом азота. С другой стороны, если вы в азотно-кислом диазо-бензоле будете рассматривать NO_2 как азотную кислоту, отнеся к ней от C_6H_5 еще один атом водорода, и как часть состава не существенную, вы будете рассматривать ее за самостоятельное вещество, то вы, с другой стороны, получите $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$, дважды замещенный бензол, и название для него — диазо-бензол — является вполне оправданным. Замечу, что впервые азо-соединения открыты были известным химиком Митчерлихом, который и дал им (такое) по сравнению с азо-соединениями назвал их диазо-соединениями. Затем, покойному Зинину принадлежит честь открытия азо-окси-соединений. Когда затем начало выясняться частичное отношение, когда понятие о частице совершенно установилось в химии, тогда превращениями было показано, во-первых, что частица азо-бензола должна быть удвоена, и, во-вторых, что в сущности говоря, ди-азо-бензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ никогда не встречается как отдельная частица, а всегда в соединении с чем-нибудь, напр[имер], с азотной кислотой в $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{NO}_3$; могут существовать случаи соединения его с анилином $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)$. Что этот атом N в азотно-кислом диазо-бензоле принадлежит действительно не азотной кислоте, т.е. что диазо-бензол содержит не фениленный остаток, а C_6H_5 , это доказывается совокупностью его превращений. Вы увидите, что вообще превращениями можно переходить к производным, заключающим не фенильную группу, а фенильную. Вот этот класс соединений нам и предстоит теперь описать.

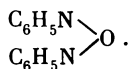
Лекция XL. Между теми веществами, которые характеризуются присутствием соединенных между собою атомов азота, мы на первом плане по простоте отношений можем поставить *азо-соединения*. Я уже говорил, что представитель этого отдела простейшее (простейшие) производное бензола был открыт Митчерлихом. Собственно он назвал это тело, давши ему формулу $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ — азо-бензидом. Это было в то время, когда остаток C_6H_5 , который мы ныне называем радикалом фенилом, называли бензидом, говоря нитро-бензид, гидро-бензид и т.д. В последствии времени изменилось это название в азо-бензол, который указывает, что здесь мы имеем продукт замещения. Только с течением времени, когда начали изучать другие производные, сюда проникающие, было установлено, что формула

C_6H_5N должна быть удвоена, т.е. что азо-бензол имеет в сущности такую формулу

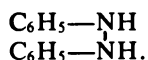


Одно из доказательств такого строения уже является в том, что можно получить, напр[имер], производное замещенное, в котором на 12 атомов угля оказывается один только замещающий остаток.

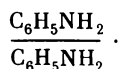
Первоначальный способ получения азо-бензола, принадлежащий Митчерлиху, заключается в том, что он действовал спиртовым раствором едкого кали на нитро-бензол и получал продукт замещения перегонкой. Идя тем же самым путем в 40-х годах Зинин показал, что если вести реакцию эту энергично и, действуя на нитро-бензол алкогольным раствором едкого натрия или кали, не перегонять, а нагревать его и затем оставить долгое время стоять, то он может закристаллизоваться, и из этого продукта можно получить новое тело, которое отличается от азо-бензола тем, что содержит кислород. Это вещество сначала было формулировано таким образом: C_6H_5NO , т.е. атомный вес кислорода считался тогда вдвое меньше: в настоящее время мы, очевидно, этому продукту должны приписать формулу удвоенную, т.е. такую:



Близкое отношение этих веществ уже является доказательством в пользу удвоенной формулы. Наконец, Гофман, действуя восстанавливающими веществами на азо-бензол, получил новый продукт, который представляет случай присоединения двух атомов водорода к азо-бензолу, и назвал его гидр-азо-бензол:

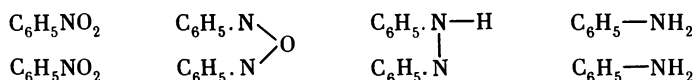


Таким образом, ряд всех этих азо-соединений был дополнен и в настоящее время мы имеем эти три вещества, как представителей этого ряда ароматических тел. В последствии времени было показано, что вообще действие алкогольного раствора едкого кали заключается в том, что происходит редукция вещества на счет окисления спирта и другими редуцирующими средствами можно достигнуть такого же самого результата, только для этого нужно, чтобы редукция велась в щелочных растворах; вообще можно сказать, что редуцирующие вещества дают нам или азо-соединения, или азо-окси-, или азо-гидро-, смотря по степени редукции. Можно идти и далее, но это может совершаться не иначе, как с разрывом, так сказать, связи азота, если только азот сохранит свою трехатомность; действительно, дело так происходит, что дальнейшее восстановление азо-бензола может прямо дать переход к анилину:



Вот теперь вы можете видеть, как идет постепенное восстановление. Если мы напишем две частицы нитро-бензола, то вы видите, как идет отсюда $2(C_6H_5NO_2)$ выделение кислорода: выделением трех атомов кислорода получается азо-окси-бензол, выделением 4-х — азо-бензол; дальнейшим восстановлением можно перейти к гидр-азо-бензолу и, наконец, еще дальнейшее восстановление будет давать нам анилин, то есть опять переход к простой частице, подобно тому, как мы и начали с простой, не удвоенной частицы. Восстановлением нитро-бензола мы можем прямо получить анилин, то есть для получения амина мы действуем такими восстанавливающими реагентами, которые энергично редуцируют нитро-бензол, напр[имер],

металлом и кислотой; вы имеете переход прямо к анилину; а если действовать в щелочных растворах с осторожностью, то можно остановиться на том или другом веществе, смотря по степени восстановления.



Смотря на все эти формулы, совершенно естественно заключение, что возможно и обратное получение; действительно, из анилина при достаточно слабом окислении можно переходить к образованию промежуточных соединений, т.е. соединений азо.

Ясно, что та реакция, которую я здесь указываю для самых простейших членов ряда, должна применяться и для гомологов. Различных азо-соединений весьма много. Для нас они имеют специально тот интерес, что здесь очень много работали русские химики: Зинин, Меншуткин, Вериге, профессор Новороссийского университета, и некоторые из более молодых химиков — Яворский; словом, различные азо-соединения весьма часто связывались с именами русских химиков. Понятно, что мы должны иметь производные для толуола и ксилола, но мало того: мы должны иметь такие производные, вообще говоря, и для веществ, в которых заключается еще группа нитро. Вероятно, и для жирных веществ (мы должны иметь такие соединения), хотя это до сих пор еще не доказано, мы можем иметь подобные соединения, но они должны быть очень нестойки.

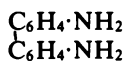
Теперь, стало быть, если мы, кроме группы нитро имеем в бензоле или другом ароматическом углеводороде еще какую-нибудь группу, которая замещает атом водорода, то это должно нам давать соответствующие азо-соединения, которые будут содержать группу, находящуюся в первоначальном нитрованном веществе, и действительно, мы имеем различные производные азо-соединений, которые происходят соответствующим путем, но удерживают вместо водорода в своем составе, положим, напр[имер], карбоксильную группу; в таких веществах сохраняются кислые свойства. Далее, мы знаем переходы к амидо-азо-соединениям из веществ, которые, заключая нитро-группу, заключают еще и группу амидную, — переходы к галоидным производным азо-веществ, напр[имер], хлоропроизводным, от галоидных производных нитросоединений. Частью эти вещества могут быть получены даже и прямым способом замещения; нитр-азо-бензол может нитроваться и получают различные изомерные между собою нитр-азо-бензолы, которые в свою очередь могут восстанавливаться; и получают, следовательно, амидированные азо-бензолы, и таким образом может вообще весьма значительно разнообразиться состав этих веществ, но химическое основание, смысл их остается одинаковым.

Оставляя в стороне тот характер, который может вноситься в вещество той или другой группой, замещающей атом водорода, мы должны ответить на вопрос, какой же характер дает сама азо-группа? Надобно сказать, что азо-соединения — тела довольно постоянные; они нелегко разрушаются и только восстановлением переходят в амидо-соединения. Но если мы их сравним с диазо-соединениями, то эта стойкость является характерной и различительной. Несмотря на то, что вещества азо и ди-азотела между собою близкие, но как вы увидите дальше, различие в постоянстве громадное: диазо-соединения легко разлагаемы, тогда как азо- довольно стойки.

Что касается наружных признаков азо-соединений, то они имеют более или менее яркий желтый или красный цвет: азо-окси-бензол, напр[имер], кристаллизованный из спирта или посредством плавления. Сам азо-бензол является еще более окрашенным. Подобное окрашивание сохраняется и в производных, в нитро-, напр[имер], или в хлоро-производных. Но желтый цвет исчезает, однако, если происходит восстановление в гидр-азо-соединениях, они не окрашены вовсе —

белые. С другой стороны, присутствие амидогруппы рядом с группой азо- вызывает окрашивание, и между амидо-азо-соединениями различными нередко встречаются тела, которые имеют даже приложение в качестве красильных веществ.

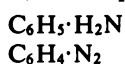
Ко всему сказанному прибавлю еще одно замечание — именно гидр-азо-соединения, в сущности говоря, не принадлежат к числу стойких веществ; то, что я сказал относительно стойкости азо-соединений вообще, не относится к соединениям гидр-азо; они легко, во-первых, отдают свой водород, а кроме того, для гидразо-бензола весьма интересна способность изомеризоваться. Если вы на гидр-азо-бензол действуете кислотой, то он, не изменяя состава, изомеризуется, превращаясь в щелочное вещество — *бензидин*, и этот бензидин, оказывается, есть не что иное, как ди-амидированное пара-производное ди-фенила, именно —



Это вещество — бензидин, или ди-амидо-дифенил, — будет телом сравнительно стойким и вот в него-то очень легко переходит гидр-азо-бензол.

Другой ряд или, лучше сказать, другая группа этих веществ есть ди-азо-соединения. Вы припомните, между прочим, способ перехода от углеводов ароматических к фенолам. Возьмем бензол, как простейший представитель; от бензола мы можем перейти к фенолу. Простейший способ такого перехода заключается в том, что нитро-бензол подвергается восстановлению, получают таким образом анилин, и затем на этот последний действуют водным раствором азотистой кислоты, причем амидо-группа разрушается, а на ее место встает водный остаток. Эту реакцию замещения мы не раз уже встречали. Но вот, оказывается, что в сущности, по крайней мере для ароматических веществ, этот переход не так прост. Точно так же, как для перехода от нитро-соединений к соединениям амидо мы имеем целых три промежуточные степени, так же и тут между окончательным продуктом гидратирования фенила и анилином находятся промежуточные вещества, которые будут ди-азо-соединениями.

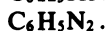
Наблюдено это было впервые немецким химиком Петером Гриссом. Он заметил, что если при соблюдении некоторых условий обработать анилин азотистой кислотой или азотистой солью с кислотой, еще лучше азотистым эфиром, возможно получить особый промежуточный продукт, кристаллическое вещество, которое по составу является как бы телом, представляющим соединение анилина с бензолом, подвергшимся замещению двух атомов водорода двумя атомами азота



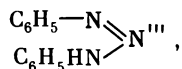
Вот это вещество, а затем и его аналоги, которые были получены в довольно значительном числе, получили название ди-азо-амидо-соединений — ди-азо-амидо-бензол — это значит, что здесь в сущности находится частица анилина как таковая, и что, следовательно, другая составная часть этого соединения, есть бензол, в котором два атома Н замещены двумя N; отсюда получилось и название этих соединений ди-азо.

Очевидно, что чрез сравнение только что описанных нами азо-соединений с этими веществами, такой взгляд кажется совершенно естественным. Но дальнейшие исследования показали, что при всех попытках из такого соединения удалить анилин и выделить ди-азо-бензол в самостоятельную частицу — опыт не удается. Правда, можно изменять это вещество таким образом, что получают новые продукты, но они получаются только через замещение; можно вместо анилина ввести что-нибудь другое, даже остаток кислоты, можно, напр[имер], ввести водный остаток, но в отдельности частица ди-азо-бензола не получается никогда. Затем оказалось, что дальнейшие превращения этих соединений ведут к образованию веществ, в которых нет двуатомного фениленного остатка C_6H_4 , а есть

остаток одноатомный, фенильный:

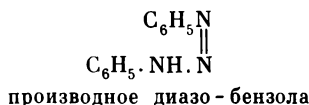
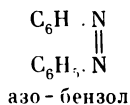


В особенности убедительно превращение при действии, напр[имер] иодисто-водородной кислоты, которое дает начало, кроме иодистого фенил-аммония, иодистому фенилу. Оказывается, в самом деле, что производные эти заключают аммиакальный остаток не одноатомный, а двуатомный HN. Как скоро мы это допустим, становится совершенно ясным и строение этих веществ. С этой точки зрения и взглянул на дело Кекуле, который дал диазо-соединениям настоящее толкование, принимаемое ныне. Если мы имеем две частицы анилина, то при действии на них азотистой кислоты весьма естественно принять, что действию подвергается Н аммиакальный, и если этот Н будет замещен азотом, то тогда мы получим формулу

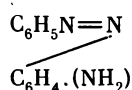


и при том этот взгляд будет вполне согласен с трехатомностью азота. Рассматривая таким образом вещество, принимая одноэквивалентность азота, мы имеем следующее: 2 атома водорода, с одной стороны, и один атом, с другой, а всего три атома подвергаются замещению трехатомным азотом, и следовательно, если соответственно этому написать строение, то должно быть, что N соединится с N^{III}, замещающим, в двойную связь, и тогда мы будем иметь ди-азо-соединение, содержащее два остатка C₆H₅, вовсе не содержащее остатка C₆H₄.

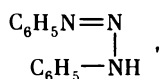
Такой взгляд при отсутствии в диазосоединениях стойкости может, однако же, подвергаться возражению с той стороны, что группа N=N, которую мы принимаем в азо-бензоле, напр[имер], присутствует и здесь; отчего такое различие в стойкости? Если вы сравните эти два вещества, то ведь в сущности



выходит, что разница в том, что в первом случае оба атома азота, соединенные двойной связью, связаны с двумя углеводородными радикалами, а во втором группа N=N соединена с углеводородным радикалом и еще с каким-нибудь неуглеродным атомом. Правда, что все-таки близость состава оказывается значительной, и различие в содержании представляется как будто странным, но оно факт. С другой стороны, общность, так сказать, обоих веществ, т.е. действительная фактическая связь между постоянными азосоединениями и непостоянными диазо-констатирована посредством особого опыта, который, если и не делает этой близости вполне непрерываемой, то во всяком случае придает ей большую вероятность. Дело в том, что если мы представим себе амидо-азо-бензол

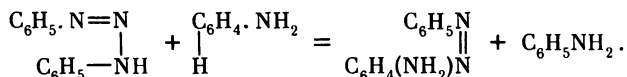


с одной стороны, а с другой — амидо-диазо-бензол —

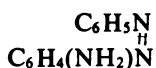


то эти два тела, оказывается, будут одного состава, но только различно построены; они изомерны. Если вообще эта группа двух атомов азота, соеди-

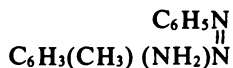
ненных между собою, присутствует в частице, как одной, так и другой, то должно быть возможным переходить от одной частицы к другой, и перехода этого, оказывается, можно достигнуть, если действовать на диазо-вещество солью анилина. Как, спрашивается, действует соль анилина? На это отвечает действие аналогов анилина. Если бы под влиянием, скажем, соли толуидина происходила изомеризация, и если бы действие зависело только от ее присутствия, то должно было бы произойти то же самое превращение и образовался бы амидо-азо-бензол. На деле же оказывается, что если мы возьмем анилин, то получим этот переход; если же возьмем толуидин, то получим продукт, в котором один из фенильных остатков замещен остатком толуола, то есть если мы возьмем соль анилина — напомним для простоты анилин — произойдет такое превращение:



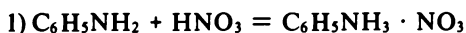
Получается амидо-азо-бензол. Это объясняется с точки зрения подвижности того Н, который принадлежит ароматической группе, т.е. один атом Н теряется и амидированный остаток $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)'$ входит в соединение с группой $\text{N}=\text{N}$, а выделившийся Н присоединяется к $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})'$: образовался анилин, а частица анилина, употребленного для изомеризации, вошла в конституцию амидо-азо-бензола. Ясно, если вы возьмете вместо анилина другую щелочь, то мы перейдем к соответствующему соединению, заключающему остаток этой щелочи, т.е. вместо



получим, употребив для превращения толуидин,



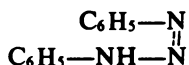
Вот этот собственно переход в диазо-соединения и доказывает близость этих веществ, и действительно, большая часть химиков почти без исключения, приписывают им такое строение. Возможно, однако, иметь и другой взгляд: можно считать один атом азота аммонийного типа и тогда можно приписать другое строение. Грисс показал, что есть еще возможность получения более простых веществ; именно, действуя на анилиновую соль азотной кислоты, на азотно-кислый фенил-аммоний кислотой азотистой, мы получим тоже ди-азо-соединение в виде азотно-кислого производного. Соединение, оказывается, включает только остаток фенильный, а не фениленный. Реакция должна истолковываться таким образом:



Получается азотно-кислый ди-азо-бензол. Можно было бы отнести из C_6H_5 один Н к NO_3 — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2)\text{HNO}_3$ и тогда, конечно, можно было бы рассматривать вещество как диазобензол в соединении с азотной кислотой. Но так как из этого вещества получают производные, всегда заключающие C_6H_5 , то такой взгляд является неправильным.

Этот азотно-кислый диазо-бензол есть обыкновеннейшее из производных диазо. Вещество это получается очень легко и может быть приготовлено перекристаллизацией из спирта в белых, неокрашенных кристаллах, которые отличаются значительной своей взрывчатостью. Азотно-кислый ди-азо-бензол принадлежит к числу весьма сильных взрывчатых тел, и на него обращали внимание даже как на вещество, могущее по взрывчатости своей иметь (по возможности) и утили-

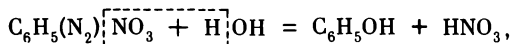
тарное значение. Теперь, если азотнокислый ди-азо-бензол или диазо-бензол амидированный подвергается действию различных реагентов, то получается ряд превращений. Само собой разумеется, что в превращениях, в которых участвует диазо-амидо-бензол,



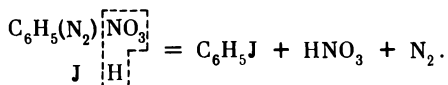
мы всегда должны получать и производные анилинные; в таком случае действием на азотно-кислые соединения мы будем получать рядом с органическими соединениями — неорганические; идет какое-нибудь разрушение азотно-кислого ди-азо-бензола и должна получиться свободная азотная кислота и рядом с этим органическое производное.

Вот в чем вообще заключаются те превращения, которым эти тела подвергаются: реагент выделяет C_6H_5 и вступает с ним в соединение; в то же самое время остаток NO_3 с известной долей реагента выделяется, азот же, группа $\text{N}=\text{N}$ во всех случаях выделяется в свободном (состоянии) газообразном виде. Вот это чрезвычайно характерная черта в ди-азо-соединениях. Очень часто достаточно бывает нагревания с прибавкою какой-нибудь кислоты, чтобы тотчас же началось шипение, подобно тому, как при выделении угольной кислоты; начинается шипение, жидкость пенится, часть азота выделяется в свободном состоянии и рядом с ним получают другие продукты превращения, из которых главным образом интересны те, которые образуются на счет группы C_6H_5 . Тут реакцию можно вести весьма разнообразно — и вот этой легкостью превращений ди-азо-соединений и легкостью перехода от них к различным производным, заключающим фенильную группу, очень часто пользуются в химических лабораториях: этими реакциями очень часто удавалось достигать тех или других результатов весьма определенных.

Лекция [XLI]. Итак, вообще превращения ди-азо-соединений совершаются очень легко, и во всех их является одноатомный остаток ароматического углеводорода. Если мы остановимся на простейшем из них — ди-азо-бензоле азотнокислом, то будем иметь $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\text{NO}_3$. Если это вещество обрабатывается в водном растворе и при нагревании слабой кислотой, то получается такое превращение:

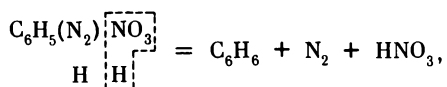


образуются фенол и азотная кислота. Даже простое кипячение, достаточно сильное, с водой, ведет к образованию, с одной стороны, фенола, с другой — азотной кислоты. Вот теперь вы видите, через какие степени происходит, в сущности, переход от анилина к фенолу под действием азотистой кислоты; фенил образуется в силу того, что здесь участвует в реакции вода; если воды нет, то в таком случае получают соединения диазо. В самом деле, ди-азо-амидо-соединения получают только в безводных растворах, т.е. в спиртовых. С другой стороны, азотнокислые, напр[имер], диазо-соединения могут существовать и в водном растворе; но как скоро кислота будет отнята какой-нибудь щелочью, освободившееся диазовещество тотчас разлагается и получается гидратное производное. Возьмите вместо воды в реакцию иодистоводородную кислоту и вы получаете образование азотной кислоты и иодистого фенила:



Особенно же интересно то, что можно перейти от азотно-кислого диазо-бензола и к самому углеводороду, т.е., другими словами, заместить диазо-

группу водородом. Такая реакция имеет место, когда диазо-соединения подвергаются обработке спиртом при кипячении. Дело здесь заключается в том, что происходит окисление спирта в альдегид, а водород из спирта восстанавливает азотно-кислый ди-азо-бензол:

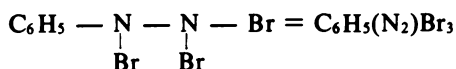


получается возврат к углеводороду, от $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\text{NO}_3$ к C_6H_6 .

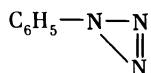
Последнее превращение служило химикам в весьма многих случаях при разработке ароматических соединений. Припомните, когда мы говорили об ароматических соединениях, между прочим было сказано о том, что опыты установления, напр[имер], одинакового значения различных атомов водорода в бензоле заключались в том, что ставили известную группу сначала на место одного H, затем на место другого и в конце концов получилось одно и то же вещество. В самом деле, если мы имеем, напр[имер], бензол и нитруем его, нитро-группу превращаем в амидную группу, а затем амидо-соединение переводили в диазо-соединение, то мы знаем, что все эти преращения являются определенными по месту. Но если исходим мы из такого соединения, которое замещено еще какою-нибудь группой, для простоты, положим, напр[имер], тоже нитро-группой, то мы получим нитрованное производное диазо-бензола, которое может, как двузамещенный бензол, являться в виде трех изомеров, в зависимости от того, как нитро-группа расположена относительно диазо-группы. Заменяя диазо-группу водородом, из всех изомеров получим один и тот же моно-нитро-бензол, что и указывает на одинаковость водородов незамещенного бензола. Пользуясь различными подобными перетасовками замещений соединений бензола, доказали в различных ароматических веществах тождество различных атомов H.

Азотнокислый диазо-бензол подвергается легко и другим различным превращениям, которые ведут к образованию новых частиц через замещение. Так, напр[имер], можно заместить NO_3 одноатомным остатком серной кислоты, т.е. SHO_4 ; но можно замещать и остатком других частиц; напр[имер], при осторожном действии аминов можно вводить на место NO_3 остатки аминов, т.е. замещенные производные аммиака, потерявшие один атом водорода. Такой способ получения диазо-соединений двойным разложением дает возможность перетасовывать остатки, мало того, возможность поставлять, с одной стороны, ароматическую группу, а с другой — ввести группу жирную.

Далее можно, не разрушая диазо-соединений, при осторожном действии на место NO_3 поставить $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\text{HO}$. От такого соединения можно перейти к металлическим производным, напр[имер], может быть получено производное калиевое $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\cdot\text{KO}$. Но особенно интересны те вещества, которые образуются чрез замещение галогидом без разрушения группы диазо. Так, напр[имер], можно получить хлористый диазо-бензол $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\text{Cl}$ и это вещество с хлорной платиной, подобно аминам, может давать определенные кристаллические соединения, хлороплатинаты. Точно так же можно получить бромистое соединение — $\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2)\text{Br}$ и в особенности здесь характерно образование бромистых соединений с большим количеством брома. Если действовать на какое-нибудь производное диазо-бензола бромной водой, бромистым водородом или бромистой солью, то в таком случае получается вещество, которое включает три атома Br, так называемый *пербромид*. Этому веществу придают обыкновенно такое строение:



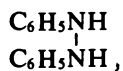
Под влиянием аммиака пербромид дает особенно характерное производное: три атома брома уходят вместе с аммиакальным Н и в заключение по всей вероятности получается соединение такого строения:



Это вещество, одаренное сильным запахом, жидкое, при неосторожном нагревании взрывающее, было получено Гриссом же и было названо *диазо-бензол-имидом*, название с нашей теперешней точки зрения неправильное.

Затем, одно из самых характерных случаев превращения диазо-бензола заключается в действии на него восстанавливающих веществ. Действие восстанавливающих веществ, напр[имер], действие сернисто-кислой соли, в некоторых случаях, напр[имер], если взять амидо-диазо-бензол — действие цинка с кислотой может вести к присоединению Н к N. Получается соединение, где мы имеем $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}$ в связи с SHO_3 . Если это вещество подвергать дальнейшей обработке, которая способна удалить эту группу, то можно получить такое соединение: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$. Это соединение, заключающее два атома N, между собою связанные и гидрогенизированные, есть *фенил-гидразин*.

Впервые фенил-гидразин был получен Штреккером и впоследствии времени разряд гидразинов подвергался более подробному изучению. Так, Фишер показал, только что упомянутые отношения, тем более интересные, что они связывают гидразины с азо- и ди-азо-соединениями. Восстановление ди-азо-бензола тем или другим способом дает начало однозамещенному гидр-азину, содержащему один одноатомный углеводородный радикал. Если мы возьмем диазо-амидо-бензол, следовательно, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, то в результате восстановления пойдет расщепление частицы на анилин и на такой фенил-гидразин. Вот это однозамещенный гидразин. Теперь, если вы его сравните с гидр-азо-бензолом:



то вы увидите, что это последнее соединение можно назвать симметрически двузамещенным гидразином, т.е. содержащим два одноатомных углеводородных радикала. Но возможны и несимметрические соединения с двумя радикалами и симметричные с жирными радикалами. Главные случаи будут такие: если двузамещенные аммиаки подвергаются действию азотистой кислоты, то получаются нитрозо-соединения; если нитрозо-соединения подвергаются восстановлению, то результатом будут гидразины. Если мы возьмем этил-фенил-имин или этил-анилин, то действие азотистой кислоты замещает Н нитрозо-группой, а восстановление дает превращение этой группы в группу амидо, и получается этил-фенил-гидразин:

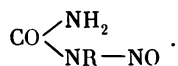


Таким образом, Фишер и получил различные гидразины, как с ароматическими, так и с смешанными радикалами.

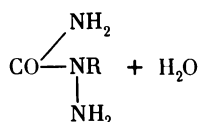
Такой реакции замещения с нитрозо-группой была подвергнута этилированная мочеви́на:



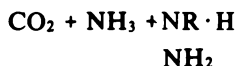
где R = этил. Через замещение Н в NHR нитрозо-группой можно получить нитрозо-этил-мочевину:



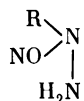
Восстановление же ее дает соответствующее гидразинное производное, а так как полученное производное легко распадается на угольную кислоту и соответствующий амин, то можно в силу этого распада легко получить из



угольную кислоту, аммиак и одноэтилированный гидразин:



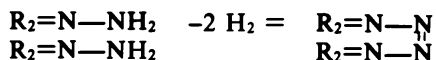
Это есть главный способ получения гидразинов, который заключается, стало быть, в переходе через нитрозо-соединения. Теперь, раз замещение произошло, самые гидразины являются двузамещенными аммиаками. В самом деле, фенил-гидразин, например, содержится как двузамещенное производное аммиака, а именно, от него можно перейти осторожным действием азотистой соли к нитрозо-соединению:



И вот это гидразинное нитрозо-соединение при осторожном действии слабых щелочей имеет способность выделять воду, и в результате получается тот самый ди-азо-бензол-имид Грисса, о котором я только что говорил и который, как мы видели, происходит от действия аммиака на пербромид диазо-бензола.

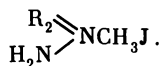
Таким образом, эти реакции являются несомненным подтверждением того, что гидразины и диазо-соединения, а, следовательно, и азо-соединения между собой по превращениям связаны.

Что касается до свойств гидразинов, то заметим, что это вещества вообще летучие, иногда кристаллические, часто жидкие, одаренные определенными щелочными свойствами. Главная характерная черта их заключается в сравнительно легкой окисляемости, которая такова, что они действуют на известную Фелингову жидкость восстанавливающим образом. Если действовать осторожно на гидразины слабо окисляющими веществами, напр[имер], окисью ртути, то, оказывается, может происходить восстановление ее, результатом которого является отнятие водорода, и особенно интересны будут продукты, получаемые в тех случаях, когда мы имеем соединение остатков частиц. Если мы возьмем двузамещенный гидразин, то под влиянием окиси ртути две таких частицы дают остатки, которые соединяются между собою через потерю водорода:



Вот эти вещества опять являются новым классом тел с большим накоплением азотных паев, и получили они название *тетразонов*.

Затем интересно еще то обстоятельство, что двузамещенные, несимметричные гидрины являются веществами, которые действительно представляют щелочи, способные переходить к аммонийному типу под влиянием дальнейшего замещения. Когда происходит соединение с кислотой, то присоединяется один только эквивалент кислоты — второй не присоединяется. Если же вы действуете на такой гидразин, положим, иодистым метилом CH_3I , то продукты взаимодействия имеют все свойства сполна замещенного аммония:

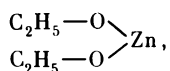


Вещество это не разлагается щелочью, а обменивает свой галоид при действии влажной окиси серебра на водный остаток; значит, в происходящем иодистом аммонии 3 атома Н замещены органическим радикалом, а 4-й замещен аммиакальным остатком.

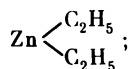
Наконец, остается еще упомянуть о том, что гидразины связываются с азосоединениями не только посредством диазо-соединений, но еще и прямыми реакциями, а именно, однозамещенный гидразин $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$ будет подвергаться прямому переходу в гидр-азо-соединение, если действовать веществами, заключающими галоид и способными к двойному обмену; именно из атомов Н в NH_2 можно заместить радикалом; правда, для фенила это не сделано, но сделано для трехнитрованного фенила (R') и полученное таким образом соединение $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}'$ является три-нитрованным гидр-азо-бензолом. Таким образом, азосоединения суть собственно гидразины, только с симметрическим расположением замещающих радикалов.

Вот этими соединениями, заключающими накопленные, так сказать, паи азота, соединенные между собою, заканчиваем мы описание азотистых веществ, а вместе с тем, стало быть, описание тех органических веществ, в составе которых участвуют так называемые органогены. Уголь, конечно, неперемнная составная часть в органическом соединении, а затем мы рассматриваем соединения, заключающие Н, О, N и еще галоидные соединения, которые также примыкают сюда. Но с самого начала было упомянуто, что не только эти четыре органогена могут вступать в состав органических соединений, и вот подобные вещества, углеродистые соединения, заключающие какой-нибудь необычный элемент, можно вообще назвать *металлоорганическими* соединениями. Название, конечно, не вполне правильное; но дело в том, что провести резкую границу между теми соединениями, которые действительно заключают металл, и теми, где присутствуют элементы неметаллические, нет никакой возможности. Итак, мы имеем, говорю, целый ряд соединений, в которых, кроме органогенов, участвуют еще и другие различные элементы. Не все, правда, элементы могут входить в подобные металлоорганические соединения, но несомненно, что очень многие. Что же такое, спрашивается, металлоорганическое соединение? Всякое ли соединение, которое заключает кроме угля какой-нибудь необычный элемент, принадлежит к их числу? На это я отвечу отрицательно. В самом деле, никто и никогда не смешивал с металлоорганическими соединениями соли различных органических кислот; точно так же никто не называл металлоорганическими соединениями соли различных органических оснований; мы можем иметь, напр[имер], щавелево-кислую известь, щавелево-кислый цинк, но это не металлоорганические соединения. Первоначально полученные металлоорганические соединения обратили на себя внимание тем, что в них металл является в состоянии как бы скрытом, не обнаруживающимся реакциями. Один из самых известных случаев этого рода, это то состояние железа, которое мы имеем в желтой и красной кровяной соли. Но если мы возьмем все эти случаи, с одной стороны, т.е. когда нам нужно называть соединение просто органическими, из которого вообще характерный элемент

легко выводится двойными разложениями, если, с другой стороны, мы будем иметь те случаи, когда данные вещества признаются за металлоорганические соединения, из которых характерный элемент двойными разложениями не выделяется, где он является, так сказать, принадлежностью радикала и вместе с углеводородной группой может перемещаться из одного соединения в другое, то дело очень просто: металлоорганические соединения — это те, где мы должны принять металл в непосредственном соединении с углеродом. Напр[имер], можно получить соединение, в котором два $(C_2H_5)'$ посредством кислорода соединены с цинком —



это так называемый алкоголь цинка, отвечающий алкоголю натрия. Это соединение не металлоорганическое. Но можно получить два $(C_2H_5)'$, в непосредственном соединении с цинком:



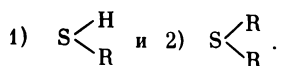
это соединение — металлоорганическое. Если мы возьмем тот и другой класс соединений, то оказывается, что там, где мы имеем соединение второго рода, металл является как бы скрытым, а в соединении первого рода он выделяется очень легко двойным разложением.

Так вот, нам предстоит описать теперь не те, конечно, соединения, в которых тот или другой элемент связан с углеродом только чрез посредство другого элемента, с этими соединениями мы уже встречались, теперь мы должны будем говорить о тех соединениях, которые кроме органогена заключают еще другой элемент в своем составе, и этот элемент непосредственно с углем органического радикала связаны.

Какие же, спрашивается, элементы могут входить в состав металлоорганических соединений? Весьма различные, но однако же, оказывается, не все; по крайней мере, есть немалое число в настоящее время и таких, которые, по-видимому, в состав металлоорганических соединений входить не могут, и это именно те, которые занимают место преимущественно в самой правой группе VIII периодической системы²²³. С другой стороны — другой вопрос, какие радикалы могут входить в металлоорганические соединения. На этот вопрос не так легко ответить. Дело в том, что если мы ограничимся металлоорганическими соединениями настоящих металлов, то оказывается, что главным образом в них находятся радикалы алкогольные, углеводородные и по преимуществу между этими веществами известны соединения, легко образующиеся, заключающие радикалы жирные, но если взять всю массу металлоорганических соединений, то оказывается, что в состав их можно ввести любую группу, напр[имер], в металлоорганических соединениях, заключающих серу, могут находиться радикалы разнообразнейшие: и жирные, и ароматические, и кислородсодержащие и азотсодержащие и нитрованные, и хлорированные, и бромированные, и пр. С производными этого порядка нам уже приходилось немного встречаться, напр[имер], с цинк-органическими соединениями, о которых я упоминал.

Начать описание металлоорганических соединений можно было бы весьма различным образом; я предпочитаю взять прежде всего довольно сложные случаи, именно приняться прямо за соединения сернистые, потому что они разнообразны по типу, и еще потому, что простейшие из них примыкают к кислородным соединениям. В самом деле, сера в двуатомном типе является аналогом кислорода и есть большой разряд органических соединений, где она является именно

в своем двуатомном типе; но для серы, по отношению к кислороду, мы имеем и более сложные типы, сернистый ангидрид, серный ангидрид, это уже не одноатомный тип. И вот эти типы, иногда с кислородом, иногда без него, повторяются и для сернистых соединений, содержащих углерод и серу в прямой связи. Простейшие случаи, очевидно, будут те, где сера двухатомна; для таких случаев, как и для кислорода, можно различать два вида:



Это два простейших примера, которые, как видите, прямо отвечают соединениям кислорода: первое — алкогольным соединениям, второе — эфирным. Отсюда и названия: *тио-алкоголь* и *тио-эфир*. Вообще название *тио-соединений* существует для тех веществ, которые заключают серу двуатомного типа, т.е. серу, встречающуюся вместо кислорода, так что могут быть еще *тио-кислоты*, *тио-ангидриды* и вообще множество других тио-соединений. Затем будут сернистые соединения с типом серы 4-атомным, а потом с высшим типом ее, шестиатомным.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ²²⁴

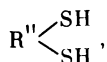
Лекция XLII. Мы перешли к описанию органических соединений, содержащих серу. К этому классу принадлежат весьма важные в физиологическом отношении вещества, которые называются *протеиновыми*, или *белковыми*, и составляют главный материал, служащий для постройки мелких частей животных организмов; соединения, сюда принадлежащие, $< >^{225}$ заключают серу. Но несмотря на важность этих соединений, я не ввожу их в изложение нашего курса, потому что с теоретической стороны эти вещества остаются почти неразработанными. Очевидно, что если приходится знакомиться не с общими сопоставлениями, а с фактами, то подобное знакомство удобнее из книги, а не из устной беседы; вот почему я буду описывать сернистые соединения наиболее простые, которые являются вместе с тем, наиболее разработанными. В ряду этих соединений мы прежде всего можем поставить те вещества, где находится сера, действующая, как двуатомный элемент, другими словами — сера, которая принимает на себя роль, аналогичную кислороду. Ясно, что соединения двуатомной серы должны иметь те же степени усложнения, как и кислородные соединения, и для них можно различать две категории: во-первых, вещества, где сера связана с радикалами и водородом:



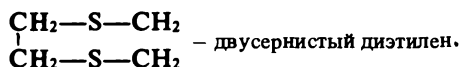
во-вторых, где она является связанной с двумя одноатомными радикалами:



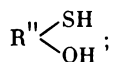
Я не буду писать более сложные формы, но они совершенно соответственно кислородным соединениям будут существовать. Так, для двуатомного радикала мы можем иметь сульф-гидрат двуатомный, т.е. соединение радикала с двумя сероводородными остатками



точно также для двуатомных радикалов мы можем иметь сернистое соединение, которое будет заключать два атома S и 2 раза двуатомный радикал, напр[имер]:



Само собою понятно, что явятся и промежуточные формы, т.е. такие, которые заключают, с одной стороны, S, с другой — содержат и O; так, напр[имер], возможны соединения, которые будут представлять двуатомный радикал, связанный с сероводородными и водными остатками:

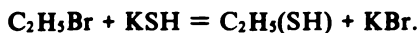


подобные соединения занимают промежуточное место между сернистыми и кислородными соединениями.

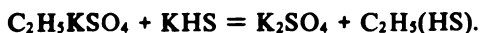
Все те соединения, которые заключают двуатомную S, называются *тио-соединениями*; но, в частности, сюда принадлежат сульф-гидраты, которые можно различать на *тио-кислоты* и на *тио-алкоголи*; а также сернистые эфиры или *тио-ангидриды*, алкогольные и кислотные, словом, все те формы кислородных соединений, с которыми мы познакомились, мы будем иметь и здесь. С этой точки зрения соединение $\text{R}'\text{—SH}$ будет *моно-сульф-гидрат*; но для него удержано старинное название *меркаптан*.

Первые сульф-гидраты получили название меркаптанов от слов *corpus mercurii artum*, указывающих на способность давать ртутные соединения, а затем название это сделалось нарицательным для всех веществ этого ряда. Теперь мы знаем различные меркаптаны, соответствующие как жирным алкоголям, так и ароматическим; как одноатомным, так и многоатомным. Почти то же самое можно сказать и про кислоты. И там мы знаем множество соединений, которые заключают S вместо O и между ними, разумеется, будут такие, в которых радикал многоатомный; могут быть и такие, которые, с одной стороны, заключают COHO с O замещенным, с другой стороны, COHO незамещенный, и притом случаи замещения кислорода серой в кислотах будут, очевидно, сложнее, чем для алкоголей. Мы можем представить себе или группу: CSHS — карбоксил, в котором весь O замещен S, или COHS , где O водного остатка замещен S, или — CSHO , где C соединен с S, соединенный с HO. Все эти формы кислотных производных суть сульфгидратные или тио-производные, для радикалов одноатомных, и для радикалов многоатомных известны и такие, которые, заключая, напр[имер], подобные замещенные карбоксила, заключают еще и простой COHO . Впрочем, надобно заметить, что вообще тио-кислоты гораздо менее исследованы, чем тио-алкоголи; да в сущности ничего особенно интересного и важного тио-вещества не представляют.

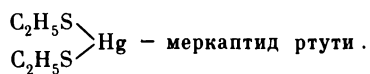
Получение всех этих веществ основывается, главным образом, на двойных разложениях, напр[имер], сульф-гидрат щелочного металла, подвергаясь действию галоидных соединений алкогольных радикалов, замещает галоид остатком сероводорода; понятно, что галоид соединяется с металлом, а сероводородный остаток становится на его место:



Другой способ заключается в том, что те же сульф-гидраты подвергаются перегонке с серновинной кислотой, взятой в виде соли. Возьмите для какого-нибудь радикала — R, серновинную кислоту — $\text{R}'\text{HSO}_4$, затем если будем действовать на нее сульф-гидратом натрия или калия, — KHS , то, понятно, реакция будет заключаться в обмене между радикалом и калием, и мы получили R HS — меркаптан:



К этим способам получения веществ посредством обмена присоединяется, в особенности для кислотных веществ полного замещения, действие пентасернистого фосфора; в некоторых случаях действием P_2S_5 можно прямо заместить кислород серой. Получаемые соединения вообще отличаются, как большинство веществ, заключающих двуатомную S, сильным и неприятным запахом, напоминающим несколько запах чеснока. Это будет, большей частью, летучие жидкости, не смешивающиеся с водой, отличающиеся одной характерной способностью: водород сульф-гидратов подвергается весьма легко замещению металлами и не только щелочными, но, что особенно характерно, такими тяжелыми металлами, которые дают прочные сернистые соединения, напр[имер], ртуть, свинец и т.п. Полученные при этом соединения носят название *меркаптидов*:



Можно, вообще говоря, очертить характер сульф-гидратов; если мы сказали, что отношение их водорода отличаются тем же, чем отличаются отношения водорода в воде или в сероводороде. Понятно, что во всех их точно также будет идти замещение, только здесь водород замещается еще легче, чем в соответствующих гидратах. Другая особенность меркаптанов заключается в способности их окисляться, присоединять к себе O. В самом деле, точно так же, как сероводород вы можете окислить в серную кислоту, вы можете меркаптан окислить в соединение, заключающее O. Есть и такие случаи окисления, где теряется H, а O не присоединяется; с этими случаями мы, впрочем, еще встретимся.

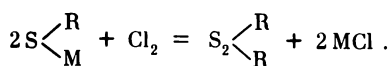
Что касается до *тио-эфиров*, то они получаются тоже двойными разложениями и также представляются вонючими и летучими, но менее, чем сульф-гидраты. Тио-эфиры или тио-ангидриты — частью жидкие, иногда твердые вещества. Они имеют ту характерную особенность, весьма естественную, что легко подвергаются окислению; к ним можно присоединить кислород, причем, очевидно, будет совершаться переход к типу соединений, заключающих S, уже не играющую роли O, т.е. что будет переход от тио-соединений к соединениям сульфо или сульфи; какие это соединения — мы сейчас увидим. Но что особенно характерно, так это

то, что для соединений состава $S \begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$ существуют соответствующие соединения,

заключающие вдвое больше серы: $S_2 \begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$, т.е. тио-эфирам простым отвечают *дву-*

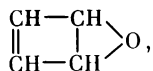
тио-эфиры. Отношение, вам знакомое; что, так сказать, тип перекисный; но перекиси алкогольных радикалов неизвестны, тогда как двусернистые соединения существуют не только для кислотных, но и для алкогольных радикалов. Вот эти двусернистые соединения и имеют особенное отношение к меркаптанам, отношение, интересное тем, что оно указывает на строение этих соединений. Если меркаптан в щелочном растворе подвергается слабому окислению, то первая степень этого окисления состоит в том, что из меркаптана выделяется H, а O не присоединяется и два меркаптаные остатка, соединяясь вместе, дают дву-тио-эфир. Можно получить дву-тио-эфир и другим способом, именно, если мы возьмем меркаптид и, действуя на него галоидом, отнимем металл. Ясно, что, если мы

отнимем металл из двух частиц, то обе они соединятся в одну — $S_2 \begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \diagdown \\ R \end{smallmatrix}$.

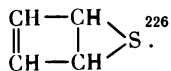


Этой реакцией перехода от меркаптаных соединений к дву-тио-эфирам соответствует и обратная реакция; а именно: Н в состоянии выделения может вос- становлять дву-тио-эфиры, переводя их в меркаптаны, так что это есть, пожалуй, один из способов получения меркаптанов.

Кроме этих соединений интересны еще двуатомные же сернистые соединения совсем особого типа — соединения, недавно только найденные и исследованные, становящиеся параллельно с известными вам фурфуранными производными и прежде всего с фурфуранами. Вы припомните, что фурфуран есть соединение, заключающее 4С, 4Н и О:



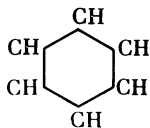
что его можно сравнить с бензолом, в котором О заместит двуатомную группу из 2 атомов С и 2 атомов Н. Теперь, если вы вместо О поставите S, то вы будете иметь то сернистое соединение, о котором идет речь:



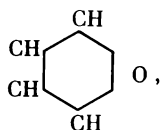
Если мы станем на точку зрения гипотезы Кекуле, то ясно, что в этом соединении можно принять двойную связь. Мы в свое время доказывали, что фурфуранные производные аналогичны с ароматическими соединениями; здесь же эта аналогия поразительна. Простейшее из этих веществ то, которого формула здесь написана, с давних пор находилась под руками работающих, но никто не догадался о том, что подобные соединения существуют. Доктор Мейер впервые сделал наблюдения, что после некоторого очищения бензола (из каменноугольного дегтя) может быть получен, лишенный одного очень резкого свойства, которое принадлежит сырому бензолу; это именно свойство давать темно-синее окрашивание, когда его смешивают с изатином и серной кислотой, реакция, известная под названием *индо-фениловой*.

Мейеру впервые удалось получить такой бензол, который этой реакции не давал, но только при ближайшем изучении, переработав громадное количество вещества, ему удалось доказать, что индофениловая реакция принадлежит не бензолу, а примеси, которая постоянно находится в бензоле, добытом из каменного угля. Ему удалось выделить эту примесь, благодаря тому, что серная кислота при действии на бензол дает гораздо легче сульфо-соединение с примесью, чем с самим бензолом. Соединение это тоже жидкое, невонючее, имеет точку кипения около 84°, т.е. почти совпадающую с точкой кипения бензола и вообще оказывается поразительно сходной с ним; оно дает производные, совершенно подобные бензольным. В. Мейер дал этому соединению название *тиофен*; известны и гомологи тиофена. Так, действием на галоидные производные его удалось получить и высшие гомологи: метилированные, этилированные и пр. Далее и в самих продуктах перегонки каменного угля найдены гомологи тиофена: *тиотол*, *тио-колен* и другие.

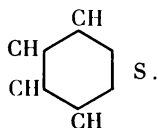
При полной аналогии между бензолом и тиофеном естественно указать на аналогию и в строении, и вот эта аналогия выражается таким образом. Если мы возьмем схему бензола:



то, замещая кислородом — CH—CH—, получим фурфуран:



замещая серой, имеем тио-фен:



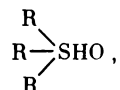
Вот те соединения, которые содержат серу двуатомного типа. Кроме них существуют, как я сказал, соединения, которые содержат (серу) S многоатомного типа; это — соединения, где S является или неокисленной, или в большинстве случаев окисленной. Что касается соединений, содержащих серу неокисленную, то это будут так называемые *сульфины*²²⁷ — вещества, которые, как показывает само их название, примыкают до некоторой степени к аминам. Дело вот в чем. Если вы имеете тио-эфир —



где R — радикал этила, то способность к прямому присоединению этих веществ выражается не только при окислении, но еще и в том, что они дают соединения с галоидогидратами спиртов, так, напр[имер], если смешать сернистый этил с иодистым этилом, то получается кристаллическое соединение, которое содержит три этила, один атом S, и один атом J:



Соединение это по своему отношению является очень близким аналогом сполна замещенному иодистому аммонiu; получило оно название *иодисто-три-этил-сульфина*, правильнее сказать это будет *иодистый три-этил-сульфиний*. Аналогия заключается здесь в том, что иод может быть элиминированный двойным разложением. Можно действовать, напр[имер], окисью серебра и тогда получается гидратное производное:



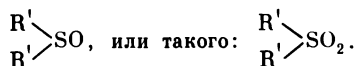
которое есть сильная щелочь; оно не летуче и до такой степени сильно щелочное, что не только можно получить его соединение с сильной кислотой, но даже и с слабой, какова угольная; она даже способна притягивать угольную кислоту из воздуха и давать углекислый триэтил-сульфоний. Это вещество весьма интересно как со стороны своих свойств, так еще и оттого, что указывает на несомненную четырехатомность серы. В самом деле, в иодистом три-этил-сульфонии ничего не остается, как принять серу, связывающую три одноатомные радикала и один одноатомный пай — всего 4.

Точно так же четырехатомный тип мы имеем и в соединениях, содержащих кислород. Я предпочитаю говорить здесь для большей ясности и рельефности

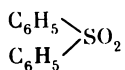
о кислородных соединениях высшего типа, большей сложности. Сернистую и серную кислоты вы можете рассматривать, как сероводород, подвергшийся большему или меньшему окислению и фактически из сероводорода можно переходить к окисленным соединениям, где сера является элементом с большей атомностью высшего типа. Простейший случай такого перехода найдем мы, во-первых, в окислении тио-эфира. Если взять тио-эфир —



будет ли метильный, этильный или другой, подвергнуть его действию окисляющих веществ, всего лучше — азотной кислоты, то происходит присоединение О, и мы будем иметь соединения или такого типа:



Соединения первого типа суть так называемые *окси-тио-эфиры*, очевидно, если мы примем во внимание сульфид, то можем сказать, что в окисях тио-эфиров имеем 4-атомную S, которая связывает вместе и радикалы, и О: во втором случае естественно принять серу шестиатомной, т.е. здесь мы будем иметь уже тип серной кислоты, или проще: если первое есть сернистый ангидрид SO₂, в котором атом О заместится двумя радикалами, то второе есть серный ангидрид — SO₃, в котором произошло точно такое же замещение. Что это соединение принадлежит к большему типу, доказывается еще и тем, что некоторые из них, именно соответствующие бензольным производным, могут быть получены действием серного ангидрита на бензольные соединения. Так, соединение



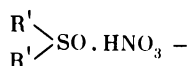
недавно было получено Митчерлихом, который назвал его *сульфо-бензидом*, наподобие азо-бензида. В последствии времени название это изменилось, именно, установилось признание аналогии этих веществ и веществ, не заключающих ничего, кроме органогенов. В самом деле, вы сейчас увидите, что группа SO₂ отвечает группе СО углеродных соединений. СОНО — карбоксил, а SO₂НО — сульфоксил, две группы по содержанию аналогичные. Если вы будете теперь сравнивать сульфо-бензид с соответствующими углеродными соединениями, то, очевидно, это тело будет аналогом кетонов. Вот по этой аналогии вещества состава



получили название *сульфонов*. Таким образом, мы можем сказать, что тио-соединения, смотря по своей натуре, по натуре реагентов и обстоятельствам реакции с большей или меньшей легкостью переходят или в окиси тио-эфиров, или в сульфоны. Такие соединения известны давно, и многие сульфоны представляют довольно старые вещества.

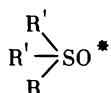
Для окисей мы имели одну довольно характерную черту, хотя она является с большей резкостью для теллуристых соединений — именно: замещение водорода алкогольными радикалами возбуждает металлические свойства, усиливает их. В самом деле, хотя теллуристый ангидрид и играет роль не только кислотную, но и слабого основания, сернистый ангидрид никакой основной роли никогда не играет, а замещенные сернистые ангидриды могут играть такую роль, т.е. для этил- и для метил-производных известны азотно-кислые соединения, правда легко

разрушающиеся, но все-таки мы имеем определенное кристаллическое вещество состава:



азотно-кислый тио-эфир.

Рассматривать это соединение, очевидно, приходится как аналог аммиачной соли, и мы можем сказать, что группа



является способной, подобно металлу, замещать Н, т.е. обладает слабыми, металлу подобными свойствами. Очевидно, это будет такой окисел, где S надобно признать 6-атомной.

Что касается до свойств сульфонов, то это вещества весьма стойкие и в некоторых отношениях аналогичны кетонам, иногда летучи. Для дву-тио-эфиров, о которых мы упоминали, также существуют окиси.

В каком же отношении, спрашивается, должны находиться окиси тио-эфиров и сульфоны к тем, которые мы назвали сульфо- или сульфи-телами, или лучше сказать, сульфо- или сульфи-кислотами? Сульфо-кислоты по отношению к сульфонам то же самое, что любая карбоксилловая кислота, а сульфо-кислота по отношению к окисям сернистых радикалов опять-таки то же самое, что карбоксилловые кислоты по отношению к кетонам.

Если мы имеем вещества, которые представляют, говоря вообще, какой-нибудь радикал, в простейшем случае одноатомный, который является соединенным с группой SHO_3 или с группой SHO_2 , то первые будут сульфо-соединением, вторые — соединения сульфи-. Теперь, если вы представите себе подобные вещества как производные чрез замещение различных углеводов, то сейчас же вам представляется естественным, что это замещение может повторяться более одного раза; действительно, мы знаем не только *моно-сульфо-кислоты*, то и *ди-сульфо*, и *три-сульфо-кислоты*. Кроме того, совершенно естественно, что могут существовать такие частицы, которые заключают не только сульфо-группу, но также рядом с этим и группу карбоксильную. Так, напр[имер], мы можем иметь сульфо-бензойную, сульфо-нафталиновую кислоту, далее ди-сульфо-бензойную, ди-сульфо-нафталиновую, три-сульфо-бензойную и т.д. Но кроме того, можно иметь, напр[имер], сульфо-уксусную кислоту, которая в сущности есть не что иное, как метан, в котором есть карбоксил и сульфоксил. Все эти вещества являются по составу одинаковыми с сернисто-кислыми эфирами. В самом деле, вот сернистая кислота: SH_2O_3 . Поставьте на место одного атома водорода R и вы имеете формулу сернисто-кислого эфира SHRO_3 . Но спрашивается, будут ли эти эфиры тождественными с сульфо-кислотами? Опыт отвечает, что сернистые эфиры существенно отличаются от сульфо-соединений и различие заключается в том, что производные эти не суть настоящие органические производные: сера здесь с углем не соединена; следовательно, мы имеем здесь то же отношение, как для нитро-соединений и для азотисто-кислых эфиров, то же отношение к изомерии и то же различие по строению.

Сульфо-соединения представляют класс чрезвычайно обширный; правда, описать их мы можем в немногих словах, так как отношения их просты и общи; но можно сказать, что нет почти таких органических соединений, которые не могло бы дать сульфосоединений: тем или другим способом обыкновенно мы можем заместить

*По-видимому, в группе поставлен лишний R — Прим. ред.

в любом органическом соединении водород сульфо-группой один раз, два раза и получить сульфо-производное.

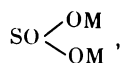
Лекция XLIII. Описывая сернистые соединения, мы остановились на тех, которые содержат О и которые принадлежат или к 4-атомному, или к 6-атомному типу. Те и другие вообще кислые вещества и низший тип мы называем сульфи-кислотами, а высший кислотами сульфо. Я говорил об общих отношениях этих веществ. Во-первых, сульфо-соединения могут быть сравнены с карбосоединениями: там, где мы имеем группу сульфо-, мы всегда можем поставить группу карбо- и наоборот. Таким образом, мы имеем полную аналогию между всевозможными кислородными соединениями: углеродными и между соединениями сульфо. Понятно, что есть и смешанные соединения, которые заключают и карбо-группу и группу сульфо. Что касается до сульфи-соединений, то здесь мы должны признать S в низшей форме окисления и принять группу $\text{SO}(\text{HO})$ или, с другой стороны, группу SO_2H . Которое из этих двух воззрений справедливо — вопрос нерешенный; быть может и то и другое. Дело в том, что сернистые соединения, как вы знаете, могут быть рассматриваемы с двух точек зрения: сернистая кислота может представлять или моногидрат, или дигидрат; в одном случае можно предполагать 2 водных остатка, 2 одинакового значения атома H; $\text{SO}(\text{HO})_2$, с другой стороны, мы предполагаем один HO, а другой атом H не в виде $\text{HO}:(\text{SO}_2\text{H})$. Вы увидите, что есть некоторые

HO

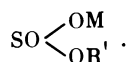
поводы считать и такую формулировку, если не во всех, то во многих случаях возможной. Как бы то ни было, но в сульфи-соединениях мы имеем H, обладающий кислотными свойствами. Если мы имеем такие случаи строения сульфи-групп, то для одного будет аналогия с карбоксильной группой, для другого — с группой альдегидной.

Гораздо более многочисленны соединения сульфо, и я уже раз заметил, что нет почти органического соединения, от которого тем или другим способом нельзя было бы перейти к сульфо-соединению. Один из таких способов, в особенности первоначально сделавшийся известным, заключается в действии или серной кислоты, или чаще пиро-серной кислоты дымящейся, или, наконец, серного ангидрида, смотря по тому, с какой легкостью вещество подвергается реакции: напр[имер], для бензола нужна обработка дымящейся серной кислотой, нафталин приходится обрабатывать ангидридом серной кислоты. Каковы бы ни были приемы, реакция, в сущности, одна и та же, т.е. элементы серного ангидрида фиксируются на взятое органическое вещество. Если мы имеем бензол, то мы будем иметь для него сульфо-производное такого состава: $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$. Что здесь происходит не только фиксация SO_3 , это доказывается кислыми свойствами образующегося вещества. В самом деле, мы получаем таким образом кислоту; затем различными двойными разложениями мы можем заместить в этом веществе группу SO_3H другой группой. Вам известно, конечно, то общее превращение, которое претерпевают сульфо-соединения со щелочами; с самым делом, это способ введения водного остатка вместо H в ароматическое вещество; так как для ароматического вещества мы не имеем возможности употреблять галоидные производные, то для того, чтобы от бензила, напр[имер], перейти к фенолу, мы должны совершать этот переход через нитро-продукт или получить сульфо-соединение и плавлением с едкой щелочью заместить группу $\text{сульфоSO}_3\text{H}$ водным остатком. Но не только из сульфо-соединений замещениями группы SO_3H можно переходить к веществам, представляющим другие продукты замещения, но и, наоборот, можно прийти к сульфо-соединениям чрез замещение же, а не чрез присоединение. Рассмотренная реакция имеет форму как бы присоединения элементов серного ангидрида к углеводороду и прежде, чем мы увидим, что здесь в сущности произошло замещение, мы должны разобрать другой способ. Способ этот заключается в том, что если какую-нибудь углеводородную группу (C_xH_y) взять в виде галоидного соединения — $(\text{C}_x\text{H}_y)\text{Cl}$ и подвергнуть его двойному разложению со средней сер-

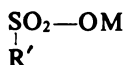
нисто-кислой солью — SM_2O_3 , то образуется хлористый металл, и SMO_3 присоединяется к углеводородной группе (C_xH_y); получается сульфо-кислота: $(C_xH_y)SMO_3$. Этот способ образования сульфо-кислот, найденный Штреккером, весьма общий. Само собою разумеется, что кислота получается здесь в виде соли, но легко перейти и к свободной кислоте. Способ этот еще раз доказывает, что мы имеем здесь собственно не фиксацию SO_3 , а замещение H, который был сначала замещен хлором, а затем остатком сернистокислой соли без одного атома M. Теперь спрашивается, как формулировать этот остаток SO_3 ? Одно из двух: если мы для сернистой кислоты имеем формулу с двумя водными остатками, то в таком случае, когда один атом M удален, соединение серы с органическим радикалом должно происходить посредством O, т.е. если сернисто-кислая соль построена таким образом:



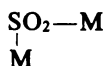
то один M заместился органическим радикалом и должно получиться соединение —



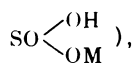
Подобные соединения легко обменивают свою S, которая оказывается, так сказать, не тесно соединенной с C. Напротив, в сульфо-соединениях мы имеем S, обмениваемую двойными разложениями не иначе, как под влиянием весьма энергичных реагентов, как, напр[имер], расплавленной щелочи. Поэтому приходится допустить, что сульфо-соединения заключают в составе группу SO_2 , соединенную с OM, а углеводородный радикал R своим C прямо примыкает к сере:



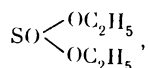
Для того, чтобы понять образование таких соединений из сернистокислой щелочи двойными разложениями, требуется допустить, что сернистокислая щелочь — если не вся ее масса, то по крайней мере известная часть — построена таким образом:



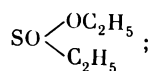
Это есть соединение, представляющее, с одной стороны, M, связанный прямо с S, с другой стороны — M, связанный с S посредством O. Очевидно, что если M, соединенный с S, заместится радикалом, вы будете иметь переход к сульфо-соединениям. В пользу такой формулировки сернистокислых соединений (что, впрочем, не исключает возможности существования сернистокислых соединений, отвечающих типу



говорит и то, что из сульфо-соединений получа́ются двойными разложениями изомерные или метамерные сернисто-кислые соединения, с одной стороны; с другой — аналогия, пожалуй, с образованием нитро-соединений или, пожалуй, с образованием изомерных циановых эфиров. В самом деле, когда мы действуем на сернисто-кислое серебро иодистым этилом, то образуется не этиловый эфир сернистой кислоты:



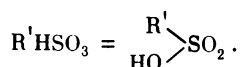
а эфир сульфониловой кислоты:



настоящий же эфир сернистой кислоты образуется при действии этилового спирта на хлористую серу. В пользу того, что S в сульфо-соединениях находится в непосредственной связи с углем, можно привести еще образование сульфо-соединений окислением, описанных нами веществ, заключающих двуатомную (серу) S. В самом деле, меркаптаны, если их окислять, превращаются в сульфо-кислоты. Возьмите простейший случай меркаптана: R'HS. При окислении он может фиксировать O и максимум этого O будет 3 на каждый атом серы; следовательно, для меркаптана двуатомного можно присоединять 6 атомов O и т.д. Что же, спрашивается, выходит? В сущности, для меркаптана мы имеем такое строение:



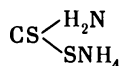
— радикал, связанный с S непосредственно, и затем только посредством серы — с H. После окисления мы будем иметь S на старом ее месте в связи с радикалом R



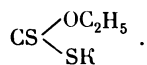
Таким образом, здесь реакция говорит в пользу того, что сульфо-кислотами будут вещества, которые заключают S, окисленную в той же степени, как в серной кислоте, соединенную, с одной стороны, с водным остатком, с другой — с органическим радикалом.

Свойства сульфо-соединений, понятно, будут очень разнообразны; тем не менее, можно указать нечто общее между ними. В большинстве случаев, напр[имер], сульфо-кислоты дают растворимые соли щелочных и щелочноземельных металлов; это характерные и притом практически важные соединения. Действуя, напр[имер], дымящейся или простой серной кислотой на бензол и прибавляя затем углекислую известь или углекислый барит, можно отделить избыток серной кислоты в виде известковой или баритовой соли, тогда как соль сульфобензойловой кислоты остается в растворе и ее выпариванием раствора легко получить. Вообще говоря, соли сульфо-кислоты в большинстве случаев кристаллические. Сами сульфо-кислоты не особенно едки, легко растворимы и в большинстве случаев лишь с трудом получаются в кристаллизованном состоянии. Для них могут быть различные производные. В самом деле, радикал, который приходится в сочетании с сульфо-группой, может быть весьма различен по своему составу; он может быть нитрован, хлорирован, бромирован и т.п. Кроме этого сами сульфо-кислоты могут давать соответствующие галоидо-ангидриды. У галоид-ангидридов этих веществ интересны свойства: они не легко подвергаются двойному разложению. В самом деле, напр[имер], такое вещество — RSO_2Cl , которое заключает вместо водного остатка Cl, обыкновенно не так энергично реагируют с водою, как хлор-ангидриды карбо-кислот, и лишь только исподволь, понемногу происходит разложение этого вещества, вместе с тем это вещество явится одним из звеньев для перехода к низшему типу окисления и переход этот говорит в пользу того, что сульфо-кислоты могут быть рассматриваемы скорее как не содержащие водного остатка. Именно, если действовать на хлор-ангидрид сульфо-кислоты водородом в состоянии выделения, то Cl замещается и получается сульфисоединение, вещество менее энергичное, чем сульфо-кислота, способное легко окисляться и переходить обратно в сульфо-кислоту. Остается еще прибавить, что от этих всех веществ восстановлением можно переходить к веществам, заклю-

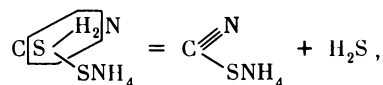
чающим еще менее кислорода и, наконец, к тио-веществам, из которых мы получаем сульфо-кислоты окислением. Затем я остановлю ваше внимание еще на некоторых простейших соединениях серы, которые, пожалуй, можно было бы поставить наряду с тио-соединениями, но которые я отделил, так как они до некоторой степени отвечают цианистым соединениям, описанным нами вслед за аммиакальными. Я разумею именно производные циановой и угольной кислоты, которые заключают в своем составе вместо кислорода S и которые, разумеется, между собой довольно близки. Если на серо-углерод — CS_2 действовать аммиаком $2(\text{NH}_3)$, то совершенно аналогично образованию известного карбаминокислого аммиака вы получите тио-карбаминовый аммиак:



Подобное сочетание возможно и с веществами не аммиачными, а водного типа; действие на серо-углерод алкоголята калия или натрия дает соединение, которое будет формулироваться, положим, для этильного спирта, таким образом:

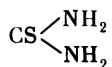


Это вещество известно под именем ксантогено-кислого калия и играло во Франции большую роль в деле истребления филлоксеры. Особенного химического интереса оно не имеет, что же касается до тио-карбаминово-кислого аммиака, то он весьма близок к цианистым соединениям. В самом деле, если мы действуем на серо-углерод избытком крепкого водного аммиака, то реакция заключается не в простом только присоединении аммиака; она идет еще дальше; а именно, под влиянием аммиака выделяются элементы сероводорода, тогда как азот остается соединенным с C. В результате получается циан, соединенный посредством S с аммонийной группой:

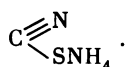


т.е. соль серо-циановой кислоты или то, что называется *роданистым* или *серо-цианистым аммонием*. Существует и другой способ получения роданистых соединений. Вы знаете, цианистый калий легко окисляется, что ведет к образованию циановой соли; если вы возьмете цианистый калий и будете сплавлять его с серой, то в результате у вас получится роданистый калий. Не буду останавливаться на этих веществах, более или менее известных — кристаллических, не летучих и т.д. Но для нас интересно то, что между этими соединениями есть соединения изомерные. Помните, что циановая кислота может быть рассматриваема как гидрат или как карбимид и что для нее самой мы лишены возможности решить, какая из двух формул — гидратная или карбамидная — ей принадлежит. То же самое можно сказать и про родановую кислоту, которая в виде жидкости может быть выделена из роданистой соли. Но затем для циановой кислоты, мы видели, два разряда производных, изомерных между собою: одни, которые отвечают гидратному типу, другие — карбамидному. То же самое повторяется и здесь. И здесь мы имеем гидратный тип и тип карбамидный, и в некоторых случаях гидратный тип является здесь более стойким и проследить обращение одного строения в другое становится более удобным, чем в кислородных соединениях. Вы припомните, что если на циановую кислоту действовать аммиаком, то образующаяся цианово-аммиачная соль существует очень непродолжительное время. Только сначала при обыкновенной температуре идет реакция, которая

характеризует раствор, как содержащий действительно циано-кислое соединение, как скоро раствор нагреть — мы получаем в результате мочевины. Раз мы мочевины получили, мы от нее можем перейти к циановой и циануровой кислоте; но получить обратно циано-кислый аммиак мы уже не умеем. Здесь же эти превращения идут и в ту, и в другую сторону. Если вы берете роданистый аммиак, то он при обыкновенной температуре может быть получен в кристаллизованном состоянии и довольно постоянен. Но если вы подвергаете его продолжительному и значительному нагреванию, то мало-помалу происходит превращение и вы уже не получите реакции, которая свойственна аммиачной соли: в результате перестройки частиц образуется кристаллическое вещество.



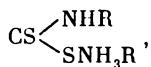
тио-карбамид, или тио-мочевина. Теперь, если вы тио-мочевину нагреваете в запаянной трубке со значительным количеством воды, то может происходить обратное превращение, т.е. снова получается роданистый аммоний:



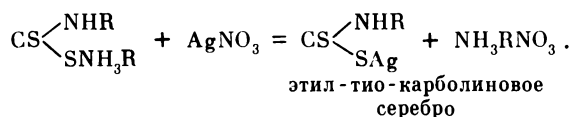
Что касается соединений, которые отвечают эфирам, т.е. заключают S и какой-нибудь R, то здесь как и у циановых соединений, мы имеем производные также двух типов. Мы имеем возможность получить соединение циана посредством S с радикалом — $\text{CN}—\text{S}—\text{R}(\text{I})$, а в другом случае — соединение группы CS посредством азота с радикалом: $\text{CS}=\text{N}=\text{R}(\text{II})$. Если вы поставите в $\text{CN}=\text{S}=\text{R}$ вместо S — O, то вы будете иметь формулу гидратную: $\text{CN}=\text{O}=\text{R}$, т.е. циановое соединение; если вы поставите O вместо S в формуле $\text{CS}=\text{N}=\text{R}$ именно — $\text{CO}=\text{N}=\text{R}$, то вы имеете формулу карбамидную или изо-циановую. Точно так же и здесь вы будете иметь выражение настоящих *роданистых эфиров* (I) и выражение вообще изомерных с ними тио-карбамидных производных, которые известны под общим именем *горчичных масел* (II). Если вы вместо R поставите радикал аллил — C_3H_5 , то получите то, что называется собственно *горчичным маслом*: $—\text{CS}—\text{N}—\text{C}_3\text{H}_5$, а от него и весь ряд получил название.

Что касается до настоящих роданистых эфиров, то эти вещества получают двойными разложениями из роданистой соли и опять двойным же разложением могут обращаться в роданистую соль. Они менее постоянны, чем формы карбамидные: достаточно, напр[имер], роданистый эфир нагреть, чтобы он перешел в соответствующее горчичное масло. Обратный переход не совершается.

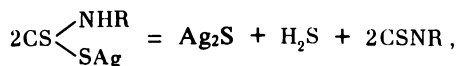
Кроме аллилового различные горчичные масла с другими радикалами — метилом, этилом, а также и различными радикалами ароматическими были получены искусственно известным *Гофманом*. Первые горчичные масла, синтетически полученные, известны как находящиеся в природе или, правильнее сказать, как образующиеся из продуктов, находящихся в природе. В самой горчице находится особый глюкозид, который способен раскалываться гидратацией на аллиловое горчичное масло, сернистокислую соль и сахар. Зинин получил горчичное масло синтетически из иодистого аллила и роданистого калия. В настоящее время мы знаем еще способ получения этих веществ, кроме изомеризации роданистых эфиров, именно — действие замещенных аммиаков на углерод. Замещенный аммиак можно брать или первичный или вторичный; третичный, хотя и действует, но перейти от него к горчичному маслу нельзя. Если мы действуем на CS_2 однозамещенным аммиаком, то мы получаем соединение —



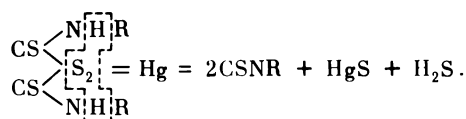
от которого и переходим к горчичному маслу. Переход этот весьма прост, а именно: если действовать на это соединение азотно-серебряной солью, то мы получим:



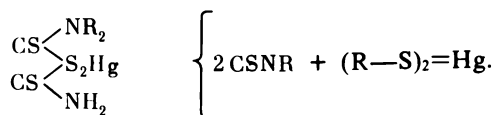
Но соединение это оказывается вовсе не стойким и очень легко подвергается разложению с выделением горчичного масла:



т.е. получается сернистое серебро, сероводород и горчичное масло. Для ртутного соединения мы имеем:



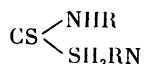
Тут мы имели выделение сернистой ртути, а затем также сероводород и горчичное масло. Если вы представите себе, что два атома Н в ртутном соединении тоже замещены R, тогда получится горчичное масло и частица ртутного меркаптида:



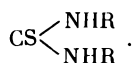
Вот в этом заключается образование горчичных масел. Можно также получать горчичное масло нагреванием соединения:



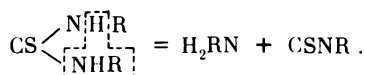
т.е. переходим через замещенную тио-мочевину. Если мы имеем



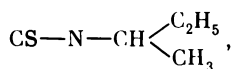
и выделить отсюда H_2S , то остается замещенная тио-мочевина



Теперь достаточно действовать на нее фосфорным (соединением) ангидридом для того, чтобы отнять элементы замещенного аммиака и получить горчичное масло, т.е. мы будем иметь:

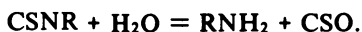


Кроме горчичного масла аллильного замечу еще горчичное масло бутиловое:

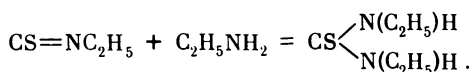
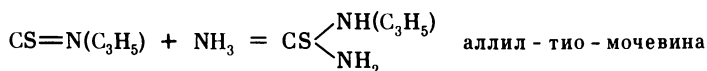


найденное в растении *Cochlearia officinalis*; в некоторых других растениях существуют также довольно интересные горчичные масла.

Лекция XLIV. Горчичные масла суть летучие жидкости, одаренные едкими свойствами; известна способность горчичного масла действовать не только на слизистую оболочку, но и просто на кожу. Интересны их химические отношения и способность к различным реакциям. Между этими реакциями можно заметить действия серной кислоты на горчичное масло, которое ведет к образованию соли первичного амина и сероокиси углерода. CSNR — горчичное масло; если вы прибавите сюда элементы воды, то будете иметь как раз выделение названных веществ:



С другой стороны, горчичные масла могут присоединять к себе аммиак или замещенный аммиак и дают при этом кристаллические вещества — замещенные тио-мочевины. То, что получается из обыкновенного или аллильного горчичного масла, получило название — *тио-циннамина*, а в сущности это есть не что иное, как аллил-тио-мочевина:



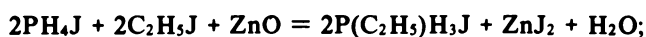
Как видите, эта реакция интересна тем, что она отвечает обратной реакции получения горчичного масла из замещенной тио-мочевины действием фосфорного ангидрида. Можно также в горчичных маслах и их производных замещать серу. Если действовать, напр[имер], окисью серебра, то в некоторых случаях удастся получить соответствующие кислородные соединения.

Мне остается еще прибавить, что для роданистых соединений мы имеем не только случаи изомерии, но и случаи полимерии: некоторые из роданистых эфиров могут встречаться и в полимерном виде — утроенном, напр[имер], метиловый эфир при нагревании выше точки кипения дает полимер $(\text{CN}-\text{S}-\text{CH}_3)_3$.

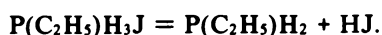
Закончу этим описание сернистых соединений, и так как у нас свежо еще в памяти сказанное об азотных соединениях аммиакального типа, что всего ближе будет, кажется, перейти к соединениям, которые мы можем сравнить с соединением азотистым, в особенности же с аммиачным, несмотря на довольно сложные относительно явления, которые здесь имеют место. Укажу прежде всего на соединения фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

Что касается до фосфора, то здесь мы имеем весьма значительное сходство с аммиачными производными. Те производные, которые мы знаем для алко-гольных радикалов и азота, повторяются для алко-гольных радикалов и фосфора, и отношения фосфора в этих соединениях, можно сказать, весьма напоминают нам отношения азота в аммиачальных соединениях. Так, мы имеем для азота аммиак и амины, для фосфора — весьма слабый щелочной, соответствующий аммиаку фосфорный водород — PH_3 и фосфины, так сказать, соответствующие аминам, но обладающие меньшей щелочностью. По мере того, как количество органических радикалов прибывает, щелочность фосфинов увеличивается, и когда мы доходим, наконец, до полного замещения, напр[имер], до производных фосфония — PH_4 , то мы имеем уже такую аналогию с ammo-

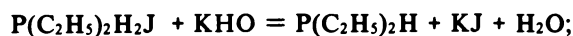
нийными производными, что отличить соответствующие вещества одно от другого довольно трудно. С другой стороны, при падении, так сказать, щелочных свойств, выступают более свойства кислотные — и вот здесь мы встречаем формы кислотных производных, которые отвечают фосфорной кислоте и которые для аминов не существуют. Довольно характерно здесь совершенно не существующая в аммиаке форма окиси. Для фосфорных соединений мы можем принять фосфорный водород PH_3 как низший тип и известный вам иодистый фосфоний PH_4J как высший. Если мы будем на место одного, двух, трех, четырех атомов водорода ставить органические радикалы, то, ограничиваясь для жирного ряда этильными соединениями, как более исследованными, будем иметь, следовательно, этил-фосфин, диэтил-фосфин, триэтилфосфин и, наконец, иодистый тетраэтил-фосфоний. Соединения эти получают двойными разложениями алкогольных иодистых радикалов с иодистым фосфонием. Обыкновенно поступают по рецепту Гофмана таким образом: иодистый фосфоний и иодистый радикал нагреваются в запаянной трубке в присутствии окиси цинка. Очевидно, что замещение здесь должно дать начало иодистому водороду, для чего и нужна окись цинка. Получаются фосфины различного замещения в виде иодистоводородных солей, образующих двойные соли с ZnJ_2 и остается избыток иодистого фосфония:



Иодистый фосфоний до такой степени непрочен, что уже разлагается водой с выделением HJ . Точно так же разлагается водой и соль моно-этил-фосфина:



Когда разложение водой окончено, то, реагируя затем щелочью, получим выделения двузамещенного соединения и трехзамещенного:



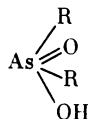
но это последнее обыкновенно получается другим путем. Простейший способ образования три-этил-фосфина состоит в том, что заставляют действовать треххлористый фосфор на цинк-этил. Двойным разложением здесь, очевидно, должен произойти хлористый цинк и фосфорное производное, которое остается в соединении с хлористым цинком. При разложении этого соединения едкой щелочью получается три-этил-фосфин в виде жидкости, которая может быть отогнана. Все эти соединения фосфора обладают способностью соединяться с кислотами, только с различной степенью энергии, и все они обладают характерными свойствами окисляться. Если окисление этих веществ ведется энергично, то оно может дойти до воспламенения, поэтому почти все работы с этими веществами ведется обыкновенно в атмосфере инертного газа, как углекислота и т.п. Если мы возьмем PH_3 , PH_2R , PHR_2 и, наконец, PR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), то осторожное окисление всех этих веществ ведет к параллельному, можно сказать, образованию продуктов окисления. Эти продукты могут быть до некоторой степени сравнены с теми сульфо- и сульфидсоединениями, которые мы недавно описали. Если мы возьмем постепенный ряд этих продуктов окисления: PH_3O_4 , PH_2RO_3 , PHR_2O_2 и PR_3O , то мы видим, что по мере замещения количество присоединяющегося O уменьшается каждый раз на единицу, и совершенно правильно изменяется точно так же и основность получаемых веществ. Фосфорная кислота PH_3O_4 — орто, очевидно, трехосновна; этил-фосфиновая кислота PH_2RO_3 — двуосновна, диэтил-фосфиновая — одноосновна и, наконец, последнее вещество PR_3O , окись три-этил-фосфина, вовсе не имеет кислотных свойств. Мы можем формулировать эти вещества и таким образом, для того чтобы показать основность:

$\text{PO}(\text{HO})_3$
 $\text{POR}(\text{HO})_2$
 $\text{POR}(\text{OH})$
 POR_3

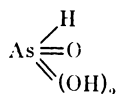
В последнем случае нет водного остатка, нет, очевидно, и кислых свойств. Окись триэтилфосфина представляет собой кристаллическое тело, и вот для него-то мы не имеем отвечающего соединения с азотом, если, конечно, не принимать во внимание гидроксил-амин, в котором, однако, есть основание допустить присутствие водного остатка, как показывает и самое его название. В окиси три-этил-фосфина О может подвергаться замещению, т.е., другими словами, это соединение может быть рассматриваемо, как окись двуатомного радикала PR_3' , который имеет до некоторой степени металлоподобные свойства. В самом деле можно вместо О присоединить $\text{S}-(\text{PR}_3)'\text{S}$ можно присоединить галоиды, напр[имер] бром: PR_3Br_2 . Я особенно обращаю ваше внимание на это обстоятельство, потому что это есть характерная способность групп подобных PR_3 выступать к качеству сложных радикалов металлоорганического характера. Эта способность между другими металлоорганическими соединениями выражается все с большей и большей резкостью: в мышьяковистых — резче, чем в фосфористых, в соединениях сульфо резче, чем в соединениях мышьяка и т.д. Замечу еще, что сполна замещенный фосфоний весьма близок к аммонийным соединениям.

Кроме описанных простейших фосфористых соединений при действии на готовые уже фосфины алкогольных радикалов много атомов, взятых в виде галоидных соединений — получены и ди-фосфины, и даже три-фосфины. Получены также соединения, хотя число их очень незначительно, которые заключают частью N, частью P, т.е. которые могут быть рассматриваемы, как амины, в которых часть азота замещена фосфором.

Для того, чтобы лучше и полнее очертить характер этих веществ, я, оставляя пока в стороне ароматические соединения, имеющие свои особенности, прямо перейду к соединениям мышьяка. Отношения мы знаем из минеральной химии — между фосфором и мышьяком и здесь имеют место; но есть и известные особенности. Для фосфора мы знаем различные замещенные фосфины; для мышьяка мы их уже не знаем, т.е. соединение, напр[имер], такое — AsH_2R вовсе для мышьяка неизвестно, а известно соединение только полного замещения. Здесь исследованы преимущественно метильные соединения, поэтому мы и будем говорить о них. Вот формула три-метил-арсина: AsR_3 . Этому соединению будет отвечать высший тип — AsP_4J — иодистый тетра-метил-арсоний. Но надобно заметить, что щелочные свойства здесь не так выражены, как у фосфинов, и только иодистый тетра-этил-арсоний дает гидрат столь же соответствующий едкой щелочи, как и фосфорные соединения. Зато другие стороны характера выражены здесь чрезвычайно определенно. Мы можем иметь здесь соединение AsR_2HO_2 , которое оказывается одноосновной кислотой и его в сущности приходится формулировать таким образом:



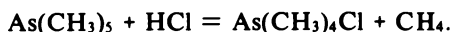
т.е. мышьяковая кислота, в которой один OH сохранился, а другие два заместились R. Дальше мы будем иметь:



и, наконец — AsR_3O , окись три-этил-арсина. Вот эти соединения отвечают вполне соединениям фосфорным. Но кроме этого, мы можем здесь иметь и другие соединения, отвечающие соединениям фосфора, но только для ароматических радикалов. Так, напр[имер], мы можем иметь мышьяк в соединении с одним R и двумя Cl — $(\text{AsR})''\text{Cl}_2$, мышьяк в соединении с 2R и одним Cl — $(\text{AsR}_2)'\text{Cl}$. Соединения эти, очевидно, низшего трехатомного типа, оказываются способными переходить в высший тип, но только соединения высшего типа оказываются непостоянными. Если мы, напр[имер], прибавим к AsR_2Cl два атома хлора, то соединение AsR_2Cl_3 весьма легко распадается, и притом распадение совершается обыкновенно таким образом, что удаляющийся Cl уводил за собой R:

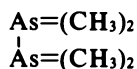


это общий признак металло-органических соединений. Вы увидите и впоследствии, что на металло-органические соединения, где мы имеем уже ясно выраженный их металлический характер — галоиды действуют таким образом, что постепенно элиминируют органическую группу, на место которой становится галоид. Подобным же образом действует галоидоводородная кислота: под [ее] влиянием соединение AsR_2Cl распадается, причем радикал выделяется вместе с H, образуя углеводород. Вот это — особенность, которой нет у фосфора; для фосфора существует окись триэтил-фосфина PR_3O . Вместо O можно поставить S, Br и пр.; но здесь некоторые соединения получаются довольно трудно и не особенно определено. Что же касается до мышьяковых соединений, то здесь, очевидно, группы $(\text{AsR})''$ и $(\text{AsR}_2)'$ являются настоящими металло-подобными радикалами и вот именно те группы, где R — метил, представляют металло-органические соединения, которые были первые получены и исследованы. Кроме этих соединений представляются еще особенно характерными, которые и для фосфора имеют место, но только с ароматическими радикалами: для жирных они не были получены. Если вы радикал AsR_2 вытесняете из соединения — не переносите, а вытесняете — то является возможность получить его в свободном состоянии, и, разумеется, с удвоенной формулой. Напр[имер], диметил-арсен $(\text{AsR}_2)'$ может быть получен свободным и является действительно аналогом простого тела. Наконец, если справедливо только наблюдение, которое принадлежит *Кагуру*, — для мышьяка известно то, что неизвестно ни для азота, ни для фосфора, а именно — соединение полного насыщения $\text{AsR}_5[\text{As}(\text{CH}_3)_3]$. Если мы это соединение имеем, то оно есть предельное металло-органическое соединение. Вы увидите, что в дальнейших металло-органических соединениях именно этот случай не бывает наиболее выдающимся. Это предельное вещество может свой радикал R элиминировать под влиянием галоидов и галоидо-водородных кислот, причем на место элиминированного R становится галоид:

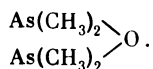


Вот общая картина мышьяковых органических соединений. Вы видите тут все те особенности, которыми они отличаются как от фосфористых соединений, так и от азотистых. Спрашивается теперь, какой способ получения этих веществ, какие их главные свойства? Получить мышьяковистые соединения можно различными способами. Действие, напр[имер], галоидо-ангидридов алкогольных на сплав мышьяка с натрием может вести к этим соединениям. Другой способ, отвечающий способу получения фосфорных соединений, заключается в действии цинк-органических соединений на треххлористый мышьяк. Наконец, есть еще один способ, который интересен, можно сказать, по своему синтетическому характеру и поэтому является классическим способом для получения мышьяковистых ме-металло-органических соединений; эта сухая перегонка смеси мышьяковистого ангидрида с уксуснокалиевой солью. При перегонке этой смеси французский химик Каде получил тяжелую жидкость, которая обратила на себя внимание

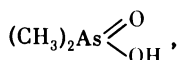
вонючим запахом и способностью загораться на воздухе. В последствии времени вещество это было исследовано *Бунзеном* и он дал название находящемуся в нем радикалу или группе — $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]'$ *какодил*. Затем *Кольбе* выяснил, что какодил заключает в составе метильную группу, что, конечно, вполне соответствует с присутствием в реакции уксусной кислоты, где есть метил. Название какодил употребляется и теперь вместо арсен-ди-метила. Мы можем иметь хлористый какодил $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ и свободный какодил



можем получить, напр[имер], окись какодила:



Двойным разложением окись какодила может обменивать свой О на различные вещества, может, переходя в высшую форму, давать какодиловую кислоту



которая, очевидно, представляет соединение пятиатомного мышьяка. Даны низшие соли какодила, хлористый какодил, окись какодила — все это вещества большей частью летучие, тяжелые маслообразные жидкости. Исследования показали, что полученная Каде тяжелая жидкость есть не что иное, как смесь окиси какодила со свободным какодилом. Затем этими соединениями занимались и другие химики, между прочими и Кагур. В конце 50-х годов нынешнего столетия мы обязаны подробным исследованием какодила Байеру. Байер показал тогда кроме какодильных соединений еще арсены, и таким образом Байеровские исследования выяснили значение мышьяка с его атомностью как в соединениях высшего, так и низшего типа и дали большое подозрение тому, что Дюма назвал механическим типом. Эти соединения по важности занимают первенствующее место в развитии нашего знакомства с металло-органическими соединениями, так же как в развитии понятия о механическом типе и в развитии Бунзеновского учения о сложных радикалах.

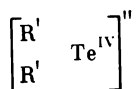
Если возможно от соединений с большим количеством радикалов переходить к соединениям с меньшим количеством их, то есть возможность и обратного превращения, которое, если не ошибаюсь, было показано Гофманом и отчасти Кагуром.

Кстати, можно сказать* о жирных соединениях двусосновных элементов, которые сюда примыкают, именно о соединениях сурьмы и висмута. У сурьмы есть еще сходство с мышьяком. Получены по крайней мере соединения сполна замещенные пятиатомного типа и показано, что три-этил-стобоний SbR_3 и иодистый тетра-этил-стибоний — SbR_4J — вещества, соответствующие арсину и арсонию, весьма близкие к ним и аналогичные по свойствам. Что же касается до висмута, то так получено соединение типа — BiR_3 — висмут-три-этил; но обыкновенно уже "висмутин" не говорят, так как аналогия с амином, фосфином и арсином совершенно исчезла.

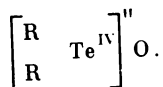
Затем, прежде чем перейти дальше, добавлю ко всему сказанному несколько слов о соединениях, которые следовало бы собственно раньше описать, именно о соединениях селеновых и теллуровых, примыкающих к сернистым; что касается селена, то все, что сказано о сернистых соединениях, приложимо к селе-

*Пропущено: "несколько слов..." — *Прим. ред.*

нистым, но только в селенистых соединениях несколько резче выражены свойства, которые напоминают металло-органические вещества; для теллура же соединения, отвечающие сернистым, может быть и существуют, но еще не получены. Но зато соединение, где R — этил соединен с Te, оказывается имеющим свойства металлоподобного радикала. Если мы возьмем тип 4-атомный теллуристых соединений, то, очевидно, такое вещество должно являться как бы двуатомным радикалом:



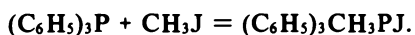
и мы можем для него, как и для S, иметь окись:



Но кроме окиси получаются соединения с Br, с Cl и притом способные к двойному разложению; кроме того, способность соединяться с кислотами здесь гораздо более определена и соляной характер получаемых соединений проявляется с гораздо большей определенностью.

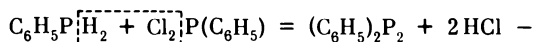
Лекция XLV. Кроме фосфорных соединений со сложными радикалами существуют фосфорные соединения и с ароматическими радикалами; в настоящее время довольно многочисленные. Здесь также являются некоторые особенности. Так, напр[имер], мы видели, что для жирных соединений фосфора и даже мышьяка мы имеем еще слабые щелочные свойства, которые значительно усиливаются при переходе от первичных к вторичным и третичным фосфинам, в ароматических соединениях, где вообще производные одарены более кислыми свойствами, мы имеем щелочные свойства слабые и притом с увеличением числа замещающих групп щелочность не возрастает.

Фосфорные соединения, ароматические, исследованы были главным образом *Михаелисом* и его учениками. Исходной точкой для получения этих веществ служит хлористый фосфенил — $(C_6H_5P'')Cl_2$. Это производное, которое соответствует хлористому арсен-моно-метилу CH_3AsCl_2 ; затем мы будем иметь соединение — $(C_6H_5)_2PCl$, и, наконец — $(C_6H_5)_3P$, где хлора более уже нет и где все атомы водорода в RH_3 замещены фенильными группами. Первое из этих соединений, составляющее исходную точку, получается или действием треххлористого фосфора на цинк-фенил или, проще, действием треххлористого P на бензол в присутствии хлористого алюминия; можно, впрочем, обойтись и без хлористого алюминия, если хлористый P и хлористый бензил пропускать вместе чрез раскаленную трубку. Соединению $(C_6H_5)_3P$, которое представляет тип не насыщенный, соответствуют соединения типа насыщенного. Так, к нему могут присоединяться галоидные соединения алкогольных радикалов, и таким образом мы получаем смешанные соединения. Вышший тип достигается здесь тогда, когда, напр[имер], на $(C_6H_5)_3P$ вы действуете иодистым метилом, иодистым этилом и т.п.:

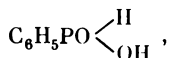


Вы получаете, очевидно, сполна замещенный иодистый три-фенил-метил-фосфоний. Из него дальше можно получить и гидрат $(C_6H_5)_3CH_3P(OH)$, сильную щелочь, похожую на едкое кали; собственно говоря, только в этих соединениях и является в значительной степени щелочной характер ароматических фосфинов. Чтобы от этих хлористых соединений $C_6H_5PCl_2$ и $(C_6H_5)_2PCl$ перейти к соединениям водородистым на них действуют иодисто-водородной кислотой; хлориды восстанавливаются — и таким образом можно переходить к фенил-фосфину, ди-

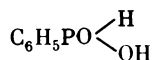
фенил-фосфину; затем, если на эти вещества, заключающие Cl, действовать цинк-органическими соединениями, то можно вводить радикалы в низшие типы; возможно получение ди-метил-фенил-фосфина — $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$, ди-фенил-метил-фосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{P}$ и пр. Довольно интересно, что когда от ди-фенил-метил-фосфина действием $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ вы переходите к высшей степени, то результат оказывается одинаковым, в каком бы порядке ни вводили радикалов метила и этила, а именно: с одной стороны, если вы берете хлористый ди-фенил-фосфин и действует цинк-метилом, затем присоединяется иодистый этил, то получаете иодистый метил-этил-ди-фенил-фосфоний: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{J}$. С другой стороны, вы можете взять то же самое соединение $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ и действовать цинк-этилом; присоединяя затем иодистый метил, вы получите: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{PC}_2\text{H}_5\text{J}$. Результат оказывается одинаковым вполне с предыдущим, и оба полученные вещества являются совершенно тождественными. Далее, кроме указанных соединений, которые вообще представляются трудно летучими жидкостями $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ даже кристаллическими} существуют соединения, заключающие более фосфора, и такие, которые заключают в своем составе кислород. Они напоминают то, что я говорил о мышьяке: именно, если фенил-фосфин заставить действовать при некоторых условиях на хлористый фосфенил, получить в силу обменного различия:



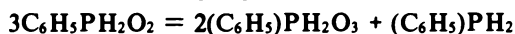
можно получить $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}_2$ желтоватое, порошковатое вещество, представляющее бензол, в котором вместо H стоит P. Затем, если вы имеете соединения $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$, то оказывается, что все они способны к окислению, причем энергия окисления убывает по мере убыли водорода: фенил-фосфин $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ окисляется до такой степени энергично, что с ним приходится работать, защищая его от кислорода воздуха, а трифенилфосфин даже при температуре плавления на воздухе не окисляется. Смотря по ходу окисления, результат может отвечать тому или другому случаю. Так, соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ будет веществом, которое является аналогичным указанному нами для жирных соединений, т.е. веществом, которое отвечает фосфорной кислоте. Может быть и такое соединение:



т.е. это есть фосфористая кислота, в которой один водный остаток замещен фенилом. Далее вы можете иметь и другой тип — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}-\text{OH}$, отвечающий арсенди-метиловой кислоте. Вообще такие соединения могут получаться двойными разложениями и представляют довольно порядочную аналогию с соответствующими им минеральными кислотами. Так, напр[имер], фосфенилистая кислота



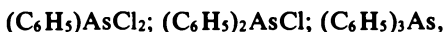
оказывается непостоянной при нагревании, она раскалывается на фосфениловую кислоту и фенилофосфин:



подобно тому, как фосфористая разлагается на фосфорную и фосфористый водород:



Затем фосфорным соединениям с ароматическими радикалами отвечают мышьяковые соединения, но только их металлический характер выражается вообще значительнее. В мышьяковых соединениях мы имеем такие вещества:



вещества, гораздо более склоненные к двойным обменам, чем соответствующие фосфорные. С другой стороны, щелочной характер падает, так что три-фенил-арсин — вещество вовсе не щелочное, и только в соединениях высшего типа проявляются в достаточной степени их щелочные свойства.

Вы видите, таким образом, что существует полная аналогия между фосфорными и мышьяковыми соединениями как для жирных радикалов, так и радикалов ароматических. Ко всему сказанному прибавлю, что не только для фенила — простейшего радикала, который мы здесь брали, но и для радикалов более сложных, например, для толила и тем более для бензина²²⁸, тоже получаются металлоорганические соединения. Не буду о них много говорить, так как они мало исследованы. Но что касается настоящих соединений — толильных, то интересно здесь то обстоятельство, что, не разрушая частицы металлоорганического соединения, удавалось от некоторых веществ переходить к кислоте чрез известное вам превращение метила окислением в карбоксилую группу, и в результате, стало быть, получались металлоорганические кислоты, в которых кислый характер обуславливался не окисленным фосфором, а карбоксилевой группой. В этих соединениях металлоорганический собственно, радикаловый характер выражается не так сильно, и в некоторых случаях их даже отделяет от металлоорганических соединений, хотя в сущности это вовсе не справедливо и не правильно: мы можем всегда назвать их одинаково металлоорганическими соединениями.

Наиболее резкими представителями металлоорганических соединений являются те соединения, в которых присутствуют не металлоиды, а настоящие металлы, связанные с углеродом органического радикала: цинк, ртуть, и т.п. Вот эти-то соединения нам и предстоит описать.

Разумеется, простейшим случаем будет тот, где мы имеем дело с каким-нибудь одноатомным элементом, а следовательно, с металлами щелочной группы. Для серебра металлоорганического соединения этого характера, до сих пор еще не получено. Вот здесь требуется оговорка. Вы знаете, что серебро входит в состав органических соединений не только в качестве металла, образующего соли, но и в качестве металла, замещающего Н, соединенный с С. В самом деле, таково будет, напр[имер], ацетиленное производное серебра C_2HAg , таково будет, пожалуй, серебряное производное нитроэтана $C_2H_4AgNO_2$; но тем не менее эти соединения настолько далеки по характеру от металлоорганических соединений, что их вообще к ним не причисляют и, разумеется, здесь обнаруживается некоторая искусственность нашей классификации. Точно также и медь, которая способна входить в ацетиленные соединения, не входит в соединения металлоорганические. По-видимому, мы лишены этой возможности и для других металлов, например, для железа²²⁹ — вообще для большей части тех металлов, которые принадлежат к четным рядам периодической системы, между тем как для цинка, олова и т.д. металлоорганические соединения получены. Простейший случай будет здесь, очевидно, с одноатомным элементом. Если мы возьмем элемент Е какой-нибудь атомности, скажем — n , то получим соответствующее ему металлоорганическое соединение $E^nR'_n$, $n = 1, 2$ и т.д. и мы получим таким образом целый ряд производных. Но здесь с особенной резкостью выражается то обстоятельство, что от такой частицы чрез потерю R образуются остатки с атомностью меньше n ; эти остатки двойными разложениями переносятся из одного соединения в другое, где они функционируют как металлоподобные радикалы. Таким образом, если из $E^nR'_n$ уйдет R , то получается одноатомная группа $[E^nR'_{n-1}]$, у которой свободно сродство элемента Е, и понятно, что это вещество и действует, подобно элементу Е. Так, напр[имер], двуатомная ртуть, соединявшаяся с одним R , действует, как одноатомный радикал; олово, в соединении с двумя R , будет действовать

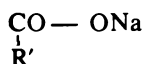
как двуатомный радикал. Но мало того, что эти соединения могут быть переносимы двойными разложениями — они могут быть еще во многих случаях изолированы как элементы, и раз изолированные — они оказываются способными входить в прямое соединение. Так, если вы имеете такую группу элемента, то, действуя галоидом, вы прямо присоединяете галоид; действуете вы галоидо-водородной кислотой — вы получаете то же самое галоидное соединение, причем образование его будет сопровождаться выделением углеводорода. Вообще можно сказать, что соединение какого-нибудь элемента с радикалом углеводородным и притом жирным, предельным ведет к возвышению металлических свойств. Металлоорганические соединения являются, таким образом, заключающим в себе большой запас энергии и являются способными ко многим реакциям; даже те металлы, которые менее энергичны, оказываются после соединения с углеводородными радикалами более энергичными. Цинк, напр[имер], олово — энергичны почти как щелочи; металлы, напр[имер], бор, фосфор, которые совсем не имеют металлического характера в своих металлоорганических соединениях, имеют уже некоторый металлический характер.

Что касается до радикалов, которые входят в состав металлоорганических соединений, то в огромном большинстве случаев это радикалы предельные, жирные и ароматические. Но, по-видимому, даже и жирные предельные радикалы далеко не все могут входить в эти соединения. Дело в том, что для псевдо-радикалов, т.е. для радикалов вторичных и третичных спиртов, вместо того, чтобы образоваться металлоорганическому соединению при данных условиях, обыкновенно получается выделение углеводорода этильного ряда, т.е. радикал распадается. До сих пор, собственно говоря, только для первичных радикалов и то не для всех, получены металлоорганические соединения. Так как прочность частицы по мере усложнения радикалов уменьшается, получается все большее стремление к выделению углеводорода, то можно сказать, что для радикалов значительной сложности металлоорганические соединения и вовсе невозможны. Точно так же и для непредельных радикалов металлоорганических соединений мы почти не знаем. Если взять один из наиболее прочных представителей органических радикалов — аллил, то оказывается, что производные от него с содержанием галоида известны, напр[имер], MAlJ ; и если этот M двуатомен, то его соединение с органическим радикалом должно бы быть такого состава: $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2$, но оно не получается, так что натура органических радикалов ставит здесь довольно тесный предел.

Наконец, заметим еще, что металлоорганические соединения представляют некоторый исторический интерес. В то время, когда уже был открыт какодил, когда Бунзен исследовал это соединение — еще не было металло-органических соединений и потому не с чем было поставить в параллель мышьяковистые соединения. Первыми из настоящих металлоорганических соединений были цинковые, собственно — цинк-этил, а затем были получены и другие; и вот, когда известный английский химик Франкланд получил эти соединения, когда, благодаря исследованиям различных химиков, было расширено наше знание о них и когда Байер исследовал какодил с новой точки зрения, тогда полный параллелизм старых и новых металло-органических соединений сделался очевиден. Заслуга Франкланда в том, что он указал с довольно большой определенностью на зависимость между составом металлоорганических соединений и атомностью металлов. К этому воззрению и приурочил Байер свои работы с мышьяковистыми соединениями, показывали которые, что, как мы имеем 2 типа неорганических производных, так они и встречаются в металло-органических соединениях. Но первые попытки Франкланда совсем не были направлены к получению металло-органических соединений, и, как часто бывает, открытие, вытекающее из представлений не вполне верных, привело к весьма интересным результатам. Дело в том, что группы метила, этила и т.п. рассматривались

в прежнее время, время радикальной теории, как группы, существующие свободно и способные переноситься из одного соединения в другое при двойных разложениях — эта радикальная теория существовала со времени Лавуазье и с ее точки зрения, радикал является подобным простому веществу; понятия частицы тогда не существовало. Поэтому как скоро найден был целый ряд производных, заключающих одну и ту же группу, естественно было рассматривать эту группу, как способную подобно элементу существовать в отдельности. Вот этот взгляд и привел Франкланда к получению металлоорганических соединений: он просто хлопотал о том, чтобы выделить эту группу. Попутно при этих опытах он получил цинк-метил и другие соединения. Их энергичные свойства чрезвычайно характерные, обратили на себя внимание как Франкланда, так и других химиков и впоследствии цинкорганические сделались замечательным реагентом для синтеза органических веществ.

Наиболее простыми в ряду этих соединений являются соединения натрия и калия, полученные англичанином Венклином. Собственно говоря в отдельности соединения эти до сих пор неизвестны. Если натрий или калий действует на цинк-этил или цинк-метил, то мало помалу выделяется металлический цинк и образуется кристаллическое белое вещество; это вещество заключает в своем составе и цинк, и калий, и радикал — словом, получается двойное соединение частицы одного металлоорганического вещества с частицей другого. Неправильно думать, что здесь может находиться в соединении с цинком, с одной стороны, радикал, с другой — металл К или Na, но, напротив, свойства этих веществ указывают на то, что непременно часть радикала находится здесь в соединении с М (К или Na); следовательно, мы можем принять в этих соединениях натрий-этил, натрий-метил. Если уже цинковые и другие соединения энергичны, то соединения, которые заключают такой энергичный металл, как К или Na, энергичны еще более. С этими веществами и привыкли работать, защищая их от воздуха, в атмосфере инертного газа. Так поступил Венклин, который обрабатывал свои кристаллы в атмосфере угольной кислоты. Оказалось, что эти кристаллы и к угольной кислоте относятся далеко не индифферентно, они соединяют угольный ангидрид, а то, что образуется, оказывается не чем иным, как солью уксусной кислоты. если R — метил, или пропионовая кислота, если R — этил: $\text{NaR}'\text{CO}_2$. Мы должны принять здесь, что Na окисляется на счет части O угольного ангидрида, с которым он входит в соединение, и в то же самое время освобожденным средством уголь связывается с R:

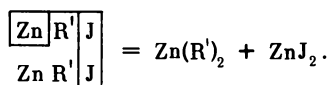


Этот случай действия углеродистых соединений на соединения цинкорганические — случай не единственный и все здесь сводится к тому же самому, т.е. один атом O углекислоты наполовину отрывается от угля, а освобожденное средство угля служит для соединений с радикалом, и, таким образом, мы имеем здесь настоящий синтез.

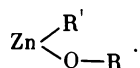
Затем мы должны перейти к двуатомным металлоорганическим соединениям, из которых на первое место станут соединения цинковые.

Лекция XLVI. Цинкорганические соединения, к которым нам теперь приходится перейти, как было уже сказано, по старшинству между настоящими металлоорганическими соединениями занимают первое место. Впоследствии цинкорганические соединения приобрели весьма важное значение как реагенты для синтетических превращений, и вследствие этого самый метод приготовления их постепенно совершенствовался, но принцип этого метода остался неизменен. Как с самого начала Франкланд действовал на цинк иодистыми соединениями алкогольных радикалов, так точно мы действуем и теперь; но в

прежнее время не знали тех благоприятных условий, при которых действие лучше всего происходит. Что касается до цинк-этила, то нужно иметь цинк довольно легкий, напр[имер], — цинковые стружки или хороший зерновой цинк с поверхностью, сильно разъеденной кислотой; разумеется, что поверхность таким образом значительно увеличивается, и если действовать на такой металл — особенно с некоторой прибавкой готового цинкорганического соединения иодюром, то нагревание в течение не особенно продолжительного времени достаточно, чтобы реакция окончилась. Реакция между металлами и иодюром заключается в том, что они просто соединяются вместе, т.е. мы получаем — $\text{ZnR}'\text{J}$ — иодистый цинк-монометил, как моноэтил, а на счет двух частиц этого вещества при сильном нагревании получается распадение на цинк-ди-метил или этил и на иодистый цинк



Вся эта операция должна быть произведена в атмосфере инертного газа. Обыкновенно считают ненужным наполнять снаряд, в котором происходит реакция, каким-нибудь газом, так как в продолжении самого опыта выделяется некоторое количество углеводородных газов, которые и составляют требуемую атмосферу; для того же, чтобы не прошел наружный воздух, соединяют снаряд с ртутной ванной, т.е. конец его погружают в ртуть, причем тяжестью ртути увеличивается давление внутри снаряда, следовательно, возвышается немного точка кипения, и это с своей стороны содействует ходу реакции. Затем для перегонки снаряд наполняется угольной кислотой или светильным газом, и в приемнике получается вещество в виде бесцветной, тяжелой, прозрачной жидкости. Цинк-метил, или ди-метил, представляет жидкость, кипящую при 46° ; цинк-ди-этил при 118° . Тот и другой являются веществами в высшей степени способными к реакциям и в соприкосновении с воздухом они загораются. Продуктом горения, кроме угольной кислоты и воды, является обыкновенно окись цинка, так как воздуха недостаточно для полного сгорания. Если эти вещества подвергаются медленному окислению, то происходит ряд правильных, так сказать, продуктов изменения, и вообще можно сказать, что цинкорганические соединения подлежат типическим превращениям подобно другим действительным металлоорганическим соединениям. Вот в чем превращения эти заключаются: при медленном окислении присоединяется к частице цинкорганического соединения один атом О; при более сильном окислении, при дальнейшем, лучше сказать, окислении присоединяются 2 атома О. Но это не будет простое присоединение, а здесь процесс заключается в том, что в первую фазу один из радикалов и самый цинк окисляются таким образом, что радикал, непосредственно связанный с М, является после окисления связанным с ним уже посредством О.

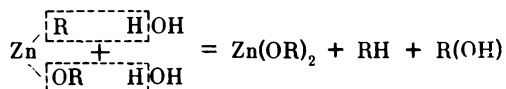


Понятно, что точно так же формулируется и то вещество, которое получится дальнейшим окислением, т.е. Zn(OR)_2 . Что здесь имеет место именно такое изменение, доказательство налицо: цинкорганические соединения весьма сильно реагируют с водой; вода дает, с одной стороны, предельный углеводород, т.е. один атом Н воды присоединяется к радикалу R, — с другой стороны — Zn соединяется с ОН, образуя водную окись цинка; ясно, что все радикалы, соединенные с Zn, выделяются в виде предельных углеводов. Теперь,

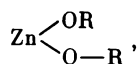
если вы первый продукт окисления



подвергаете действию воды, то оказывается, что выделяется только половина радикалов в виде углеводов, другая же остается в виде алкоголя:

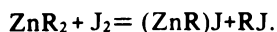


Если вы возьмете второй случай — Zn(OR)_2 , то получаете, очевидно, алкоголь и водную окись Zn, — реакция, которая свидетельствует о том, что Zn(OR)_2 есть не что иное, как алкогольат цинка, т.е. алкоголь, в котором М заместил гидроксильный водород. Что же касается до соединения



то оно, понятно, занимает промежуточное место и будет алкогольатом одно-атомной группы, которую называют цинк-моно-метилом или -этилом. Вот эта самая реакция, типическая, можно сказать, имеет место и для большинства металлоорганических соединений. Синтетические реакции цинкорганических соединений, которые вам уже известны, большей частью основываются на том, что цинк-моно-метильная (этильная и пр.) группа чрез посредство О соединяется с частицей вещества, на которое реагируют, тогда как другой радикал цинкорганического соединения присоединяется к углероду этой же частицы; при обработке такого соединения водой группы — ZnR' замещается водородом, а сама разлагается на углеводород и Zn(OH)_2 . Так идут вообще реакции, напр[имер], при получении из альдегидов вторичных спиртов, при образовании кетонов и т.п.

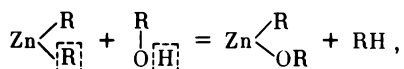
Реакции цинкорганических соединений с другими веществами мало прослежены, но нет сомнения, что они такие же, как и в других металлорганических соединениях. Так, напр[имер], если мы действуем кислотой, то выделяется, во-первых, предельный углеводород, а во-вторых, можно получить какое-нибудь производное цинк-моно-этила, напр[имер], при действии HCl — галоидное производное — ZnRCl . Если действуете галоидом, то реакция сводится опять, наверное, к тому же, как и в других случаях; а, именно, один из радикалов уводится в виде иодюров и получается галоидное соединение цинк-моно-алкила.



Наконец, вообще, гидратные вещества органические действуют на цинкорганические соединения подобно воде. Возьмем, напр[имер], спирт и цинкорганическое соединение



Реакция заключается в том, что R вместе с H выделяется в виде предельного углеводорода, а в результате будет то же самое, что представляет и первый продукт окисления, т.е. алкогольат цинк-моно-этильной группы, где ZnR является замещающим один атом H в алкоголе:

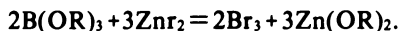


что касается других металлоорганических соединений, примыкающих к соединениям цинкорганическим, именно двух-атомных металлов, то некоторые очень близки к цинковым, но мало исследованы. Более исследованные и заслуживающие внимания по своей натуре — это ртутно-органические соединения. Собственно говоря, можно ожидать, что для ртути могут быть 2 типа металлоорганических соединений: однако же соединения закисного типа не получены, а известны только соединения типа окисного HgR_2 . Эти вещества получают по общему способу получения большинства металлоорганических соединений, действием цинк-органических соединений на галоидное соединение M, и это был первый способ их получения. Затем оказалось, что и, действуя прямо на ртуть иод-ангидридами спиртов, можно получить производные те же. Но вот эти способы были вытеснены впоследствии еще более простым, именно: жидкой амальгамой натрия действуют на иодистое соединение радикала, который нужно ввести в ртутно-соединение и непременно в присутствии уксусно-этильного эфира; присутствие этого вещества замечательно способствует реакции, и в результате очень легко получается металлоорганическое соединение ртути с образованием иодистого натрия. Таким образом приготовлены различные ртутно-органические соединения, и все они представляются в виде бесцветных, прозрачных, тяжелых жидкостей; но они не представляют той энергии, какой обладают соединения цинк-органические: на воздухе они не изменяются, с водой не реагируют, но с веществами более энергичными, напр[имер], с кислотами они большей частью дают реакцию; с галоидами — точно так же, и реакция эта заключается в том же, в чем и для цинк-органических соединений. Если вы, положим, на ртутно-этил действуете соляной кислотой, то выделяется газ; этот газ есть этан — один из радикалов, соединенный с водородом кислоты, и в то же самое время образуется вещество, которое есть ртутно-моно-этил HgRCl . Вы заметите ту аналогию, которая здесь имеет место: ведь это напоминает растворение металлов в кислоте: здесь выделяется углеводород, там — водород и образуется галоидная соль металла. Если действовать только галоидом, то галоид соединяется с радикалом и пойдет образование такого же самого вещества HgRCl . Интересно здесь то обстоятельство, что ртутно-органическим соединениям принадлежит весьма сильное физиологическое действие. К сожалению, это действие пришлось испытать двум ассистентам Франкланда, которые, кажется, оба умерли (один, впрочем, наверное), работая по поручению Франкланда над ртутно-органическими соединениями. Во всяком случае работать с этими веществами надобно с чрезвычайной осторожностью, так как они не имеют запаха и присутствие их в воздухе почти незаметно и при том они чрезвычайно летучи.

Интересно затем то, что мы знаем для Hg и ароматические соединения; напр[имер], известен *ртутно-ди-фенил*, даже *ртутно-ди-нафтил*; и часто эти соединения являются материалом для получения других металлоорганических соединений с ароматическими радикалами; получение, напр[имер], ртутно-ди-фенила может быть основано на той же самой реакции иодюра, хлорюра, бромюра, бензола на амальгаму Na в присутствии уксусного эфира. Ароматические вещества, которые сюда относятся, представляют более кристаллические тела, которые опять-таки под влиянием галоида или галоидо-водородной кислоты подвергаются типической реакции; следовательно, с галоидом дадут однозамещенный бензол, с галоидо-водородной кислотой — бензол незамещенный и опять-таки галоидное соединение. Довольно интересно, что для ртути $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ можно получить соляные соединения. По всей вероятности они возможны и для соединений цинкорганических, но там самая энергия вещества не дает возможности проследить такое превращение.

Переходим теперь к веществам высшей атомности. Между трехатомными соединениями занимают видное место *металлоорганические соединения бора*; следовательно, они будут такого состава: BR'_3 .

Приготовлены они были Франкландом и представляют довольно много своеобразного. Во-первых, самый способ получения этих соединений основывается всего лучше на двойном разложении борного эфира с цинкорганическими соединениями. Я говорю "на двойном разложении" потому, что это именно и доказано. В самом деле, $B''' \equiv (OR)_3$, т.е. бор, соединенный посредством 3 атомов О с тремя R, будет сложный эфир-борной кислоты. Если вы действуете на него цинкорганическим соединением (напишем радикал — r) — Znr'_2 , то в таком случае вы получаете соединение Bgr'_3 — доказательство, стало быть, того, что здесь не происходит раскалывания $B(OR)_3$, потому что тогда должно было бы получиться борное соединение с радикалом R, а получается соединение с тем радикалом, который был в цинкорганическом соединении; следовательно, образование Bgr'_3 основывается на обмене окс-этила на этил или метил:



В результате при этой реакции происходят весьма летучие вещества; напр[имер], бор-метил $B(CH_3)_3$ — при обыкновенной температуре газ, бор-этил весьма летучая жидкость.

Довольно интересна способность бор-триметила давать соединения с аммиаком. Если NH_3 встречается с бор-метилом, то происходит амидная соль с образованием кристаллического вещества; и здесь может быть диссоциация, т.е. мы получим BR_2NH_2R . Этим воспользовался Франкланд, чтобы получить бор-метил в свободном состоянии. Бор-метил вещество, сильно реагирующее, но не с водой; с воздухом же он реагирует крайне энергично, тотчас загораясь зеленым пламенем. Если приток воздуха незначителен, то при горении бор-метиля B выделяется в свободном состоянии в виде громадного количества копоти. Если пары бор-метиля входят в воздух тонкой струей, то температура не возвысится и настоящего воспламенения не будет; может при этом являться только пламя, которое, хотя и светит в темноте, но не жжется.

Если бор-метил подвергается осторожному, правильному окислению, то совершенно так же, как в цинкорганических соединениях может происходить присоединение кислорода, которого настоящий смысл заключается в том, что один из радикалов, отрываясь от непосредственного соединения с B, является соединенным с ним посредством О:



очевидно, что мы будем иметь, таким образом, вещество, промежуточное между этил-борной кислотой и боро-органическим соединением при дальнейшем окислении можно получить борный эфир с двумя этильными радикалами окисленными с одним неокисленным:



полное окисление даст борный эфир $B \equiv (OR)_3$, т.е. поведет к образованию вещества, которое можно, пожалуй, назвать алкоголятом В. Но вот что здесь интересно: так как боро-этил или -метил водой не разлагается, то если действовать на окисленное вещество



водой, то ее действию подчиняются только окисленные радикалы, которые выделяются в виде алкоголя и замещаются водными остатками:





Рис. 5. В.Е. Тищенко, издатель литографированных "Лекций органической химии" (1885 г.)

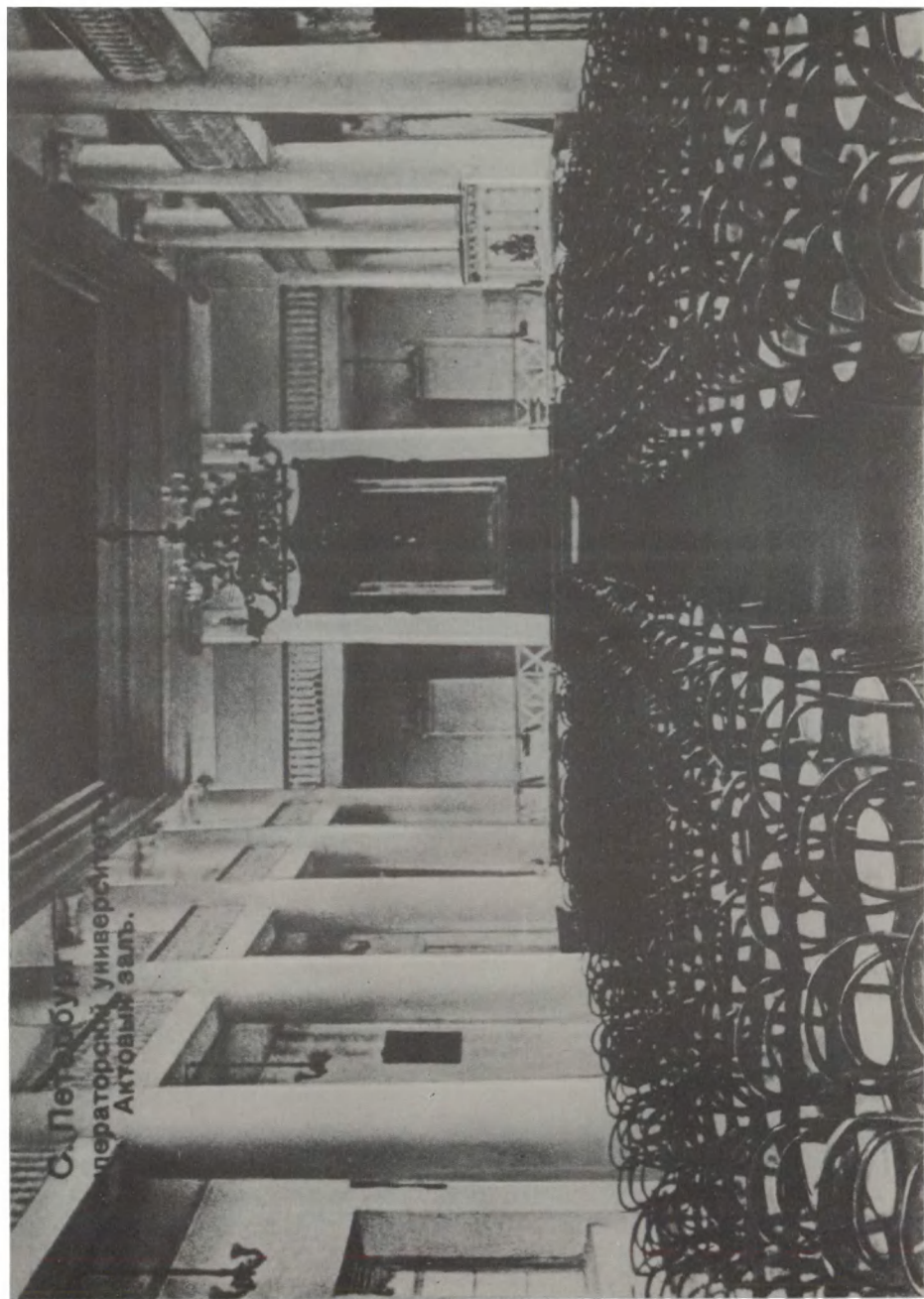


Рис. 12. Аковья зал Императорского Петербургского университета. Из фондов музея им. Д. И. Менделеева при ЛГУ (из коллекции Н. С. Тагрина)

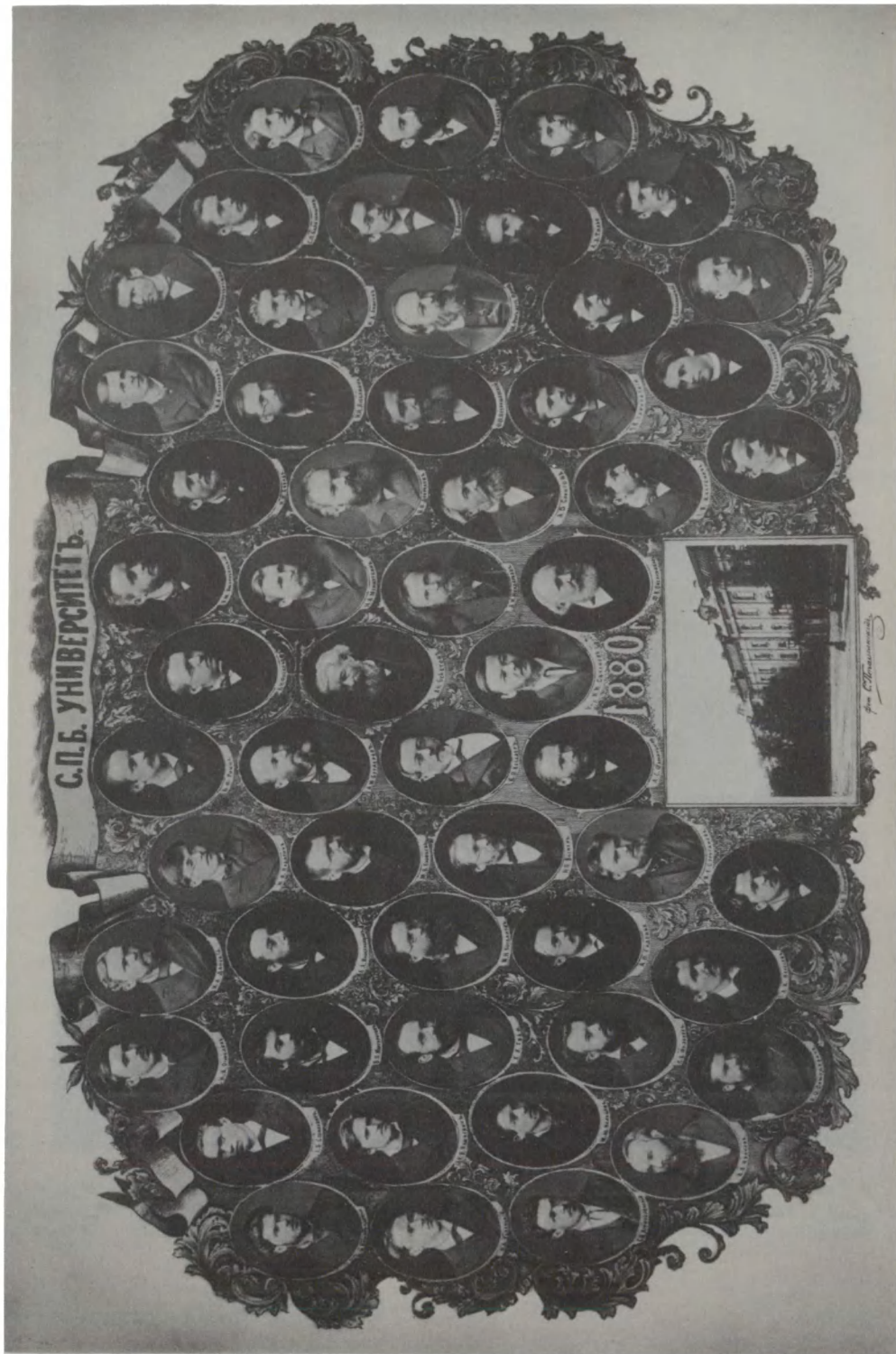


Рис. 13. Профессорско-преподавательский состав Петербургского университета, 1880 г. Из фондов ЛО Архива АН СССР

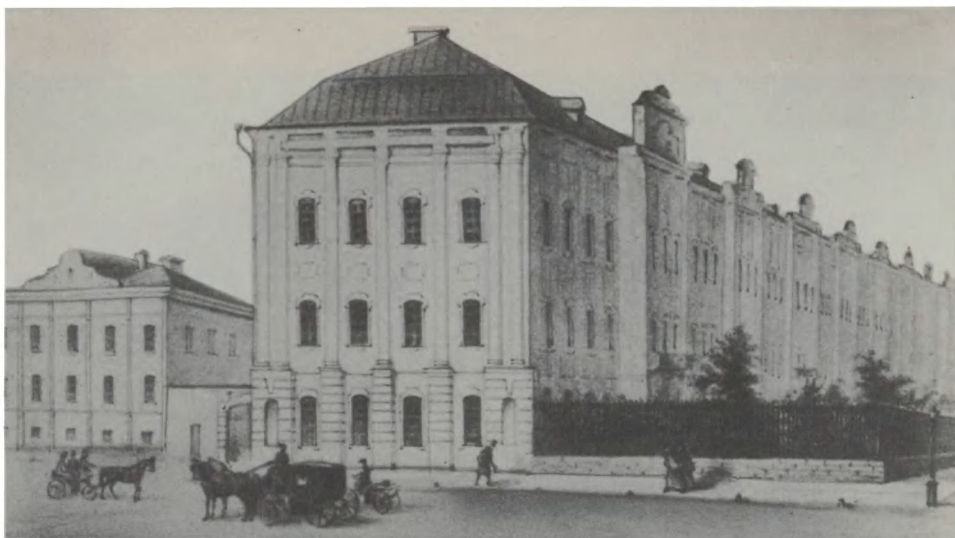


Рис. 9. Здание Императорского Петербургского университета со стороны р. Невы. Литография А. Мюнстера (альбом Ванифатьева) из фондов музея им. Д.И. Менделеева при ЛГУ



Рис. 10. Петербургские химики. В первом ряду (слева направо): Д.П. Павлов, А.М. Бутлеров, Н.А. Меншуткин, Д.И. Менделеев, Е.Е. Вагнер; во втором ряду: Н.Н. Любавин, М.Д. Львов, А.Л. Потылицын, Н.Н. Каяндер

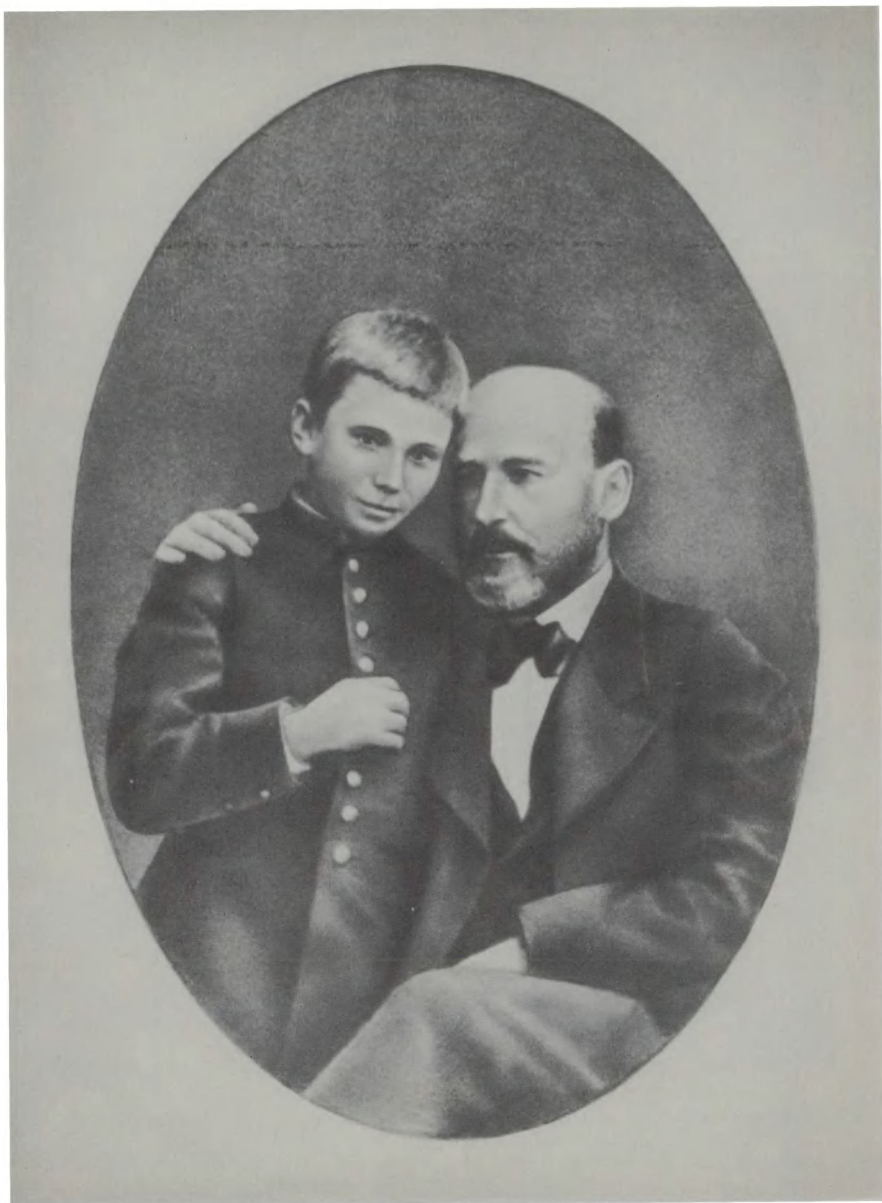


Рис. 11. А.М. Бутлеров с сыном Владимиром



Рис. 6. Кабинет А.М. Бутлерова в химической лаборатории с его личной библиотекой

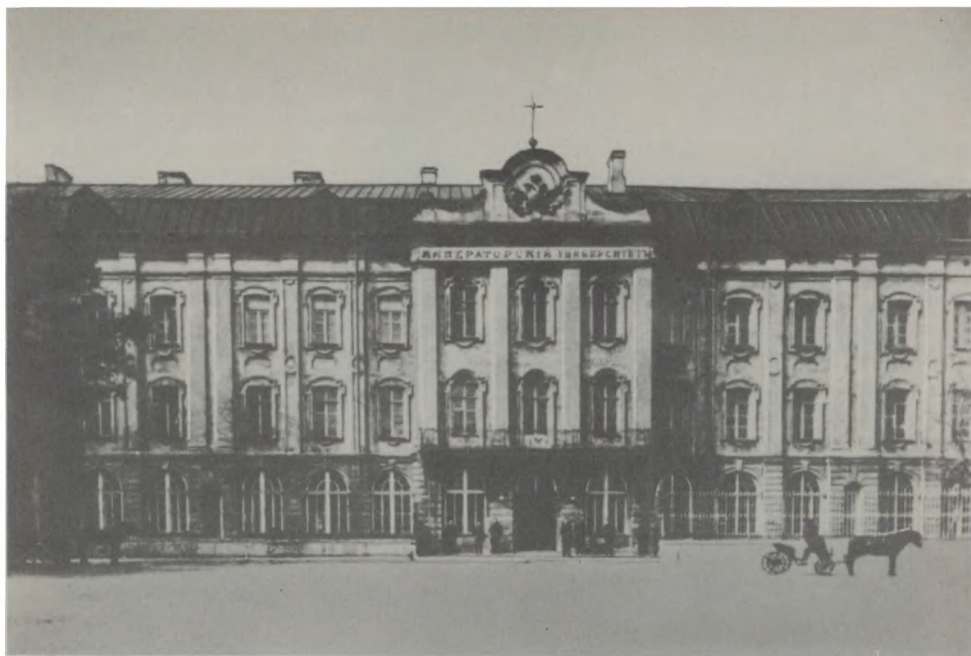


Рис. 7. Здание двенадцати коллегий, в котором размещалась химическая лаборатория А.М. Бутлерова (со стороны Менделеевской линии)

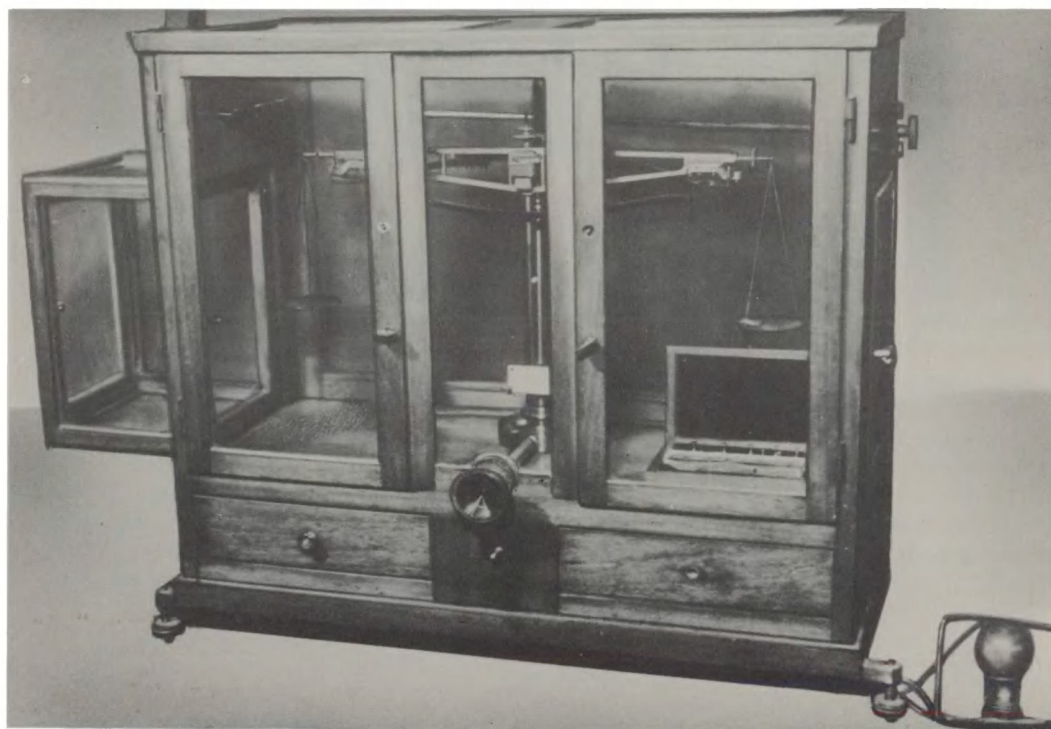


Рис. 8. Весы А.М. Бутлерова, хранящиеся в музее им. Л.И. Менделеева при ЛГУ

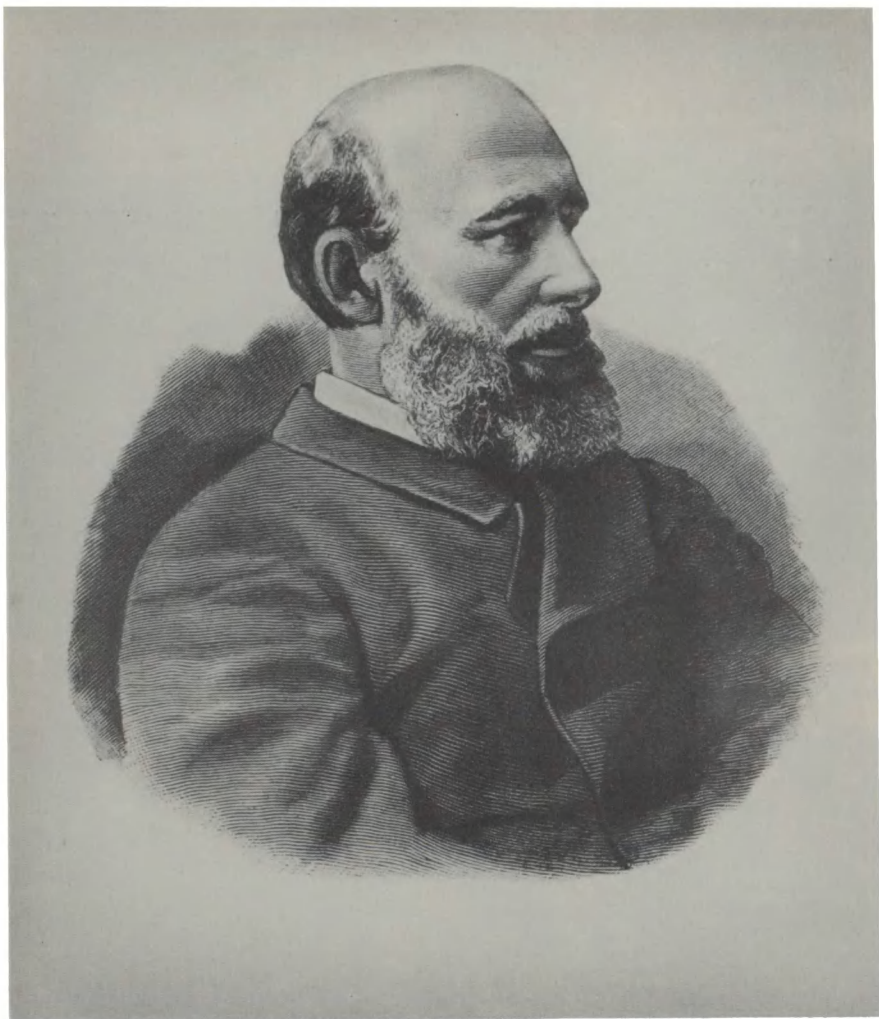
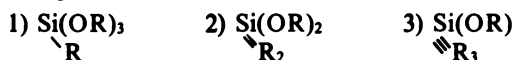


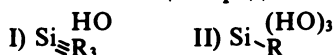
Рис. 14. Александр Михайлович Бутлеров, 1886 г. Из фондов ЛО Архива АН СССР

Получается гидрат, который представляет слабые кислые свойства и который аналогично тому, что мы видели у фосфора, может быть назван этил-борной кислотой. Для бора существуют еще соединения с ароматическими радикалами, но ничего особенно интересного не представляют.

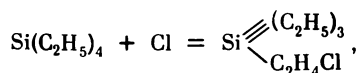
Затем переходим к 4-атомным соединениям. Между соединениями 4-атомных элементов мы естественно можем поставить рядом с бором силиций или кремний. Соединения кремния имеют много своеобразностей и получаются они или способом, который мы видели сейчас для В, или который мы видели для ртути-соединений. На хлористый Si можно [действовать] металлоорганическим соединением цинка в запаянном сосуде или на силицевый эфир $\text{Si} \equiv (\text{OR})_4$, можно действовать цинк-органическим соединением и натрием. Вы знаете, что натрий вытесняет из цинк-органического соединения цинк, а органические соединения натрия отличаются громадной энергией, и вот почему прибавление натрия служит для усиления реакции. Таким образом, можно, действуя на сложный кремнистый эфир цинк-органическим соединением и натрием, получить посредством двойного разложения SiR_4 . В то время, как борные соединения окисляются легко, силицевые — окисляются крайне трудно и здесь мы можем уловить такие фазы:



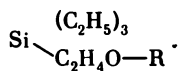
Вот этим все соединения и получены. Если на эти соединения, которые уже до известной степени окислились, действовать хлоридами, то является возможность элиминировать окисленную группу и замещать ее хлором, следовательно, получить соединения, которые представляют, так сказать, хлористые соединения кремния моно-этила, ди-этила, три-этила. Галоидные соединения, в свою очередь, могут подвергаться двойному обмену, и получаются вещества, имеющие в своем составе водный остаток, т.е. мы этим путем достигнем того, до чего аналогично доходит [у] В. В соединениях I) и II) мы имеем силицевую кислоту, в которой тоже большее или меньшее количество водных остатков замещено радикалами:



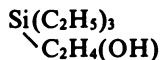
Характер этих всех соединений крайне своеобразен и выражается в сходстве с углеродистыми соединениями. Например, SiR_4 — силиций-тетра-метил или -этил — вещество, которое представляет летучую бесцветную жидкость, не окисляемую не только на воздухе, но и не поддающуюся такому сильному окисляющему реагенту, как азотная кислота; если мы примем здесь $\text{R} = \text{CH}_3$, то мы можем сказать, что имеем дело с аналогом тетра-метил-метана — $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, который чрезвычайно трудно разрушается. В то время как галоидо-водородная кислота с другими металло-органическими соединениями элиминирует радикалы, здесь этого элиминирования нет. При действии Cl вместо того, чтобы элиминировался один радикал и замещался хлором, но замещается не весь радикал, а один только атом водорода в радикале. Так, напр[имер], для этильного производного действием Cl получено такое вещество:



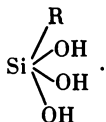
очевидно, мы имеем моно-охлоренное производное предельного углеводорода с 9 атомами С в составе. Если мы на это соединение действуем солью кислоты, то можно ввести посредством двойного разложения кислотный радикал, получим R, и мы будем иметь соединение, которое представляет нам подобие сложного эфира:



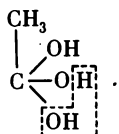
Если мы этот сложный эфир будем омылять, то получим алкоголь, в котором один из 9 атомов С замещен Si:



Вещество это и названо: *силико-нонильным* алкоголем. Затем мы можем получить также соединение, где находится одноатомный радикал с кремнием, соединенным в свою очередь с тремя водными остатками:



Но ведь это не что иное, как аналогия с теми гидратами кислот, которые могут быть рассматриваемы как глицерины; напр[имер], уксусная кислота может давать гидрат, который можно рассматривать таким образом, что все водные остатки примыкают к одному атому угля:



То же самое и здесь. Вода легко выделяется, и тогда мы получаем такое соединение, которое представляет кислоту, содержащую в карбоксиле вместо угля силиций:



По свойствам вещества эти нелетучие, кристаллические. Названия им дают соответственно органическим кислотам; так, если R — этил, то мы будем здесь иметь кислоту *силико-пропионовую*. Замечу, что совершенно такое же отношение имеет место и для силициевых соединений с ароматическими веществами в составе. Напр[имер], можно получить *силико-бензойную кислоту*. Для получения соединений, которые имеют ароматические радикалы в своем составе, прибегают к аналогичным же реакциям и свойства этих соединений подобные же, но только можно сказать, что в них несколько более выражены кислые свойства. Соединения с ароматическими радикалами вообще, как здесь, так и в других случаях исследованы преимущественно Михаелисом.

Кроме этого простейшего типа в силициевых соединениях существует еще более сложный тип, интересный вообще потому, что он повторяет уже знакомый вам тип органических веществ. Вы припомните, что есть особенное иодистое соединение Si — Si₂J₆, которое может быть рассматриваемо как 2 атома Si, соединенные непосредственно между собой и вместе с тем с галоидом:



Двойным разложением этого соединения с цинк-органическими соединениями удается переходить к веществам, заключающим вместо J алкогольный радикал и, следовательно, представляющий, так сказать, усложненный тип Si₂(C₂H₅)₆²³⁰ есть не что иное, как этан гекса-этилированный, в котором два, так сказать, основ-

ных, главных атома угля, которые составляют основу частицы, замещены силицием.

Лекция XLVII. Нам остается рассмотреть теперь еще аналогичные силицию по атомности *соединения олова и свинца*. Но сходство с силицием только в пропорциях соединений, а не в характере. Соединения олова теоретически могут быть так же, как и для ртути, двух родов, но известные главным образом соединения такого типа, где 4 атома *R , и затем производные его:

1) SnR_4 , 2) $(\text{SnR}_3)'$, 3) $(\text{SnR}_2)''$, 4) $(\text{SnR})'''$.

Производные последней группы почти неизвестны — немного только для ароматических соединений; производные остальных групп известны, и нам удастся элиминировать эти радикалы в свободное состояние. Соединение состава PbR_4 — для свинца, SnR_4 — для олова получают двойными разложениями или прямо действием металлов на иодюры, или посредством цинкорганических соединений. Первый способ применяется, главным образом, для соединений олова, последний — для соединений свинца. Обыкновенно действуют иод-ангидридами алкольных радикалов на сплав олова с большим или меньшим количеством натрия; в результате получается, понятно, иодистое соединение того или другого радикала, напр[имер], SnR_3J или SnR_2J_2 . Чем больше натрия, чем энергичнее действие, тем более радикалов войдет, меньшее количество галоида останется. Раз мы получили таким образом эти соединения, мы можем переходить, так сказать, и вниз и вверх. Если действовать галоидом на соединение SnR_3J , или на SnR_2J_2 , то радикалы, как это видели для ртути-органических соединений, элиминируются и получают замещения их галоидом. Возможно также и обратное движение.

Что касается до соединений SnR_3J , SnR_2J_2 , то эта группа SnR , SnR_2' , не разрушаясь переносится двойными разложениями из одного соединения в другое. Можно, напр[имер], вместо галоида ставить и остатки кислородных кислот; но мало того: в некоторых случаях получены даже окиси и гидраты, которые оказываются одаренными определенными щелочными свойствами, довольно характерно выраженными. Довольно замечательно то, что соединения галоидные типа SnR_2J_2 — вещества жидкие, летучие, одаренные весьма характерным едким запахом, который до некоторой степени напоминает запах горчичного масла, но в то же самое время своеобразен. Так как мы можем идти, с одной стороны, от одного типа к обратному, то, с другой стороны, можно мешать радикалы, т.е. на этильные соединения действовать металлом в соединении с цинком и получать соединения, которые будут заключать и метил и этил. Такие соединения действительно и были приготовлены и по сравнению их между собою оказывается, точно так же, как это доказано, напр[имер], для кетонов, что порядок введения радикалов не имеет значения: как бы мы ни приготовили соединение, заключающее одинаковое количество метила и этила, исходим ли мы от этильного соединения и вводим метил, или поступаем наоборот — результат один и тот же: получается одно и то же вещество. Для олова существуют, как я сказал, и ароматические соединения, но особенного интереса они не представляют и могут быть получаемы подобным же образом, т.е. действием цинк-органических соединений.

Что касается до свинцовых соединений, то здесь главным образом известны метильные и этильные соединения. Исследовал их некогда Буктон, впоследствии мне привелось иметь этильные соединения под руками и определять плотность этих веществ. Один случай резко высказал здесь эндотермический характер этих соединений: при определении плотности пара плюмб-метила — $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, благодаря неосторожности произошел взрыв; обыкновенно же соединения эти, как и цинковые, являются довольно стойкими веществами. Интересно, что полу-

*Надо понимать как одноатомный радикал. — Прим. ред.



Рис. 15. Часовня над могилой А.М. Бутлерова в Бутлеровке. Рисунок с натуры академика архитектуры А.И. Дмитриева

чение их посредством двойных разложений с цинк-органическими радикалами связывается с одним обстоятельством. В самом деле, вы знаете, между неорганическими соединениями свинца, мы почти не знаем 4-атомного типа; мы имеем его только в перекиси свинца, галоидные же соединения свинцовые отвечают низшему типу. Для металлоорганических соединений оказывается, напротив, высший тип это тот, который стоек. Если вы берете хлористый свинец — $PbCl_2$ и на него реагируете цинк-метилом или цинк-этилом, то в результате получается $Pb(CH_3)_4$, т.е. в реакцию входит частица хлористого свинца, Cl соединяется с Zn , один атом свинца с радикалом, другой — выделяется в свободное состояние, как раздробленный свинец:



Эти свинцовые соединения предельные, подобно оловянным, представляются веществами жидкими, тяжелыми, перегоняющимися без разложения. Вещества эти сами по себе с водою не реагируют, но однако довольно легко могут быть зажжены и сгорают, распространяя пары металлической окиси или копоть выделяющегося металла и разумеется — обыкновенные продукты горения углеводородных веществ. Интересно и довольно характерно здесь то, что горение

свинцовых соединений происходит без запаха, чем они резко отличаются от других соединений углеводородных радикалов и от соединений олова.

Если действовать на подобные жидкие соединения свинца галоидо-водородной кислотой, то выделяется предельный углеводород и получается — хлористый плюмб-три-этил, напр[имер], в виде игольчатых кристаллов своеобразно пахучих. Вообще, здесь можно переходить к низшему типу, но этот переход мало исследован.

Этими соединениями я закончу металлоорганические соединения вообще и вместе с тем наш курс органической химии.

Расставаясь в эту минуту с университетом, я с некоторой грустью, но вместе с тем и радостью, оглядываюсь назад на 35 лет своей деятельности. Я не могу не радоваться тем громадным изменениям, которые произошли перед моими глазами. Тридцать пять лет тому назад, пожалуй, 40, когда я сам еще учился, было не более 2—3 известных русских химиков и русской химии почти не существовало: она заимствовала свои силы из чужих источников. В настоящее время наша русская химия поставлена на одно из очень почетных мест, и мы имеем, вы знаете, такие имена, которыми по справедливости можно гордиться. Мало того, мы имеем такой контингент молодых ученых, что участь русской химии вполне обеспечена. Мы уверены, что она не остановится в своем дальнейшем развитии. Я, по крайней мере, склонен думать, что те теоретические представления, то направление, которому я главным образом служил, несомненно найдет достаточных последователей и сослужит до конца свою службу. В этой уверенности мне легко уже сравнительно расставаться с университетом, и остается только пожелать, чтобы в молодежи не оскудевала истинная любовь к знанию, чтобы то живое слово, которое раздавалось здесь от других, более старших, раздавалось теперь из уст молодых химиков; но без сомнения нужно желать, чтобы и они находили себе последователей, таких же прилежных и работающих с таким же успехом, с каким работали и действовали они.

ПРИМЕЧАНИЯ

ПЕРВЫЙ КУРС

[Введение]

¹ т.е. выделение.

² Бутлеров часто употребляет вместо слова "углерод" — "уголь".

³ Бутлеров часто использует слово "заключает" в смысле "включает" или "содержит".

⁴ т.е. здесь и далее выделяется.

⁵ Бутлеров термин "пай" и "атом" употребляет как совершенно равнозначные и, следовательно, "пайное отношение" надо понимать как "атомные отношения". У русских химиков, предшественников Бутлерова, наоборот, слово "пай" были синонимом слова "эквивалент"

⁶ "Частица", "частичный вес" употребляются вместо "молекула", "молекулярный вес" (молекулярная масса).

⁷ т.е. эмпирические формулы.

⁸ Бутлеров дает еще другие определения закону объемности: "... удельный вес пара какого-либо вещества, по отношению к водороду, равняется весу частицы/2, а частичные количества вещества занимают, в газообразном состоянии, вдвое более пространство, чем весовая единица (пай или эквивалент) водорода и пайное количество других веществ" [1].

⁹ точнее, газообразный хлороводород.

¹⁰ т.е. химического превращения.

¹¹ Бутлеров, рассматривая гомологию органических соединений, указывает, что "... вещества одного и того же ряда обладают одинаковым химическим характером и одинаково относятся к различным реагентам, — что они химически аналогичны между собой. Члены одного и того же ряда при действии известного реагента действительно претерпевают одинаковые превращения, и вещества, происшедшие вследствие таких превращений, бывают аналогичны по химическому характеру и химическому строению, а по составу отличаются один от другого на CH_2 , так же как и тела, из которых они произошли" [1, с. 36].

¹² Интересно, что здесь Бутлеров вводит термин "мономер", получивший широкое распространение лишь много десятилетий спустя.

¹³ Бутлеров имеет в виду закон четных чисел, сформулированный французским химиком Лораном следующим образом: "Во всяком органическом соединении сумма атомов водорода, азота, фосфора, мышьяка, металлов и галоидов должна быть четным числом" [2].

¹⁴ т.е. валентность.

¹⁵ т.е. галоидов.

¹⁶ Здесь и далее идет речь о валентности атомов.

¹⁷ По современным данным сера, фосфор и мышьяк в зависимости от условий существуют в нескольких аллотропических и аморфных формах, которые состоят из различного числа атомов [3].

¹⁸ т.е. заранее, независимо от опыта.

¹⁹ В оригинале ошибочно: метилового спирта.

²⁰ Выражения "изомерная" и "метамерная" введены в науку Берцелиусом в начале тридцатых годов XIX в. Как показало дальнейшее развитие теории химического строения, все разнообразие явлений изомерии невозможно охватить этими часто смешиваемыми друг с другом двумя понятиями, и более узкое из них "метамерия", постепенно почти исчезло из употребления [1, с. 39, 468].

²¹ Эта теория тесно связана с основным законом термохимии, высказанным Гессом в 1840 г. (закон постоянства количества теплоты реакции). Представления Бутлерова о механической теории тепла более подробно изложены [1, с. 481].

²² Обобщенное название углерода, водорода, кислорода и азота, как основных элементов, входящих в состав растительных и животных организмов.

УГЛЕВОДОРОДЫ

²³ $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 8\text{Cu} = 4\text{Cu}_2\text{S} + \text{CH}_4$.

²⁴ т.е. в момент выделения.

²⁵ "Вонючий газ", выделяющийся как примесь при действии кислот на чугун — не углеводород, а сероводород, фосфин и их органические производные.

- ²⁶ т.е. эквивалентный вес кислорода. Здесь и далее Бутлеров пользуется эквивалентными весами углерода $C = 6$ и кислорода $O = 8$.
- ²⁷ Бутлеров наряду с рассмотрением вопросов номенклатуры органических соединений постоянно обращает внимание на исторические аспекты возникновения их названий.
- ²⁸ Бутлеров считал, что "при образовании эфира происходит нецельная частица, т.е. остатки являются связанными посредством пая кислорода". Цельной частицей он считал такую, где два атома углерода связаны между собой непосредственно, например, этиловый спирт [4].
- ²⁹ Бутлеров имеет в виду теорию замещения, сформулированную Дюма и Лораном, либо теорию ядер Лорана.
- ³⁰ *parum affinis* — лишенные сродства.
- ³¹ В оригинале: из которого.
- ³² В оригинале ошибочно: простого.
- ³³ По современной номенклатуре: цинкдиметил.
- ³⁴ В оригинале ошибочно: CN_2 и CH_3 .
- ³⁵ Это реакция Кольбе, открытая в 1849 г.
- ³⁶ Бутлеров, по-видимому, имеет в виду полуостров в Калифорнии на Тихоокеанском побережье Северной Америки, где имеются большие залежи нефти.
- ³⁷ Для того времени характерно, что среди продуктов перегонки нефти Бутлеров не упоминает бензин, который в то время еще не приобрел нынешнего значения.
- ³⁸ Минеральное масло, получаемое при сухой перегонке бурых углей или торфа, представляет собой смесь жидких углеводородов предельного ряда, главным образом от гептана до пентадекана, выкипающих от 100 до 262°C. Использовалось для сжигания в лампах.
- ³⁹ т.е. CO_2 .
- ⁴⁰ Здесь Бутлеров рассматривает реакцию Вюрца, но не упоминает его фамилии.
- ⁴¹ т.е. порядок действия. О принципе химического строения и учения о различии генераторов в объяснении случаев изомерии [1, с. 381, 382].
- ⁴² т.е. до крайних пределов.
- ⁴³ Приведенные названия соединений на этой и следующих страницах показывают, как сложно было с названиями до создания Женевской номенклатуры, которая появится только через 7 лет. В связи с этим в предметном указателе после названия соединения приводятся другие его названия, встречающиеся в тексте или в современной транскрипции.
- ⁴⁴ т.е. изомерами.
- ⁴⁵ Неудача Бутлерова с получением свободного метилена в 1859 г. подорвала веру в возможность существования соединений двухвалентного углерода. Впоследствии (Гейтер, 1862 г.; Мослер, 1903 г.) высказывали мысль о существовании соединений с двухвалентным углеродом. Прямое доказательство существования метилена (при пиролизе diazometана) было дано с помощью теллурического зеркала в 1933 г. Райсом и Глейсбруком. Теперь разнообразные карбены (первым представителем является метилен) широко применяются два синтеза разных органических соединений и изучения механизма реакций [5].
- ⁴⁶ В 1881 г. появилось краткое сообщение, а затем в 1882 г. и подробная статья Фрейнда, которому удалось синтезировать циклопропан [6]. В дальнейшем существование циклопропановых углеводородов было доказано многими химиками, в частности Г.Г. Густавсоном [7].
- ⁴⁷ В оригинале ошибка: третьего.
- ⁴⁸ В оригинале ошибка: хлористый этилен.
- ⁴⁹ В оригинале: "убавка".
- ⁵⁰ Во времена Бутлерова химики пытались протекание химической реакции свести к механическому движению [1, с. 477, 483].
- ⁵¹ Надо понимать, что в реакциях участвуют гидроксиды серебра, олова или свинца.
- ⁵² В оригинале ошибка: углеводород.
- ⁵³ В настоящее время полимеризацию этилена проводят в заводских условиях.
- ⁵⁴ Излагая правило Марковникова (правда, без упоминания фамилии), Бутлеров отмечает, что "при некоторых условиях возможно и присоединение водорода и галоида в обратном направлении", т.е. предвосхищает "правило Хаша".
- ⁵⁵ В оригинале ошибка: в формуле вместо CN_2J написано CN_3 .
- ⁵⁶ т.е. пожеланию.
- ⁵⁷ В оригинале ошибка: $CH=C(CH_3)_2$; исправленная формула принадлежит одному из двух изомеров динизобутилена — 2,4,4-триметилпентен-2 (другой изомер — 2,4,4-триметилпентен-1); тринизобутилен изображен не точно, надо $C(CH_3)_2=CH(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_3$ и является одним из 4-х возможных изомеров.
- ⁵⁸ В оригинале ошибка: 24 (см. Церотен в предметном указателе).
- ⁵⁹ т.е. изостроения.
- ⁶⁰ Первые недостаточно точные упоминания о существовании аллена было сделано Аарландом в 1872 г., а затем Гартенштейном в 1873 г. [8]. Надежный и основной способ получения аллена был предложен Густавсоном и Демьяновым в 1888 г., [9].
- ⁶¹ Бутлеров задолго до получения циклопропена предполагал его существование. Циклопропен был получен в 1923 г. Демьяновым и Дояренко [10].

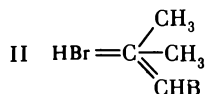
⁶² Полное латинское название чеснока — *Allium sativa* Liliaceae.

⁶³ Присоединение SbCl_3 к ацетилену дает $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{SbCl}_2$, причем это соединение при нагревании при $200\text{--}280^\circ\text{C}$ разрушается с выделением ацетилена и образованием SbCl_3 и двух непредельных хлоридов — $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ и $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCl}$ [11].

⁶⁴ Бутлеров имеет в виду сухую перегонку кальциевых солей органической и муравьиной кислот как способ получения альдегидов.

⁶⁵ Пропуск в оригинале.

⁶⁶ В оригинале ошибочно приведена еще формула:



⁶⁷ В настоящее время валериленами называют алкилированные ацетилены (пропилацетилен, метилэтилацетилен и изопропилацетилен). Бутлеров здесь, по-видимому, имеет в виду "валерилен" Ребуля — диметилаллен.

⁶⁸ т.е. гомологи ацетилена

⁶⁹ См. прим. 62.

⁷⁰ т.е. к образованию насыщенных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

⁷¹ т.е. кремнекислый К или Na, или смесь их; растворимое стекло известно алхимикам с XVI века, но в 1808 г. Фукс (Fuchs J.H.) снова его приготовил, и поэтому оно получило такое название [12].

⁷² В оригинале стоит знак >.

⁷³ Кажущееся неожиданным утверждение, что "озон есть сожженный кислород" в сущности можно считать верным: кислород O_2 соединяется еще с кислородом (т.е. "сжигается"), образуя O_3 , причем эта реакция протекает с поглощением тепла.

⁷⁴ Терпин — это диольное производное *p*-ментана, известны 1,8- и 1,4-терпины $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$. Терпингидрат $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Неточности в тексте связаны с тем, что в то время состав скипидара и химические свойства терпенов были изучены недостаточно.

⁷⁵ В оригинале ошибочно: C_6H_4 .

⁷⁶ См. прим. 70.

⁷⁷ Эта смола называется еще бензойной или "росно-ладанной".

⁷⁸ т.е. ива белая (*Salix alba* Labiatac).

⁷⁹ В то время группу NH_2 часто называли амидогруппой.

⁸⁰ Здесь и далее Бутлеров часто в ароматических кольцах двойные связи не ставит, хотя принимает гипотезу Кекуле о строении ароматического ядра.

⁸¹ В оригинале ошибочно: пропускается.

⁸² В оригинале ошибочно: действительно.

⁸³ В оригинале добавлено: из этого твердого состояния.

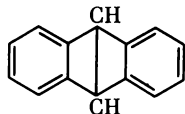
⁸⁴ Теперь знают, что цимол не *p*-метилпропилбензол, а *p*-метилизопропилбензол.

⁸⁵ т.е. водород бензола.

⁸⁶ т.е. свойства.

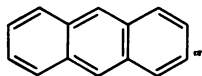
⁸⁷ Известно, что Байером был открыт первый метод синтеза индиго восстановлением *o*-нитрофенилпропиоловой кислоты, при котором как промежуточный продукт образуется индоксил, переходящий при окислении в индиго.

⁸⁸ Бутлеров приводит формулу антрацена, предложенную тогда Гребе и Либерманом, а именно



, однако в настоящее время установлено, что свойства антрацена хорошо соот-

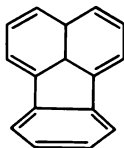
ветствуют формуле Гинсберга



⁸⁹ т.е. как бы кетон.

⁹⁰ В оригинале ошибочно: нафталина.

⁹¹ Здесь Бутлеров к образованию нафталина подходит формально, не вдаваясь в его структуру, однако эта реакция была осуществлена в условиях гетерогенного катализа [13].



⁹² Флуорантен ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) имеет другое строение:

Приведенный в тексте углеводород с

семичленным конденсированным циклом не известен, Флуорен ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}$) — *o,o'*-дифениленметан.

⁹³ т.е. 1,8-триметилен(*p*)нафталин или фенален (C₁₃H₁₀).

⁹⁴ т.е. фторпроизводные углеводов.

⁹⁵ т.е. хлорирование.

⁹⁶ См. прим. 53.

⁹⁷ т.е. пропил- и изопропилбензолы.

СПИРТЫ

⁹⁸ Старое название процесса этерификации.

⁹⁹ Бутлеров относил к синтетическим способам получения органических соединений такие, где происходит наращивание углеродного скелета.

¹⁰⁰ В оригинале ошибочно: атома.

¹⁰¹ Во второй половине прошлого века, отдавая дань теории радикалов, углеводородный радикал называли алкольной группой.

¹⁰² т.е. жироподобное вещество, находящееся в голове кашалота; в состав спермацета входит твердый спирт C₁₆H₃₃OH (цетиловый), а также сложный эфир этого спирта с пальмитиновой кислотой.

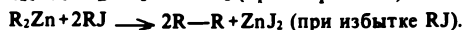
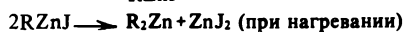
¹⁰³ Пептоны — продукты неполного гидролиза белков, состоящих главным образом из смесей различных ди-, три- и полипептидов, а также свободных аминокислот.

¹⁰⁴ т.е. все живое из яйца.

¹⁰⁵ В настоящее время в промышленности осуществляется гидролиз растительного сырья содержащего до 75% полисахаридов. Полученные гидролизаты (растворы меиоз) подвергают брожению и получают спирты, в том числе и этиловый спирт.

¹⁰⁶ В оригинале: представляет.

¹⁰⁷ Эта реакция Бутлерова—Львова (1876), и теперь установлено, что не происходит образования неопределенного углеводорода и она протекает следующим образом [14]:



¹⁰⁸ В оригинале ошибочно: этилом.

¹⁰⁹ Бутлеров эталом называет и спермацет, и цетиловый спирт.

¹¹⁰ Вероятно, флорол — это флорин, а флоронин — флоридзин.

¹¹¹ Теперь известен, например, дифенилцинк.

¹¹² По-видимому, здесь идет речь о запахе креозота, являющегося сложным продуктом сухой перегонки древесины и содержащего фенолы.

¹¹³ т.е. пинаколиновая перегруппировка.

¹¹⁴ Катеху содержит катехин и дубильную кислоту, или танин (галлодубильная кислота).

¹¹⁵ т.е. орсейль — древнее красильное натуральное вещество сложного состава.

¹¹⁶ Гидробензоин (мезо-гидробензоин) на оптические изомеры не расщепляется, а изогидробензоин [(±)-гидробензоин] может быть разделен на два оптических антипода.

¹¹⁷ При окислении глицерина получены глицериновый альдегид (CH₂OH—CHON—CHO), диоксиацетон (CH₂OH—CO—CH₂OH), глицериновая кислота (CH₂OH—CHON—COOH), тартроновая кислота (HOOC—CHON—COOH), мезоксалева кислота (HOOC—CO—COOH); можно предполагать образование также тартронового альдегида (CHO—CHON—CHO), альдегида мезоксалевой кислоты (CHO—CO—CHO), полуальдегида этой кислоты (CHO—CO—COOH) и оксипировиноградной кислоты (CH₂OH—CO—COOH). Естественно, что во времена Бутлерова такой набор веществ вряд ли мог быть идентифицирован.

¹¹⁸ т.е. 3,5,7,3',4' — пентаоксифлавоин — краситель группы флавоина.

¹¹⁹ Катехинами (C₁₅H₁₄O₆) называют сложные конденсированные дубильные вещества. Катехин (из экстракта растения гамбир) представляет собой смесь *d* — и *d*, *l* — катехинов. Флоретин — полиоксикетон, продукт конденсации флоретиновой кислоты (*p* — гидрокумаровой) с флюроглуцином.

¹²⁰ Эритрин — сложный эфир эритрита с леканоровой кислотой, являющейся дипсидом, образованным из 2-х молекул орселииновой кислоты.

¹²¹ Кверцит — циклический пятиатомный спирт ряда циклогексана C₆H₁₂O₅; природный кверцит вращает плоскость поляризации вправо.

¹²² Один из метиловых эфиров оптически деятельного инозита.

¹²³ Гидрат сахаристого вещества рамнозы (C₆H₁₂O₅ + H₂O).

¹²⁴ В оригинале ошибочно: "четыре первичные и две вторичные алкольные группы".

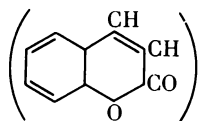
¹²⁵ Бутлеров с позиции структурной теории не мог объяснить оптическую изомерию шестиатомных спиртов, т.к. гипотеза асимметрического атома углерода или геометрической изомерии была высказана с определенностью (Вант-Гофф, Вислицениус) в последней четверти XIX в.

¹²⁶ т.е. маиноновую кислоту.

¹²⁷ Раньше считалось, что присоединение трех молекул HCJO к бензолу с последующей обработкой щелочью дает шестиатомный спирт C₆H₁₂O₆ — феиозу, однако в дальнейшем это не подтвердилось [15].

КИСЛОТЫ

- ¹²⁸ т.е. как бы восстановлением.
- ¹²⁹ В 1858 г. Ванклин получил растворением Na в диэтилцинке комплексное цинкорганическое соединение с натрием — $[(C_2H_5)_3Zn]Na$. В то время строение этого соединения было неясным. Приведенное Бутлеровым соединение "натрий-цинк-метил" по аналогии должно быть $[(CH_3)_3Zn]Na$ [14, с. 10].
- ¹³⁰ т.е. как бы ферментом.
- ¹³¹ В оригинале: влажности.
- ¹³² т.е. $Zn(CO_3)_2$.
- ¹³³ 4-ый отдел желудка жвачных животных, в слизистой оболочке которого содержится химозин — фермент, вызывающий быстрое свертывание молока.
- ¹³⁴ т.е. $PbSO_4$.
- ¹³⁵ т.е. химической активности.
- ¹³⁶ В оригинале: <испорченное>
- ¹³⁷ т.е. уксуснокислый свинец.
- ¹³⁸ В оригинале: от того.
- ¹³⁹ т.е. высокомолекулярными кислотами.
- ¹⁴⁰ В оригинале: несколько.
- ¹⁴¹ Вероятно, смешанная соль уксусной и одной из винных кислот с двухвалентным элементом, скорее всего с Ca или Mg.
- ¹⁴² т.е. восстановление.
- ¹⁴³ В оригинале: изменяется.
- ¹⁴⁴ т.е. изомаслянокислый кальций.
- ¹⁴⁵ См. прим. 139.
- ¹⁴⁶ т.е., главным образом, Ca и Mg, хотя к этим металлам относили также Be и Sr.
- ¹⁴⁷ Церотиновая кислота имеет формулу $C_{26}H_{52}O_2$, мирициловая кислота, по-видимому, это меллисиновая кислота $CH_3(CH_2)_{22}COOH$, получающаяся нагреванием в присутствии щелочи мирицилового спирта $C_{31}H_{63}OH$.
- ¹⁴⁸ Это не полимер олеиновой кислоты, а ее транс-изомер.
- ¹⁴⁹ Текст относительно янтарной кислоты неясен, по-видимому, в записи лекции имеется пропуск.
- ¹⁵⁰ При действии на феноляты угольного ангидрида в отсутствие воды образуются соли кислот эфиров угольной кислоты. Согласно Кекуле (1866), бензойную кислоту можно получить, действуя на бромбензол углекислотой и натрием.
- ¹⁵¹ В оригинале ошибочно: салицегинин.
- ¹⁵² Несмотря на то, что химическое строение кумарина установлено Фиттигом в 1870 г.



, Бутлеров использовал более старое представление о его строении. Кумаро-

вая (орто-кумаровая) кислота производится от транс-коричной кислоты, пара-кумаровая (кумариновая) кислота — от цискоричной. Такие различия в строении Бутлеров еще не принимал. В оригинале написано ошибочно: кислота, заключающая водород в пара-положении.

¹⁵³ В древесине содержание полисахаридов (целлюлозы + гемицеллюлоз) 60—70%, остальное — различные химические соединения.

¹⁵⁴ Этот термин в химической литературе сейчас не используется.

¹⁵⁵ Катеху (Кашу) — это выпаренный досуха сок некоторых акаций, пальм, мимоз и др. В состав катеху входят катехин, дубильная кислота.

¹⁵⁶ В оригинале ошибочно: цинхоницин.

¹⁵⁷ В оригинале ошибочно: солей цинхонициновых.

¹⁵⁸ В настоящее время для рвотного камня используется следующее латинское название: *Tartarus atibiatus*.

¹⁵⁹ т.е. α-гидроксиметиляблочной кислоты.

¹⁶⁰ Пиромеллитовая кислота — это 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота ($C_{10}H_6O_8$).

[ВТОРОЙ КУРС]

АНГИДРИДЫ

¹⁶¹ В оригинале ошибочно:
$$\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO} \\ \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO} \end{array} \text{O}.$$

¹⁶² В оригинале добавлено: (метиловый эфир так называемого аллил-фенола). Эта фраза повторена ниже около соответствующего соединения.

¹⁶³ По-видимому, Бутлеров считал анисовое масло и анетол одним и тем же веществом, в то время как масло — это смесь, где содержится, правда, до 95% анетол (*p*-метоксипропенил-бензол или его старое название: метиловый эфир аллил-фенола).

¹⁶⁴ В предыдущих лекциях "альдегид" пишется без и с "ь", но начиная с этого раздела и далее — в основном с "ь", что вероятно, вызвано переводом с иностранного языка и связано еще с неустановившейся номенклатурой химических соединений.

¹⁶⁵ Вероятно, здесь в записи лекции либо пропуск, либо ошибка потому, что логично привести температуру кипения муравьиного альдегида ($-19,2^\circ\text{C}$).

¹⁶⁶ В оригинале ошибочно: альдегидом.

¹⁶⁷ В оригинале наверно ошибка: надо "оксиальдегидов".

¹⁶⁸ В оригинале добавлено: хлористый.

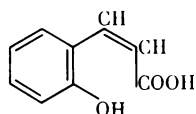
¹⁶⁹ Надо понимать: две метильные группы.

¹⁷⁰ Циклический лактид молочной кислоты имеет следующее строение:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{O}-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CHCH}_3 \end{array}$$

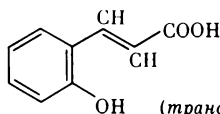
¹⁷¹ Превращение лактида в молочную кислоту — гидратация, а не дегидратация, как ошибочно сказано в тексте.

¹⁷² Кумарин имеет другое строение (см. прим. 152)

¹⁷³ Кумариновая кислота имеет другое строение:



(*цис* - форма), а кумаровая



(*транс* - форма)

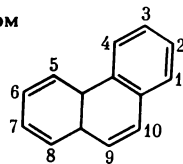
— это структурные изомеры, но Бутлеров еще не касался вопросов стереохимии.

¹⁷⁴ *p*-Бензохинон был получен Воскресенским (1838 г.). Гребе и другие химики в 60-х годах XIX в. придавали хинону строение *o*-хинона, и лишь в 1873 г. Петерсон установил, что группы $>\text{C}=\text{O}$ расположены в пара-положении. Несмотря на это Бутлеров в 80-х годах прошлого столетия придерживался первоначальным взглядам на строение хинона. *o*-Бензохинон был впервые получен в 1898 г. Джаксоном и Кохом и является неустойчивым веществом, сохраняющимся даже в чистом состоянии лишь очень короткое время. Естественно, что во времена Бутлерова не удавалось получить *o*-хинон и его производные. В рассуждениях Бутлерова о строении, свойствах и образовании хинонов просматривается, что они имеют какие-то особые свойства ("особые кетонные соединения"). Можно считать, что Бутлеров как бы в неясной форме предвидел "хиноидное состояние" этих соединений.

¹⁷⁵ См. прим. 88.

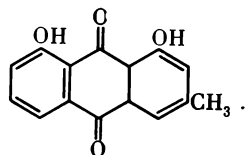
¹⁷⁶ Последние исследования показали, что хингидрон — молекулярное соединение *p*-бензохинона и гидрохинона, в котором молекулы связаны водородными связями и кроме того, переносом заряда от гидрохинона к хинону [16].

¹⁷⁷ В настоящее время преимущественно фенантрен изображается следующим образом

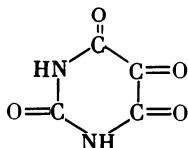


В зависимости от положения групп $\text{C}=\text{C}$ в ряду фенантрена известны четыре хинона (5,6; 7,8; 5,8; 9,10).

¹⁷⁸ Хризофановая кислота имеет OH -группы в положении 1,8-, а не у одного бензольного кольца, CH_3 -группа стоит в мета-положении относительно OH -группы



- ¹⁷⁹ Флуорисцен — это одна из таутомерных форм флуоресцеина.
- ¹⁸⁰ По-видимому, молекулярная формула галлена (диоксифлюоресцеина) не верна.
- ¹⁸¹ Бензаурин, аурин и розоловая кислота имеют в одном шестичленном кольце хиноидную структуру, чего химики в то время еще не знали, поэтому приведенные формулы не верны.
- ¹⁸² В оригинале ошибочно: метил.
- ¹⁸³ В оригинале пропущено последнее слово латинского названия.
- ¹⁸⁴ В оригинале ошибочно: азотной кислоты.
- ¹⁸⁵ В оригинале добавлено: (вещество это, пожалуй, может быть).
- ¹⁸⁶ На последующих страницах Бутлеров кратко излагает сведения об углеводах, полученных химиками до работ Э. Фишера. Поэтому определенности суждений о природе сахаров еще нет. Э. Фишер в 1875 г. обнаружил, что фенилгидразин реагирует с альдегидами и кетонами и применил эту реакцию (1884—1891 гг.) для установления пространственной конфигурации молекул почти всех известных тогда гексоз [5, с. 53].
- ¹⁸⁷ По смыслу надо бы "более дегидратированный углевод".
- ¹⁸⁸ Стереизомерные спирты $C_6H_{14}O_6$. Дульцит оптически недеятельный (мезоформа); D-маннит встречается в природе, L- и DL-манниты получены синтетическим путем.
- ¹⁸⁹ В оригинале ошибочно: омылению.
- ¹⁹⁰ Слово написано неразборчиво.
- ¹⁹¹ Сахариновые кислоты (дезоксисальдоновые кислоты) — полиоксимонокарбоновые кислоты общей формулы $C_nH_{2n}O_n$, образующиеся при изомеризации моносахаридов под влиянием щелочей. Наиболее типичными представителями этих кислот, образующихся из гексоз, являются сахариновая, изо-сахариновая и метасахариновая.
- ¹⁹² В оригинале ошибочно: $C_{10}H_{12}O_6$.
- ¹⁹³ Обычно сахарозой называют углевод $C_{12}H_{22}O_{11}$, относящейся к группе дисахаридов (свекловичный и тростниковый сахар).
- ¹⁹⁴ В оригинале ошибочно: укусный эфир.
- ¹⁹⁵ Пропуск слова.
- ¹⁹⁶ Формула аллоксана:



- ¹⁹⁷ Приведенная в тексте группа состава C_4H_4O соответствует фурану. Радикал фурана, содержащий на один водородный атом меньше, называется фурилом (C_4H_3O). По-видимому, Бутлеров имеет в виду эту группу, а в тексте состав ее дан ошибочно. Ниже приводятся ошибочные формулы фурана (фурфур), фурфуrolа и пирролизевой кислоты (правда, дальше имеется верная формула этой кислоты). Тогда еще не было четкого представления о строении гетероциклических соединений. Современные формулы фурана, тиафена и пиррола предложены В. Мейером (1883), а раньше для пиррола Дьюаром (1877) [2, с. 292].
- ¹⁹⁸ т.е. своего рода, своеобразный
- ¹⁹⁹ См. прим. 197
- ²⁰⁰ В оригинале ошибочно: окрашивание.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- ²⁰¹ Формула написана схематично без учета валентности углерода. Такое встречается в тексте и в других местах.
- ²⁰² Фульминуровая кислота — это старое название изоциануровой кислоты, которая является таутомерной формой циануровой кислоты — циклического тримера циановой кислоты. В оригинале приведена неверная формула: $C_2N_2H_2O_2$.
- ²⁰³ Характерно, что когда Бутлеров имеет сложные продукты, о которых, видимо, тогда было мало сведений, он формулы получающихся продуктов не приводит.
- ²⁰⁴ По смыслу не "водородными", а "кислородными".
- ²⁰⁵ Изображая пиридин центрической формулой, Бутлеров еще раз показывает свою неуверенность в гипотезе Кекуле, хотя он ее использует в ряде случаев.
- ²⁰⁶ Формула изображена схематично, здесь азот трехвалентен.
- ²⁰⁷ Бутлеров наряду с неправильными представлениями о строении этих соединений приводит формулы их строения, отвечающие современным (например, диэтилентриамина, триэтилентетрамина).
- ²⁰⁸ В оригинале ошибочно: метил-амин.
- ²⁰⁹ Цианамид известен только в одной асимметрической форме, но существуют два ряда алкилпроизводных, соответствующих двум его таутомерным формам $H_2N \equiv CN$ (пцианамид) и $HN \equiv C \equiv NH$ (карбомид): $RNHCN$ и R_2NCN , а также $RN \equiv C \equiv NR$.
- ²¹⁰ Слева в уравнении лейкоаурин (триокситрифенилкарбинол), справа — аурин, но так как еще

- нет понятия о хиноидной структуре, то формула аурина неверна (см. также прим. 181). На последующих страницах приведенные формулы имеют такие же недостатки.
- ²¹¹ Розоловая кислота — метильный гомолог аурина.
- ²¹² Фуксин, или розанилин — гомолог парафуксина (в одном из бензольных ядер CH_3 стоит в орто-положении к аминогруппе). Тогда строение производных трифенилметана было еще плохо изучено. Только в 1878 г. Э. Фишер и О. Фишер показали, что розанилин и продукты его восстановления являются производными трифенилметана [5, с. 114].
- ²¹³ См. прим. 197. Бутлеров еще не знает, какой формуле отдать предпочтение.
- ²¹⁴ См. прим. 205, однако здесь Бутлеров следует гипотезе Кекуле и правильно представляет формулу пиридина, как, впрочем, дальше и хинолина.
- ²¹⁵ Строение алкалоидов было еще неясно, так как знакомство с ними было довольно поверхностное. Только в конце прошлого столетия они стали изучаться более глубоко. Изучение их строения особенно успешно начало развиваться после 1900 г. [17].
- ²¹⁶ Известно, что акридин был открыт Гребе и Каро в 1870 г. в антраценовой фракции каменноугольной смолы. Синтез его был проведен Бернтсеном и Бендером в 1883 г. из диариламина и муравьиной кислоты, что расшифровало его строение. Бутлеров для акридина применяет формулу Гребе (см. прим. 88).
- ²¹⁷ В оригинале добавлено: (кислоту).
- ²¹⁸ В оригинале ошибочно: амид уксусной кислоты.
- ²¹⁹ Это явление, которое впервые правильно истолковал Бутлеров (1877), было впоследствии названо "таутомерией"; формула изонитрила с пентавалентным азотом, как известно, ошибочна.
- ²²⁰ т.е. невыносимый, нестерпимый, несносный.
- ²²¹ Оксамид — $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CONH}_2$. По-видимому, здесь ошибка при записи лекции.
- ²²² В оригинале ошибочно:
- $$\begin{array}{c} \text{R}'_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \end{array}$$
- ²²³ Теперь не так (ферроцен и др.).

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

- ²²⁴ Классическая органическая химия рассматривает область химии элементов "органогенов" (C, H, O, N, S, Cl, Br, J, P в форме эфиров фосфорной кислоты). Область металлоорганических соединений постепенно расширялась и к середине XX в. стала элементоорганической химией углеродистых соединений, т.е. химией всех элементов. По сути дела Бутлеров в последней главе своих лекций обрисовал состояние химии элементоорганических соединений своего времени.
- ²²⁵ В оригинале добавлено: всю.
- ²²⁶ Здесь и далее формулы фурана и тиофена ошибочны (см. также прим. 197).
- ²²⁷ т.е. сульфиды.
- ²²⁸ т.е. фенила.
- ²²⁹ См. прим. 223
- ²³⁰ В оригинале ошибочно: $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Бутлеров А.М. Сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 2. С. 26.
2. Джуга М. История химии. М.: Мир, 1966. С. 237.
3. Некрасов В.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. С. 319, 433, 456.
4. Бутлеров А.М. Сочинения. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. 1. С. 337, 379.
5. Быков Г.В. История органической химии. М.: Наука, 1978. С. 37—38.
6. Freund A. // Monaths.f. Chem. 1881. Bd. 2. S. 642; 1882. Bd. 3. S. 625—635.
7. Gustavson G. // J. prakt. Chem. 1887. Bd. 36. S. 300.
8. Aarland G. // J. prakt. Chem. 1872. Bd. 6. S. 256; Hertenstein W. 1873. Bd. 7. S. 295.
9. Густавсон Г., Демьянов Н. // ЖРХО. 1888. Т. 20. С. 615.
10. Demyanov N.J., Doyarenko M.N. // Berichte. 1923. Bd. 56. S. 2200.
11. Несмеянов А.Н., Борисов В.Е. // Изв. АН СССР. ОХН. 1945. N 3. С. 251.
12. Григорьев П.Н., Матаев М.А. Растворимое стекло. М., 1956.
13. Молдавский Б.Л., Камушер Г.Д. // Докл. АН СССР. 1936. Т. 1. С. 343.
14. Щевердина Н.И., Качешков К.А. Методы элементоорганической химии. М.: Наука, 1964. С. 48.
15. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.; Л.: Госхимиздат, 1940. Ч. 1. С. 186.
16. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1970. Т. 2. С. 163.
17. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М.: ОНТИ, 1938. С. 14.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ*

- Андерсон Т. (Anderson T.) (1819—1874) — ученик Либиха, профессор химии в Эдинбурге и Глазго 498
- Анри Л. (Henry L.) (1834—1913) — бельгийский химик 196
- Аткинсон (Atkinson) — английский химик 213
- Базаров А.И. (1845—1907) — русский химик, сотрудник Бутлерова по Петербургу 530
- Байер А. (Baeyer A.) (1835—1917) — немецкий химик-органик, ученик Бунзена и Кекуле, профессор химии в Берлине, Страсбурге и Мюнхене. Лауреат Нобелевской премии по химии (1905) 130, 331, 346, 358, 362, 397, 400, 497, 499, 500, 567, 571
- Бандровский Э. (Bandrowski E.) (1853—1920) — профессор органической химии в Кракове 285
- Бассет 356
- Бейльштейн Ф. (Beilstein E.) (1838—1906) — химик-органик, профессор в Геттингене, преемник Менделеева по Технологическому институту в Петербурге. Академик Петербургской Академии наук (1886), автор известного справочника по органической химии 218, 440
- Бекетов Н.Н. (1827—1911) — русский физико-химик, сотрудник Зинина, профессор в Харькове. Академик Петербургской Академии наук (1886) 536
- Бертантини Я. (Bertagnini C.) (1827—1857) — химик-органик, ученик Пириа, сотрудник Каниццаро, профессор в Пизе (Италия) 293
- Бертело М. (Berthelot M.) (1827—1907) — французский химик-органик второй половины XIX века, член Французской Академии наук (1873), иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1876) 12, 35, 48, 67, 69, 82, 84, 96, 99, 151, 191, 223, 234, 352, 404, 405, 428, 430, 436
- Берцелиус И.Я. (Berzelius J.J.) (1779—1848) — шведский химик и минералог, профессор медицины и фармации в Стокгольме, член Стокгольмской Академии наук (1808), иностранный почетный член Петербургской Академии наук (1820) 223, 352
- Богомолец И.В. — химик, сотрудник Бутлерова 10
- Браконно А. (Braconnot H.) (1780—1854) — французский химик и ботаник, профессор в Париже 515
- Броди Б. (Brodie B.) (1817—1880) — английский химик-органик, профессор в Оксфорде 388
- Буктон Г. (Buckton G.) (1818—1905) — химик-органик 579
- Булле П. (Boullay P.) (1806—1835) — аптекарь в Париже 352
- Бунзен Р.В. (Bunsen R.W.) (1811—1899) — немецкий химик и физико-химик XIX века, профессор в Касселе, Марбурге, Гейдельберге и Бреслау (ныне Вроцлав). Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1862) 567, 571
- Бутлеров А.М. (1828—1886) — русский ученый химик-органик, профессор в Казани и Петербурге, глава школы русских химиков-органиков. Почетный академик Петербургской Академии наук (1871) 358
- Бушарда Г. (Bouchardat G.) (1842—1918) — французский химик-органик, профессор в Париже 89, 92, 93
- Вагнер Е.Е. (1849—1903) — русский химик-органик, ученик Зайцева А.М. и Бутлерова, профессор в Ново-Александррии, Казани и Варшаве 184, 196, 197, 358, 374
- Вант-Гофф Я.Г. (Van't Hoff J.H.) (1852—1911) — нидерландский физико-химик, профессор в Амстердаме, Берлине, действительный член Прусской Академии наук (1896). Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1895), лауреат Нобелевской премии (1901) 94, 334
- Вёлер Ф. (Wöhler F.) (1800—1882) — немецкий химик-органик, профессор в Касселе и Геттингене. Иностраный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1853) 12, 38, 352, 390, 530
- Венклин И.А. (Wanklyn F.A.) (1834) — английский химик (Лондон) 572
- Вериго А.А. (1837—1905) — русский химик-органик, профессор Одесского (Новороссийского) университета 540
- Винзингер (Winsinger) 176
- Вислиценус И. (Vislicenus J.) (1835—1902) — немецкий химик-органик, профессор в Цюрихе, Вюрцбурге и Лейпциге 246, 303, 304, 441
- Воклен Л.Н. (Vanquelin L.N.) (1763—1829) — французский химик-аналитик и фармацевт, профессор в Париже, член Парижской Академии наук 359
- Воскресенский А.А. (1808—1880) — русский химик-органик, ученик Либиха, профессор в Петербурге, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1864) 390

*Именной указатель относится к курсу лекций А.М. Бутлерова.

- Вроблевский Э.А. (1848—1892) — русский химик-органик, профессор в Петербурге, один из основателей Русского физико-химического общества (РФХО) 110, 111
- Вышнеградский А.Н. (1851—1880) — русский химик-органик, ученик и сотрудник Бутлерова 187, 270
- Вюрц А. (Würtlz A.) (1817—1884) — французский химик-органик, ученик Либиха, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1867) и Французской медицинской академии (1856) 169, 176, 183, 209, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 223, 263, 289, 307, 356, 362, 377, 414, 415, 477, 478, 483, 503, 506, 529
- Гарницкий (Гарниц-Гариницкий) Ф.М. (1834—1892) — русский химик, профессор в Киеве 289
- Гей-Люссак Ж.Л. (Gay-Lussac J.L.) (1778—1850) — французский химик и физик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1806) и Почетный член Петербургской Академии наук (1826 г.) 178, 525
- Гейнтц В.Г. (Heintz W.H.) (1817—1880) — немецкий химик-органик, профессор в Галле 271, 272, 517
- Гейтер А. (Geuther A.) (1833—1889) — немецкий химик, ученик Вёлера, профессор в Йене 246, 280
- Генри Л. (Henry L.) (1834—1913) — бельгийский химик, профессор химии в Лёвене 354
- Гессе О. (Hesse O.) (1835—1917) — немецкий химик в Штутгарте 507
- Глинский Г.Н. (1842—1884) — русский химик-органик, профессор химии в Казани 176
- Говард Э. (Howard E.) — английский химик 468
- Горбов А.И. (1857—1939) — русский химик, ученик и сотрудник Бутлерова и Менделеева, профессор в Петербурге (см. рис. 2) 10, 278, 284
- Готье А. (Gautier A.) (1837—1920) — французский химик, профессор в Париже, преемник Вюрца 527
- Гофман А.В. фон (Hofmann A.W., von) (1818—1892) — немецкий химик-органик, ученик Либиха, профессор в Берлине, основатель Немецкого химического общества, иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1857) 40, 80, 194, 477, 486, 488, 492, 501, 504, 512, 527, 539, 561, 564, 567
- Греббе К. (Graebe C.) (1841—1927) — немецкий химик-органик, ученик Бунзена, профессор в Кенигсберге, Цюрихе, Женеве и Франкфурте-на-Майне 390, 393, 395, 508
- Гримо Е. (Crimaux E.) (1835—1900) — французский химик, профессор в Париже 338
- Грисс П. (Griess P.) (1829—1888) — немецкий химик 541, 544, 546, 547
- Густавсон Г.Г. (1842—1908) — русский химик-органик, ученик и ближайший помощник Бутлерова, профессор в Петербурге и Москве, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1894) 47, 120, 145, 169
- Деберейнер И.В. (Dëbereiner J.W.) (1780—1849) — немецкий химик-технолог, профессор в Йене 251, 359
- Дебус Г. (Debus H.) (1824—1916) — немецкий химик 325, 437
- Девилль, см. Сент-Клер Девилль
- Де-Люин В. (Luynes V., de) 184
- Демарсе Э.А. (Demorsey E.A.) (1852—1904) — французский химик 446
- Дубенский 10
- Дюма Ж.Б. (Dumas J.B.) (1800—1884) — французский химик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1832), иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1845) 567
- Дюппа Б.Ф. (Duppa B.F.) (1828—1873) — немецкий химик 296
- Жерар Ш. (Gerhardt Ch.) (1816—1856) — французский химик, профессор в Монпелье (Франция) и Страсбурге (Германия), член-корреспондент Парижской Академии наук (1856) 38, 223, 381
- Зайцев А.М. (1841—1910) — русский химик-органик, ученик и последователь Бутлерова, профессор в Казани, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1885), президент Русского физико-химического общества 187, 188, 196, 197, 198, 385
- Зайцев М.М. (1845—1904) — русский химик, ученик Бутлерова по Казанскому университету 397
- Зарг—австрийский промышленник 226
- Зинин Н.Н. (1812—1880) — химик-органик, ученик Либиха, учитель Бутлерова, профессор в Казани и Петербурге, действительный член Петербургской АН (1858 г.), основатель и президент Русского химического общества 366, 367, 486, 489, 531, 538, 539, 540
- Каблуков И.А. (1857—1942) — русский физико-химик, ученик Марковникова (Москва) и Бутлерова (Петербург), профессор в Москве. Почетный член Академии наук СССР (1932) 358
- Кагур А.А.Т. (Cahoars A.A.T.) (1813—1891) — французский химик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1868) 194, 565, 567
- Каде де Гассикур Л.К. (Cadet de Gassicourt L.C.) (1731—1799) — французский химик, директор Севрской фарфоровой фабрики 565, 567
- Кальете Л.-П. (Cailliet L.-P.) (1832—1913) — французский химик, член Парижской Академии наук (1884) 254
- Каннишцаро С. (Cannizzaro S.) (1826—1910) — итальянский химик, профессор в Генуе, Палермо, Риме, иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1889) 201, 207, 364, 530
- Каро Г. (Caro H.) (1834—1910) — немецкий химик, директор компании "Баденская анилиновая и содовая фабрика" (БАСФ) в Людвигсхафене 508
- Кей Г.Ж. (Kay G.J.) (род. 1883) — английский химик в Ливерпуле, Лондоне 356
- Кекуле Ф.А. (Kekule F.A.) (1829—1896) — немецкий химик, профессор в Генте и Бонне,

- президент Немецкого химического общества, иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1887) 86, 102, 104—107, 110, 113, 133, 289, 307, 328, 335, 362, 389, 392, 422, 452, 496, 542, 553
- Кесслер А.Э. — сотрудник Бутлерова по химической лаборатории в Петербургской АН (см. рис. 2) 10, 278, 284
- Кисель И.А. (1857—1913) — русский химик, ученик Алексеева, профессор в Киеве 466
- Клоэз Ф.С. (Cloeze F.S.) (1817—1883) — французский химик 528, 530
- Кольбе А.В.Г. (Kolbe A.W.H.) (1818—1884) — немецкий химик-органик, ученик Вёлера, профессор в Марбурге и Лейпциге, издатель "Журнала практической химии" 30, 53, 155, 181, 201, 307, 308, 310, 463, 567
- Колотов С.С. (1853—1916) — русский химик, ученик и сотрудник Бутлерова 10, 484
- Конрад М. (Conrad M.) (род. 1848) — немецкий химик, профессор в Ашаффенбурге 248, 324
- Кордус В. (Cordus V.) (1515—1544) — немецкий врач и химик в Нюрнберге 352
- Крафтс Дж.М. (Krafts J.M.) (1839—1917) — американский химик, профессор в Бостоне 120
- Краффт Ф. (Krafft F.) (род. 1852) — немецкий химик, профессор в Гейдельберге 363
- Кучеров М.Г. (1850—1911) — русский химик-органик, профессор в Петербурге 87
- Лавуазье А.Л. (Lavoisier A.L.) (1743—1794) — французский химик, действительный член Парижской Академии наук (1772) 37, 352, 572
- Леденбург А. (Ladenburg A.) (1842—1911) — немецкий химик, профессор в Бреслау, Гейдельберге и Киле 507
- Лауренцо (Laurenco) — профессор в Лиссабоне 415
- Лачинов П.А. (1837—1891) — русский химик, профессор в Петербурге 208
- Ле Бель Ж.А. (Le Bel J.A.) (1847—1930) — французский химик-органик 176
- Либен А. (Lieben A.) (1834—1814) — немецкий химик, профессор в Вене 186
- Либерман К. (Liebermann C.) (1842—1914) — немецкий химик, ученик Байера, профессор в Берлине 92, 393
- Либих Ю. фон (Liebig J., von) (1803—1873) — немецкий химик-органик, профессор в Гиссене и Мюнхене, президент Баварской Академии наук (1860), иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1830 г.) 38, 171, 180, 336, 352, 359, 468, 526, 536
- Линимрат 354
- Линнеман Э. (Linnemann E.) (1841—1886) — профессор химии в Праге 176
- Лоран А. (Laurent A.) (1807—1853) — французский химик, профессор химии в Бордо 38
- Лоссен В.К. (Lossen W.C.) (1838—1906) — немецкий химик, профессор в Гейдельберге и Кенигсберге 513
- Львов М.Д. (1848—1899) — русский химик, ученик и ближайший помощник Бутлерова, профессор в Петербурге 10, 55, 132
- Марковников В.В. (1837—1904) — русский химик, ученик и сотрудник Бутлерова, профессор в Казани, Одессе и Москве, один из учредителей Русского химического общества (1868) 263
- Мейер В. (Meyer V.) (1848—1897) — немецкий физико-химик и химик-органик, профессор в Гейдельберге, Штуттгарте, Цюрихе, Геттингене 462, 467, 469, 553
- Менделеев Д.И. (1834—1907) — русский химик, профессор в Петербурге, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1876 г.) 45, 178
- Мендиус О. (Mendius O.) (умер в 1885 г.) — немецкий химик, доктор в Цигельгаузене 479
- Меншуткин Н.А. (1842—1907) — русский химик-органик и физико-химик, профессор в Петербурге 405, 512, 536, 540
- Митчерлих Э. (Mitscherlich E.) (1794—1863) — немецкий химик, ученик и сотрудник Берцелиуса, профессор в Берлине, иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1829) 352, 538, 539, 555
- Михаелис А. (Michaelis A.) (1847—1916) — немецкий химик, профессор в Ростове 568, 578
- Натансон Я. (Natanson J.) (1832—1884) — польский химик, профессор в Дерпте и Варшаве 530
- Павлов Д.П. (1851—1903) — русский химик, ученик Бутлерова, преподаватель в Ново-Александрнии, брат физиолога академика И.П. Павлова 78, 216, 369
- Пастер Л. (Pasteur L.) (1822—1895) — французский биолог и химик, профессор химии в Страсбурге, Лилле и Париже, почетный член Петербургской Академии наук (1893) 170—174, 256, 257, 333—335
- Перкин У.Х., ст. (Perkin W.H., sen.) (1838—1907) — английский химик-органик, промышленник 387, 492
- Перкин У.Х., мл. (Perkin W.H., jr.) (1862—1929) — английский химик, профессор в Эдинбурге, Манчестере и Оксфорде 282, 283, 324
- Пириа Р. (Piria R.) (1814—1865) — итальянский химик, профессор в Пизе и Турине 359
- Попов А.Н. (1840—1881) — русский химик, ученик Бутлерова, профессор в Варшаве 189, 374
- Пржибытек С.А. (1852—1927) — профессор фармацевтической химии Военно-медицинской академии (Петербург), вице-председатель Отделения химии и казначей РХО 231, 326, 335, 357
- Ребуль Р.Е.Ф. (Reboul P.E.F.) (1829—1902) — профессор химии в Марселе 89
- Реньо А.В. (Regnault H.V.) (1810—1878) — французский физик и химик, профессор в Париже 144
- Рибан Ю. (Riban J.) (1838—1917) — профессор химии в Париже 96, 396
- Рихтер И.В. (Richter J.B.) (1762—1807) — немецкий химик-технолог, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1800) 178, 179, 404
- Рицца Б.Ф. (1858—1886) — ассистент Бутлерова по Петербургскому университету 10
- Розе В. (Rose V.) (1762—1807) — аптекарь в Берлине 352
- Росси А. (Rossi A.) — итальянский химик в Турине, сотрудница Каннишпаро 186

- Сен-Жилль Пеан де Л. (Péan de Saint-Gilles L.) (1832—1863) — французский физико-химик, сотрудник Бертелло 405
- Сент-Клер Девилль А.Э. (Sainte-Claire Deville H.E.) (1818—1881) — французский химик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1861), иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1869) 35, 96
- Сертюрнер Ф.В. (Sertürner F.W.) (1783(?) — 1841) — аптекарь 505
- Симпсон Д.Я. (Simpson J.Y.) (1811—1870) — шотландский врач 353
- Симсон М. (Simpson M.) (1815—1901) — английский химик в Эдинбурге 320, 330
- Скрауп З.Г. (Skraup Z.H.) (1850—1910) — химик-органик, профессор в Вене 501
- Соколов Н.Н. (1826—1877) — русский химик-органик, ученик Воскресенского и Либиха, профессор в Петербурге и Одессе 325
- Терне 10
- Тиман Ф. (Tiemann F.) (1848—1899) — немецкий химик, ученик Гофмана, профессор в Берлине 438
- Тищенко В.Е. (1861—1941) — русский химик-органик, ученик Бутлерова, профессор в Петербурге (Ленинграде), действительный член АН СССР (1935 г.), лауреат Государственный премии СССР (1941 г.) 10, 201, 358
- Толленс Б.Х.Г. (Tollens D.C.G.) (1841—1918) — немецкий агрохимик, профессор в Геттингене 358
- Томсон В. (Thomson W. — Lord Kelvin) (1824—1907) — английский физик, профессор, член Лондонского королевского общества (1877) 106
- Траллес И.-Г. (Tralles J.-H.) (1763—1822) — немецкий физик, профессор в Берне и Берлине 178, 179
- Уильямсон А.У. (Williamson A.W.) (1824—1904) — английский химик-органик, ученик Либиха, профессор в Лондоне 352, 353
- Унфердорбен О. (Unverdorben O.) (1806—1873) — немецкий аптекарь и химик 486
- Фаворский А.Е. (1860—1945) — химик-органик, профессор в Петербурге (Ленинграде), действительный член АН СССР (1929), почетный член Французского химического общества, Герой Социалистического Труда (1945) 88
- Фелинг Г., фон (Fehling H., von) (1812—1885) — немецкий химик-органик и технолог, ученик Либиха, профессор в Штутгарте 426
- Фиттиг Р. (Fittig R.) (1835—1910) — немецкий химик-органик, ученик Вёлера, профессор в Тюбнге и Страсбурге 120, 126, 324, 385
- Фишер О. (Fischer O.) (1852—1932) — немецкий химик-органик, ученик Байера, профессор в Эрлангене 492, примеч. 212
- Фишер Э. (Fischer E.) (1852—1919) — немецкий химик-органик и биохимик, ученик Байера, профессор в Мюнхене, Эрлангене, Вюрцбурге и Берлине, лауреат Нобелевской премии (1902), иностранный почетный член Петербургской Академии наук (1913) 492, 546, примеч. 212
- Флавицкий Ф.М. (1848—1917) — химик-органик и ученик Бутлерова, профессор в Казани, сотрудник Бутлерова в Петербурге, член-корреспондент Петербургской Академии наук (1907) 96
- Франкланд Э. (Frankland E.) (1825—1899) — английский химик-органик, ученик Либиха, сотрудник Кольбе, профессор в Лондоне, преемник Гофмана, член Лондонского королевского общества (1853) и Парижской Академии наук (1895), иностранный член-корреспондент Петербургской Академии наук (1876) 246, 296, 571, 572, 575, 576
- Фрейд А. (Freund A.) (1835—1892) — австрийский химик, профессор в Лемберге (ныне г. Львов) 58—70, 106, 283, 368
- Фридель Ш. (Friedel C.) (1832—1899) — французский химик-органик и минералог, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1878), иностранный член Петербургской Академии наук (1894) 120, 405
- Фрише К.Ф. (1808—1871) — аптекарь, ассистент Митчерлиха, адъюнкт по химии (1838), экстраординарный (1844) и ординарный академик (1852) Петербургской Академии наук 486
- Фуркруа А.Ф. (Fourcroy A.F.) (1755—1809) — французский химик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1785), иностранный член Петербургской Академии наук (1802) 359
- Шансель Г. (Chancel G.) (1822—1890) — французский химик-аналитик и органик, профессор в Монпелье, сотрудник и преемник Жерара 181
- Шеврель М.Э. (Chevreul M.E.) (1786—1889) — французский химик-органик, профессор в Париже, член Парижской Академии наук (1826) 271
- Шееле К.В. (Scheele C.W.) (1742—1786) — аптекарь, шведский химик, член Стокгольмской Академии наук (1775) 223, 359
- Шешуков М.И. (ро. 1857) — химик-органик, преподаватель химии в химико-техническом училище в Костроме 195
- Шишков Л.Н. (1830—1909) — русский химик, ученик Дюма и Буэнзена, профессор в Петербурге 468, 469, 470
- Шифф Г. (Schiff H.) (1884—1915) — итальянский химик-органик, профессор в Турине 332, 506
- Штреккер А. (Strecker A.) (1822—1871) — немецкий химик-органик, ученик Либиха, профессор в г. Христиани (Осло), Тюбингене и Вюрцбурге 516, 520, 534, 546, 558
- Эльтеков А.П. (1846—1894) — русский химик-органик, профессор в Харькове и Киеве 191
- Эрленмейер Э. (Erlenmeyer E.) (1825—1909) — немецкий химик-органик, профессор в Бонне, Гейдельберге и Мюнхене 133, 263, 264, 265, 303, 360
- Юнгфлейш Э.К. (Jungfleisch E.C.) (1839—1916) — французский химик, ученик Бертелло, профессор в Париже 334, 335
- Яворский В.П. (1876—1942) — русский химик, профессор Киевского университета и Киевского политехнического института, академик АН УССР (1934) 540

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ*

- Азо-бензид (азо-бензол) 555
Азо-бензидин 538
Азо-бензол 538, 539, 542
—, нитро-производные 540
—, хлоро-производные 540
Азо-бензолы амидированные 540
Азо-гидро-соединения 539
Азо-окси-бензол 539, 540
Азо-окси-соединения 538, 539
Азосоединения 102, 461, 489, 537—542, 546—548
Азотил *см.* Нитрозо-группа 458
Акридин 508
Акральдегид 362
Акролеин 195, 197, 227, 228, 278, 363, 364, 499, 500, 501
Акролеин, или аммиакальное соединение 499
Аланин 516
Ализарин, или дигидроксилитированный антрахинон, или ди-окси-антрахинон 44, 132, 395—397
Алкалоид 334, 390, 452, 506, 508
— табака 506
— хинной корки 498, 501, 505
— цикуты 498, 506
Алкалоиды 361, 481, 498, 500, 503, 505—508, 521
— кислородосодержащие 506
— мидриатические 507, 508
— опиума 505, 507
— сложные 507
— стрихнинные 507
— хинные 507
Алкилы 100, 136
Алкоголекислоты 294
Алкоголи *см.* Спирты 38, 40, 139, 141, 149, 150, 152, 223, 237, 238, 241, 319, 324, 357
— ароматические 200, 201, 217
—, номенклатура 201
— трехатомные 228
— атомность 149, 238
— высшая 214, 230
— восковые 319
— галоидные производные 237
— гидробензольные 222
— двуатомные 209
— поли-этиленные 476, 503
— предельные 42, 84
— одноатомные 152
Алкоголь 142, 151, 152, 167, 237, 333, 359, 383, 574
— абсолютный 177, 178
— аллиловый 278
— амиловый, или амильный 38, 40, 353
— анисовый 221, 222
— ароматический двуатомный 218
— изобутиловый 278
— изопропиловый 68
— метиловый, или метильный *см. также* Спирты древесный и метиловый 26, 37, 39, 40, 144
— мирициловый 319
— одноатомный 150
— первичный 237
— пропиловый нормальный 68
— силико-нонильный 578
— спироленовый, или фенол-гликоль, или спирол-гликоль 419
— цериловый 319
— цетиловый 319
— этиловый, или этильный *см. также* Спирты винный и этиловый 29, 37—39, 175, 256, 278, 353
Алкометр 179
Алкоголят 161, 180, 406
— изобутиловый, или алкоголят изобутилового спирта 278
— натрия *см.* Натрия этилат 81, 180, 245, 278, 353, 549
— цинка 549
— этиловый *см.* Натрия алкоголят 278
Алкоголяты 429
Аллантоин 532
Аллен 80, 82, 87, 196, 285
Аллил 80, 91, 124
— иодистый 91, 193, 194, 197, 224, 227, 277, 280, 330, 354, 361
— цианистый 288, 320
Аллил-анилин 502
Аллил-бензол 124
Аллил-тио-мочевина 563
Аллил-фенол 355
Аллилен, или метилированный ацетилен (метил-ацетилен) 80, 85—88, 100, 101, 104, 115, 120, 196, 285, 286, 339, 354, 374
— карбоксилированный 285
—, полимеризация 87, 88
Аллоксан, или мезоксалилмочевина 447, 532, 533
Альдегид, или алдегид 85, 139, 157, 361, 362, 366, 367, 413, 419, 574
— акриловый, или акролеин 227, 278
— аллиловый, или акриловый 227
— анисовый 221
— бензольный, или бензойный 95, 129, 169, 201,

*Предметный указатель относится к курсам лекций А.М. Бутлерова: названия воспроизведены так, как они даны в лекциях. Если они существенно отличаются от употребляемых ныне — в скобках дается современное название.

- 222, 287, 293, 311, 364, 365, 367, 377, 417—419, 422, 483
- , конденсация 376
- окси-орто-, или салициловый 417
- окси-пара- 418
- валериановый, или валерал 363
- изомасляный 196
- коричный 95, 229, 367
- кротоновый 84, 85, 280, 362, 363, 367
- куминовый, или куминол 367
- лавровый 363
- масляный 363, 368, 506, 516
- миристиновый 363
- муравьиный, или метильный, или метиловый, или оксиметилен 127, 167, 201, 210, 357, 358, 360, 361, 419, 420, 423, 483
- , полимеризация 358
- нафталиновый 367
- оксимасляный 362, 363
- оксиуксусный 423
- охлоренный 235
- пальметиновый 363
- пропионовый 153, 211, 423
- салициловый, или салициловой кислоты 221, 222, 387, 417, 418, 438
- стеариновый 363
- трехохлоренный, или хлорал 363
- уксусный, этиловый 84, 142, 161, 181, 184, 191, 210, 215, 222, 230, 250, 278, 280, 293, 311, 357—360, 362, 363, 367, 368, 377, 378, 380, 416, 423, 438, 440, 449, 483, 500, 504, 516
- , формула 357
- фталевой кислоты 397
- шавелевой кислоты, или гликсал 376
- энантовый, или энантол 363
- янтарный, или янтарной кислоты 305, 397
- Альдегид-аммиак 359, 515
- Альдегидоалкоголь, или альдол 215
- Альдегидо-кислота 437
- Альдегидо-спирт 362, 417, 418, 423
- Альдегиды, или алдегиды 84, 157, 158, 160, 238, 295, 296, 356—360, 367—369, 371—373, 377
- ароматические 363, 364, 378
- жирные 363
- , конденсация 373
- многоатомные 376
- непредельные 363
- жирные 364
- окисленные 241
- , полимеризация 360
- предельные 363
- жирные 365
- производные галоидные 377
- , реакции 361
- , строение 357
- Альдин 361, 506
- Альдол *см.* Альдегидоалкоголь 215, 362, 366, 416
- Алюминий бромистый 120, 143, 147, 168, 169
- , галоидные соединения 168
- хлористый 120, 143, 147, 169, 293, 345
- Аман, или пентан 40
- Амигдалин 169, 311, 364, 365
- Амид 509—512, 523
- бензойный 509
- кислоты 484
- уксусный 509
- , формула 509
- Амидины 484
- Амидо*-азо-бензол 542, 543
- Амидо-азо-соединения 540, 541
- Амидо-амины 509
- Амидо-группа (амино-группа) 112
- Амидо-диазо-бензол 542, 546
- Амидо-диметан, или диметиламин 474
- Амидо-ди-фенил 489
- Амидо-кислоты 513, 514, 517
- Амидо-метан, или метиламин 474
- Амидо-нафталин, или α -нафтил-амин 392
- α -амидо-нафталин 392
- Амидо-производные 308
- кислот, или глицины 515
- Амидо-соединения 114, 203, 306, 307, 489, 540, 541, 545
- Амиды 244, 486, 506, 509, 511—513, 530, 537
- кислотные 513
- нитрованные 513
- охлоренные 513
- Амилоид, или пергамент растительный 435
- Амил гидрат окиси, или алкоголь амиловый 38
- Амил-бензолы 122
- Амилен 60—62, 77, 92, 186, 189
- полимеризованный 97
- Амилен-гликол 214, 215
- Амилены 61, 76, 187, 214
- Амин первичный, вторичный, третичный 480—483, 511, 530, 539, 547, 563, 567
- , амил- 516
- , бензил- 485, 486
- , бутил-, третичный 479
- , винил- 504
- , гекса-метилен- 484
- , гекса-метилен-тетр- 484
- гидратный первичный 504
- , диизопропил- 476
- , диметил- 474, 476, 479
- , диметил-этил- 474
- , ди-окс-этил 503
- , дипропил- 474, 476
- , дифенил- 487, 488, 508
- , ди-этил- 474, 477, 478, 494
- , карбил-, или изо-нитрил-481
- , метил- 474, 515, 527
- , метил-этил- 474, 476
- , метил-этил-пропил- 474
- , окись 483
- , окс-этил- 503, 504
- , пропил-474, 476, 479, 482
- , пропил-изопропил- 476
- , тетр- 520
- , толил- 486
- , три-метил- 474, 476, 479, 514, 515
- , три-окс-этил- 503
- , три-фенил- 487, 488
- , три-этил- 474, 477, 478, 480, 483, 484
- , фенил- *см.* Анилин 485
- , этил- 162, 474, 476—479, 516

*Здесь и далее "амидо" часто употребляется вместо "амино".

- , этил-, бромированный 504
- Амины** первичные, вторичные, третичные 162, 164, 203, 473, 474, 476—479, 483, 484, 486—488, 506, 508, 509, 511, 513, 545, 554, 563—565
 - ароматические 485, 486, 488
 - жирные 485, 486, 488, 489
 - жирного ряда, предельные 474, 488
 - , карбил-, изо-нитрилы 481
 - , метилирование 487
 - , этилирование 487
- Аммелид** (2-амино-4,6-ди(гидроксид)-1,3,5-триазин) 535
- Аммелин** (2,6-диамино-4-гидроксид-1,3,5-триазин) 535
- Аммиак** 13, 21, 477, 530
 - замещенный 162, 529, 531, 561, 563
 - муравьиный 536
 - , производные 545
 - роданистый 561
 - тио-карбаминово-кислый 560
 - тио-карбаминовый 560
 - углекислый 530
 - уксусно-кислый 527
 - , частица 38
- Аммиаки** замещенные 162, 477
- Аммоний** едкие, сполна замещенные 480, 481, 505
- Аммоний**
 - иодистый, сполна замещенный 554
 - карбаминокислый 481
 - , метил-фенил- 487
 - , метил-фенил-, или хлористый 587
 - роданистый, или серо-цианистый 560, 561
 - , триметил-окс-этил-, хлористый 505
 - , триметил-фенил-, хлористый 487
 - , тетра-метил-, гидратный 183
 - , тетра-этил-, гидрат 482
 - , уксуснокислый 260
- Аммония**
 - гидрат, сполна замещенный 482
 - окись 483
- Анализ**
 - элементарный 17
 - органический 17
- Ангидрид** 84, 85, 298, 381, 383, 385, 388, 411
 - азотистый 162
 - азотный 530
 - бензойный, или бензойной кислоты 375, 382, 388, 394
 - внутренний 305, 490
 - кислоты 369, 382, 384, 388
 - — двуосновной 511
 - — молочной 350
 - — одноосновной 382
 - масляный 388
 - неполный 351, 369, 384, 388, 410, 411
 - полный 351, 384, 410—412
 - — кислоты гликолевой, или гликолевой, или гликолид 384
 - — сложно-эфирный, лактид 384
 - пропилен-гликола, окись пропилена 356
 - салициловый 387
 - сернистый 555
 - серный 16
 - смешанный 381, 382, 511
 - теллуристый 555
 - угольный, углекислота 26, 308, 444, 572
 - уксусно-бензойный 382
 - уксусный 369, 382, 387, 388, 428, 431, 434, 450, 511
 - фосфорный 562
 - фталевый, или фталевой кислоты 322, 807, 393, 396—399, 450, 490
 - этилен-гликола 85, 355
 - янтарный 350, 382
- Ангидро-гидраты**, или неполные ангидриды 351, 410, 411, 413, 418, 421, 423, 432, 436, 456, 472, 476
 - углеводов 432
- Ангидридокислоты**
 - ароматические, многоатомные, одноосновные 332
- Ангидриды** 295, 298, 350, 351, 355, 410
 - алкогольные 351, 402
 - кислот 359, 381, 383, 511
 - кислотные 351, 387, 402
 - лактонные 312, 386
 - радикалов двуатомных углеводородных 355, 356
- Анетол** см. Масло анисовое 355
- Анизол** 355
- Анилин** 97, 115, 203, 391, 471, 486—489, 491, 492, 494, 498, 501, 538, 539, 541—544, 546
 - бромированный 501
 - , диметил- 491
 - , метил- 115
 - — хлористоводородный 487
 - , производное калиевое 487
 - , производное метильное 491
 - , трихлоро- 489
 - хлористоводородный 487
- Анилины** замещенные 501
- Антранол**, или оксиантрацен 208
- Антранолы** 209
- Антрахинол** (антрагидрохинон) 219
- Антрахинон** 131, 132, 209, 219, 393—397, 450
 - двугидроксильированный 132
 - двунитрованный 123
 - , дву-окись, или ди-окси антрахинон, или ализарин 395, 396
 - , окси-производные 395, 396
 - , производные 395
 - , трех-окись 395
- Антрацен** 45, 130—132, 135, 136, 208, 209, 293, 389, 393—396, 489, 501, 508
 - двуводородистый 131
 - , полимер, или пара-антрацен 132
- Арбутин** (β -D-глюкозид гидрохинона) 219
- Арсен-ди-метил** 567
- Арсен-моно-метил** хлористый 568
- Арсин** 567
- Арсоний** 567
- Асбест** платинированный 165
- Аспарагин** 328, 519
- Атом** 38
 - , понятие 30
- Атомы**
 - асимметричные углеродные 334
 - , натура 21
 - ненасыщенные 57
 - , отношения пространственные 30
 - полунасыщенные 57
- Атропин** 498, 505—507

Аурин 401, 471, 489—492, 514
 Аурины 396, 401, 473
 Аустракамфен (*d*-камфен) 99
 Аценафтен 136
 Аценафтилен 136
 Ацетал 360
 Ацет-амид 511, 512
 — иодистый 513
 Ацетенил-бензол, или ацетиленил-бензол, или фе-
 нил-ацетилен 125
 Ацетил 80, 246, 259
 — бромистый 380
 — хлористый 158, 160, 184, 363, 368, 377, 379—
 381, 420, 428, 511
 — монохлоренный, или монохлор 160, 162
 Ацетилен 35, 79, 80, 82—89, 100, 105, 120, 125, 137,
 285, 323, 325, 339, 346, 354, 449, 499
 — гидрат 85
 — гидратация 84, 85
 — дифенил- 129
 — карбоксилированный 285
 — металлические соединения 85
 — метилированный, аллилен 86, 87, 120
 — однообромленный, или монобром 83, 146
 — фенил-, или ацетенилбензол 125
 — фенилированный 125
 — этилированный 88
 Ацетин (уксусный эфир глицерина) 224
 Ацет-нафталид 392
 Ацето-вещества 246
 Ацетоксим 469, 522
 Ацетоксимы 522
 Ацетол 419
 Ацетон 44, 75, 87, 101, 104, 115, 119, 120, 153, 158,
 160, 165, 166, 181, 197, 216, 222, 249, 250, 256,
 296, 306, 338, 339, 356, 359, 367—370, 372—375,
 385, 419, 423, 444, 447, 453, 500, 521
 Ацето-нитрил 475, 524
 Ацето-нитроза 428
 Ацето-фенон 207, 448
 Ацето-хлор-гидроза, или хлор-гидрин-глюкоза 428
Бактерии 171
Бальзам
 — перуанский 124, 293
 — толуанский 104
Барит 177, 180
Бенз-амид 519
Бензаурин 401
Бензгидрол, или дифенил-карбинол 207, 491
Бензен, или бензин, или бензол 104
Бензид, или радикал фенил 538
Бензидам, или анилин 486, 489
Бензидин *см.* Ди-амидо-ди-фенил 489, 541
Бензил, или дифенилдикетон, или группа $C_6H_5CH_2$
 128, 366, 367, 376, 557
Бензил
 — бромистый 148
 — хлористый, или монохлористый 127, 130, 291,
 365, 400, 588
Бензилиден хлористый 565
Бензин, (фракция нефти), или бензол 12, 44, 104, 110
 343, 570
Бензоил, или радикал 396
 — хлористый 375, 379, 381, 399, 449, 521
 — цианистый 449

Бензоило-карбинол, или окси-ацето-фенон 419, 420
Бензоил-фенол, или оксibenзофенон 420
Бензоин 366, 367, 376, 423
Бензол 84, 88, 91, 99—110, 112, 115—117, 120—124,
 126, 127, 133, 135, 136, 139, 147, 198, 201, 202,
 205, 217, 232, 287—289, 291, 306—308, 310,
 344—347, 375, 376, 389, 390, 393, 397, 399, 420,
 422, 450, 452, 469, 470, 473, 485, 493, 495, 496—502,
 506, 508, 516, 538, 540, 541, 545, 553, 557, 559, 568
 — ацетенил 125
 — бромюр (бензол бромистый) 575
 —, винил- 124, 149
 —, гексаметил, или шестиметилированный 88,
 100, 120, 121, 346
 —, гексахлор- 147
 —, гомологи 102, 103, 122, 123, 126—128, 133, 147
 — двукарбоксилированный 321
 — двубром- 142
 — двуметилированный 118, 119, 200
 — двуэтилированный 118
 —, диацетенил- 129, 130, 132
 —, диметил- 103, 312
 —, дифенил- 126, 127
 —, изомеры 104, 105, 110
 —, изопропил- 118, 148, 200
 —, иодюр, или бензол иодистый, или иод-
 бензол 487, 575
 — метил- 117
 — метилированный 117, 120, 121, 136, 147, 200
 —, метил-пропил-, или пара 122, 208, 321
 —, метил-этил- 118, 119, 120
 — монобром, или бром-бензол 120, 126, 127, 142,
 147, 148, 487
 —, монобром-пропил- 148
 —, моноэтил- 103
 — охлоренный 143, 147
 — пентаметилированный 120, 121
 —, производные 104, 108, 123, 126
 —, пропи- 118, 120, 148, 200
 — пропилированный 148
 — трехметилированный 87, 88, 100, 101, 115, 117,
 119, 200
 — симметричный, или мезитилен 292
 —, трибром- 142
 —, триметил- 120
 —, трифенил- 126, 127
 —, формула шестиугольная 107
 — — призматическая 107
 — хлорюр, или бензол хлористый 575
 — четырехметилированный, или тетра-метили-
 рованный 118, 122
 — четырехэтилированный 118
 — шестиамилированный 122
 — шестиохлоренный 143
 —, этил- 118—120, 124, 200, 312
Бензолы
 — двуметилированные 117
 — замещенные, или изомеры 116, 121
 — метилированные, или производные 121
 — пропилированные 118
 — этилированные 122, 136
Бензо-нитрил 527
Бензо-фенон, или дифенил кетон 291, 375, 376,
 420, 421, 450
Бензохинон, или хинон 390

- Бетаин 514, 515
 Би-уреиды, или дву-уреиды 532, 533
 Биурет 534, 533
 Бор 571, 577
 —, алкогольят 576
 — метил, или борометил 576
 — фтористый 66
 Борнеол 98, 99
 Бор-триметил 576
 Бор-этил, или борозтил 576
 Брожение, или винокурение 158, 167—177, 181, 183, 187, 232, 257, 263, 310, 328, 335, 339, 364, 425, 428—430
 — алкогольное, или спиртовое 261, 333
 — винное, или спиртовое 171
 — глицерина 261
 — масляное 183, 263, 264, 269, 273, 428, 429
 — маслянокислое 301
 — молочное 263, 264, 301, 428, 429
 — спиртовое 167, 174, 183, 256, 264, 428, 429
 — уксусное 174, 256, 261, 328
 — шизомикетное 183
 Бром-ангидриды 380
 Бром-ацетофенон 419
 Бром-дифенилы 126
 Бром-гидрин 415
 Бром-гидрин-этилен-гликол 415
 Бромформ 144, 145, 500, 508
 Бром-пикрин 465
 Бром-толуол 120
 Бром-этилен 276
 Бром-этилен бромистый 146
 Бруцин 505, 507
 Буталанин (валин, α -аминоизовалериановая кислота) 516
 Бутан 40, 50, 51, 54, 56, 59, 70, 147, 154
 — нормальный 49, 50, 52, 60, 71, 72, 154
 Бутаны 70
 — изомерные 54
 Бутил
 — вторичный иодистый 231, 233
 — — цианистый 267
 — иодистый 52, 75
 — — нормальный 55, 71, 72
 — — третичный, радикал 74
 — иодистый 52, 55, 85, 147
 — — хлористый 185
 — — цианистый 268
 — — вторичный 267
 Бутилен 19, 60, 67, 71, 74, 99, 157, 185, 214, 215, 270
 — бромистый 277
 — нормальный 61, 70—72, 183, 192
 — —, полимеризация 73
 — полимеризованный 97
 — фенилированный 137
 Бутилен-гликол 214—216, 222, 362
 Бутилены 18, 60, 66, 70, 71, 73, 192
 Бутилы изомерные 52
 Бутиролактон 385
 Бутир-хлораль *см.* Альдегид три-хлор-масляный 378
 Вазелин 45
 Валерал 363, 364
 Валериллен (метилэтилацетилен) 81, 89, 91—93
 —, полимеры 91
 Валеро-лактон 380
 Валилен (изопропенилацетилен) 89—92
 Ванилин 230
 Вапориметр 179
 Вератрин (алкалоид растения чемерицы Лобеля) 507, 508
 Вес частичный 15
 Вещества
 — азотистые 34, 173, 174, 257, 263, 548
 — аминные 488
 — ангидридные 141
 — ангидридо-гидратные 423, 457, 519
 — ароматические 343, 361, 273, 393, 575, 578
 — белковые 180, 365, 494, 515, 516, 526, 529, 532
 — двуалдегидные 213
 — древесинные, или древесные 424, 432, 434, 435
 — дубильные 332
 — глюкозидные 457
 — жирно-ароматические 236
 — жирные 283, 289, 320
 — изомерные 26
 — изо-нитрильные 527
 — камедистые 174, 319, 424, 432, 433
 — кислородные 34
 — красящие, или красильные 322, 396, 398, 471, 486, 489—492, 541
 — крахмалистые, или крахмальные 174, 424, 426, 432—434
 — металло-органические 568, 572
 — минеральные 37, 530
 — насыщенные 20
 — неорганические 16
 — неопредельные 147
 — нитрованные 102, 486
 — органические 16, 37, 119, 530, 578
 — предельные 20
 — сахаристые 171, 174—176, 214, 232, 233, 251, 256, 261, 263, 264, 336, 341, 342, 404, 421, 422, 424, 428, 430—432, 451
 — —, неполные ангидриды 234
 — смолистые 179
 — углеводные 342, 423
 Вещество
 — ангидро-гидратное 519
 — дубильное 331, 332
 — клеевое 332
 Взгляды
 — динамические 353
 — дуалистические 37
 Винил, радикал 124, 197
 — бромистый, или монобром-этилен 83, 132, 146, 364
 — иодистый 146, 277
 — хлористый 191
 Винил-бензол, или стирол, или фенил-этилен 124, 125, 229, 292
 Винокурение *см. также* Брожение 435
 "Висмутин" 567
 Висмут-три-этил 567
 Вода 37, 381
 — горькоминдальная 365
 —, жесткость 275
 — лавро-вишневая 365
 —, мягкость 275
 — свинцовая 261
 —, частица 38

- Водород
—, частица 38
— фосфорный 564
— хлористый, частица 38
— цианистый 255
- Водороды углеродистые 15, 16, 25, 36
- Воск
— горный *см.* Церезин 46
— китайский 275
- Воска 165, 275
- Газ
— болотный, или метан 19—21, 25—27, 35, 48, 55, 135, 145, 472, 489, 516
— гидроксилированный 253
— древесный 45
— маслородный, этилен 15, 64, 67
— светильный 12, 44, 45, 48, 49, 68, 119, 207, 573
— этиленный 67
- Галоид-ангидрид 63, 98, 151, 382
— кислоты 158—160, 164
— уксусной 158
- Галоид-ангидриды, или галоидо-ангидриды 98, 142, 144, 380, 559
— кислот 199
— предельных органических 158
- Галоид-гидрин 235
- Галоидпроизводные
— ароматические 149
— непредельные 146
- Галоиды 13
- Галактоза 233, 343, 425, 427, 428, 431, 434
- Галлеин (диоксифлуоресцеин) 400
- Галлин (существуют два изомерных соединения под этим названием:
2-[3,4,5,6(или 1,3,6,8)-тетрагидрокси-ксантил]-бензойная кислота) 400
- Гваяйкол 219—221
- Гексаметилен-амин 358, 366
- Гексан 40, 232
— нормальный 56
- Гексаны 55, 56
- Гекса-оксиксантирин 396
- Гекса-циан 525, 526
- Гексилан 77, 190
- Гексилы иодистые, вторичные 233, 234
- Генераторы (исходные вещества) 52, 53, 128
- Генерация химического строения 53
- Гептилен 78
- Гидразин одноэтилированный 547
- Гидразины 537, 538, 546—548
- Гидразобензол 489, 538, 539, 541, 546
— тринитрованный 548
- Гидразо-соединения 538, 548
- Гидральдины 500, 503
- Гидрат-амиды 474, 510, 517, 518
- Гидрат-амины, или гидро-амины 473, 503, 504
- Гидратация 65, 169, 430
— способ Кучерова 87
- Гидраты 164
- Гидрины 548
- Гидробензамид 366
- Гидро-бензид 538
- Гидробензоин 222, 366
- Гидрогенизация 84
- Гидрокарбо-стирол 497
- Гидроксил 28, 31
- Гидроксиламин 373, 459, 464, 465, 467—469, 513, 521, 522, 565
— производные 513
- Гидрохинон 219, 222, 232, 326, 390, 391, 396, 397
— зеленый, или хингидрон 391
- Гиосциамин 507
- Гиосцин 507
- Гипоксантин 534
- Гипотеза
— Кекуле ароматических соединений 116, 117, 553
— связи двойной 58—60, 68, 78, 79, 85, 275, 276, 292, 324
— замкнутой 59
— кольцеобразной 59
— строения 58, 112
— нафталина Эрленмейера 133
- Гликоген 432
- Гликокол, или амидоуксусная кислота, или глицин 290, 300, 515—521
— метилированный *см.* Саркозин 515
— одометилированный *см.* Саркозин 515
- Гликол, или гликоль 210—214, 223, 233, 235, 295, 296, 315, 360, 362, 414, 476, 503
—, ангидрид *см.* Ацетон 296
— вторично-третичный 212, 214
— амильный 214
—, гомологи 223
— дупервичный 215
— дупервичный 212
— дупервичный 212, 215, 269
— диэтилен 356
— первично-вторичный 212, 215
— пропиловый 214
— первично-третичный 212, 214, 215
— бутиловый 214
— хлор-гидрин 295, 356
— циангидрин 295, 296
— циан-гидрин-этилен 360
- Гликолид 384
- Гликолило-мочевина 532
- Гликолы, или гликоли 85, 209—218, 222, 295, 315, 356
— ароматические 217, 218
— дупервичные 212, 222
— непредельные 217
—, производные 295
—, способ образования 216
- Глико-циамидин (внутренний амид гуанидиноуксусной кислоты) 520
- Глико-ци-амин Штреккера (глико-циан-амид) 520
- Глико-циан-амид (гуанидиноуксусная кислота) 520
- Глюксал 315, 376, 437
- Глицерид 224, 225, 261, 263, 271
— пальметиновый 271
— стеариновый 271
- Глицериды, или эфиры глицерина 224, 225, 263, 271, 272, 364
— кислоты
— маргаритовой 271
— олеиновой *см.* Олеин 271, 284
- Глицерин, или гидрат окиси радикала глицерила, или гидрат окиси лепила 87, 174, 181, 183, 184, 193, 194, 209, 214, 223—228, 230, 231, 233—235, 251,

- 252, 261, 272, 274, 278, 319, 325, 326, 342, 363, 364, 409, 415, 416, 429, 436, 440, 459, 501
— азотно-кислый эфир 459
— винильного радикала 259
— ди-хлор-гидрин 235, 416
— моноформин 252
— три-бром-гидрин 354
— триэтилин 356
— фенилированный, или фенил-глицерин, или стицерин 229
—, эфиры 224, 225
- Глицерины 224, 578
— жирные 228
— фенилированные 229
- Глицид (глицидный, или эпигидриновый спирт) 416, 423
— хлор-ангидрид, эпи-хлоргидрин 416
- Глицин 515
—, калиевая соль 515
— трех-метилированный, или бетаин 514
- Глицины 513, 515, 519
- Глутена 315
- Глюкоза 174, 175, 219, 221, 230, 232, 311, 319, 343, 364, 417, 423—430, 432, 434, 444, 457
—, ацетилловые производные 428
— виноградная 251
—, дегидратация 429
— левая 232, 314, 319, 343, 425, 427, 429, 430
— первая 232, 319, 343, 425—427, 429, 430
- Глюкозан 430
- Глюкозид 364, 417, 561
- Глюкозиды 169, 456, 457
- Глюкозы, или гликозы 171, 263, 301, 308, 341, 342, 424—433, 435, 456, 457
—, брожение 171
—, изомерия 425
—, производные 456
- Гниение 170—172, 310, 328, 332
- Гомология 18, 19, 23
- Гомопирокатехин (3,4-диокситолуол) 220, 221, 230
- Графит 345
- Группа алкогольная, или алкогольный радикал 155, 160, 165
— вторичная 155
— первичная 155
— третичная 155
— амидная *см.* Остаток аммиакальный 112, 380
— ангидро-гидратная *см.* Карбоксил 420
— ацетиловая 323
— винильная 284
— изобутиловая 284
— железа-синерода 526
— метиленная 54, 68
— метильная 55, 68
— пропильная 55, 56
— спирта вторичного 161
— фурфурановая 461
— фурфуровая 450, 451
— этильная, или этиловая 55, 284
- Группировка
— бензольная 116
— цецеобразная 46
- Гуанидин 486, 520, 521, 534
- Гуанин (2-амино-6-оксипуриин) 485, 534
- Двубромбензол 110, 111, 114, 142
- Двубром-нитро-этан 465
- Дву-нитро-пропан 467
- Двунитросоединение 467
- Двуоксиантрацен 222
- Двуоксibenзолы 228
- Дву-тио-эфиры 552, 553, 556
- Двухлорацетон 338
- Дву-этилен-гликол, или дву-этилен-алкоголь 414, 424
- Дегидратация 298, 384, 411, 430
- Деготь 44, 119, 165, 256
— древесный 204
— каменноугольный 104, 121, 130, 136, 204, 207, 553
- Дезоксibenзоин 366
- Действие каталитическое, или контактное 352
- Декстрин 432, 433, 435
- Декстроза 233, 425—428, 431—434
- Дефлегмация или ректификация 176, 177
- Децилены 78
- Деятельность
— оптическая 268, 334, 435
— молекулярная 334
— химическая 22
- Ди-азо-амидо-бензол 541, 544, 546
- Ди-азо-амидо-соединение 541, 544
- Диазо-бензол 538, 541, 543, 545, 546
— азотно-кислый 538, 543—545
— пербромид 547
—, производное 542
— хлористый 545
- Ди-азо-бензол-имид 546
— Грисса 547
- Ди-азо-вещество 543
- Диазосоединения 102, 203, 348, 461, 489, 492, 537, 538, 540—548
- Диаллил 89, 91
- Ди-амид 512
- Диамилен 77, 78, 93
- Диамидобензол *см.* Фенилендиамин 218, 488
- Диамидонафталин *см.* Нафтилен-ди-амин 392
- Ди-амидо-ди-фенил *см.* Бензидин 489, 541
- Диамин 483
- Диамины 475, 491
- Диастаза 169, 175, 433
- Диацетонциан-гидрин 372
- Дибензил *см.* Дифенил-этан 128, 129, 137, 148
бромированный 137
- Дибутилен 75
- Дивалерилен 89
Бушарда 93
- Ди-глицид 416, 423
- Диизобутилен 268
- Диизопропил 56
- Дикетоны 377
- Диметил, или двуметил 39, 42, 51, 243
- Диметил-арсен 566
- Диметил-бензол, или ксикол 287
- Ди-метил-кетон, или ацетон 119, 153, 164, 374
- Ди-метил-фенил-фосфин 569
- Диметил-этилен 61
- Динафтил 136
- Динафтил-амин 489
- Ди-нитро-бензол 488
- Динитропроизводные углеводов жирных 462
- Динитросоединение 218

Диоксиацетон 423
 Дипиридил 506
 — производное гидрогенизированное 506
 Дипропаргил 91, 92, 100, 101
 — монодикарбоксилированный 286
 Дипропил 56
 Дисимметрия 334
 — молекулярная 334
 — оптическая 334
 Диссоциация 32, 33
 Дистирол 125
 Ди-сульфо-кислоты 556
 Дисульфопроизводные 322
 Дитолил 127, 148, 395
 Дифенил 126—128, 130, 133, 136—138, 293, 322, 395, 489, 490, 506
 ди-амидированное пара-производное *см.* Бензидин 541
 — производное думетилированное *см.* Дитолил 127
 Дифенил-ацетилен 129
 Дифенил-бензол 127
 Дифенил-ди-кетон 376
 Дифенилен 393
 Дифенилен-имид 496
 Дифенил-кетон *см.* Бензофенон 207, 291, 375
 Дифенилртукурий 471
 Ди-фенил-метан 127, 207, 450
 —, производное 129
 Ди-фенил-метил-фосфин 569
 Ди-фенил-пропан 128
 Ди-фенил-фосфин 569
 — хлористый 569
 Дифенилфталид, или фталофенон 397
 Дифенил-этан 128, 129
 Дифенил-этилен 128, 129
 Ди-фосфины 565
 Дихинон 391
 Дизтил, или бутан 42, 50—52, 54, 70, 154
 — метилированный 55
 Дизтиламмоний иодистый 477
 Ди-этилен 503
 — двусернистый 551
 Ди-этилен-гликол 415, 423, 504
 Ди-этилен-ди-амин 475, 483
 Ди-этилен-ди-этил-диамин 475
 Ди-этилен-три-амин 476
 Ди-этил-кетон 368, 374
 Ди-этил-фосфин 564
 Древесина 319, 341, 343, 429, 434—436
 Дрожжи 171, 173—175, 221
 Дуга вольтова 35, 79
 Дульцит 232—234, 342, 424, 425, 427, 431, 451
 —, изомерия 342
 Дурол 121
 Дюбуазин (алкалоид группы атропина) 507

Железо

 — углеродистое (карбид железа) 45
 — хлористое 120, 143

Желатина 226

Жидкость Феллинга 426, 431, 577

Жир рыбий 284

Жиры 223—225, 228, 271

 — омыление 271

Закон объемности 16—20

Изатин 553

Известь (оксид кальция) 66

 — безводная 177

 — выжженная 166

 — изомаслянокислая 265

 — маслянокислая 265

 — молочнокислая 264, 301

 — натристая 346

 — пропионовая 368

 — углекислая (углекислый кальций) 12, 258

 — щавелевокислая 318, 548

 — яблочнокислая 328

Изоамил хлористый 186

Изобутенон 195

Изобутил 55, 284

 — иодистый 147

Изобутилен 61, 70, 72—77, 79, 87, 101, 157, 183—185,

192, 195, 214, 215, 268, 284

 — бромистый 235

Изобутилен-гликол 215

Изобутил-терпен 100

Изо-вещества 55

Изогидробензоин 222

Изодибутилен 74, 75, 78, 270

Изодульцит 232

Изокапролактон 386

Изоксилон, или думетилированный бензол 321

Изология 23

Изомеризация 72, 76, 99, 163, 265, 524, 543

Изомерия 25, 30, 36, 49, 56, 59, 70, 91, 94, 100, 102,

103, 107, 109, 112, 116—118, 121, 139, 140, 146,

148, 150, 165, 181, 183, 189, 214, 233, 248, 263—

266, 276, 285, 306, 476, 488, 518, 524—526, 531,

556, 563

 — физическая 302

Изомеры 26, 30, 58, 62, 109

Изо-нитрил 523, 524, 527

Изо-нитрилы, или карбил-амины 481, 489, 527, 528

Изо-нитрозо вещество 468

Изо-нитрозосоединения 459, 467, 469, 478, 522

Изопентан 55

Изопропил 50, 55, 56, 62

 — иодистый 68, 181, 182, 194, 227, 233, 264

 — хлористый 142

 — цианистый 264

Изопропилбензол 118

Изопропил-этилен 62, 76

Изоспирты первичные 158

Изотрибутилен 73, 75, 270

Имид 522

Индиго 130, 308, 486

 —, производные 494

Индол 494—497

 —, гомологи 495

Инулин 432, 434

Иод хлористый 147

Иод-ангидриды 142, 380

 — радикалов алкогольных 579

 — спиртов 575

Иодгидрин 236

Иодобензол 470

Иодопропан 41

Иодоформ 144—146, 180, 278, 284

Иодюры 579

- Какодил** 567, 571
 —, окись 567
 —, соли 567
 —, хлористый 567
Кали едкое 37
Калий
 — ксантогено-кислый 560
 — роданистый 560, 561
 — ферроцианистый 526
Кальций
 — углеродистый (карбид кальция) 36
 — хлористый 180
Камеди 434
Камедь аравийская 343, 432, 434, 451
Камень
 — винный, или соль виннокаменная кислая 333, 336, 337
 — медовый, или меллит, или алюминиевая соль меллитовой кислоты 345
 — рвотный (калиевосурьмяная соль виннокаменная кислоты) 337
Камфора 99, 100, 182, 436
 — Борнейская 99, 100
 — искусственная (борнилхлорид) 99
 — лавровая 99, 100
 — обыкновенная 99, 100, 122, 374
Камфоры 99
Камфен 99, 100
 — твердый 100
Камфен-гидраты 100
Камфены, терпилены 99
Канифоль, или колофонь 95
Карбамид, или мочеви́на 447, 478, 521, 523, 530, 531
 — замещенный 431
Карбимид 510, 525, 560
Карби́нол, или метиловый спирт 155, 419
 — винил-этил 197
 — диметил *см.* Спирт изопропиловый 155, 161
 — диметил-этил 165
 — ди-окси-трифенил 401
 — дифенил 201, 207
 — диэтил 188
 — диэтил-метил 189
 — изобутил 186
 — изопропил 156, 157, 188
 — изопропенил *см.* Изобутенол 195
 — метил *см.* Спирт этиловый 155
 — метил-диэтил 165
 — метил-изопропил 186
 — метил-пропил 186
 — метил-фенил 201, 207
 — метил-этил 155, 157, 161, 182, 186
 — нормальный пропил-метил 188
 — пропил 155
 — пропил-диметил 189
 — триметил 155, 156, 158, 159, 165, 183—185, 189, 199, 207, 235, 270
 — трифенил 201, 207, 401
 — фенил 201
 — этил *см.* Спирт пропиловый 155
Карбоксил, или группа карбоксильная, или карбокси́ловая 43, 48, 237, 555, 556
Карбо-стирол 495, 497
Карботриамин *см.* Гуанидин 534
Катехин 229
Катеху 325, 332
Кварц 333
Кварцетин 229
Кверцит 232
Кежуле схема бензольная 392
Керосин 46, 49
Кетон 164, 233, 242, 249, 296, 300, 361, 369, 372, 373, 413
 — динизопропил 476
 — дипропил 476
 — метил-изопропил 374
 — метил-нонильный 371
 — метил-толил 375
 — метил-третичный-бутил 374
 — метил-фенил 375
 — метил-этильный, или метил-этил 368, 369, 374
 — орто-нитро-фенил-метил 495
 — пропилизопропил 476
 —, синтез 368
 — смешанный 368, 448
 —, строение 160
 — толил-фенил 394
 — фенил 495
 — фенил-бензил 376
Кетоно-кислота 129, 441, 446, 448
Кетоно-кислоты 295, 336, 376, 439, 441, 445, 448, 450, 451
 — ароматические 450
Кетоно-спирты 419, 420, 423
Кетоны 119, 158, 165, 238, 242, 249, 288, 295, 356, 359, 361, 367, 368, 370, 371, 373, 375, 380, 388
 — ароматические 375, 376
 — жирные 367, 375
 —, конденсация 373
 — многоатомные 376
 —, окисление 374
 —, производные галоидные 377
Кислота, или гидрат окиси углеводородного радикала 150, 237
 — адипиновая 315, 317, 331, 342, 243
 — азотистая 482
 — азотная 577
 — азотновинная 326
 — аконитовая 324, 330, 331, 338, 455
 — акриловая 195, 275—279, 281, 284, 292, 303, 313, 317, 325, 348, 349, 364, 384, 386, 501
 — думетилированная 278
 — фенилированная *см.* Кислота коричная 313
 — аллилоуксусная 277
 — аллофановая 535
 — альдегидная 414
 — амидо*-бензойная 518
 — — мета 517
 — амидо-капроновая 516
 — амидо-коричная, орто-коричная 495, 496, 499, 514
 — α-амидо-пропионовая 516
 — амидоуксусная *см.* Гликокол 290, 300, 514, 515
 — — метил *см.* Саркозин 515
 — амидофталевая 134
 — амилосерная 71

*См. сноску на стр. 595 указателя

— анисовая 222, 309, 354, 355
 — апосорбиновая 341
 — ароматическая 5-основная 344
 — арсен-ди-метиловая 569
 — аспарагиновая 519
 — атролакτιновая, или α -окси- α -фенил пропио-
 новая 312
 — ацеконитовая 331
 — ацетил-акриловая 416
 — ацетил-гидроксамовая 465
 — ацетилен-дикарбоновая 324
 — — двуосновная 285
 — ацетиленкарбоновая 285
 — ацетилен-тетракарбоновая 340, 344
 — ацето-амидо-бензойная 518
 — ацето-бензойная 518
 — ацето-бензойная 448, 450
 — ацето-гидроксамовая 513
 — ацетоновая, или диметоксалоная, или α -окси-
 изомасляная 306, 338
 — ацето-пропионовая, или β -ацето-пропионо-
 вая *см.* Кислота левулиновая 429, 446
 — ацето-уксусная 246, 348, 304, 442, 444, 448, 449
 — ацето-янтарная 444
 — бензгидроксамовая 513
 — бензоил-амидо-уксусная 518
 — бензоило-бензойная, или бензоил-бензойная
 376, 394, 396, 399, 450
 — бензоилмуравьиная *см.* Кислота фенилгли-
 оксалева 448, 449
 — бензоило-гликолева 519
 — бензоило-уксусная 448, 450
 — бензойная 104, 108, 110, 112, 113, 116, 121,
 125, 128, 201, 223, 286, 287, 289—293, 300, 307—
 309, 311, 346, 347, 364, 376, 378, 381, 394, 396,
 420, 422, 448, 516—519, 521
 — — ацетилированная, или бензоило-уксусная
 кислота 450
 — —, гомологи 291
 — — метилированная 121, 292
 — —, производные 129
 — бензойно-уксусная 449
 — бензоло-бензойная, или бензоил-бензойная
 129, 132
 — бензуровая, или метилированная пара-окси-
 бензойная 518
 — бромбензойная, или моно-бромбензойная
 112, 113
 — — мета- 112, 113, 322
 — β -бром-масляная 276
 — бромнитробензойная 113
 — β -бром-пропионовая 276
 — бромоуксусная 294, 380, 456
 — бутило-серная 73, 75, 184
 — бутириновая, или масляная, или нормальная
 масляная 182, 183, 223, 234, 249, 262—266, 272,
 381, 384, 405, 407, 417, 445
 — валерьяновая, или нормальная 81, 186, 266—
 268, 407
 — ванилиновая 326
 — вератриновая 326
 — винная *см.* Кислота виннокаменная 326,
 327, 333, 335

— виннокаменная недействительная *см.* Кислота
 диокси-янтарная 231, 251, 315, 317, 321, 326—
 328, 333—337, 339, 340, 343, 344, 427, 440
 — — ангидрид 336
 — — гомологи 338
 — — левая 334, 335, 428, 439
 — — правая 334—336, 427, 439
 — виноградна́я *см.* Кислота паравиннокамен-
 ная 315, 321, 333—337, 344, 439, 441
 — вульпиновая (метилвый эфир пульвиновой
 кислоты) 291
 — галловая 228, 229, 331, 332, 396
 — галоид-ангидрид 381
 — гемимеллитовая 331, 347
 — гидромеллитовая 346
 — гидропаракумаровая 313
 — гиппуровая 290, 300, 518, 519
 — гликолева 213, 294, 383, 427, 437, 438, 456,
 513, 516
 — — альдегид 417
 — — производные, глицины 513
 — гликолевая, или окси-уксусная, или глико-
 левая 295, 297, 298, 300, 301, 304, 311, 315,
 348, 349, 380, 383, 384
 — глиоксалева, или глиоксильная* 376, 437—439
 — глиоксалева 213, 437, 447
 — глицириновая 226, 234, 302, 325, 326, 342,
 348, 440
 — глицирино-серная 225, 437
 — глицирино-фосфорная 437
 — глутаровая, изомер пировиннокаменной 315,
 318, 329
 — глюколовая 342
 — глюконовая 342, 426
 — глюксилевая, или глиоксалева 437
 — двуатомная, ангидрид 381
 — двубромопропионовая 278, 349
 — двубромоянтарная, или двубромиянтарная
 324, 325, 348
 — двубромпирослизевая 452
 — дву-бром-уксусная 437
 — двумолочная, или димолочная, или безвод-
 ная молочная 303, 332, 383, 384, 403
 — двуокисбензойная, или диоксисбензойная 228
 325
 — двуоксималоновая, или окситартроновая 340,
 447
 — дву-окси-пропионовая 439
 — двуоксисалициловая *см.* Кислота чернильно-
 орешковая, или галловая 229
 — дву-окси-уксусная, или ди-окси-уксусная 437,
 447
 — — соль серебряная 438
 — двуокси-янтарная, или ди-окси-янтарная 327
 — двуосновная 238, 248
 — —, амид 510
 — дву-хлор-уксусная, или двухлороуксусная
 247, 437
 — двухлорофеновая 236
 — двуцетилюксусная 275
 — дегидрослизевая 343, 451
 — дезоксалоная *см.* Кислота карбовиноград-
 ная 344

*Автор, по-видимому, употребляет этот термин для несуществующей диоксиуксусной кислоты, которая превращается в глиоксальную, или глиоксильную, кислоту.

- диаллил-уксусная, или уксусная, или дву-аллилированная 277, 286
- диатеребиновая 456
- дибром-кротоновая 286
- дигликол-амидная 517
- дигликолевая 383
- дикарбоннафталиновая 322
- ди-карбонпиридиновая 499
- диметакриловая 283
- диметил-малоновая 315
- диметил-уксусная, или изомасляная 248, 277
- диметил-этил-уксусная 269
- диметокзаловая 306, 338
- диоксималоновая 327
- диокси-янтарная *см.* Кислота виннокаменная 317, 327, 333
- дисульфо-бензоловая, или -бензойная 218, 322, 556
- ди-сульфо-нафталиновая 556
- дифеновая, или дифенилдикарбоновая, орто- 138, 322, 395
- диэтил-фосфиновая 564
- древесная, или перегорело-древесная *см.* Кислота уксусная 256
- дубильная 332
- изовалериановая 267, 268
- изогидромеллитовая 346
- изо-капроновая 386
- изокротоновая 280, 282, 446
- изомасляная 183, 186, 189, 249, 263—265, 273, 277, 279, 281, 305, 405, 407, 445
- — альдегид (изомасляный альдегид) 195
- изофталева 115, 119, 123, 321, 322, 382
- изо-цианитроловая, фульминуровая (изоциануровая, $C_3H_3O_3N_3$) 468
- изо-этилидено-янтарная 321
- изоянтарная 315, 318, 320, 324, 328
- иодноватая 140
- α -иодопропионовая 303
- β -иодопропионовая 303, 325, 331
- итавиннокаменная (итавинная, α -гидроксиметилэблочная) 338
- итаконовая 86, 324, 329, 330, 338, 454, 455
- италевая 329
- итамалевая (гидроксиметилянтарная) 338, 455
- — лактан 455
- итаоксиянтарная, или яблочная 327
- ка кодиловая 567
- капроновая 264, 269, 273, 306, 386
- карбаминовая 536
- карбацетоксиловая 441
- карбовиноградная 344
- карбокситартроновая 107
- карболовая *см.* Фенол 12, 44, 109, 199, 207, 237
- карбо-пиридиновая 506
- карбопирроловая 493
- карбохинолиновая 502
- квартениловая, или изокротоновая (транс- β -метил-акриловая) 279, 280—282, 288
- кверцитановая 332
- кетонная 414
- α -кетонная 446
- β -кетонная 446
- γ -кетонная 446
- комановая 454
- коменовая, или оксикомановая 454
- коричная 124, 125, 229, 290, 292, 293, 313, 449, 495, 501
- оксифенилированная 313
- кремневая, ангидрид 16
- кротаконовая (этилиденмалоновая) 324, 331
- кротоновая (цис- β -метил-акриловая) 279—283, 286, 288, 292, 293, 299, 320, 385
- — одноохлоренная 281
- ксанто-хелидоновая 453
- кумариновая 313, 387
- кумаровая 313, 326, 495
- куминовая 104, 122, 292
- лавровостеариновая (лауриновая) 271
- лактоновая 342, 427
- левулиновая, или β -ацето-пропионовая 429, 445, 446
- лейко-розовая, или лейк-розовая 401, 402, 491
- лейциновая *см.* Кислота окси-изокапроновая 306
- лимонная 324, 327, 329, 330, 333, 336, 338, 339, 454
- —, сухая перегонка 454
- малеиновая 86, 322, 323, 328, 330, 454
- малоновая 43, 248, 282, 283, 304, 315, 316, 318, 320, 326, 327, 329, 339, 340, 446
- — двузамещенная 248
- — однозамещенная 248
- — производное, натриевое 248
- — этилинированная 285
- маннитовая 234, 342
- маргаритовая 271—273
- масляная *см.* Кислота бутириновая 78, 264, 267, 276, 277, 279, 281, 298, 299, 304, 387
- медовая, или меллитовая 344
- мезаконовая (транс-форма α -пропилен- α , β -карбонной кислоты) 86, 324, 330, 454
- мезидиновая (увитниновая) 441
- мезитиленовая 292
- мезовинная 335
- мезовиннокаменная 231, 335
- мезокзаловая (мезоксалева) 327, 340, 446, 447, 533, 685
- мекановая 452—454
- меллитовая (бензолгексакрбонная) *см.* Кислота медовая 331, 340, 344—347
- меллофановая 347
- мета- 123
- метакриловая (α -метилакриловая) 279, 281, 282, 299
- мета-оксибензойная 109, 306, 308—310, 438
- метафосфорная 379, 413
- метафталева (изофталева) 382
- метилкротоиновая 284
- метило-муравьиная, или уксусная 407
- метил-этил-уксусная 267, 268
- метил-янтарная 315
- миндальная, или фенил-гликолевая 311, 420
- миристиновая 271
- мирициловая (мелиссиновая) 275
- молочная 261, 263, 264, 297, 299—304, 312, 317, 322, 332, 335, 360, 383, 384, 403, 429, 440, 515, 516

- обыкновенная 294, 301, 302
- нитрил 360
- β -монобром-пропионовая 342
- монобром-янтарная 348
- монобромомуксусная, или монобром-уксусная 146, 317, 437
- моноиодопропионовая 317
- моноокси-янтарная 327
- моноклор-уксусная, или моноклоруксусная 348, 349, 380, 437
- мочева 319, 447, 532—534
- муравьиная 48, 146, 166, 194, 240, 245, 249—255, 259, 260, 262, 282, 293, 300, 319, 329, 358, 359, 367, 374, 375, 402, 406, 407, 427, 440, 508, 523, 527, 536
- мышьяковая 402, 565
- мясомолочная (L-молочная) 302
- нитробензойная 113
- нитрокоричная, орто- 496
- нитроловая 467
- нитроуксусная 463
- нитрофталева 134
- одно-оксималоновая 497
- одноосновная 64, 118, 121, 238, 248
- одно-хлорокотоновая 446
- оксалуровая 533
- окс-аминовая 510
- окси-акриловая 306
- оксибензойная *см.* Кислота салициловая 228, 306, 307, 309, 421, 456
- мета- 109, 309, 438
- метаксилированная, или метилированная 456
- орто- *см.* Кислота салициловая 109, 113, 206, 221, 309, 331, 387, 438
- пара- 109, 206, 222, 306, 309, 310, 354, 438
- метилированная, или бензуровая 518
- окси-изокапроновая 306
- окси-изомасляная, или α -оксинизомасляная 281, 294, 299, 304—306, 338, 368, 372
- оксикапроновая 386
- оксикомановая, или коменовая 454
- оксикоричная 326
- оксикумаровая, или умбеловая 326
- оксималоновая, или тартроновая 326, 340, 447
- оксимасляная 299, 304, 305
- α -оксимасляная 305
- β -оксимасляная 281, 299, 304, 305, 362, 385, 417, 445
- γ -оксимасляная 299, 304, 305, 341, 385
- оксимуравьиная, или угольная 294
- окси-пировиноградная, или β -оксипировиноградная 441, 447
- оксипирокомановая, или пиро-коменовая 454
- оксипропионовая, или молочная 261, 317
- α -окси-пропионовая *см.* Кислота молочная обыкновенная, или этиленмолочная 294, 295, 300, 301, 384, 440, 516
- β -окси-пропионовая *см.* Кислота этиленмолочная 294, 295, 298, 301, 302, 384
- окси-тартроновая 447
- окси- α -толуиловая 311
- окситрикарбаллиловая 330, 338
- оксуксусная 240, 242, 293, 294, 300, 437
- оксифенилоуксусная, или оксифенилуксусная 311, 312
- α -окси- α -фенилпропионовая, или атролактивная 312
- α -окси- β -фенилпропионовая, или фенилмолочная 312
- β -окси- α -фенилпропионовая, или троповая 312
- β -окси- β -фенилпропионовая 312
- оксифумаровая 326
- окси-янтарная, или яблочная 317, 326—328, 333, 519
- олеиновая 224, 271, 284—286
- орселиновая (4,6-диокси-*о*-толуиловая) 220, 231
- ортодихарбонбензоловая, или фталевая 290
- орто-кумаровая, или кумаровая 313, 387
- орто-фосфорная 413
- ортофталева, или фталевая 114, 122, 321, 322, 382, 392, 393
- пальмитиновая 190, 224, 271—273, 285
- пара- 123
- парабановая 532—534
- метилированная 534
- паравиннокаменная, мезовиннокаменная 333, 335
- параконовая 454, 455
- паракумаровая (кумариновая) 313
- пеларгоновая 270
- пивалиновая 268
- пикриновая 123, 465, 470
- пимелиновая 315, 454
- пировинная 321, 441, 455
- пировиннокаменная, или пировинная 315, 316, 321, 329, 337, 419
- пировиноградная 295, 336, 337, 439—441, 447, 448, 451
- пирогалловая *см.* Пирогаллол и Кислота пирочернильноорешковая 228, 331, 332
- пирокатехиновая (3,4-диоксибензойная) 325
- пиро-комановая 454
- пиро-коменовая, или пиро-меконовая (оксипирокомановая) 454
- пиро-меконовая, или пирокоменовая 454
- пирумеллитовая 346, 347
- пироглизиновая, или фурфурановая 343, 421, 422, 425, 451, 452, 454, 494
- пиротеребиновая 456
- пирофосфорная 413, 416
- пирочернильноорешковая *см.* Пирогаллол 228, 229
- предельная жирная 374
- пренитовая 347
- пробковая, или субериновая 315
- пропилен-дихарбонная нормальная, или глутаровая 318
- пропиленнитриловая 466
- пропионовая 153, 164, 181, 195, 245, 247, 249, 261—263, 276, 278, 279, 282, 293, 294, 301, 317, 318, 320, 325, 330, 348, 368, 374, 384, 387, 407, 429, 516, 572
- родановая 560
- розоловая 128, 401, 402, 460, 489—491
- росноладанная, или бензойная 104, 109
- рутиновая, или дециловая 270

- руфигалловая (1,2,3,5,6,7-гексагидроксиантрахинон) 396
- салицилистая 417
- салициловая, или спироилистая, или салицилистая, или орто-оксибензойная 108, 109, 113, 221, 222, 228, 306, 307—310, 326, 331, 332, 417, 418, 421, 518
- сахариновая 341, 429
- лактон, или сахарин 341, 430
- сахарная 233, 234, 319, 336, 341—344, 421, 427, 431, 451
- себациновая 315
- серная 13, 37, 66
- сернистая 556
- серновинная, или этило-серная 64, 65, 67, 73, 77, 157, 167, 186, 206, 225, 352, 353, 405, 406, 436, 551
- сернофениловая 206
- силико-бензойная 578
- силико-пропионовая 578
- силицевая 577
- синильная 169, 255, 364, 499
- слизевая 233, 234, 336, 342—344, 421, 422, 427, 431, 434, 451, 493
- сорбиновая 286
- спироилистая, или салициловая, или салицилистая 417
- , альдегид 309
- стеариновая 224, 270—272, 284, 286
- субериновая, или пробковая 315, 376
- сукцин-аминовая 517
- сульфo, моно- 556
- сульфo-бензойная 556
- сульфобензоловая (бензолсульфокислота) 123, 288, 307
- сульфo-нафталиновая 556
- сульфониловая 559
- сульфo-уксусная 556
- тартроновая, или оксималоновая 227, 326, 327, 447
- теобромовая 275
- теребенгиловая 286
- теребиновая 97, 456
- терефталевая 97, 100, 115, 119, 123, 321, 322
- терпениловая 97
- тетраметилен-карбоновая (циклобутанкарбоновая) 283
- тетра-окси-бензойная 390
- тетровая 446
- тетровая 285, 286
- толуиловая 121, 288, 293
- α -толуиловая, или фенилуксусная 291, 306
- трехосновная 119
- триглицол-амидная 517
- трикарбаллиловая 330, 338, 445, 455
- трикарбоновая 503
- тримезиновая 292, 331, 347
- тримеллитовая 331, 347
- триметилендикарбоновая 324
- триметиленкарбоновая (циклопропанкарбоновая) 283, 285
- триметилуксусная 74, 190, 268—270, 375
- , хлорангидрид 190
- триоксибензойная 228, 331
- три-сульфо-бензойная 556
- трифенилкарбинол-орто-карбоновая 398
- трифенилметанкарбоновая 398, 400
- трихлороуксусная 347, 348
- трихлорофеновая 236
- троповая, или β -окси- α -фенил-пропионовая, или α -фенил-этиленомолочная 312, 506
- увитиновая, или мезидиновая (5-метил-бензол-дикарбоновая) 441
- угольная, или оксимуравьиная 293, 294, 300, 307, 317, 319, 320, 326, 329, 345, 370, 402, 418, 440, 447, 530, 572, 573
- уксусная 13, 15—17, 43, 44, 48, 51, 52, 78, 80, 86, 121, 122, 153, 158, 159, 164, 165, 223, 230, 234, 238, 240—245, 248—250, 253, 255—264, 272, 278, 280, 285, 293—295, 300, 309, 316, 318, 320, 323, 329, 331, 347, 357, 359, 367, 368, 374, 378, 379, 381, 382, 403, 407, 420, 440, 443, 456, 465, 467, 515, 516, 523, 567, 577, 578
- , бромированная 317
- , двуаллилированная, или ди-аллил-уксусная 286
- , дваэтилированная 273
- , двуметилированная 249
- , моноклор- 380, 515
- , этилированная 249
- умбеловая, или оксикумаровая (2,4-диоксикоричная) 326
- ундециловая (n -ундекановая) 270
- α -фенилакриловая, или коричная, или цимтовая 292
- β -фенилакриловая 449
- фенилгликолевая, или миндальная 420
- фенил-гликолевая 311, 312
- фенилглиоксальная (бензоилмуравьиная) 448
- фенил-молочная или финило-молочная, или α -окси- β -фенилпропионовая, или β -фенил-этилидено-молочная 312
- фенилоуксусная, или толуиловая 291—293, 306, 311
- фенилпропиоловая 125, 291, 449
- α -фенил-этилидено молочная 312
- β -фенил-этилидено молочная 312
- α -фенил-этиленомолочная 312
- β -фенил-этиленомолочная 312
- фосфенилистая (фенилфосфонистая) 569
- фосфениловая (фенилфосфиновая) 569
- фосфористая 379
- фосфорная 412, 564
- фталевая, или орто-фталевая 114, 115, 119, 122, 131—134, 290—292, 321, 346, 347, 393, 394, 396, 397, 399, 497, 499
- , моно-бром 394
- , хлорангидрид 131, 397
- фукино-сернистая 378
- фульминуровая, или изо-цианитроловая 468
- фумаровая 86, 322, 323, 328, 330, 348, 452, 454, 455
- фурфуриновая 343
- хелидоновая 452—454
- хинная 390
- , хлор-ангидрид 289
- хлоритамалевая 329
- хлороводородная 28
- хлоромуравьиная 329
- хлоро-пропионовая 316, 317
- α -хлоро-пропионовая 316, 320, 348

- β -хлоро-пропионовая, или β -хлорпропионовая 302, 316, 441
- хлоро-угольная 444
- хлороуксусная 294, 300, 317, 329, 347, 349, 380, 444, 456, 463, 515
- хлорофеновая *см.* Хлорофенол 236
- хризофановая (1,8-диокси-3-метилантрахинон) 396
- хромовая 122, 259
- церотиновая 191, 275
- цианисто-водородная, или синильная 528
- циановая 468, 478, 510, 525, 528, 529, 531, 535, 536, 560, 523
- циануровая, полимер циановой кислоты 525, 527, 528, 530, 561
- цимтовая, или коричная, или α -фенилакриловая 124, 292
- цитравиннокаменная 338
- цитраконовая (метилмалеиновая) 86, 324, 329, 330, 454
- цитрамалевая (α -метиляблочная) 329, 338
- чернильноорешковая, или галловая 228, 331
- четырехатомная двуосновная 327
- шестиосновная 344, 345
- шавелевая 13, 15, 17, 194, 213, 227, 231, 233, 252, 253, 297, 300, 301, 304, 305, 314, 315, 317—319, 326, 333, 336, 343—345, 376, 401, 427, 436—438, 446, 448, 453, 492, 506, 508, 510, 523, 533
- глиоксаль-алдегид, т.е. глиоксаль 335
- эверновая (эверниновая, или метиловый эфир орселлиновой кислоты) 220
- эквизетовая *см.* Кислота аконитовая 330
- эландиновая (транс-изомер олеиновой кислоты) 286
- энантовая, или энантиловая 270
- эритритовая 331
- этенил-трехкарбоновая 340
- этил-борная 576, 577
- этиленомолочная, или этиленмолочная, или β -оксипропионовая 294, 301—304, 312, 325, 384
- этилено-янтарная 316, 318, 324, 327, 328, 333, 382, 444
- этил-кротоновая 284
- этилиденмолочная, или этилиденмолочная, или молочная обыкновенная 294, 301, 304, 311, 312, 338, 383, 384, 447
- этилиденная *см.* Кислота молочная обыкновенная 301, 335
- этилиденоянтарная 318
- этилмолочная 315
- этило-муравьиная, или пропионовая 407
- этило-серная, или серновинная 64, 68, 436
- этилоуксусная, или масляная 248, 277
- этило-шавелевая 436
- этил-фосфиновая 564
- этоксиуксусная, или эт-окс-ацетовая 456
- эфир-борная 576
- яблочная, или оксиянтарная 315—317, 322—324, 327—330, 333, 335, 338, 339, 455, 519, 520
- гомологи 329, 338
- янтарная 86, 174, 299, 305, 315—317, 320, 322—324, 327, 328, 330, 335—337, 385, 397, 429, 441, 445, 510, 519, 520

α , β или γ -Кислота 385, 441, 442

Кислоты 139, 236

- аконовые 324, 454
- акрилового ряда 275, 276, 278, 284, 285, 299, 385
- алкогольные 414
- , амиды 380
- аминовые 513, 517, 522
- ангеликовые 283, 445
- ароматические 286—290, 292, 293, 321, 322, 325, 344, 347—349, 418
- галоид-ангидриды 202
- одноосновные 287
- 2-основные 321
- 3-основные, трехосновные 331, 344
- 4-основные 340, 344
- , атомность 238, 240, 299, 404
- бензойные 293
- нитрованные 513
- охлоренные 513
- валериановые 249, 269
- восковые 275
- , галоид-ангидриды 511
- , галоидные производные 294, 347
- , галоидозамещенные 348
- гексиловые 369
- гептиловые 270
- , гидраты 578
- гидроксамовые 521
- гликолового ряда 297
- двуатомные двуосновные 240, 293, 314
- одноосновные 240, 293, 300
- двуосновные 43, 119, 174, 243, 282, 315, 318, 321—323, 333, 381
- двуосновные
- непердельные 321
- предельные 322
- дикарбоновые 317
- жирные, предельные 249, 256, 261, 262, 275, 277, 279, 287—289, 292, 296, 307, 322, 344, 347
- одноатомные 288
- одноосновные 248
- твердые 270, 272, 280
- изомерия 248, 263, 264, 294, 306, 309, 314, 323, 324, 326
- иодопроизводные 347
- имиды 510
- каприловые 270
- каприновые 270
- капроновые 249, 269
- кетонные 429
- , классификация 239
- крезотиновые 310, 311
- кротоновые 81, 280, 282
- меллитовые 340
- металло-органические 570
- молочного ряда 297, 451
- молочные 294
- молочные, изомеры 304
- фенилированные 312, 313
- нафтойные 293
- непердельные 322
- трехосновные 330
- нитроловые, или нитрило-кислоты 465—467

- нитросалициловые изомерные 113
- нониловые 270
- одноатомные 239, 241, 242, 263, 294
- — предельные 269
- одноосновные 43, 239, 241—243, 245, 248, 254, 316, 318, 322, 381
- — предельные 241, 269
- оксibenзойные 108, 109, 307, 308, 310
- α-, β-, γ-окси-масляные 384, 385
- оксипропионовые 294
- окситолуиловые 310
- оксифенил-пропионовые 312
- октиловые 270
- органические 43, 84, 118, 237, 357, 578
- , основность 119, 150, 238, 239, 299, 409
- предельные, бромо-замещенные 277
- — одноатомные 276
- — хлоро-замещенные 277
- пиридин-дикарбоновые 498
- пиридин-моно-карбоновые 498
- пятиатомные 341
- — двусосновные 341, 344
- — одноосновные 341
- пятиосновные жирные 344
- распадение 249
- , ряд предельных одноосновных 249
- салицилового ряда 317
- , синтез 243
- , сухая перегонка 242, 250
- толуиловые, орто-, мета-, пара- 121, 291, 292
- трехатомные одно-, двух- и трехосновные 43, 240, 325—327, 329
- уксусные 286
- , хлор-ангидриды 294
- циановые 526
- , частичный вес 404
- четырех-атомные двусосновные 331, 333, 338
- четырех-атомные одноосновные 331
- — трехосновные 338
- — четырехосновные 339
- четырех-основные, жирные 344
- шести-атомные 341, 344
- — двусосновные 342, 421
- — одноосновные 341
- — трех-, четырех- и пяти-основные 344
- шести-основные 238
- — жирные 344
- яблочного ряда 455
- янтарные, изомеры 323

Клейковина 433

Клетчатка 358

Кодеин 508

Кокаин 508

Коллидин, или три-метил-пиридин 498, 500

Коллидины 500

Коллодиум 172, 332, 436

Конденсация

- альдегидная 387
- внутренняя 400, 402, 500

Конин 505, 506

Конилен-гликол (октендиол) 217, 232

Кониферин 230

Конституция химическая веществ *см.* Строение химическое 30

Конхининдин 507

Кораллин *см.* Лейк-аурин 401

Кофеин 251, 534

Краска

- анилиновая голубая 493
- маляхитовая зеленая 492
- пироловая 494
- фиолетовая 493

Краски

- анилиновые 44, 115, 128, 130, 402, 470, 489, 491, 494
- безазотные 128
- кубовые 130

Крахмал 12, 38, 175, 251, 256, 319, 341, 343, 358, 426, 432—435

- ацетилованный 434
- картофельный 426, 432, 433
- нитрованный 434
- пшеничный 433
- , сложнокислый эфир 434
- , сухая перегонка 354

Креатин 521

Креатинин 521

Крезол 200, 310, 485

Крезол, орто-, пара-, мета- 200, 208

Крезолы 208, 402

Кремнезем 334

Кремний *см.* Силиций 578

Кремортартар *см.* Камень винный 336, 337

Креозот 44, 200, 207, 222

Кристаллин *см.* Анилин 486

Кротонилен (бутадиен) 81, 82, 88, 100, 345

Кротонилен-гликол (бутен-диол) 231

Ксантин 534

Ксиленолы 200, 208

Ксилидины 486

Ксилол 104, 121, 122, 218, 288, 346, 486, 540

Ксилолы 104, 117, 118, 120, 121, 200, 291

- изомерные 104

Кумарин 313, 386, 387, 495, 518

Кумидины 486

Куминол *см.* Альдегид куминовый 292, 367

Кумол 104, 122, 486

Кумолы 104, 118, 121

Купорос медный 178, 364

Лазурь

- берлинская 13, 526
- турбульская 526

Лакмус 220, 236

Лактид, или ангидрид молочной кислоты 303, 350, 384, 403

Лактоза *см.* Сахар молочный 233, 430, 431, 451

Лактон 341, 385, 387, 397, 398, 401, 429, 430, 490

- ди-фенилированный 397
- оксифенилированный 397

Лактоно-кислота 545

Лактоны 385—387, 396, 402, 453—455, 460, 473, 489, 490, 493, 514

Левулоза, или левулеза 233, 425—428, 432, 434

Лейканилин, или пара-лейк-анилин 402, 491, 492

Лейк-аурин, или кораллин 401, 490, 491

Лейкобензаурин 401

Лейколин 501

Лейко-роз-анилин, или лейканилин 402

Лейцин 306, 516

- Лепиден (тетрафенилфуран) 367
 Лепидин (4-метилхинолин) 501
 Лепил, или гидрат окиси *см.* Глицерин 223
 Лигроин 45
 Лихенил (полисахарид) 432
 Лютидин, или диметил- или этил-пиридин 498
 Лютидины 500
- Магнезия** ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 66
 Мальтоза 432, 433
 Маннит 78, 232—234, 342, 343, 404, 424, 425, 427, 430, 431
 —, гомологи 235
 —, изомерия 342
 Маннитан 234, 430
 Маннитоза 233
 Марганец марганцовисто-кислый 388
 Маргарин 271
Масла
 — горчичные 481, 482, 489, 561—563, 579
 — животные 228
 — летучие 129, 135, 229, 287, 367
 — нефтяные 96, 135
 — растительные 228
 — сивушные 429
 — смазочные 45
 — эфирные 104, 260
- Масло**
 — анисовое 165, 221, 309, 355
 — богородской травы 208
 — горьких миндалей *см.* Альдегид бензольный, или бензойный 95, 129, 169, 207, 287, 311, 364—366, 378, 417, 421, 422, 491
 — горчичное
 — аллиловое 561, 563
 — бутиловое 563
 — деревянное 273
 — касторное 270
 — корицы *см.* Альдегид коричный 230, 367
 — кроотовое 279
 — куминовое 122
 — лавровое 271
 — лимонное 93
 — миндальное 224, 284
 — можжевельное 93
 — мускатное 271
 — оливковое 224, 225, 284
 — пальмовое 271
 — померанцевое 93
 — римского тмина 122, 292
 — сивушное 164, 177, 178, 183, 266
 — спироиловое, или алдегид спироилистой кислоты 309
 — терпеновое 104
 — терпентинное 98
 — терпентиновое 99, 286, 321
 — — дугидрат 99
 — — жидкое монохлоргидрат 99
 — — твердое монохлоргидрат, или искусственная камфора 99
 — хинное 498
- Медь**
 — ацетиленистая 82
 — бензойнокислая 291
 Мезитилен 87, 104, 115, 117, 121, 122, 200, 292, 321, 331, 374, 391, 441, 500, 501
 —, гомологи 374
 Мезоксалил, или радикал мезоксаловой кислоты 532, 533
 Мезоксалил-мочевина, или мезоксалило-мочевина, или аллоксан 447, 533
 Мел 9
 Мелампирит *см.* Дульцит 232
 Мелам 535
 Меламин 535
 Мелассы 175
 Мелен (триаконтен, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}$) 79
 Мелитоза 430
 Меллит *см.* Камень медовый, или алюминиевая соль меллитовой кислоты 345
 Мелон 535
 Мелоцитоза 430
 Ментен 89, 91
 Ментол 89
 Меркаптан 551, 552
 Меркаптаны 551—553, 559
 Меркаптид 552
 — ртуты 552, 562
 Меркаптиты 552
 Мекуро-ди-нафтил 575
 Меркуро-ди-фенил 575
 Меркуро-моно-этил 575
 Меркуро-этил 575
 Металлы 571, 575
 —, атомность 571
 Метамерия 30, 406, 407, 476
 Метамеры 30, 352
 Метан 19, 20, 22, 25, 29, 30, 40—45, 48, 50, 53, 121, 127, 143, 144, 159—161, 238, 243, 292
 — двуохлоренный 143
 — двуфенилированный *см.* Дифенил-метан 127
 — метилированный 100
 — монохлор, хлор 142
 — одно-иод-триметил 147
 — охлорение 144
 —, тетраметил 165
 —, тетрафенил 127
 — трихлорзамещенный, или иодоформ 180
 —, триамин-три-фенил 490
 —, триметил 154, 185
 —, трифенил 127, 128, 130, 132, 207, 489
 —, трифенил охлоренный 207
 — фенилированный 489
 — фенил-толил 129
 — этилированный 100
- Метальдегид 362
 Мета-стирол (полимер стирола) 125
 Метацетон 354
 Метен, или метилен 56
 Метил 38, 39, 42, 50, 53—55, 60, 62, 155, 571, 576
 — бромистый 144
 — водородистый 39, 40
 — гидрат 39
 — иодистый 29, 41, 42, 48, 66, 76, 120, 144, 146, 244, 247, 406, 548, 568
 — метилированный 53
 — хлористый 27, 28, 142—144, 146, 295, 345
 — цианистый 255, 474, 479, 523
- Метил-анилин 116
 Метил-бензол, или толуол 117, 293
 Метил-бутил-кетон, или пинаколин 268
 Метилен 56, 167, 191, 275, 314, 363

- бромистый 144
- иодистый 144, 145, 167, 357
- , полимеризация 63
- хлористый 143, 144, 418
- Метилен-гликол 210
- Метиленнитан 358
- Метил-изопропил 50
- Метил-изо-пропил-кетон 374
- Метил-изо-пропильный кетон 371
- Метилены (полные метиловые эфиры многоатомных спиртов) 356
- Метил-натрий 285
- Метил-нонильный кетон 371
- Метил-пропил-бензол, пара- 122
- Метил-теобромин 534
- Метил-толил-кетон 375
- Метил-третичный-бутил-кетон, или пинаколин 375
- Метил-фенил-кетон, или ацето-фенон 207, 375, 448
- монобромированный, бром-ацетофенон 419
- "Метильяк", или метилиак (метиламин) 477, 478
- Метил-этил, или пропан 42
- Метил-этил-бензол 118—120
- Метил-этил-ди-фенил-фосфоний иодистый 569
- Метил-этилен 62
- Метил-этил-кетон, или метил-этильный кетон 247, 368, 369, 374
- Метил-этил-этилен 62
- несимметричный 62
- Метин 80, 292
- Метод
 - нитрилов 527
 - цианистых соединений *см.* Способ цианистых соединений и Синтез кислот 244, 255, 264, 266, 267, 270, 278, 280, 288, 300, 307, 320, 322, 335, 440, 441, 449, 479, 527
 - цинк-органических соединений 371
- Механика химическая 64
- Микоза 430
- Мирицил, или эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта 191
- Молекулярная дисимметрия 94
- Молекулярное вращение 94
- частичное 94
- Моно-амины 491
- Монобромацетил хлористый 380
- Монобромацетилен 83
- Монобромбензол 142
- Мономер 19, 125, 358
- Моно-нитро-бензол 545
- Моно-сульф-гидрат *см.* Меркаптан 551
- Моноуреид 533
- Монохлорацетил, бромистый 380
- Моно-этил-фосфин 564
- Морфий 452
- Морфин 505, 507
- Мочевина 12, 409, 410, 447, 448, 478, 521, 527, 529—534, 561
- двузамещенная 531
- гидразинное производное 547
- замещенная 531, 532
- нитрозо-этил- 547
- производные 531, 532
- этилированная 546
- Мыла 223, 271, 273—275
- Мыло
 - аммиачное 273
 - глицериновое 274
 - зеленое 573
 - известковое 271
 - калиевое, калийное 273, 274
 - миндальное 470
 - натровое 273, 274
 - прессованное 274
 - свинцовое 225, 284
 - жирных кислот 284
 - ядровое, или казанское 274
 - янтарное 274
- Наркотин 508
- Натрий 577, 579
 - алкогольят, или этиловый алкогольят 278
 - амальгама 575
 - ацетиленистый 85
 - изобутилат 284
 - метил 245, 289, 572
 - уксуснокислый 258
 - фенолят 307, 418
 - цинк-метил 245
 - этил 245, 289, 572
 - этилат 245
- Нафталин 114, 133—137, 208, 290, 293, 322, 390—392, 469, 489, 496—499, 501, 502, 508, 557
- метилированный 136
- монобром 136
- охлоренный 143
- этилированный 136
- Нафтегил, или озекерит 45
- Нафтил 137
- Нафтил-амин, или α -нафтил-амин, или α -амидо-нафталин 392, 489
- Нафтил-анилин, или нафтилидам 489
- Нафтилен-ди-амин, *см.* Диамидонафталин 392, 393, 489
- Нафтилидам 489
- Нафтол, или оксинафталин 209
- Нафтолдиамин 392
- Нафтохинон 134, 393
- Нашатырь 13
- Неврин, или холин 505
- Неорганогены 36
- Нефть 36, 45—47
- , гипотеза образования 45
- Никотин 506
- Нитр-азо-бензолы 540
- Нитрил кислоты
 - муравьиной 523
 - уксусной 524
 - щавелевой 523
- Нитрилы 474, 523, 525—528, 530, 536
- кислот 523
- Нитро-анилин 488
- Нитро-бензид (нитро-бензол) 538
- Нитро-бензол(ы) 203, 470, 471, 489, 492, 501, 527, 539, 541
- бром- 489
- хлор- 489
- Нитро-бутан(ы) 463, 464
- третичный 464, 465
- Нитрование 13
- Нитроглицерин 234, 409, 435, 459
- Нитро-группа 288, 458, 462

- Нитрозил см. Нитро-группа 458
 — бромистый 471
 — хлористый 471
 Нитрозо-амин 536
 Нитрозо-ацетон 522
 Нитрозо-группа 458
 Нитрозо-диметилин 482
 Нитрозо-диэтил-амин 536
 Нитрозо-диэтилин 482
 Нитрозо-нитро вещества 466, 468
 Нитрозо-нитро-пропан 466
 Нитрозо-нитро-соединения 467, 468
 Нитрозо-производные 521, 532, 537
 Нитрозо-пропан 522
 Нитрозо-соединения 458—461, 467, 469, 471, 478, 521, 546, 547
 — ароматические 471
 — жирные 469
 Нитрозо-фенол 471
 Нитрозо-этил-мочевина 547
 Нитрозо-этил-фенил-амин 537
 Нитроксил 203
 Нитроло-кислота 466, 467
 Нитроманнит 234
 Нитрометан 463—465, 468
 — двубром 465
 — монобром 465
 Нитро-производные 204, 532
 Нитропропан 463, 465, 466
 — двубром 465
 — монобром 465
 Нитро-соединения 114, 307, 409, 458—467, 469, 471, 486, 541, 556, 558
 — ароматические 462, 469, 470, 488
 — жирного ряда 462, 468, 478
 — жирные 462, 464, 470
 — изомерные 463
 —, строение 463
 Нитротолуол 203
 Нитро-фенолы 470
 Нитроформ 469
 Нитроэтан 459, 463—467
 — бром 465
 — двубром 465
 — монобром 465
 — моно 459
 Номенклатура 36, 39, 40, 49, 62, 80, 83, 103, 109, 110, 124, 142, 148, 156, 200, 201, 241, 474, 475
 — предельных углеводов 40
 — рациональная
 — оксикислот 312
 — углеродистых соединений 40
 — спиртов 155
 — химическая 155
 Озокерит, или горный воск 46
 Озон 388
 Озонирование 96
 Окиси 413
 — радикалов
 — двухатомных 356, 473
 — углеводов 356
 — спирта 416
 Осаждение
 — алдегидов 287, 288
 — алкоголей 287, 288
 — гидроксированное 295
 — орто-соединений 123
 — спиртов одноатомных 213
 — углеводов 287, 288
 Окислы металлические 13
 Окись
 — антрацена, антрахинон 393
 — мезитила 373
 — пропилена 356
 — этилена 356, 357, 414, 503, 504, 517
 — этилидена 504
 — эритрита 356
 Окс-азо-бензол 538
 Оксалил 532, 533
 Оксалил(о)мочевина 532, 533
 Окса-метан 512
 Окс-амид 510, 512, 536
 Окси-азо-соединения 537
 Окси-ал(ь)дегид 205, 363
 — уксусный 212
 Оксигидро- 362
 Оксидантрахинон 394
 Оксидантрацен(ы) 208, 209
 Окси-ацето-фенон 419, 420
 Оксидбензол 109
 Оксидбензофенон, или бензоил-фенол 420
 Оксигидрохинон (1,2,4-триоксидбензол) 228, 229
 Окси-карбо-кислоты 507
 Оксикислота 215
 Оксикислоты 242, 293—295, 297—299, 305, 306, 312—314, 317, 383, 384, 398, 403, 413, 418, 421, 452, 456, 490
 — ароматические 306, 307, 310, 438, 456
 — изомерия 306
 — жирные 312, 456
 — непредельные 306
 —, синтез 306
 γ-Оксикислоты 490
 Оксипепид (под этим названием теперь имеются три соединения: тетрафинил-кротонлактон, *cis*- и *trans*- α, α'-добензоил-стильбен) 367
 Оксиметил, или альдегид муравьиный 357, 358, 364, 366, 420, 423, 483
 Оксими 469
 Оксинафталин 208
 Окси-производные 208
 Оксисоединение 240
 Окси-тио-эфиры 555
 Оксихинолин 497, 507
 Оксиэтил 195
 Окс-этил 503, 576
 Октилен 75, 78
 Олеин, или глицерид олеиновой кислоты 225, 271, 284
 Олово 571
 Омыление 271, 274, 408
 Опиум 452, 505
 Опыты Фаворского 89
 Органогены 13, 16, 34, 36, 548, 549, 555
 Орсин (3,5-диокситолуол, или 5-метилрезорцин) 219, 220
 Орторяд 109
 Ортосоединение 109
 Осаждение фракционированное 262, 263, 272
 Освещение спиртоскипидарное 166
 Остаток

- аммиакальный 459, 460, 509
- водный 31, 149
- углеводородный 36
- Отношение пайное 13, 18
- Пай (эквивалент) 16**
 - кислорода 151
 - многоатомный 26
 - одноатомный 129
 - углеродный 25
- Пальмитин 225**
- Панкреатин 169**
- Папаверин 508**
- Папаин 169**
- Пар**
 - плотность 16—18, 22, 23
 - удельный вес 16
- Паральдегид 362, 378, 528**
- Пара-лейк-анилин 492**
- Парамилон (полисахарид) 432**
- Пара-роз-анилин 491, 492**
- Парафин 13, 46, 47**
- Парафины см. Углеводороды предельные 40**
- Пара-фуксин 492**
- Пентаметил-этол, или пентаметил-этанол 190**
- Пентан(ы) 40, 54, 55, 61, 78**
- Пента-этилен-гликол 414, 415**
- Пепсин 169**
- Пептоны 169**
- Пербромид 545**
- Пергамент растительный, или амилоид 435**
- Перегонка сухая 45, 62, 68, 82, 84, 104**
 - дерева 104, 120, 165—167, 220, 256, 371
 - животных веществ 498
 - каменного угля 44, 104, 119, 120, 122, 130, 132, 135, 136, 204, 486, 493
 - кислот 242, 454
 - органических веществ 44, 81, 218, 219
 - соли
 - известковой 164, 368, 375
 - уксусно-известковой 164
 - солей кислот 368
- Перегруппировка 32, 34, 104, 120**
- Перекиси 388, 537**
 - кислотных радикалов 388
 - минеральные 387
 - органические 388, 458
 - органических радикалов 387, 388
 - с радикалами алкогольными 388
 - формула 389
- Перекись**
 - бария 388
 - водорода 388
 - марганца 388
- Пикколины (метил-пиридины) 498—500**
- Пинаколин (мутилбутилкетон) 216, 217, 268, 372, 375**
- Пинаколиновая перегруппировка 216**
- Пинакон 216, 268, 372, 373**
- Пинакон-гидрат 216**
- Пинит (метиловый эфир инозита) 232**
- Пиперидин 498, 506**
- Пиперин 506**
- Пирен (тетрациклический углеводород $C_{16}H_{10}$) 138**
- Пиридин 361, 496—500, 502, 503, 505, 506, 508**
 - бромированный 500
 - гекса-гидро 506
 - триметилированный 506
 - , метил- 498, 499
 - , производные 507
 - тетра-гидро двузамещенный 508
- Пирогаллин (пирогаллол) 228, 331**
- Пирогаллол, или пирогаллин 228, 229, 331, 400**
- Пироглицерины 415**
- Пирокатехин (о-диоксibenзол) 219—221, 230, 396**
 - метильное производное 219
- Пироксиллин 435, 436**
- Пиррол (пирол) 422, 452, 493—496, 498, 499**
 - метилированный 494
 - этилированный 494
- Пластырь свинцовый 225, 284**
- Платина губчатая 64, 100**
- Плюмбит-метил (тетраметил свинец) 579**
- Плюм-три-этил хлористый (хлористый триэтил-свинец) 580**
- Поли-глицерины, или пиро-глицерины 415**
- Полимеризация 19, 66, 76, 77, 87, 524**
 - ал(ь)дегида 215, 361—363, 366
- Полимерия 233, 376, 563**
- Полимер муравьиного альдегида 358**
- Полимеры 19, 62**
- Поли-соединения 411—413, 423, 429, 472, 503**
 - , гидраты 503
- Поли-этилен-гликол 414**
- Поляризация, плоскость вращения 94**
- Положение мета-, пара- 109**
- Понятие**
 - об атоме 30
 - об изомерии 52
 - о кратности 20
 - предел 405
 - о частице 20, 223, 572
- Поташ 178**
- Превращения химические 18**
- Принцип бинарный 37**
 - замещенный 53, 55
- Производное**
 - серебра ацетиленное 570
 - нитроэтана серебряное 570
 - кислоты мономерной натриевой 329
- Производные амидные 464, 509**
 - аммиакальные, или аммиачные 461, 471, 472, 474, 476, 477, 535, 536, 563
- Производные**
 - аммонийные 477, 463, 464
 - бензолные 461, 555
 - галоидные
 - алкоголей 40
 - углеводов 147
 - ароматических 147
 - предельных 146
 - кислоты
 - угольной 560
 - циановой 560
 - щавелевой 536
 - мочевые 319, 448
 - нафталина 222, 392
 - неорганические, типы 571
 - пиридина 461, 498
 - пиррола 461
 - сложно-эфирные спиртов 150
 - сульфидатные см. Тио-производные 551

- тио-карбамидные 561
- фосфорные 564
- фосфония 563
- фурфуранные 493, 553
- хинолина 498
- циановые 535
- этилиденные 62
- Пропан** 40—42, 49, 56, 68, 100, 139, 150, 153, 210, 211, 304, 315, 355
 - дифенил 128
 - , галоидные производные 148
 - , моноклор 142
- Пропаргил** 92, 354
- Пропил** 62
 - иодистый 68, 227, 283
 - , вторичный 231
 - нормальный 56, 62
 - хлористый 142, 143
- Пропил-бензол** 118, 120
- Пропил-метил-кетон** 371
- Пропилен(ы)** 18, 19, 57—59, 62, 67—69, 72, 73, 85, 124, 181, 182, 192, 193, 195, 196, 211, 214, 215, 276, 279, 314, 321, 337, 356
 - бромистый 18, 69, 87, 316
 - иодистый 227
 - изомеры 58, 70
 - фрейндовский 101
- Пропилен-гликол** 211, 214, 215, 235
- Пропилен-гликол одноохлоренный** 235
- Пропилы иодистые** 42, 120
- Пропил-этилен** 62
- Пропин** 146
- Пропионил**
 - хлористый 189
 - цианистый 442
- Пропорции**
 - кратные 20
 - химические 20, 32, 33
- Процент**
 - объемный Траллесовский 179
 - весовой Рихтеровский 179
- Псевдобутилен** 61, 70—73, 157, 192
 - бромистый 88
- Псевдокумол** 117, 122, 200
- Псевдонитролы** 466—468
- Псевдопропил-этилен (изопропилэтилен)** 76
- Псевдо-радикалы** 571
- Пупурин** 495
- Равновесие**
 - подвижное 35, 152, 353, 524
 - , понятие 65
 - химическое 405
- Радикал(ы)** 37, 39
 - алкогольные, или спиртовые 64, 100, 136, 150, 155, 157
 - аллил 91, 286, 571
 - ароматические 571, 575, 578
 - "ацето" 429
 - бензоил 396
 - бензоин 38
 - бутил 156
 - винил 259, 278
 - гидрат окиси 38
 - глицерил 223
 - , гидрат окиси *см.* Глицерин 223
 - жирные 287, 571
 - изобутил 156
 - изопропил 155
 - иодистые 42
 - кислотные 150
 - кислоты
 - бензойной (бензоил) 419
 - карбаминовой 534
 - мезоксальной, мезоксалил 532
 - ацетил-уксусной 80
 - какодил 567
 - "мезокзалил" 448, 532
 - металлоподобные 570
 - метил 42, 155
 - органические 571
 - предельные 571
 - пропил 155
 - псевдопропил, или изопропил 155
 - сложные 37—39, 567
 - спирта
 - бутильного третичного (третично-бутильный) 75
 - метильного (метил) 39
 - этильного (этил) 39
 - сульфурил 204
 - тионил 203
 - углеводородные 42, 151, 223, 237, 571
 - гидраты окисей *см.* Алкоголи 151, 223, 237
 - предельных алкогелей 42
 - фенил 538
 - цинк-органические 579
 - этил 51, 151, 154
 - этилиден 85
- Разложение двойное** 27, 277, 571, 572, 576, 577, 579
- Распадение**
 - кетонное 246, 247, 445
 - кислотное 247, 248
- Расщепление частицы углеводородной** 47
- Реагент швейцеровский** 434, 435
- Реакция**
 - Вюрца 289
 - Гарницкого 289
 - Зайцева 198
 - Зинина 486
 - индофениловая 553
 - карбил-аминная 481
 - Либермана 471
 - метилирования 480
 - нитрильная 481
 - образования горчичных масел 481
 - , предел 512
 - присоединения 276
 - прямого замещения 27
 - Скраупа 501
 - фенола 207
 - Штреккера 516
 - этилирования 480
- Редукция веществ нитрованных** 486
- Резорсин, или диокси-бензол мета-ряда** 219, 220, 229, 399, 400, 490
- Резорсин-фталейн** 399, 400
- Резорсин-фталин, или флуоресцеин** 399, 400
- Ректификация** 176, 177
- Роз-анилин** 402, 492
- Ртуть** 573, 575, 579
 - гремучая 468

- гремучекислая 468
- хлористая, или сулема 481
- Рутилен (смесь изомеров непредельных углеводородов $C_{10}H_{18}$, структура не установлена) 93
- Ряд гомологических 18
 - метана 20
 - углеводородов
 - предельных, насыщенных 20, 24, 34
 - непредельных, ненасыщенных 21, 34
- Ряд этиленных углеводородов 18—21
- Салигенин (салициловый спирт, *o*-оксибензиловый спирт) 221, 222, 308, 417, 418
- Салицин (глюкозид салигенина, или β -D-глюкозид салицилового спирта) 169, 221, 308, 417, 457
- Сало 12, 224, 272
- Саркозин, или метил-амидо-уксусная кислота 515, 521
- Сатура см. Сахар свинцовый 260
- Сахар(а) или сахара 12, 16, 169, 174, 224, 233, 251, 341—343, 358, 430, 431, 434—436, 561
 - виноградный, глюкоза правая 426
 - жировой 223
 - крахмальный, или декстроза, или глюкоза правая 426, 433
 - молочный, или лактоза 233, 301, 336, 343, 427, 430, 431, 451
 - обыкновенный белый 233, 319, 343, 424, 426, 427, 430—434
 - плодовой, или глюкоза левая 426
 - свинцовый 260, 261
 - тростниковый 431
 - производное, окт-ацетильное 431
- Сахараты 429
- Сахарин (то же название носит имид сульфобензойной кислоты, здесь — лактон сахариновой кислоты) 341, 429, 430
- Сахароза, или обыкновенный белый сахар 233, 430, 433
- Сахарозы 430—432, 434
- Свинец 580
 - , окись 66
 - , перекись 580
 - уксуснокислый см. Сахар свинцовый 261
 - хлористый 580
- Свойства физические 18, 46, 47
- Связь
 - двойная аллиленного типа 87
 - замкнутая 59
 - тройная 79
- Связи диагональные 493
- Сера 13
- Серебро
 - изомаслянокислое 265
 - маслянокислое 265
 - молекулярное 317
 - сернисто-кислое 558
 - шавелевое 320
 - шавелево-кислое 357
 - этил-тио-карболиновое 562
- Сернистый ангидрид, или сернокислый ангидрид 258
- Сероводород 35
- Серосоли 236
- Сероуглерод, или серу-углерод, углесера 481, 560
- Сила живая 33
- Силиций см. Кремний 577, 578
 - тетра-метил 577
 - тетра-этил 577
 - хлористый 577
- Силы химические 169
- Синкрод, или синерод (CN) 525
- Синоптаза см. Эмульсин 169
- Синтез 41
 - альдегидов ароматических 205
 - кислот 243, 245, 247
 - из фенолов 206
 - веществ органических 572
- Синтез Скраупа 501
- Скипидар 13, 89, 93, 95—99, 135, 166, 456
 - двухлоргидрат 98
 - гидрат 98
- Скорость начальная реакции 405, 512
- Скотол 495
- Смола
 - альдегидная 361, 500
 - сухая перегонка 361
 - бензойная, или росный ладан 290
 - росного ладана 103
- Снаряд(ы)
 - винокурения 176
 - перегонный 144, 176
 - ректификационные 177
- Соединение
 - амидное 194, 478, 541
 - аммиачальное сложное 477
 - ангидридное-альдегидное 360
 - борное 576
 - кетонное 390
 - метиленное 144
 - орто-нитро-коричное 497
- Соединения
 - азотистокислые 459, 463
 - азотистые 373, 457, 460, 461, 522, 566
 - азотнокислые 459
 - азотные 458, 563
 - алкогольные 550
 - алкогольных радикалов, иодистые 572
 - ангидридные 473
 - смешанные 379
 - ангидро-гидратные 411, 461
 - амидные — 473
 - аминные 373, 473
 - аммиачальные 460, 461, 472, 563
 - аммонийные 565
 - ароматические 102, 148, 283, 461, 545, 553, 565, 568, 579
 - безуглеродные 16
 - борные 577
 - бор-органические 576
 - бромистые 145
 - висмута 563, 567
 - галоидные 21, 34, 143, 145, 157, 571, 575
 - гремучекислые 468
 - иодистые 41, 145
 - калиевые фосфорнокислые 173
 - калия 572
 - карбоксильные 460
 - кетонные 460
 - кислорода 550
 - кислородные 460, 537, 551, 563
 - какодилые 567

- кремния 577
- меркуро-органические 575, 579
- металло-органические 41, 42, 159, 160, 202, 245, 307, 548, 549, 550, 565—567, 570—575, 577, 580
- бора 575
- — закисного типа 575
- — мышьяковистые 566
- — окисного типа 575
- минеральные 35
- мышьяка 563, 565
- — жирные 568
- — мышьяковистые 565, 566, 571
- мышьяковые 566, 569, 570
- — органические 566
- насыщенные 20, 26
- натрия 572
- неорганические 16, 525
- олова 579, 580
- органические 16, 17, 21, 25, 36, 525, 548, 550, 556, 557
- — классификация 34
- парные 506
- протеинные, или белковинные 550
- роданистые 550, 563
- — изомеризация 561
- свинца 579
- — неорганические 580
- свинцовые 579, 580
- — галонидные 580
- — метильные 579
- — этильные 579
- селенистые 568
- селеновые 567
- сернистоокислые 558
- сернистые 550, 551, 553, 563, 567
- силициевые 577, 578
- соляные 575
- сульфи- 552, 556, 557, 559, 564
- сульфо- 203, 293, 308, 552, 553, 556—559, 564
- сурьмы 563, 567
- теллуристые 555
- теллуrowые 567
- толильные 570
- трехатомные 575
- углеводородные 34, 36
- углеродисто-водородные 18, 34, 36
- углеродные, или углеродистые 16, 17, 21, 36, 37, 149, 151, 152, 548, 572, 577
- фосфора 563
- — жирные 568
- фосфористые 565, 566
- фосфорные 563, 565, 566, 568—570
- химические
- — атомность 410
- — основность 410
- хлористые 145
- — кремния
- — — ди-этила 577
- — — моно-этила 577
- — — три-этила 577
- цианистые 244, 267, 268, 273, 280, 288, 293, 315, 460, 461, 468, 472, 521—523, 525—527, 529, 535, 536, 560
- — гидратация 244
- циановые 536, 561

- циануровые 529
- цинковые см. Соединения цинк-органические 571
- цинк-органические 41, 50, 63, 160—164, 187, 188, 202, 245, 296, 305, 358, 368, 369, 380, 549, 566, 569, 572—579
- этиленовые 144
- этиловые 144
- эфирные 550

Сожигание 13, 17

Соли

- аммиачные пиросилизевые 494
- землестошелочные 260
- кислородные 236
- кислот жирных
- — основных 261
- — предельных 279
- кислоты
- — виннокаменной
- — — калиево-аммиачные 337
- — — натрово-аммиачные 337
- — изомасляной 265
- — масляной 265
- — муравьиной 254, 260, 262
- — пропионовой 262
- — триметилуксусной 268
- — уксусной уксуснокислые 258, 260, 262, 263, 360
- — шавелевой
- — — тяжелых металлов 320
- — — щелочно-земельные 319
- — — щелочные 319
- — этилено-молочной 303
- — молочнокислые 303
- — муравьинокислые 255
- — ртутные 255
- — ртутные 260
- — сахарно-аммиачные 494
- — свинцовые 260, 261
- — свинцовые уксусные основные 260
- — серебряные 260, 262
- — тяжелых металлов 291
- — фосфорнокислые 257
- — цинхонинные 335
- — щелочно-земельные 291

Соль

- акрилово-кислая 279
- акрилосеребряная 364
- амидная 576
- аммиачная, или аммиакальная 509—512
- — кислая 510
- — формула 509
- — анилина 543
- баритовая 250
- бензойно-аммиачная 509
- бензойно-известковая, сухая перегонка 375, 394
- бензойно-калиевая 381
- бензойно-кислая 288
- — баритовая 291
- — известковая 291
- бензойно-натриевая 381
- виннокалиевая кислая см. Камень винный 333, 337
- глауберова 32, 178
- гремучертутная 468

- двумолочная 303
- карбаминовоаммиачная, карбаминокислый аммоний 481
- кислая 15
- кислот жирных летучих, серебряная 262
- кислоты
 - аминовой, аммиачная 511
 - бензойной, медная 354
 - виннокаменной, калисеноватровая, сегнетовая 337, 426
 - виноградной, натр-аммонийная 334
 - лимонной, известковая 339
 - меллитовой, алюминивая, меллит, медовый камень 345
 - муравьиной 255, 260—262
 - муравьиной, или аммиачная 255, 523
 - оксизокапроновой 386
 - γ -оксимасляной, щелочная 385
 - олеиновой, или свинцовая, или свинцовое мыло 284, 285
 - пропионовой, или серебряная, или пропионо-серебряная 262
 - салициловой 318
 - серо-циановой 560
 - субериновой, или известковая, сухая перегонка 376
 - сульфобензоловой 559
 - триметилуксусной
 - медная 269
 - цинковая 268
 - уксусной 572
 - уксусной серебряная 261, 262, 406
 - хлоруксусной, средняя 295
 - циановой, аммонийная 478
 - щавелевой
 - аммиачная 523
 - калиевая, кислая 318
 - серебряная, щавелевое серебро 320
- кровавая
 - желтая 178, 525, 526, 548
 - красная 548
- малахитовая зеленая 491
- маслянокислая, серебра 262
- металлическая цианокислая 528
- молочнокислая 174
- муравьино-аммониевая 255
- муравьино-известковая 368
- муравьинокислая 245, 252—254, 288, 332
- железная, окисная 255
- муравьино-натровая 253
- орто-оксibenзойная, салициловая 308
- пара-оксibenзойная 308
- пропановонатровая 245
- пропионовокислая 263
- салициловая, орто-оксibenзойная 308
- свинцовая 260
- виннокаменная 337
- муравьинокислая 255
- сегнетова 377, 426
- серебряная 263
- серносвинцовая 258
- средняя 15
- тиокарбаминная 481
- толундина 543
- уксусно-аммиачная, или уксусно-аммонийная 509, 511, 522, 523

- уксусновинная 263
- уксусно-известковая 250, 258, 368
- уксуснокислая, серебра 262
- уксуснокалиевая, или уксуснокалиевая кислая 213, 260, 269, 381
- уксусномедная 261
- средняя, или венецейская ярь 261
- уксусно-натриевая, или уксуснокислого натрия 213, 258, 260, 381, 387
- уксусно-серебряная 213, 261, 262, 419
- уксусносвинцовая, или сатура, или свинцовый сахар 258, 260, 261
- циано-аммиачная, или цианово-аммиачная 529, 560
- цинковая 301
- щавелевокалиевая 254
- щавелвосеребряная 194
- янтарная (соль янтарной кислоты) 320

Солод 175

Сорбин 341

Сорбит 232

Состав частичный 17

Состояние

- аллотропическое 23

- изомерное 23

Спермацет, или сало кита, или цетиловый эфир пальмитиновой кислоты 165, 190, 224, 271, 408

Спирт

- абсолютный 178

- аллиловый 193—198, 227, 231, 235, 251, 252, 278, 349, 354, 364, 501

- двубромистый 195

- метилированный 196

- альдегидный 414

- амиловый 90, 186, 187, 267, 268

- первичный 185, 249

- третичный 189, 270

- амильный

- брожения, изо-амиловый 76, 164, 186, 187, 189, 268

- нормальный, обыкновенный 76, 185, 186

- ацетонный (ацетол) 419

- бензиловый 201, 205, 206, 364, 366, 422

- хлорангидрид см. Бензил хлористый 365

- бензольный 485

- бутиловый, или нормальный 73, 74, 156, 159, 160, 163, 182, 184, 186, 234, 264, 266, 354, 358

- бутильный, бутиловый

- вторичный 156, 183, 184, 187, 417

- — иодюр 184

- первичный 263

- третичный 73, 74, 156, 158, 159, 182—185, 189, 268, 270

- ваниловый, или ванилиновый [(4-гидрокси-3-метоксифенил)метанол] 230

- винильный 192

- винный, или алкоголь, или алкоголь этиловый, или спирт этиловый, или этильный 31, 37, 40, 67, 68, 81, 96, 135, 145, 164, 168, 171, 174—180, 253, 257, 259, 300, 333, 352, 353, 357, 359, 370, 376, 409, 425, 435, 437

- вторичный 155, 158, 161, 163, 164, 180, 235, 311, 367—369, 405, 574

- галоид-ангидрид 144
- гексиловый 342
- двубромленный предельный 236
- диэтиленный 476
- древесный, или метиловый 27, 28, 165, 166
- изоамиловый, или амиловый, или амильный брожения 76, 185, 186, 205, 266, 268, 354
- изобутильный, изобутиловый, или бутиловый брожения 73, 156, 157, 182—186, 189, 196, 205, 263, 264, 266, 278
- первичный 157
- изопропиловый, изопропиловый 68, 156, 162, 265
- двухлоренный 235
- кетонный 414
- конифериловый [3-(гидроксипропан-3-метоксибензил)-2-пропен-1-ол] 230
- коричневый 229, 236
- метильный, или метиловый 28, 29, 31, 44, 120, 144, 155, 165—167, 180, 238, 241, 250, 256, 294, 353, 358, 367, 406, 407, 419, 472
- мирициловый 191, 275
- муравьиный 251
- одноатомный 165, 221
- оксиэтиловый 295
- первичный 182, 235, 242, 405
- пропаргиловый 196
- пропиловый, или пропиловый 49, 69, 150, 153—155, 162, 164, 180, 265, 367, 368, 447, 463
- двубромленный 235
- вторичный 161, 164, 182, 184, 216, 236, 367, 372
- — — иодюр, или иодистый изопропил 182
- — — нормальный 68, 358
- — — первичный 161, 164, 181, 182
- пропионовый, или двубромленный 349
- пятиатомный 230, 231, 340
- трехатомный 174, 209, 223, 230
- фурфуриловый 422
- хлор-ангидрид 406
- цериловый 191, 271
- цетиловый, или этал 191, 271, 273
- четырехатомный 230, 231, 331
- этиленный полный 414
- этиловый, или этильный, или алкоголь, или гидрат окиси этила 51, 62, 67, 81, 98, 142, 144, 151, 153—155, 158, 162, 164, 166, 167, 177, 180, 182, 199, 207, 235, 236, 241, 245, 256, 278, 352, 362, 367, 405, 407, 409, 417, 483, 560
- думетиллированный 278
- иодозамещенный 236
- — — однохлоренный 68
- — — одноатомный 235
- — — фенилированный 201
- Спиртометры, или алкометры 179
- Спирты *см.* Алкоголи 141, 149—151, 380, 404
 - амиловые 180, 185, 186, 188, 266, 269
 - ароматические 149, 200—202, 206, 217, 236, 287
 - — — двуатомные 217, 221
 - — — галоидопроизводные 289
 - — — трехатомные 229
 - — — атомность 149, 150, 209
 - — — высшая 234
 - — — бутиловые, или бутильные 71, 153—155, 182, 249
 - — — первичные 182
 - — — вторичные 155, 156, 158, 160, 163, 165, 182, 233, 235, 242, 358
 - — — окисление 367
 - — — охлоренные 235
 - — — строение 160
 - галоид-ангидриды 163, 248
 - галоидные производные 234
 - гексиловые 189, 190, 249
 - — — вторичные 233, 234
 - гептиловые 189, 190
 - двуатомные 85, 209, 211, 218, 222, 223, 230
 - жирноароматические 207
 - жирные 149, 199, 201, 202, 205, 235
 - — — предельные 209
 - — — изомерия 183, 189
 - — — летучесть 164
 - — — многоатомные 226, 233, 235
 - — — непредельные 191, 193
 - — — одноатомные 191, 192
 - — — шестиатомные 234
 - — — нормальные 158
 - — — образование 156, 158
 - — — брожением 158
 - — — одноатомные 167, 209, 212, 216, 217
 - — — непредельные 191
 - — — предельные 157, 167
 - — — окисление 84
 - — — октиловые 190
 - — — первичные 155, 156, 158, 163—165, 167, 182, 192, 241, 357—359
 - — — нормальные 156
 - — — охлоренные 235
 - — — полиэтиленовые 503, 535
 - — — предельные 149, 236
 - — — одноатомные 191
 - — — пропиловые 154, 155, 183
 - — — синтез 296
 - — — строение 158
 - — — третичные 155—158, 160, 162—165, 182, 189, 199, 200, 202, 204, 235, 242
 - — — производные 235
 - — — синтез 160
 - — — трехатомные 223
 - — — шестиатомные 149, 231—233, 238
- Способ
 - Бертело 35
 - Бейльштейна 218
 - Вюрца 478
 - Гофмана 477, 478, 486, 488
 - Мендиуса 479
 - метилирования 506
 - Павлова 216
 - Тимана 438
 - получения амидов 512
 - Франкланда и Дуппа 296
 - цианистых соединений *см.* Метод цианистых соединений 277
- Сродство
 - азотное 460, 472, 526
 - единичное 22, 27, 159, 211, 275
 - свободное 58, 106, 275
 - углеродное 22, 25, 526
 - химическое 24, 40

- Стеарин 12, 224, 271, 284
 Стеароптен 95
 Стекло фуксовое растворимое 94
 Стильбен, или толуилен 129, 137, 367
 — бромистый 222
 Стиракс 124
 Стирол, или фенил-этилен, или винил-бензол 84, 120, 124, 125, 149, 229, 292, 419, 449
 Стирол-глико́л 419
 Стицерин (фенил-глицерин) 229, 230
 Стрихнин 505, 507
 Строение
 — нормальное 46, 181
 — химическое 25, 26, 29—31, 34, 38, 52
 Суберон 376
 Сукцинил хлористый (хлорангидрид янтарной кислоты) 385, 397
 Сукцин-имид 510
 Сулема 481
 Сульф-гидрат двуатомный 550
 Сульф-гидраты 551, 552
 Сульфи-группа 557
 Сульфи-кислоты 556, 557
 Сульфин(ы) 554, 555
 — иодисто-три-этил- 554
 Сульфиний, или иодисто-три-этил 554
 Сульфи-тела 556
 Сульфо-бензид 555
 Сульфо-вещества 203
 Сульфо-группа 204, 288, 395, 557, 559
 Сульфо-кислоты 123, 203, 288, 556—559
 углеводородов ароматических 203
 Сульфоксил *см.* Сульфо-группа 204, 555, 557
 Сульфоны 555, 556
 Сульфо-производные 123, 203, 204, 288, 395, 557
 Сульфо-тела 556
 Сульфурил хлористый 141
 Схема бензольная Кекуле 106, 392
- Танин (галлодубильная, или дубильная, кислота) 229, 332
 Теин *см.* Кофеин 521, 534
 Теобромин 534
 Теория
 — аммонийная 480
 — замещения 39, 43, 47, 49
 — радикальная 151, 243, 352, 572
 — света 105
 — сложных радикалов 38
 — спиртов Кольбе 181
 — строения 457
 — строения ароматических веществ, Кекуле *см.* Гипотеза Кекуле ароматических соединений; Схема бензольная Кекуле 104—106, 110, 112, 113, 116, 133
 — тепла механическая 33
 — типов 38
 — унитарная 38
 — химическая 105
 — частичная 381
 — электрохимическая 37
 Теплота удельная 23, 25
 Теробен 99
 Терекамфен (L-камфен) 99
 Термодинамика Томсона 106
- Терпен *см.* Скипидар 93, 95, 96, 98—100, 208, 321, 374
 — дигидрат 99
 — моногидрат, гидрат 99
 — монохлоргидрат 99
 — однохлористоводородный 99
 — полуторный 93
 Терпентин 95
 Терпены 89, 91—97, 99, 100, 103, 104, 115, 122, 292
 — алкилированные 100
 — бромюр 97
 — гомологи 100
 — окиси 100
 Терпилены *см.* Камфены 99
 Терпин 99
 — гидрат 98
 Тетр-амин 484
 Тетра-ацетилен 120
 Тетра-бром-флуорисцеин, или хозин (эозин) 400
 Тетравалерилен 93
 Тетразоны 547
 Тетра-метил-аммоний гидрат 483
 Тетра-метил-арсоний иодистый 565
 Тетраметилен (циклобутан) 283
 Тетраметилметан 55, 78
 Тетраметил-этилен 78
 — бромистый 216
 Тетраметил-этилен-глико́л, или пинакон 216, 222, 273
 Тетра-нитро-метан 469
 Тетра-хлор-хинон, или хлоранил 390
 Тетра-этил-аммоний гидрат 482
 — иодистый 479
 Тетра-этил-арсоний иодистый 565
 Тетра-этилен-глико́л 414
 Тетра-этил-стибоний 567
 Тетр-этил-фосфоний иодистый 564
 Тимен 208
 Тимол 200, 208, 391
 Тимохинон 391
 Тио-алкоголь 550, 551
 Тио-ангидриды 550, 551, 552
 Тио-вещества 552, 560
 Тио-карбамид *см.* Тио-мочевина 561
 Тио-кислоты 550, 551
 Тио-коилен 553
 Тио-мочевина 561
 — замещенная 562, 563
 Тио-производные 551
 Тио-соединения 550—552, 555, 560
 Тиотолен 553
 Тиофен 344, 422, 451, 553, 554
 — гомологи 553
 Тио-циннамин 563
 Тио-эфир 550, 552, 554, 555
 — азотно-кислый 556
 Тио-эфир, окиси 555, 556
 Тип
 — болотного газа 26
 — водный 157
 — гекса-хлорбензольный 390
 — гидратный 560
 — карбамидный 560
 — метана 155
 — механический 567
 Толан 129, 130, 366

- Толил 129, 292, 376, 570
 — бромистый 148
 Толуидин 486—488, 492, 543
 — диметил 487
 — хлористоводородный 487
 Толуиламмоний 487
 Толуилен *см.* Стильбен 129, 135, 137, 222
 — бромированный *см.* Дибензил бромированный 137
 Толуилен-гликол 222, 223
 Тоуол 44, 104, 117, 120, 121, 127—129, 147, 148, 198, 200, 207, 208, 217, 287, 293, 310, 346, 365, 485, 486, 540
 — пятиохлоренный 143
 — трехохлоренный 400, 491
 Толу-хинон 391
 Трегалоза 430
 Триамилен 77
 Триамины 484, 491
 Трибромаллил 499
 Трибром-бензол 142
 Трибромфенол 208
 Трибутилен 73, 75, 270
 Тривалериден 93
 Тригидрат 253, 259
 Триглицид 416
 Триизобутилен 268
 Триметилен (циклопропан) 69, 101, 106, 192, 211, 215, 276, 277, 279, 283
 — бромистый 69, 277, 283
 Триметилен-гликол 211, 212
 Три-метил-арсин 565
 Триметил-бензол *см.* Мезитилен 374
 Триметил-метан, изобутан 50—52, 54, 55, 70, 463, 472
 — метилированный 55
 Триметил-фермен *см.* Триметил-метан 50
 Триметил-этилен 62, 77, 89, 90, 214
 Тринитро-ацето-нитрил 468
 Три-оксибензолы 228
 Триокси-метилен 357
 Три-окси-феноны 521
 Три-сульфо-кислота 556
 Три-фенил-арсин 570
 Трифенил-бензол 127
 — симметричный 375
 Три-фенил-карбинол 201, 202, 491
 — три-амидированное производное 492
 Три-фенил-метан 397, 398, 400—402, 489, 492
 — двуамидированное производное 491
 — производные 400
 — три-окси-производные 490
 Три-фенил-метил-фосфоний, гидрат 568
 — иодистый 568
 Три-фенил-фосфин 569
 Три-фосфины 565
 Трихлор-анилин 489
 Трихлорацетал 377
 Триэтиламмоний иодистый 477, 479
 Триэтилен-арсин, окись 566
 Три-этилен 503
 Три-этилен-гликол 414, 415
 Три-этилен-диамин 475
 Три-этилен-тетр-амин 475, 476
 Три-этил-стобоний (три-этил-стибоний) 567
 Три-этил-сульфоний
 — иодистый 554
 — углекислый 554
 Три-этил-фосфин 564, 565
 — окись 564, 566
 Тропидин 507
 Тропилен 507
 Тропин 507
 Углеводороды 12, 17, 19, 24, 35, 214, 287, 324, 571, 574
 — ароматические, бензольные, бензольного ряда 59, 91—93, 100, 102, 117—120, 122, 123, 143, 168, 169, 204, 288, 292, 388, 540, 541
 — — изомерия 104, 118
 — — химические отношения 122, 125
 — ацетиленного ряда или ацетиленные 79, 82, 89, 237, 373, 374
 — — свойства
 — — — физические 81
 — — — химические 81
 — галоидно-производные 34, 139—141, 149, 151, 168, 234, 236, 238, 289
 — непредельные 40, 56, 149, 157, 191, 193, 277
 — охлоренные 359
 — предельного ряда, предельные, жирные 22, 25, 36, 40, 43, 46, 47, 58, 91, 93, 97, 125, 149, 156, 157, 159, 161, 241, 573, 574, 580
 — — моно-охлоренные 577
 — — химические свойства 47
 — производные 138
 — терпеновые 94
 — хлор-нитропроизводные 288
 — этиленового, или этиленного, ряда, или этиленные 20, 47, 56—59, 63—65, 67, 73—75, 79, 81, 125, 157, 163, 182, 185, 191, 192, 209, 214, 216, 275, 276, 301, 354, 273, 571
 — — строение 68
 Углеводы 174, 251, 256, 319, 342, 358, 423, 424, 429, 451
 — сухая перегонка 256
 Углекислота 16, 572
 Углерод
 — бромистый 21
 — окись 26, 194, 319
 — сероокись 563
 — хлористый 36
 — хлорокись *см.* Фосген 26, 184, 289
 — четырехатомность 30
 — четырехбромистый 144
 — четырехиодистый 144, 145
 — четыреххлористый 143—145, 205, 307, 418
 Углесера, или сероуглерод 35, 145, 561
 Уголь 13, 177
 — газовый 345
 — древесный 345
 — животный 431
 — натура 21
 Уксус 256, 257, 261
 — свинцовый 261
 Уреиды 532, 533
 — , класс 535
 Учение
 — структурное 530
 — о сложных радикалах 567

- Фен (бензол) 199
- Фенантрахинон 393
- Фенантрен 132, 135—138, 393, 395, 469, 489, 508
- Фенантрен-хинон 137, 395, 396
- Фенил 119, 129, 199
 - бромистый *см.* Монобромбензол 148
 - иодистый 542, 544
 - натура диазо-кислая 488
 - хлористый 141, 288
 - цианистый 288
- Фенил-аммоний
 - азотно-кислый 543
 - иодистый 542
- Фенилантранол 400
- Фенилантрацен 400
- Фенил-ацетилен 126
- Фенилбензил-кетон 376
- Фенил-валлилен 126
- Фенил-гидразин 546, 547
- Фенил-гликол, или спироленовый алкоголь, или стирол-гликол 419
- Фенил-диаллил 126
- Фенил-дипропаргил 126
- Фенилен 126, 222
- Фенилендиамин *см.* Ди-амидобензол 488
- Фенил-метил-кетон 119
- Фенил-пропилен 124
- Фенил-толил-кетон 376
- Фенил-толил-метан 129
- Фенил(о)-фосфин 568, 569
- Фенил-этан 124
- Фенил-этилен, или винил-бензол, или стирол, или циннамоил 124, 229, 419, 449
 - дву-бромированный 419
- Феноза 234
- Фенол, или карболовая кислота, или гидрат окиси фенила 12, 44, 109, 199, 200, 203, 205—208, 219, 220, 228, 232, 307, 310, 354, 399, 400—402, 418, 420, 438, 470, 471, 488, 490, 492, 544, 557
 - двуатомный 217—219, 390
 - метил 200
 - метил-пропил 391
 - одноатомный 218
 - окись, эфир фенольный 354
 - сложные эфиры 204
 - трехатомный 228, 229
 - этил 200
- Феноло-кислота 438
- Феноло-спирт(ы) 218, 219
 - ароматический 418
- Фенол-фталейн 397—490, 489—491
- Фенол-фталейн 400
- Фенолы 200—202, 204, 205, 217, 218, 220, 237, 287, 308, 391, 397, 398, 541
 - двуатомные 218—220, 222
 - замещенные 312
 - нитрованные 237
 - охлоренные 237
 - хлорпроизводные 236
- Фенолят(ы) 204, 206, 207
 - калия 206
 - натрия 307, 355
- Ферментация *см.* Брожение 169
- Фермент(ы) 64, 65, 67, 75, 168—173, 252, 257, 263, 264, 428
 - брожения
 - —молочного 174
 - —пивного 174
 - —спиртового 174
- Ферро-циан, или железо-синерод 526
- Флоретин 229
- Флороглюцин 229
- Флорол 200
- Флоронин 200
- Флуорантен 138
- Флуорен 130, 136, 138
- Флуоресценин 220, 399, 400, 490
 - бромо-производные 490
- Флуоресценция 400
- Флуорицеин 399
- Форм-амид 512
- Формен *см.* Метан 48
- Формил 194
- Формин 194, 224
- Формула бензольная Кекуле 389
- Формулы
 - химические 17
 - частичные 16, 17
 - эмпирические 38
- Форон 374
- Фосген *см.* Углерода хлорокись 26, 184, 289, 329, 375, 381, 408
- Фосфенил. хлористый 568, 569
- Фосфины . 563, 565, 567, 568
 - ароматические 568
- Фосфоний иодистый 564
 - сполна замещенный 565
- Фосфор 13, 23, 571, 577
 - желтый 125
 - красный 125
 - пяти-бромистый 379
 - пяти-хлористый 379
 - хлористый 378, 568
 - хлор-окись 379, 382
 - треххлористый 379, 568
- Фотоген 46
- Фталейн(ы) 396, 398, 400, 402, 413, 489, 490
- Фталид(ы) 397, 400
 - дифенилированный, или фтало-фенон 398
- Фталидины 400
- Фталид-лактон 397
- Фталил (дигидрокс производное трифенилметан-карбоновой кислоты) 398
 - хлористый 450
- Фталейн 399, 400
- Фтало-фенон, или дифенилфталид 397—399
- Фузель (правильнее — масло "фузель", т.е. смесь амиленовых алкоholes) 177
- Фуксин 128, 491—493
- Функция
 - алкогольная, спиртовая 149, 150, 153
 - альдегидная 356
 - кетонная 356
 - химическая 18
- Фуруин 423
- Фурфур(фуран) 451, 454
- Фурфуран (фуран) 343, 422, 423, 473, 493, 496, 500, 553, 554
- Фурфураны 553
- Фурфуруин 343
- Фурфурул 343, 421, 422, 451, 452

Химия

- минеральная 16, 19, 22, 23, 30, 35, 65, 151, 356, 565
- неорганическая 16, 26, 37, 345, 478, 526
- органическая 9, 13, 16, 37, 65, 105, 139, 199, 251, 271, 356, 506, 530, 580
- углеродных соединений 16
- Хингидрон *см.* Гидрохинон зеленый 220, 391
- Хингидроны 220
- Хинизарин 396, 397
- Хинин 501, 505, 507
- Хиноил, хинон (*p*-бензохинон) 390
- Хинолин 496—503, 505—508
 - бромированный 501
 - охлоренный 497
 - замещенный 501
 - строение 497
- Хинон *см. также* бензохинон 131, 219, 220, 222, 388—393, 396, 458, 460, 473
 - кетонные, происхождение 393
 - , строение 391
 - тетра-хлор 390
 - , формула 389, 391, 392
- Хитин 436
- Хлорал 363, 377, 378, 438
- Хлорал-алкоголят 377
- Хлорал-гидрат 377, 378
- Хлор-ангидрид(ы) 142, 243, 369, 378—382, 385, 511
 - алкогольные 239
 - карбо-кислот 559
 - кислот 359, 363, 368, 379, 405, 406, 470
 - кислотные 239
 - кислоты
 - бензойной 378
 - дву-атомной 381
 - угольной 381
 - уксусной 293, 377
 - фталевой 397, 399
 - хлоруксусной 380
 - циануровой 528
 - янтарной 376, 381, 385
 - спирта бензойного, бензил хлористый 291
 - сульфо-кислоты 559
- Хлоранил, или тетра-хлор-хинон 390
- Хлор-гидрин(ы) 161, 164, 212, 214, 236, 415, 417
 - глицерина 235, 236
 - глюкозы, ацето-хлор-гидроза 428
 - спиртов 356, 369
 - этилена 235
- Хлористый пропионил 369
- Хлор(о)бензол(ы), или бензилиден хлористый 133, 365, 470
- Хлоросоли 236
- Хлорофенол 236
- Хлороформ 127, 135, 144—146, 235, 242, 353, 356, 418, 438, 481, 527
 - нитрованный *см.* Хлор-пикрин 484
- Хлор-пикрин 356, 484
- Хлорплатинат(ы) 13, 545
- Хлор-этил хлористый, или охлоренный хлористый этил, или хлористый этилиден 143
- Хозин *см.* Тетра-бром-флюорицеин 400
- Холин 505
- Хризен (1,2-бензфенантрен) 138

Целлюлоза 432, 434

- Целлюлоид 436
- Церезин, или горный воск 46
- Церотен (гексакозен-1, $C_{26}H_{52}$) 79
- Цетен (гексадецен-1, $C_{16}H_{32}$) 79, 191
- Циамелид 528
- Циан 244, 523, 526, 528, 535, 536, 560, 561
 - , полимеризация 526
 - хлористый 528, 531
- Циан-амид 485, 520, 530, 531, 534
 - утроенный 535
- Циан-ангидрид 536
 - кислоты карбаминовой 536
- Циан-гидрин 373
- Циан-циамид 536
- Циан-этолин, или цианистый, или циановый эфир [эфир циануровой кислоты ($NCOC_2H_5$)] 528
- Цимол 92—94, 97, 100, 103, 104, 122, 208, 292, 321
 - окисление 115
- Цинк 571—571, 577
 - алкоголят 574
 - валериановокислый 269
 - водная окись 573
 - молочнокислый 264
 - пыль 121
 - хлористый 121, 143
 - шавелево-кислый 548
- Цинк-алкилы 380
- Цинк-аллил (цинкдиаллил) 198
 - иодистый 198
- Цинк-ди-метил 573
- Цинк-ди-этил 573
- Цинк-метил (цинкдиметил) 42, 55, 158—161, 181, 184, 189, 190, 198, 245, 369, 569, 572, 573, 580
 - иодистый 573
- Цинк-моно-алкил, галоидное соединение 574
- Цинк-моно-этил, производное 188, 574
- Цинк-фенил (цинкдифенил) 568
- Цинк-хлор-метил 160
- Цинк-этил (цинкдиэтил) 42, 161, 184, 188, 197, 198, 368, 369, 376, 564, 569, 571—573, 580
 - иодистый 573
- Циннамол, или стирол 124
- Цинхонидин 505, 507
- Цинхонин 334, 501, 505, 507
- Частица 16, 17, 25
 - , величина, определение 13, 16—19, 123
 - нецельная 29
 - , понятие 223, 538, 572
 - , предельность 26
 - , строение химическое 13, 24, 26, 33, 52
 - химическая 33
- Чернила 332
- Шандорин 46
- Щелочи
 - кислотность 149
 - органические *см.* Амины 162
- Эбуллископы 180
- Эзерин (физостигмин, алкалоид) 508
- Эйкалин 428
- Эквивалент 38

- Экстракт свинцовый 261
- Электролиз 243, 249, 323
- Элеоптен 95
- Эмульсин 169, 221, 230, 308
- Энантол 270, 363, 364
- Эозин 220
- Эпи-хлор-гидрин, или охлоренная окись пропи-
лена 416
- Эритрин 231
- Эритрит 184, 231—233, 235, 331, 335, 356, 357
 - аналоги 231
 - гомологи 231
 - хлоргидрины 235
- Эссенция 93
 - ананасовая, или эфир нормально-масляный
метилловый 408
 - грушевая, или эфир уксусно-амиловый 408
 - яблочная, или эфир валерияно-амиловый 408
- Этал *см.* Спирт цетиловый 191, 408
- Этан 40—42, 48, 49, 51, 53, 63, 86, 100, 124, 126,
132, 139—142, 153, 167, 243, 323, 575
 - гекса-этилированный 579
 - двуфенилированный 137
 - дифенил-128
 - метилированный 100
 - фенил 129
 - шестиохлоренный 143
- Этенил 340
- Этеризация, или этерификация 150, 152, 298,
303, 332, 336, 404, 405, 512, 514
 - внутренняя 303, 305, 383
- Этил 38, 39, 42, 49, 51, 53, 55, 142, 155, 284, 571, 576
 - бромистый 152, 276
 - водородистый, этан 39, 51
 - гидрат 39
 - гидрат окиси, этиловый алкоголь 38
 - двуэтилированный 163
 - иодистый 41, 42, 51, 120, 146, 353, 369,
554, 558, 568, 569
 - сернистый 554
 - хлористый 98, 142, 143, 146
 - охлоренный 143
 - цианистый 261, 523
- Этил-амин 162
- Этил-аммоний иодистый 477
- Этил-анилин 546
- Этил-бензол 117—120, 124
- Этил-метил-кетон 369
- Этил-натрия 385
- Этил-терпен 100
- Этил-фенил-гидразин 546
- Этил-фенил-имин 546
- Этил-фосфин 564
- Этил-этан 50
- Этил-этилен 61
- Этилат натрия, или алкоголят натрия 245
- Этилен 15—20, 56, 59, 60, 63, 67, 69, 73, 84—
86, 92, 124—126, 141, 143, 144, 146, 167,
168, 180, 212, 214, 275, 276, 314, 323, 363, 385
 - бромистый 15, 63, 146, 213, 276, 282, 283,
325, 335, 414, 415, 504
 - двуфенилированный *см.* Стильбен 137
- Этилен
 - двуххлористый (дихлорэтан) 142
 - дифенил 128
 - , изомерия 68
 - иодистый 146, 213, 320
 - иодо-бромистый 146
 - метилированный, пропилен 86
 - монобром *см.* Винил бромистый 132, 146
 - монобром-иод 146
 - моногидроксильированный 191
 - моноиод 192
 - монофенил, или стирол 129, 149
 - монохлор, или винил хлористый 192
 - окись 302
 - полимеризация 68, 69
 - тетраметил 190
 - триметил, или трехметилированный 91, 187,
189
 - фенилированный 125
 - формула частичная 18
 - хлор-гидрин 68
 - хлористый (дихлорэтан) 63, 142
 - цианистый 320
- Этиленамин 475
- Этилен-гликол 210, 212, 214—218, 235, 236, 296,
297, 315, 403, 414, 423, 424, 437
 - двупервичный 214
 - тетра-метил- 216
 - хлоргидрин 236, 302
 - эфиры
 - двузамещенные 213
 - однозамещенные 213
- Этилен-диамин 475, 476
- Этилен-ди-этил-кетон 376
- Этилен-хлор-гидрин 68
- Этилиден 62, 314
 - бромистый 83, 320
 - иодистый 146
 - хлористый 63, 142, 320, 359, 363
 - цианистый 320
- Этилиден-гликол 210, 296, 360, 438
 - трехохлоренный, или хлорал-гидрат 378
 - эфир этиловый 360
- Этилены (полные этиловые эфиры многоатомных
спиртов) 356
- "Этилияк" (этиламин) 477, 478
- Этин 80
- Эфир
 - азотисто-ацетиленовый глюкозы 428
 - азотисто-кислый этиловый 463
 - азотисто-метилловый 409
 - азотисто-сложный спирта этилового 459
 - азотисто-этиловый 409
 - азотно-амиловый 499
 - азотно-этиловый 150
 - аллиловый 354
 - амиловый 353
 - ацетоуксусный 246—248, 266, 267, 270, 273,
277, 280—282, 289, 305, 316, 370, 371, 408,
429, 439, 442—446, 469, 522
 - диметилированный 248
 - этилированный 248
 - борно-этиловый 409
 - борный 576
- Эфир
 - валерьяно-амиловый *см.* Эссенция яблочная 408
 - двуохлоренный 162
 - изо-амиловый 354

- изо-бутиловый 354
- изоциановый 529, 531
- изоциануровый 529
- кислоты
- — азотной 409
- — амиловой 499
- — оксаминовой 512
- — аминовой сложный 512
- — бензойной сложный 166
- — борной 409
- — коричный сложный 293
- — кремневой 409
- — монохлоруксусной 316
- — муравьиный сложный 166
- — пальметиновой
- — мирициловый 408
- — цетиловый 408
- — сернистой
- — кислый 203
- — этиловый 558
- — серной кислый 405
- — уксусной пропиловый 407
- — хлормуравьиной 289
- — хлоруксусной этиловый 316
- — церотиновой цериловый 408
- — щавелевой сложный 166
- — кремневой сложный 577
- — кремне-этиловый 409
- метилен-гликола сложный 210

Эфир

- метилмуравьиный 407
- метиловый, или метильный, диметиловый 29, 167, 352, 472
- малоновый 282, 283, 289, 316, 329, 339, 340
- монобром-уксусный 340
- монохлор-муравьиный 339
- монохлоруксусный 320
- муравьинокислый 252
- муравьино-метиловый (метилформат) 408
- муравьино-этиловый (этилформат) 188, 408
- муравьиный 188, 197, 289
- нормально-масляный, метиловый *см.* Эссенция ананасовая 408
- орто-муравьиный 356
- орто-угольный 356, 484
- пальмитиномирициловый 191
- петролейный 45
- пропаргило-этиловый 354
- пропионовый сложный 445
- салицилово-метиловый 408
- серный *см.* Эфир этиловый 352
- силициевый 577
- уксусно-амиловый *см.* Эссенция грушевая 403
- уксусно-глицериновый, или триацетин 403
- уксусно-метиловый 408
- уксусно-этиловый, или уксусно-этильный 408, 574

- уксусный 197, 370, 442, 443, 575
- — винильного глицерина 259
- — обромленный 331
- — сложный 246
- — фенольный 354
- — хлормуравьиный 340
- — хлоругольный 289, 329
- — церотиновоцериловый, или церотиноцериловый, сложный 191
- — цианистый, или циан-этолин 528
- — циановый 528, 529, 531
- — циануровый 529
- — щавелевоаллиловый 194
- — щавелевокислый 297
- — щавелево-этиловый 296
- — щавелевый 512
- — этил-бутиловый 162
- — этиловый, или этильный, эфир, серный эфир, обыкновенный эфир 37, 67, 162, 168, 352—354
- — двуххлоренный 162, 417
- — охлоренный 162, 184
- — этильно-амильный 353

Эфир-кислоты 436

Эфиры

- азотисто-кислые 457, 458, 462 — 464, 466, 469, 556
- азотнокислые 457, 459, 464
- алкогольные 351
- аллофановые 535
- ароматические 354
- валерьяновые 407
- галоидзамещенные 163
- изоциановые 478
- кислоты оксаминовой, или оксметановые 512
- масляные 407
- метамерные 407
- малоновые 297
- неопредельные 354
- —, обмыливание 408
- простые 162, 351, 382, 383
- — предельные 351
- роданистые 561, 563
- серно-кислые 556
- сернистые *см.* тио-ангидриды 551, 556
- сложные 38, 150—152, 156, 160, 162, 167, 180, 196, 197, 271, 351, 360, 380, 381, 383, 384, 402—408, 410, 413—415, 428, 434—436, 456, 460, 484, 511, 512, 519, 577
- смешанные 205, 351, 353, 356, 413, 414, 456, 460
- циановые 558
- — Вюрца, или изоциановые 529

Ярь венецейская *см.* Соль уксусномедная средняя 261

СОДЕРЖАНИЕ

От составителей	5
[ПЕРВЫЙ КУРС]	
[ВВЕДЕНИЕ]	
Лекции I—V	9
УГЛЕВОДОРОДЫ	
Лекции VI—XXVI	34
СПИРТЫ	
Лекции XXVII—XLI	149
КИСЛОТЫ	
Лекции XLII—LVIII	236
[ВТОРОЙ КУРС]	
АНГИДРИДЫ	
Лекции I—XXIV	350
АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	
Лекции XXV—XLI	457
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
Лекции XLII—XLVII	550
ПРИМЕЧАНИЯ	582
БИБЛИОГРАФИЯ	589
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ	590
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	594

НАУЧНОЕ НАСЛЕДСТВО

ТОМ ВОСЕМНАДЦАТЫЙ

Бутлеров Александр Михайлович

ЛЕКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Утверждено к печати редколлегией серии "Научное наследство"

Художественный редактор *Н. Н. Михайлова*

Технический редактор *И. И. Джигоева*. Корректор *Г. В. Дубовицкая*

Набор выполнен в издательстве на электронной фотонаборной системе

ИБ N 47294

Подписано к печати 09.07.90. Формат 70×100¹/₁₆

Бумага офсетная N 1. Гарнитура Таймс. Печать офсетная

Усл. печ. л. 50,7+0,8 вкл. Усл. кр.-отт. 51,5. Уч.-изд. л. 55,0

Тираж 1500 экз. Тип. зак. 467. Цена 11 р. 30 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

