

142,336.^{6.} =

**ХИМИЧЕСКОЕ ИЗСЛѢДОВАНИЕ И ОПРЕДѢ-
ЛЕНІЕ СТРОЕНІЯ СОСТАВНЫХЪ ЧАСТЕЙ
ЭФИРНАГО МАСЛА ИЗЪ ЛИСТЬЕВЪ БЛАГО-
ВОННИКА (Vucco).**

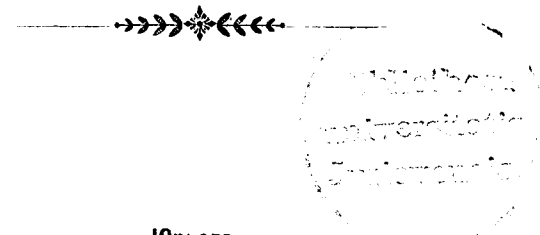
ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Н. З. Бахчіева

Лаборанта Фармацевтическаго Института Юрьевскаго Университета.



Юрьевъ.

Печатано въ типографіи К. Маттисена.

1901.

11. ДСС. ДН

Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета
ИМПЕРАТОРСКАГО Юрьевскаго Университета.

Г. Юрьевъ, 15 декабря 1900 года.
№ 1504.

Декань: В. Курчинскій.

Посвящаю
моей дорогой супругѣ.



0154016

Эфирныя масла представляютъ изъ себя природныя вещества, находящіяся въ растеніяхъ и придающія имъ запахъ. Въ растеніяхъ они заключаются въ особыхъ клеточкахъ, ходахъ, железкахъ — обыкновенно въ видѣ прозрачной жидкости, а иногда въ видѣ плотнаго вещества. Добываніе изъ растений эфирнаго масла производится различными способами, именно: перегонкой частей растенія содержащихъ масло съ водяными парами, выжиманіемъ изъ частей растенія масла при помощи прессы и, наконецъ, извлеченіемъ масла при помощи жировъ и др. растворителей, какъ-то: хлористаго метила и хлористаго этила.

Полученныя тѣмъ или другимъ путемъ эфирныя масла по большей части представляютъ изъ себя жидкія вещества, но нѣкоторыя изъ нихъ при охлажденіи выделяютъ твердыя кристаллическія вещества, называемыя прежде камфорой, а нынѣ стереоненомъ, остающаяся же жидкая часть называется въ этомъ случаѣ элеоненомъ эфирнаго масла.

По своему химическому характеру эфирныя масла не являются тѣлами однородными съ опредѣленнымъ химическимъ составомъ, а отличаются чрезвычайнымъ разнообразіемъ. Въ составъ ихъ входятъ преимущественно C, H, O и иногда также S и N .

Что касается химической природы входящихъ въ эфирныя масла соединений, то они въ большинствѣ случаевъ представляютъ изъ себя смѣси терпеновыхъ углеводовъ съ кислородсо-

держалими соединениями: кетонами, спиртами, альдегидами, фенолами, кислотами и сложными эфирами.

Въ последнее время въ виду содержаія въ эфирныхъ маслахъ веществъ, имѣющихъ весьма важное значеніе въ фармаціи, парфюмеріи и въ медицинской практикѣ, обращено особенное вниманіе, какъ на производство маселъ, такъ и на полученіе изъ нихъ полезныхъ для различныхъ практическихъ цѣлей веществъ.

Помимо чисто практическихъ цѣлей изслѣдованіе составныхъ частей маселъ имѣетъ и весьма важное теоретическое значеніе не только для химіи, но и для уясненія многихъ процессовъ и превращеній веществъ, совершающихся въ растительномъ царствѣ.

Въ изученіи и изслѣдованіи эфирныхъ маселъ за послѣднія десятилѣтія можно подмѣтить два періода. Первый періодъ характеризуется, такъ сказать, аналитическимъ направленіемъ въ работахъ: изслѣдованія цѣлаго ряда выдающихся ученыхъ и химиковъ, какъ-то: Бертелло, Рибана, Тильдена, Гладстона, Ребуля, Барьбье, Бушарда, Бредта, Валлаха, Бекмана, Байера, Землера, Тимана, у насъ въ Россіи Флавицкаго, Вагнера и др. были направлены главнымъ образомъ къ тому, чтобы разложить эфирныя масла, представляющія изъ себя смѣсь нѣсколькихъ химическихъ индивидуумовъ, на ихъ составныя части и по возможности точно охарактеризовать послѣднія со всѣхъ сторонъ.

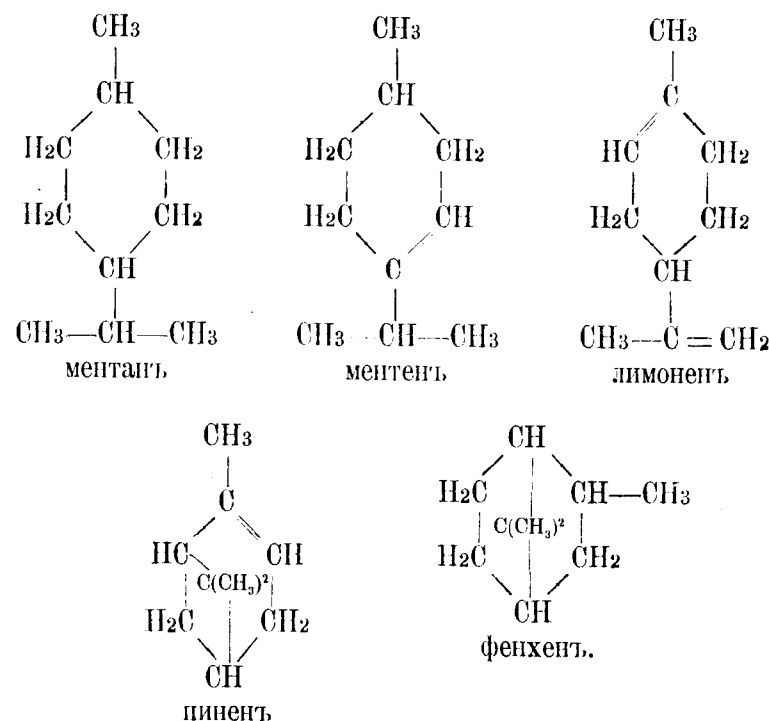
Другой періодъ въ работахъ съ эфирными маслами, относящійся преимущественно къ самому послѣднему времени, — есть періодъ синтеза, — искусственнаго полученія многихъ химическихъ соединений, встрѣчающихся готовыми въ природѣ и вполне уже изолированныхъ изъ эфирныхъ маселъ.

Благодаря работамъ того и другаго направленія химія терпеновъ разрослась въ отдѣлъ поражающій своей обширностью и, кромѣ того, возбуждающій интересъ всякаго, мало малеки знакомаго съ развитіемъ химическаго знанія.

Уже Флавицкій, напримѣръ, первый высказалъ пред-

положеніе, что всѣ естественные терпены можно свести въ концѣ концовъ къ нѣсколькимъ химическимъ индивидуумамъ, на основаніи же дальнѣйшихъ работъ вышеуказанныхъ изслѣдователей, мы въ настоящее время почти можемъ свести все разнообразіе терпеновыхъ соединений только къ немногимъ формамъ, изъ которыхъ могутъ быть получены всѣ остальные.

Вотъ — эти соединенія съ принадлежащими имъ формулами строения, установленными на основаніи самыхъ послѣднихъ изслѣдованій:



Моя работа касается составныхъ частей эфирнаго масла благовонника (Виссо). По моимъ изслѣдованіямъ эфирное масло Виссо оказалось состоящимъ изъ альдегида-фенола — діосфенола, принадлежащаго гидроароматическому ряду, смѣси углеводородовъ лимонена и динентена и кетона-ментона — веществъ, могущихъ быть вполне выведенными изъ вышеуказанныхъ формъ.

Экспериментальная часть предлагаемого труда дѣлится на 3 главы.

Въ первой главѣ мы приводимъ свойства масла взятаго мною для изслѣдованія, сравниваемъ его съ маслами другихъ видовъ того же рода растенія и указываемъ способъ отдѣленія твердой части (дїосфенола) масла отъ жидкой (элеоптена).

Во второй главѣ, кромѣ способовъ раздѣленія элеоптена на составныя части и очищенія послѣднихъ, изложены также и свойства этихъ частей — углеводорода и кетона, причемъ прежде изслѣдуется первый продуктъ и экспериментальнымъ путемъ доказывается его химическая натура. Онъ оказался смѣсью лимонена и дицентена. Въ этой же главѣ опредѣляется химическая натура второй составной части элеоптена. Она оказалась стереизомеромъ мептона.

Наконецъ, третья глава посвящена изслѣдованію стереоптена (дїосфенола) эфирнаго масла. Полная характеристика дїосфенола изучается на основаніи, съ одной стороны реакцій возстановленія его, а съ другой, на основаніи реакцій окисленія. Благодаря такому способу веденія дѣла мнѣ удалось вполне установить не только химическую природу, но даже и структурную формулу дїосфенола — соединенія, трудно поддающагося изслѣдованію и представляющаго, по словамъ фирмы Шиммеля и К., крайне интересный продуктъ.

Историческая часть.

Настоящая работа посвящена изслѣдованію и химической характеристикѣ составныхъ частей, находящихся въ эфирномъ маслѣ листьевъ Благовонника (fol. *Bucco* изъ сем. *Rutaceae*). Поставивъ себѣ такую цѣль, я считалъ излишнимъ останавливаться на описаніи листьевъ *Bucco* въ ботаническомъ и фармакогностическомъ отношеніяхъ, тѣмъ болѣе, что этотъ вопросъ давно и подробно разработанъ рядомъ работъ Флюккигера¹⁾, Шимояма²⁾, Поклинктона³⁾, Юргенса⁴⁾ и новѣйшими изслѣдованіями Ценетти⁵⁾. Въ торговлѣ обыкновенно встрѣчаются листья различныхъ видовъ *Bucco*, какъ то: *Barosma betulina*, *B. serratifolia*, *B. crenata*, *B. crenulata* и другихъ видовъ, но для полученія эфирнаго масла чаще всего употребляются листья *Barosma betulina*, дающіе до 2% масла; рѣже для этой цѣли употребляютъ листья *Barosma serratifolia*, дающіе всего около 1% масла.

Методы отдѣленія твердой части масла f. *Bucco* отъ жидкой.

Химическимъ изслѣдованіемъ масла f. *Bucco* занимались раньше Флюккигеръ⁶⁾, Спика⁷⁾, Шимояма⁸⁾, и въ са-

1) Archiv der Pharmacie 1871, 183.

2) Archiv der Pharmacie 1888 г. p. 64.

3) The Pharmaceutic journal ad Trans 1874 p. 262. Цит. по Виллобръескому, Фарм. Ж. 1896.

4) Диссертация Дерптскаго Университета 1880 г.

5) Archiv der Pharmacie 1894 г. p. 104.

6) Pharmaceutische Jahresberichte 1880, 64

7) Pharmaceut. Jahresbericht 1885, 56.

8) Archiv der Pharmacie 1888 p. 403.

мое послѣднее время въ нашей лабораторіи подѣ руководством проф. Кондакова Бялобжескій¹⁻²⁾. По этимъ изслѣдованіямъ масло fol. Виссо представляется прежде всего состоящимъ изъ жидкой части — элеоптена и твердой части — стереоптена, отношеніе между которыми колеблется въ зависимости отъ рода листьевъ, употребляемыхъ для полученія масла, а также и отъ климатическихъ условій мѣстъ произрастанія растенія Виссо. Масло изъ листьевъ Виссо вида *Barosma serratifolia*, согласно указанію фирмы Шиммеля и К^о., по видимому, содержитъ очень небольшое количество стереоптена, такъ какъ только при сильномъ охлажденіи выдѣляется, да и то незначительное количество кристаллическаго вещества, между тѣмъ какъ масло изъ листьевъ другого вида Виссо — *Barosma betulina* — уже при обыкновенной температурѣ почти сплошь образуетъ кристаллическую массу³⁾.

Аналогичныя колебанія въ количествѣ стереоптена и элеоптена наблюдаются между прочимъ и въ мятномъ маслѣ, получаемомъ, какъ изъ различныхъ видовъ рода *Menthae*, такъ и различныхъ мѣстъ сбора ихъ. Напр. китайское масло изъ разновидности *Mentha piperita*, по всей вѣроятности, „*Mentha arvensis*“, почти сплошь состоитъ изъ одного стереоптена — ментола, чего не замѣчается въ маслахъ другихъ видовъ мяты, равно какъ и въ маслахъ изъ мяты различнаго происхожденія.

Въ виду вышеуказаннаго содержанія въ маслѣ fol. Виссо твердой и жидкой части, одной изъ существенныхъ задачъ, представлявшихся для всѣхъ вышеупомянутыхъ въ самомъ началѣ работы изслѣдователей, служило изысканіе приѣмовъ и выработка методовъ для возможно полнаго раздѣленія обѣихъ составныхъ частей масла другъ отъ друга, безъ измѣненія химической природы входящихъ въ нихъ состав-

1) Journal für practische Chemie 1896 г. 433.
2) Фармацевтический журналъ 1896 г. стр. 353.
3) Jahresbericht der Pharmacie 26, 435 (1891).

ныхъ началъ. Для отдѣленія изъ эфирнаго масла твердой составной части отъ жидкой, Флюкигеръ¹⁾, а за тѣмъ Спика²⁾ и Шимояма³⁾ воспользовались свойствомъ твердой составной части растворяться въ жидкихъ щелочахъ. Поэтому, для отдѣленія стереоптена отъ элеоптена, они обрабатывали масло воднымъ растворомъ жидкихъ щелочей, въ которыхъ стереоптенъ (приблизительно 1/2 объема масла) растворялся; послѣ нейтрализаціи отдѣленнаго щелочнаго раствора стереоптена кислотами, послѣдній выдѣлялся въ видѣ кристаллическаго вещества. Подобнымъ же образомъ, какъ извѣстно, выдѣляются изъ эфирныхъ маселъ многіе фенолы, напр., тимолъ изъ *Ol. Thymi vulgaris*.

Флюкигеръ⁴⁾, кромѣ того, замѣтилъ, что стереоптенъ отъ элеоптена отдѣляется еще при замораживаніи масла, совершенно аналогично изолированію ментола изъ мятнаго масла. Эта твердая составная часть масла fol. Виссо, впервые выдѣленная Флюкигеромъ, была названа имъ „діосфеноломъ“; имъ же указана для этого соединенія весьма чувствительная реакція съ хлорнымъ желѣзомъ, именно: при прибавленіи капли послѣдняго спиртовой растворъ діосфенола окрашивается въ темно-зеленый цвѣтъ. Чувствительность реакціи: 1 : 5500. Оба вышеупомянутые способы отдѣленія стереоптена отъ элеоптена, при помощи обработки масла жидкими щелочами и замораживаніемъ, — примѣнялись послѣдующими изслѣдователями и, по мнѣнію проф. Кондакова⁶⁾, не могутъ служить для полнаго изолированія твердой составной части масла отъ жидкой ввиду того, что остающаяся жидкая часть масла, послѣ удаленія твердой составной части, постоянно окрашивается въ бурозеленый цвѣтъ отъ хлорнаго желѣза, что указываетъ,

1) Archiv der Pharmacie 1881, 224.
2) Pharmaceut Jahresbericht 1885, 56.
3) Archiv der Pharmacie 1888 г. 403.
4) Archiv der Pharmacie 1881 г. 224.
5) Archiv der Pharmacie 1881, 224. 1874, 183.
6) Journal für practische Chemie 1896, 433.

очевидно, на довольно еще большія количества примѣшаннаго къ ней діосфенола. Главное же неудобство выдѣленія діосфенола по первому способу, — при помощи ѣдкихъ щелочей, — состоитъ въ томъ, что діосфеноль, какъ содержащій, по предположенію Шимомы, альдегидную группу, равно какъ и жидкая часть масла, могутъ измѣняться отъ дѣйствія КОН. Последнее предположеніе, дѣйствительно, имѣетъ свои всѣскія основанія, такъ-какъ возможность вліянія ѣдкихъ щелочей на жидкую часть масла была установлена впоследствии, съ опредѣленіемъ химической природы входящихъ въ нее химическихъ соединеній, изъ которыхъ одно вещество оказалось веществомъ кетоннаго характера, принадлежащимъ, несомнѣнно, къ ментонамъ. Ментоны же, какъ показано было Бекманомъ¹⁾, могутъ претерпѣвать измѣненія не только подъ вліяніемъ растворовъ ѣдкихъ щелочей, но даже подъ вліяніемъ кипящей воды при перегонкѣ, а также и при простомъ сохраненіи на воздухѣ. Хотя эти измѣненія относятся по преимуществу къ физическимъ свойствамъ вещества, однако для насъ, какъ это мы увидимъ впоследствии, при опредѣленіи характера химическихъ тѣлъ, составляющихъ жидкую часть масла f. Виссо, будутъ имѣть весьма большое значеніе, именно, нѣкоторыя физическія свойства веществъ, напимѣръ, вращеніе плоскости поляризаціи.

Прежніе изслѣдователи, напр., Флюкигеръ, какъ мы уже упоминали, употребляли, кромѣ вышеописаннаго метода, также методъ отдѣленія твердой составной части масла f. Виссо отъ жидкой при помощи замораживанія масла на зимнемъ холодѣ, по этимъ путемъ имъ не удалось вполне отдѣлить стереонтенъ изъ жидкой части масла. Въ виду вышесказанныхъ соображеній, проф. Кондаковымъ²⁾ предложенъ былъ способъ отдѣленія діосфенола отсасываніемъ жидкой части насосомъ послѣ замораживанія масла до — 20°. Хотя въ этомъ случаѣ отсосанная отъ твердой

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 250, 342—351.

2) Journal für praktische Chemie 54 435.

жидкая часть при повторномъ охлажденіи и не выдѣляла кристалловъ діосфенола, она все-таки давала ясную реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ, указывающую на содержаніе въ ней еще довольно порядочныхъ количествъ діосфенола. Поэтому, для возможно полнаго выдѣленія изъ жидкой части діосфенола, проф. Кондаковымъ была предложена фракціонированная перегонка оставшейся послѣ замораживанія жидкой части масла въ разрѣженномъ пространствѣ. Этимъ методомъ воспользовался и Бялобржескій въ своей работѣ при изслѣдованіи того же самого масла изъ листьевъ Виссо¹⁾. При фракціонированной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ подъ давленіемъ 15 мм. Бялобржескимъ были получены слѣдующія фракціи: 1) 70—90°; 2) 90—100°; 3) 100—115°; 4) 115—120°; 5) 120—125°.

Изъ двухъ послѣднихъ фракцій при замораживаніи вновь были выдѣлены кристаллы. Повторяя нѣсколько разъ фракціонированную перегонку и подвергая замораживанію высококипящія фракціи, было достигнуто наконецъ настолько полное отдѣленіе стереонтена отъ элеонтена, что при дальнѣйшей перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ уже не получалось фракцій, застывающихъ при охлажденіи. Такимъ образомъ, благодаря примѣненію фракціонированной перегонки и соответствующаго охлажденія, давался болѣе правильный и совершенный методъ къ раздѣленію составныхъ частей масла листьевъ fol. Виссо.

Сравнивая между собою способъ, предложенный Кондаковымъ, со способомъ прежнихъ изслѣдователей, я прихожу къ заключенію, что онъ имѣетъ несомнѣнныя выгоды и преимущества предъ послѣдними, какъ въ виду большей гарантіи сохранить составныя части масла неизмѣненными, такъ и въ виду болѣе полнаго и тщательнаго изолированія стереонтена отъ элеонтена. Въ виду этого, въ своей работѣ я руководствовался этимъ способомъ.

Разобравъ способы отдѣленія жидкой и твердой составныхъ частей масла, перейдемъ къ разсмотрѣнію въ истори-

1) Фармац. Ж. 1896 г. 353 стр.

ческомъ порядкѣ полученныхъ фактическихъ данныхъ о химической природѣ этихъ веществъ.

Твердая составная часть масла fol. Виссо (діосфеноль).

Какъ уже упомянуто, часть эта, названная Флюкигеромъ „діосфеноломъ“, представляла изъ себя безцвѣтные, со своеобразнымъ ароматическимъ вкусомъ и напоминающимъ тимолъ запахомъ кристаллы моноклинической системы, хорошо растворимые въ спиртѣ, труднѣе въ эфирѣ и почти нерастворимые въ водѣ; съ хлорнымъ желѣзомъ, какъ сказано, діосфеноль давалъ зеленое окрашиваніе, точка плавленія его 83° , точка кипѣнія 233° , кипѣніе діосфенола сопровождалось видимымъ разложеніемъ. Въ концентрированной сѣрной кислотѣ діосфеноль растворялся безъ образованія кристаллическаго соединенія. Растворяясь въ ѣдкихъ щелочахъ и выдѣляясь обратно при дѣйствіи углекислоты, діосфеноль въ тоже время не способенъ былъ давать солей съ углекислыми щелочами. На основаніи этихъ реакцій, свойственныхъ отчасти феноламъ, Флюкигеръ пришелъ къ заключенію, что діосфеноль принадлежитъ къ классу феноловъ. Эмпирическая формула этого вещества, выведенная Флюкигеромъ на основаніи анализовъ, соответствовала формулѣ $C_{14}H_{22}O_3$. Сника²⁾ тому же самому соединенію придаетъ формулу $C_{10}H_{16}O_2$ и рассматриваетъ его какъ оксикамфору. Точку плавленія его онъ опредѣлилъ въ 82° , кипѣніе начинается съ 220° , причемъ при кипѣніи происходитъ частью разложеніе.

Болѣе подробнымъ изслѣдованіемъ твердой составной части масла, установившимъ довольно точно, хотя и не окончательно, его химическую природу, занимался въ особенности Шимояма³⁾, въ послѣднее же время въ нашей лабораторіи, какъ упомянуто выше, Бялобржескій. Шимояма прежде всего

1) Archiv der Pharmacie 1881, 224.

2) Pharmaceut Jahresbericht. 1885. 56.

3) Archiv der Pharmacie 1888, 403.

анализами и опредѣленіемъ плотности пара вполне подтвердилъ для діосфенола формулу, предложенную Сника, $C_{10}H_{16}O_2$ и между прочимъ указалъ на неспособность этого вещества вращать плоскость поляризаціи. Затѣмъ, рядомъ экспериментальныхъ изслѣдованій онъ старался, съ одной стороны, подтвердить уже высказанныя раньше Флюкигеромъ соображенія о фенольной природѣ діосфенола, а съ другой пытался выяснитъ положеніе въ немъ другого атома кислорода. Для доказательства фенольной природы діосфенола Шимояма дѣйствіемъ на растворъ діосфенола въ бензолѣ металлическимъ натріемъ получилъ діосфенолятъ натрія. Кромѣ того, имъ были получены производныя діосфенола: метиловый эфиръ его состава $C_{10}H_{15}O_2CH_3$, этиловый эфиръ $C_{10}H_{15}O_2C_2H_5$ и уксусный эфиръ діосфенола. Этими данными Шимояма подтвердилъ предположеніе, что одинъ кислородный атомъ діосфенола находится въ видѣ гидроксильной группы и что, слѣдовательно, діосфеноль на основаніи вышеупомянутыхъ свойствъ, повидимому, принадлежитъ съ одной стороны къ феноламъ. Что касается до химической функціи второго атома кислорода, то Шимояма¹⁾ прежде всего обратилъ вниманіе на возстановительныя свойства какъ самаго діосфенола, такъ и его простыхъ и сложныхъ эфировъ, именно: на способность ихъ возстановлять фелингову жидкость и амміачный растворъ азотнокислаго серебра. Отсюда онъ высказалъ въ видѣ предположенія, что второй атомъ кислорода находится въ діосфенолѣ въ видѣ альдегидной группы. Для болѣе точнаго подтвержденія этихъ предположеній онъ подвергнулъ діосфеноль ряду химическихъ превращеній, свойственныхъ классу альдегидовъ, какъ-то: дѣйствію спиртоваго и расплавленнаго ѣдкаго кали, возстановленію металлическимъ натріемъ, дѣйствію брома, пятихлористаго фосфора, сѣрнистокислой щелочи и наконецъ окисленію марганцевокислымъ кали. При кипяченіи діосфенола со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ продолженіи 15-и часовъ на водяной банѣ съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ ему удалось выдѣ-

1) Archiv der Pharmacie 1888, 408.

лить кислоту, названную имъ діоловой, въ видѣ игольчатыхъ, лучистыхъ, безцвѣтныхъ кристалловъ, довольно трудно растворимыхъ въ водѣ, легко растворимыхъ въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ и сѣроуглеродѣ, съ точкой плавленія 96—97°. Съ тѣми же самыми свойствами была получена Шимомой кислота и при обработкѣ діосфенола расплавленнымъ бѣднымъ кали съ той только разницей, что точка плавленія этой кислоты = 86°, т. е. почти на десять градусовъ ниже. Анализъ обѣихъ кислотъ, равно какъ и полученныхъ изъ нихъ баріевой и серебряной солей показалъ, что обѣ онѣ имѣютъ одинъ и тотъ же составъ $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$, т. е. кристаллизуются съ одной частицей воды. Кромѣ баріевой и серебряной солей кислоты, полученной дѣйствіемъ спиртоваго раствора КОН, Шимомая еще получилъ натровую, амміачную кальціевую, стронціевую, магніевую и мѣдную соли. Всѣ эти соли оказались аморфными. Далѣе, возстановляя діосфенолъ въ спиртовомъ растворѣ амальгамой натрія, Шимомая выдѣлилъ спиртовое вещество, названное имъ діаловымъ спиртомъ; послѣдній кристаллизовался въ призматическихъ кристаллахъ, не имѣющихъ запаха, плохо растворимыхъ въ спиртѣ и эфирѣ съ точкой плавленія 159° и съ составомъ $C_{10}H_{18}O_3$. Между прочимъ здѣсь слѣдуетъ отмѣтить крайне незначительный выходъ полученнаго Шимомой при возстановленіи діосфенола амальгамой Na діаловаго спирта. Изъ 20,0 діосфенола имъ было выдѣлено только 0,8 гр. спирта.

Переходя къ дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ Шимомы, мы видимъ, что присоединеніемъ къ діосфену, растворенному въ сѣроуглеродѣ, брома, Шимомая получилъ бромпродуктъ съ составомъ $C_{10}H_{14}Br_2O_2$. При дѣйствіи на діосфенолъ пятихлористымъ фосфоромъ не было получено чистаго и годнаго для анализа продукта; съ сѣрнистойкислой щелочью діосфенолъ не давалъ кристаллическаго соединенія. Послѣ всего этого Шимомая приступилъ къ окисленію діосфенола, но окисленіе послѣдняго марганцево-кислымъ кали не дало опредѣленныхъ результатовъ для опредѣленія природы полученнаго продукта, исключая только того обстоятель-

ства, что полученная при этомъ темнубуряя масса обладала слабо выраженными кислотными свойствами. Такимъ образомъ, Шимомая, на основаніи полученныхъ имъ изъ діосфенола производныхъ, заключилъ, что вещество это, съ одной стороны, обладаетъ свойствами фенола, а съ другой, — свойствами альдегида, т. е. представляетъ изъ себя альдегидофенолъ.

Подвергая критической оцѣнкѣ перечень работъ Шимомы, нельзя не видѣть, что выводы, сдѣланные имъ объ альдегидной природѣ діосфенола, не имѣютъ для этого необходимаго количества фактическихъ данныхъ, на что и было обращено вниманіе послѣдующими изслѣдователями. Такъ Кондаковъ и Бялобжескій, соглашаясь съ Шимомой въ признаніи фенольной функціи за однимъ атомомъ кислорода въ діосфенолѣ, обратили вниманіе преимущественно на пополненіе фактическаго матеріала для характеристики діосфенола, какъ соединенія, заключающаго альдегидную группу. Поэтому, ими были получены гидразонъ и оксимъ діосфенола. Гидразонъ діосфенола получался обработкой діосфенола хлористоводороднымъ фенилгидразиномъ при нагрѣваніи на водяной банѣ. Полученный продуктъ представлялъ маслянистое окрашенное вещество, которое при кристаллизаціи изъ раствора въ петролейномъ эфирѣ выдѣлялось въ видѣ нѣжныхъ темноватыхъ, легко расплывающихся при обыкновенной температурѣ кристалловъ. Хотя чистаго и годнаго для анализа гидразона такимъ образомъ и не было получено, всетаки можно было и съ увѣренностью утверждать, что полученное вещество представляло изъ себя дѣйствительно гидразонъ діосфенола, такъ какъ при разложеніи его HCl оно расплывалось на діосфенолъ и хлористоводородный фенилгидразинъ. Для полученія оксима діосфенола вышесказанные изслѣдователи дѣйствовали на растворъ діосфенола въ спиртѣ хлористоводороднымъ гидроксиламинномъ въ присутствіи угленатровой соли; выдѣленный оксимъ представлялъ изъ себя кристаллы въ видѣ шестигольныхъ ромбическихъ, розоватаго цвѣта, табличекъ, съ точ. плав. 156°. Анализъ этихъ кристалловъ показалъ, что они имѣютъ

составъ $C_9H_{14} \begin{cases} CHNOH, \\ OH \end{cases}$, вполне соответствующій оксиму диосфенола. Кромѣ полученія гидразона и оксима диосфенола, для проверки данныхъ Шимоямы, Бялобржескимъ были сдѣланы опыты возстановленія диосфенола, съ той только разницей, что вмѣсто амальгамы натрія онъ возстановлялъ диосфенолъ металлическимъ натріемъ и не въ спиртовомъ, а въ эфироводномъ растворѣ. Бялобржескій повторилъ также, между прочимъ, произведенный Шимоямой опытъ обработки диосфенола спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Какъ въ первомъ случаѣ, при возстановленіи диосфенола, такъ и въ последнемъ при дѣйствіи КОН, онъ получилъ результаты вполне тождественные съ результатами Шимоямы, исключая только того обстоятельства, что у него выходъ діоловаго спирта былъ немного больше, чѣмъ у Шимоямы, а именно: изъ 5 гр. диосфенола онъ получилъ 1,3 гр. спирта.

Для болѣе полного охарактеризованія диосфенола, какъ альдегида, Бялобржескій пытался окислять диосфенолъ. Эта попытка дѣлалась, какъ было выше упомянуто и Шимоямой, но онъ при окисленіи диосфенола $KMnO_4$ не получилъ определенныхъ результатовъ. Бялобржескій окислялъ диосфенолъ влажной окисью серебра и получилъ безцвѣтное, некристаллизующееся вещество съ кислотными свойствами, аналогичное, по мнѣнію его, съ тѣмъ неопределеннымъ продуктомъ, который былъ полученъ Шимоямой при окисленіи диосфенола $KMnO_4$ ¹⁾. Элементарный анализъ кислоты далъ числа соответствующія составу $C_{10}H_{16}O_3$. Проф. Кондаковъ на основаніи этихъ данныхъ приходитъ къ заключенію, что кислота, получающаяся при этомъ, рѣзко отличается отъ діоловой кислоты, полученной Шимоямой при обработкѣ диосфенола КОН, именно: неспособностью къ кристаллизаціи и отсутствіемъ въ ней кристаллизаціонной воды, т. е. отъвѣчающей скорѣе всего составу $C_{10}H_{16}O_3$, а не $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$.

Такимъ образомъ, изъ всего вышеприведеннаго фак-

1) Фармацевт. журналъ 1896, 418.

тического матеріала, касающагося твердой составной части масла fol. Виссо — диосфенола, можно, пожалуй, вывести заключение о фенольной природѣ этого вещества, но для полной и подробной характеристики его, какъ альдегида, по мнѣнію проф. Кондакова, является весьма мало данныхъ и послѣ изслѣдованія Бялобржескаго. И въ самомъ дѣлѣ, опыты Шимоямы объ отношеніи диосфенола къ бромю, пятихлористому фосфору, натрію съ углекислотой и къ сѣрной кислотѣ, собственно говоря, не дали никакихъ убѣдительныхъ и точныхъ доказательствъ о природѣ этого вещества. Далѣе, оказывается, что діоловая кислота, полученная Шимоямой и Бялобржескимъ при обработкѣ диосфенола КОН и имѣющая составъ $C_{10}H_{18}O_3 + H_2O$, не соответствуетъ кислотѣ $C_{10}H_{16}O_3$, отъвѣчающей точно установленной уже формулѣ диосфенола $C_{10}H_{16}O_2$. Кромѣ того, данныя Шимоямы въ пользу предположенія въ диосфенолѣ альдегидной группы вполне не оправдываются: во первыхъ, потому, что, хотя онъ и получилъ продуктъ возстановленія диосфенола амальгамой Na — діоловый спиртъ, производныя этого спирта имъ не были изслѣдованы; во вторыхъ, диосфенолъ не способенъ давать кристаллическаго соединенія съ $NaHSO_3$ и наконецъ, въ третьихъ, кромѣ альдегидовъ возстановлять серебро могутъ также и нѣкоторые кетоны, какъ напр., камфора и танацетонъ. Эти видимыя противорѣчія къ полному признанію альдегидной природы диосфенола, подверглись, какъ уже выше сказано, проверкѣ со стороны Бялобржескаго. Онъ, какъ мы видѣли, хотя и пополнилъ многія фактическія данныя, клонящіяся къ признанію альдегидной функціи диосфенола, напр. полученіемъ гидразона и оксима, а также кислоты, вполне соответствующей составу диосфенола, при окисленіи послѣдняго влажной окисью серебра, но всетаки полная характеристика диосфенола, какъ альдегида, оставалась до настоящаго времени подъ большимъ сомнѣніемъ и нуждалась въ новыхъ экспериментальныхъ изслѣдованіяхъ и фактическихъ данныхъ. Мои изслѣдованія и были отчасти направлены къ пополненію съ одной стороны данныхъ въ

пользу альдегидной природы диосфенола, а съ другой определенію строения этого вещества и указанію ряда органическихъ соединеній, къ которому можно его причислить.

Жидкая составная часть масла fol. Виссо.

Жидкая часть масла, остающаяся послѣ выдѣленія диосфенола, уже по неостоянству ея точки кипѣнія заставляеть подозрѣвать о ея неоднородности и возможности состоять изъ двухъ или болѣе химическихъ веществъ. Флюкигеръ считаетъ жидкую составную часть однороднымъ веществомъ и опредѣляетъ точку кипѣнія ея вначалѣ не ниже 200°. Позднѣе же онъ нашелъ, что масло кипитъ приблизительно въ предѣлахъ 205—210°. Перегнанное въ этихъ предѣлахъ масло представляло, какъ онъ говорилъ, безцвѣтную жидкость съ запахомъ, напоминающимъ мятное масло, окрашивающуюся отъ хлорнаго желѣза въ темно-зеленый цвѣтъ и вращающую плоскость поляризаціи влѣво. Составъ этой части масла, изъ данныхъ анализа выражается формулой $C_{10}H_{18}O$, и по мнѣнію Флюкигера, ее нужно было причислить къ изомерамъ борнеола, такъ-какъ при возстановленіи металлическимъ натріемъ она переходила въ фенолообразное тѣло, по цвѣту и вкусу напоминающее тимолъ¹⁾. Поверъ въ послѣдствіи предполагалъ, что соединеніе $C_{10}H_{18}O$ въ маслѣ заключается въ видѣ сложнаго эфира²⁾. Спика³⁾ даетъ точку кипѣнія масла 204—206° и называетъ его диосмелеоптенемъ; при возстановленіи натріемъ, диосмелеоптенъ даетъ желтоватое, по вкусу и запаху напоминающее тимолъ вещество, кипящее 230—232°, съ составомъ $C_8H_{12}O$; послѣднее вещество было названо Спика диоскамфорой.

Всѣ эти сбивчивыя и запутанныя данныя о природѣ жидкой составной части fol. Виссо подверглись въ послѣднее время критической оцѣнкѣ проф. Кондакова, послѣ

того какъ Бялобржескимъ было точно установлено содержаніе въ жидкой части масла fol. Виссо двухъ химическихъ веществъ вопреки прежнимъ предположеніямъ. Прежде всего Бялобржескій предполагалъ, что въ жидкой части масла находятся остатки диосфенола, присутствіе котораго и было констатировано реакціей съ $FeCl_3$ — обстоятельство, повидимому, упущенное изъ виду прежними изслѣдователями. Поэтому, главная задача для полученія возможно чистаго продукта состояла въ изысканіи способовъ къ полнѣйшему удаленію изъ масла послѣднихъ слѣдовъ диосфенола, что и было достигнуто Бялобржескимъ при помощи многократной фракціонированной перегонки въ разрѣженномъ пространствѣ. При перегонкѣ при 15 мм. давленія масло дало слѣдующія фракціи: 1) 70—90°; 2) 90—100°; 3) 100—110°; 4) 110—115°; 5) 115—125°.

Въ послѣднихъ трехъ фракціяхъ ясно было замѣтно присутствіе большихъ количествъ диосфенола, такъ-какъ эти фракціи застывали при замораживаніи. Очищеніе фракціонированной перегонкой велось до тѣхъ поръ, пока высококипяція фракція даже при сильномъ охлажденіи не выдѣляла кристалловъ диосфенола. Несмотря на это обстоятельство масло все еще давало реакцію на диосфенолъ съ $FeCl_3$. Въ слѣдствіе этого для окончательнаго удаленія диосфенола Бялобржескій воспользовался способностью диосфенола, какъ вещества съ предполагаемымъ альдегиднымъ характеромъ, возстановлять влажную окись серебра, благодаря чему представлялась возможность удаленія диосфенола. Для производства этой операціи масло настаивалось съ небольшимъ количествомъ влажной окиси серебра, впродолженіи двухъ дней при обыкновенной температурѣ и при частомъ взбалтываніи, а затѣмъ, по прибавленіи раствора углекислаго натра, для переведенія образующейся при этомъ диоловой кислоты въ натровую ея соль, вся смѣсь перегонялась съ водяными парами. Полученный такимъ образомъ чистый элеоптенъ не давалъ съ хлорнымъ желѣзомъ никакого окрашиванія и при перегонкѣ подѣ

1) Pharmaceut Jahresber. 1890, 72.

2) Archiv der Pharmacie 1881, 225.

3) Pharmaceut Jahresber. 1885, 56.

обыкновеннымъ давлѣніемъ распался главнымъ образомъ на двѣ фракціи: 1) 174—180°; 2) 207—209°, съ небольшою промежуточной фракціей 180—207°. Уже по точкамъ кипѣнія обѣихъ фракцій можно было видѣть, что жидкая часть масла foI. Виссо состоитъ изъ двухъ веществъ, а не изъ одного, какъ предполагали это Спика и Флюкигеръ. Кромѣ того, предположенія Спика и Флюкигера о спиртовой природѣ жидкой части не находятъ себѣ подтвержденія въ опытахъ Бялобржескаго, такъ какъ до раздѣленія фракціонированной перегонкой масло не давало соответствующихъ спиртамъ производныхъ при обработкѣ PCl_5 , а кромѣ того не получались соответствующіе эфиры, ни съ искуснымъ ангидридомъ, ни съ хлористымъ ацетиломъ, ни съ хлористымъ бензоиломъ.

Предположеніе объ альдегидной натурѣ масла опровергалось неспособностью его реагировать съ фуксино-сѣрнистой кислотой и неспособностью возстановлять влажную окись серебра съ выдѣленіемъ зеркала. Такимъ образомъ, установивъ, нахождение въ жидкой части масла foI. Виссо двухъ веществъ, Бялобржескій для болѣе точнаго выясненія ихъ химической природы приступилъ къ подробному изслѣдованію обѣихъ вышеуказанныхъ фракцій масла въ отдѣльности.

Фракція 207—209°.

Эта фракція представляла подвижную жидкость, съ мятымъ запахомъ, съ горьковатоохлаждающимъ вкусомъ, растворимую почти во всѣхъ органическихъ растворителяхъ, съ удѣльнымъ вѣсомъ при 18,5° = 0,8994 и по элементарному анализу отвѣчающую составу $C_{10}H_{18}O$. Кромѣ того вещество это обладало лѣвымъ вращеніемъ $\alpha_D = -6,12^\circ$, обезцвѣчивало растворъ марганцево-кислаго калия, реагировало съ металлическимъ натріемъ, а также съ PCl_5 , давая хлоропродуктъ съ точкой кипѣнія 212°. Такъ какъ предположеніе объ альдегидной природѣ вещества исключалось въ виду вышеуказанной неспособности его реагировать съ влажной окисью серебра,

то, принимая во вниманіе способность фракціи 207—209° входить въ реакцію, аналогичную реакціямъ нѣкоторыхъ ароматическихъ и жирныхъ кетоновъ, сдѣланы были попытки получить производныя этой фракціи, характеризующія кетонную ея природу. И, дѣйствительно, при обработкѣ фракціи хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ былъ полученъ оксимъ, — жидкое вещество, кипящее по Бялобржескому при давленіи 15 мм. 134—135°, съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,9627, съ вращеніемъ въ спиртовомъ растворѣ 1: 10 при 18,5° $\alpha_D = +2,19^\circ$. По элементарному анализу и опредѣленію N вещество отвѣчало формулѣ $C_{10}H_{17}NOH$. Кондаковъ даетъ для оксима точку кипѣнія подъ давлѣніемъ 12 мм. 130—133°, уд. в. при 18,5° тотъ же, что у Бялобржескаго. Удѣльное вращеніе при 24° въ спиртовомъ растворѣ 1: 10 дало $\alpha_D = +12,7^\circ$.

Оксимъ представлялъ безцвѣтную жидкость, медленно зеленѣющую при стояннн, съ характернымъ запахомъ оксимовъ; оксимъ легко растворялся въ спиртѣ, эфирѣ, щелочахъ, кислотахъ, не растворялся въ водѣ. Кромѣ оксима, Бялобржескимъ былъ полученъ изъ указанной фракціи 207°—209° бромпродуктъ. Бромпродуктъ представлялъ маслянистую жидкость душиливаго запаха, съ составомъ $C_{10}H_{17}Br_2OBr$ и свойствами бромистыхъ соединений нѣкоторыхъ гидроароматическихъ кетоновъ, особенно лѣваго ментона.

Такимъ образомъ, способность фракціи 207—209°, съ одной стороны, образовывать оксимъ, съ другой же стороны, неспособность ея къ реагированію съ влажной окисью серебра и послужило для Бялобржескаго поводомъ считать эту фракцію кетономъ, а по нѣкоторымъ реакціямъ, свойственнымъ соединеніямъ гидроароматическаго ряда и по сходству свойствъ вышеуказаннаго бромпродукта со свойствами бромпродукта лѣваго ментона, причислить ее къ изомерамъ ментона, а не борнеола, какъ предполагалъ Флюкигеръ. Кондаковъ считаетъ эту фракцію веществомъ очень напоминающимъ одинъ изъ ментоновъ.

Фракція 174—180°.

Для очищенія этой фракціи отъ слѣдовъ могушей содержаться въ ней вышекипящей фракціи, тохарактеризованной, какъ вещество кетоннаго характера, вся фракція обрабатывалась хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ для переведенія кетона въ оксимъ. Очищенная такимъ образомъ фракція кипѣла между 174—176° и представляла подвижную жидкость съ запахомъ пины, растворимую въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, петролейномъ эфирѣ, хлороформѣ, съ удѣльнымъ вѣсомъ при 18,5° = 0,8648 и съ удѣльнымъ вращеніемъ плоскости поляризаціи $[\alpha]_D = + 60,20^\circ$.

Вещество это обезцвѣчивало $KMnO_4$ и энергично реагировало съ бромомъ. Элементарный анализъ далъ для вещества составъ $C_{10}H_{18}$. Кроме того, было замѣчено, что при окисленіи вещества $KMnO_4$ появляется мятный запахъ. Изъ всѣхъ этихъ данныхъ Бялобржескій заключилъ, что фракція 174—176° представляетъ изъ себя одинъ изъ гидроароматическихъ углеводовъ.

Сводя въ одно всѣ полученныя данныя о химической натурѣ жидкой составной части fol. Виссо, мы видимъ, что и здѣсь, какъ и при разсмотрѣніи фактическаго матеріала, касающагося твердой составной части fol. Виссо, до сихъ поръ еще не представлено достаточнаго количества фактовъ и матеріала для сужденія относительно характера, входящихъ сюда химическихъ соединений. Напримѣръ, совершенно не затронутъ вопросъ объ отношеніи описаннаго кетона, причисляемаго Бялобржескимъ къ ментонамъ, къ правому и лѣвому ментонамъ, въ настоящее время болѣе или менѣе уже изученнымъ; совершенно не получено производныхъ углеводорода для подтвержденія какъ его состава, такъ и его химической природы.

Выводы изъ исторической части.

Такимъ образомъ, къ началу моего изслѣдованія эфирнаго масла fol. Виссо послѣдними изслѣдователями его гг. Бя-

лобржескимъ и Кондаковымъ были сдѣланы слѣдующіе выводы: Бялобржескій предполагаетъ:

1) эфирное масло листьевъ Виссо состоитъ изъ трехъ веществъ, а не изъ двухъ, какъ принималось на основаніи изслѣдованій Флюкигера;

2) кристаллическая часть масла „діосфенолъ“ есть альдегидофенолъ. Изслѣдованіями Флюкигера совершенно не было установлено присутствія альдегидной группы. Его изслѣдованія рѣшаютъ вопросъ опять съ совершенной положительностью;

3) жидкая часть эфирнаго масла состоитъ изъ двухъ веществъ: изъ кетона, изомернаго ментону, и терпена, относящагося къ группѣ гидроароматическихъ соединений съ точкой кипѣнія 174°—176°, такъ что указанія прежнихъ авторовъ о спиртовой натурѣ этой части эфирнаго масла совершенно невѣрны. Изъ его изслѣдованій съ несомнѣнностью слѣдуетъ, что вышекипящая часть элеоптена есть кетонъ, изомерный ментону¹⁾.

Кондаковъ, на основаніи вышеизложеннаго фактическаго матеріала, приходитъ къ заключенію, что стереоптенъ изслѣдованнаго масла представляетъ какъ будто дѣйствительно фенолоальдегидъ, а въ элеоптенѣ заключаются два вещества: кетонъ, очень напоминающій одинъ изъ ментоновъ, и гидроароматическій углеводородъ.

Настоящая моя работа, предложенная мнѣ многоуважаемымъ профессоромъ И. Л. Кондаковымъ, имѣетъ цѣлю, главнымъ образомъ, пополнить всѣ уже полученныя прежними изслѣдователями данныя о составныхъ частяхъ масла fol. Виссо для полученія окончательныхъ выводовъ относительно химической природы и свойствъ каждой изъ составныхъ частей эфирнаго масла, равно какъ и для выясненія строенія и взаимной связи этихъ составныхъ частей масла между собою.

1) Фармацевтич.-журналъ 1896, 453.

Экспериментальная часть.

Глава I.

Раздѣленіе стереоптена отъ элеоптена.

Прежде чѣмъ приступить къ самому изслѣдованію масла fol. Виссо, мнѣ кажется нелишнимъ сказать нѣсколько словъ о свойствахъ самаго масла fol. Виссо, бывшаго у меня для работы, и привести здѣсь нѣсколько новыхъ, замѣченныхъ мною, фактовъ. Фирмой Шиммеля и К^о.¹⁾ раньше еще были отмѣчены тотъ фактъ, что масло изъ листьевъ растенія *Barosma serratifolia* (длинные листья) разнится отъ такого же масла изъ листьевъ *Barosma betulina* (круглые листья) и, именно, по содержанію въ немъ твердой составной части — діосфенола. Добываемое фирмой Шиммеля и К^о. масло изъ листьевъ *Barosma serratifolia*, даже при сильномъ охлажденіи, выдѣляло очень мало діосфенола, масло же изъ листьевъ *Barosma betulina* уже при обыкновенной температурѣ сплошь пронизывалось кристаллами діосфенола. Въ добавленіе къ этому нужно сказать, что по послѣднимъ изслѣдованіямъ фирмы Гензеля въ Цирнѣ²⁾ составъ обоихъ маселъ, полученныхъ изъ круглыхъ листьевъ Виссо (*runda*) и изъ длинныхъ (*longa*), оказался различнымъ. Основаніемъ къ такому предположенію для фирмы Гензеля послужило сравненіе физическихъ свойствъ обоихъ маселъ.

1) Berichte Schim. 1891, 6.

2) Apoteker-Zeitung 1899 г. 640 стр.; Berichte Hensel 1899, 7.

Физическія свойства масла f. Виссо Гензеля:

	Изъ листьевъ <i>runda</i>	Изъ листьевъ <i>longa</i>
Удѣльный вѣсъ при 15°	0,9593	0,9322
Вращеніе плоскости поляризаціи при 20° —	31,57°	— 12,60°
Показатель преломленія при 20°	1,4799	1,4811

Это сообщеніе появилось въ „Apoteker-Zeitung“ въ концѣ прошлаго 1899 года, когда работа моя приходила уже къ концу, но столь значительная разница въ физическихъ свойствахъ, съ одной стороны, между маслами обоихъ сортовъ Гензеля (*fol. longa* и *runda*), съ другой же стороны, между маслами Гензеля и изслѣдуемымъ мной масломъ фирмы Шиммеля изъ *Barosma betulina* (*fol. runda*), побудила меня изслѣдовать масла Гензеля, хотя бы въ физическомъ только отношеніи, и сравнить съ масломъ Шиммеля.

Изслѣдуя физическія свойства маселъ Гензеля, я пришелъ къ тѣмъ же результатамъ, къ какимъ пришла фирма Гензеля, и считаю составъ эфирныхъ маселъ изъ круглыхъ листьевъ Виссо и изъ длинныхъ различнымъ. При сравненіи Шиммелевскаго масла изъ *Barosma betulina* (*fol. runda*) съ вышеупомянутыми Гензелевскими бросается въ глаза то, что оба масла Гензеля по своимъ свойствамъ не подходятъ къ маслу Шиммеля и К^о.

	Шиммеля <i>Barosma bet.</i>	Гензеля	
		<i>runda</i>	<i>longa</i>
Уд. вѣсъ маселъ	0,9573 (20,6°)	0,9593 (15°)	0,9322
Вращ. плоск. поляриз. —	7,23° (α_D)	— 31,57° (α_D)	— 12,60° (α_D)

Кромѣ того, масла Гензеля при замораживаніи выдѣляли очень мало діосфенола: изъ масла *folia longa*, напр., совершенно не выдѣлилось діосфенола даже при замораживаніи до — 20°, между тѣмъ какъ масло Шиммеля большей частью выдѣляетъ кристаллы діосфенола даже при обыкновенной температурѣ. Заинтересовавшись этими данными, я подвергъ дальнѣйшему изслѣдованію масла Гензеля и прежде всего расфракціонировалъ ихъ. Масло изъ длинныхъ листьевъ

(longa) дало двѣ фракціи: 1) 211—220°, 2) 220—227° съ небольшимъ остаткомъ.

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи 1-ой фракціи дало $\alpha_D = -7^{\circ}10'$, 2-ой $\alpha_D = -20^{\circ}30'$.

Масло изъ круглыхъ листьевъ (runda) кипѣло: 1) 214 до 223°, 2) 223—229°.

Вращеніе плоскости поляризаціи 1-ой фракціи $\alpha_D = -29^{\circ}3'$, 2-ой фракціи $\alpha_D = -39^{\circ}45'$.

По болѣе высокой точкѣ кипѣнія, равно какъ по увеличенію вращения плоскости поляризаціи высококипящихъ фракціи, я предполагалъ въ каждомъ маслѣ существованіе по крайней мѣрѣ 2-хъ веществъ: одного, низкокипящаго со слабымъ лѣвымъ или даже правымъ вращеніемъ, и другого, высококипящаго съ значительнымъ лѣвымъ вращеніемъ. Далѣе, я не пыталъ отношеніе Гензелевскихъ маселъ къ сѣрнистойкислой щелочи, причемъ масло изъ круглыхъ листьевъ (runda) не давало никакого соединенія съ ней, масло же изъ листьевъ длинныхъ (longa), какъ въ цѣльномъ видѣ, такъ и въ видѣ обѣихъ вышеуказанныхъ фракціи, давало кристаллическое соединеніе. Выдѣленное изъ кристаллическаго соединенія вещество въ видѣ безцвѣтной жидкости съ мятнымъ запахомъ кипѣло въ предѣлахъ 223—224°.

$$\text{Удѣльный вѣсъ } d_{23,6}^{23,6} = 0,9380.$$

Опредѣленіе лучепреломленія въ аппаратѣ Пульфриха при 23,6° дало:

$$n_D = 1,48425.$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для соединенія $C_{10}H_{18}O$

по числамъ Коуранди¹⁾:

45,80

Найдено:

46,37.

При стояннн жидкость эта окрашивалась въ желтый цвѣтъ.

1) Въ дальнѣйшемъ изложеніи, — тамъ, гдѣ нѣтъ никакихъ указаній, молекулярная рефракція вычисляется по числамъ Коуранди.

По отношенію къ брому и марганцовокислому кали вещество оказалось относящимся къ непредѣльнымъ соединеніямъ.

Для болѣе подробнаго изслѣдованія послѣдняго соединенія, я, въ виду настоящей моей работы, не имѣлъ достаточно времени, но, несмотря на это, считаю нелишнимъ высказать здѣсь въ краткихъ чертахъ нѣкоторыя соображенія о природѣ одного изъ веществъ, находящихся въ эфирномъ маслѣ фирмы Гензеля изъ длинныхъ листьевъ Вуссо; болѣе подробныя данныя по этому вопросу я надѣюсь въ скорѣе представить послѣ окончанія настоящаго моего изслѣдованія.

Мнѣ кажется, что по нѣкоторымъ физическимъ свойствамъ, по способности соединяться съ сѣрнисто-кислой щелочью, по отношенію къ Bg и $KMnO_4$ и, наконецъ, по способности при восстановленіи Na образовать твердый ментоль, вышеуказанное вещество съ составомъ $C_{10}H_{18}O$ нужно причислить вѣроятнѣе всего къ пулегону. Различіе же эфирныхъ маселъ фирмы Гензеля изъ круглыхъ листьевъ Вуссо (f. runda) и фирмы Шиммеля изъ *Barosma betulina*, также съ круглыми листьями, зависитъ, по моему мнѣнію, отъ того, что фирма Гензеля, вѣроятно, получаетъ масло изъ круглыхъ листьевъ Вуссо, но только другого вида, чѣмъ фирма Шиммеля. Къ сожалѣнію, фирма Гензеля на мой запросъ о происхожденіи присланнаго ею масла не дала никакого отвѣта.

Перехожу къ моему изслѣдованію. Я при своей работѣ пользовался исключительно масломъ изъ *Barosma betulina*, выписаннымъ отъ фирмы Шиммеля, причемъ подмѣтилъ тотъ фактъ, что масло, обладающее меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, труднѣе выдѣляется при замораживаніи діосфенолѣ, да и количество послѣдняго въ этомъ случаѣ немного меньше, чѣмъ въ маслѣ съ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ. Другими словами, въ зависимости отъ количественнаго отношенія между твердой и жидкой частью масла колеблется величина удѣльнаго вѣса масла. Эфирное масло, служившее для моей работы и представлявшее изъ себя желтоватую, маслообразную жидкость съ камфарнымъ и слабо мятнымъ запахомъ, съ горькимъ и охлаждающимъ, подобно

ментолу, вкусомъ, кипѣло въ разрѣженномъ пространствѣ при 20 mm. давленія въ предѣлахъ 70° — 140° ; удѣльный вѣсъ масла при $20,6^{\circ} = 0,95436$ — $0,9573$. Масло уже при обыкновенной температурѣ выдѣляло диосфенолъ; съ FeCl_3 давало интенсивно зеленое окрашиваніе, растворялось въ эфирѣ, спиртѣ, бензолѣ, возстановляло изъ соотвѣтствующихъ соединенийъ серебро и мѣдь.

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи цѣльнаго масла въ аппаратѣ Лорана не дало положительныхъ результатовъ, такъ-какъ поле зрѣнія было затемнено. Поэтому, масло было первоначально очищено перегонкой съ водяными парами, высушено надъ безводнымъ сѣрнокислымъ натріемъ, и уже послѣ такой обработки опредѣленіе было произведено въ хлороформенномъ растворѣ, причемъ, при опредѣленіи въ трубкѣ въ 100 mm. при $20,6^{\circ}$ были получены слѣдующіе результаты:

$$S = 1,925; \quad L (\text{chloroform}) = 22,833; \quad p = 7,77\%; \\ d = 1,424; \quad t = 20,6; \quad dm = 100 \text{ mm.}$$

S — количество взятаго вещества, L — количество растворителя, p — процентное содержаніе его въ растворѣ, d — плотность раствора, t — температура, при которой производилось опредѣленіе и dm — длина столба взятой жидкости. Наблюденный уголъ вращения $\alpha_D = -48'$, отсюда удѣльное вращеніе $[\alpha]_D = -7,23^{\circ}$. Имѣя масло съ такими физическими свойствами, я приступилъ къ раздѣленію его на составныя части. Какъ уже было сказано раньше, я при своей работѣ изъ методовъ отдѣленія составныхъ частей масла *fol. Виссо* отдалъ предпочтеніе методу, предложенному проф. Кондаковымъ, но для достиженія возможно большей чистоты обѣихъ составныхъ частей масла я ввелъ еще нѣкоторыя побочныя манипуляціи. Такъ какъ масло, употребляемое мною, застывало уже при обыкновенной температурѣ, то при охлажденіи его до -20° отсасываніе жидкой части было очень затруднительно и замедлено; поэтому, я замораживалъ масло первоначально только до -10° , благодаря чему отдѣленіе жидкой части ускорилося.

Затѣмъ отсосанная жидкая часть подвергалась еще нѣсколько разъ замораживанію, но уже при -20° , съ цѣлью возможно полного раздѣленія составныхъ частей масла. Полнаго отдѣленія, разумѣется, не было достигнуто, такъ-какъ жидкая часть содержала всегда въ растворѣ большія количества диосфенола.

Для дальнѣйшаго выдѣленія его изъ жидкой части было приступлено къ фракціонированной перегонкѣ послѣдней въ разрѣженномъ пространствѣ. При перегонкѣ подъ давленіемъ въ 20 mm., фракціи, кипящія выше 112° , подвергались охлажденію до -20° , причемъ отъ выдѣляющагося при этомъ диосфенола опять отсасывалась жидкая часть. Повторяя многократно фракціонированную перегонку и совместное охлажденіе высшихъ фракцій, удалось довести содержаніе диосфенола въ жидкой части до возможнаго minimum'a. Послѣ этого я приступилъ съ одной стороны къ раздѣленію элеоптена на его составныя части, а съ другой — къ очищенію выдѣленнаго вышесказаннымъ образомъ сырого диосфенола.

Глава II.

Исслѣдованіе элеоптена.

Раздѣленіе элеоптена на его составныя части.

По изслѣдованіемъ Бялобржескаго, элеоптенъ эфирнаго масла *fol. Виссо* состоитъ изъ двухъ веществъ: вещества углеводороднаго характера съ точкой кипѣнія 174 — 176° и вещества кетоннаго характера съ точкой кипѣнія 207 — 209° . Принявъ во вниманіе эти данныя, я и приступилъ къ раздѣленію этихъ двухъ веществъ, содержащихся въ жидкой части масла *f. Виссо*, оставшейся послѣ отдѣленія диосфенола. Эта часть, какъ показала реакція съ хлорнымъ желѣзомъ, содержала въ себѣ еще порядочное количество диос-

фенола, следовательно, первые операции были направлены к тому, чтобы по возможности очистить элеонтенъ отъ послѣдняго. Очищеніе достигалось многократной фракціонированной перегонкой въ разрѣженномъ пространствѣ. Съ самаго начала я перегонялъ элеонтенъ при 20mm. давленія и разбилъ его на слѣдующія фракціи: I) отъ 68—100°; II) 100—105°; III) 105—110°; IV) 110—120°; V) 120—130° и, наконецъ, незначительную часть до 200°. Всѣ эти фракціи отъ хлорнаго желѣза давали зеленое окрашиваніе, и притомъ интенсивность окрашиванія увеличивалась съ возвышеніемъ точки кипѣнія фракціи, доходя до чернозеленаго окрашиванія въ послѣднихъ фракціяхъ. Поэтому, полученные фракціи подвергались дальнѣйшему очищенію отъ примѣсей опять при помощи дробной перегонки въ разрѣженномъ пространствѣ. Первая (I) фракція при перегонкѣ подъ давленіемъ въ 20mm. была разбита на три фракціи: 1) 66—80°; 2) 80—100°; 3) 100—105°.

Первая изъ этихъ послѣднихъ фракцій 66—80° кипѣла при обыкновенномъ давленіи при 172—182°, почти не окрашивалась отъ хлорнаго желѣза въ зеленый цвѣтъ и представляла углеводородную часть масла, очевидно, съ примѣсью высококипящихъ фракцій. За ней слѣдующія двѣ фракціи 80—100° и 100—105° содержали еще достаточное количество діосфенола и представляли кетонную часть масла съ примѣсью, какъ углеводной части, такъ и діосфенола. Дальнѣйшей многократной перегонкой фракціи 80—100° она разбивалась на низкокипящую, присоединяемую къ фракціи 66—80°, среднюю 80—100° и высококипящую, присоединяемую къ фракціи 100—105°.

Фракція 80—100° давала съ хлорнымъ желѣзомъ зеленоватое окрашиваніе. Фракція 100—105, остающаяся послѣ разгонки I фракціи первоначальной перегонки элеонтена, соединялась со II фракціей отъ той же перегонки, и смѣсь была подвергнута такой же обработкѣ, какъ и I фракція, т. е. перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ, причемъ очистить

получающіяся фракціи отъ діосфенола было весьма трудно, такъ какъ проба съ FeCl₃, даже послѣ многократной перегонки, показывала еще довольно ясную реакцію на присутствіе діосфенола.

Впослѣдствіи для болѣе успешной очистки я производилъ перегонку въ аппаратѣ Брюля при 20mm. давленія и въ концѣ концовъ получилъ фракціи: 93—100°, 100—106°, 106—110°. Фракція 93—100° давала съ FeCl₃ зеленоватое окрашиваніе и присоединялась къ фракціи 80—100°, полученной при разгонкѣ I фракціи. Фракціи 100—106° и 106—110° содержали уже большія количества діосфенола, чѣмъ фракція 93—100°, и, поэтому, подвергались еще дальнѣйшей фракціонировкѣ, причемъ низкокипящія фракціи присоединялись опять къ указанной выше фракціи 80—100°, а высококипящія присоединялись къ III фракціи. Послѣ многократной перегонки въ аппаратѣ Брюля, и изъ этихъ послѣднихъ фракцій, была выфракціонирована часть, кипящая 80—100° и часть 100—105°; остатки соединялись съ IV и V фракціей первоначальной перегонки; всѣ эти фракціи содержали уже очень значительныя количества діосфенола. Отъ діосфенола онѣ очищались совместно перегонкой и охлажденіемъ до тѣхъ поръ, пока остатки при перегонкѣ болѣе не выдѣлялись при охлажденіи кристалловъ діосфенола. Поступая такимъ образомъ, я выдѣлилъ еще порядочное количество кетоннаго вещества, при перегонкѣ котораго остатокъ при охлажденіи не выдѣлялъ кристалловъ діосфенола.

Въ концѣ концовъ, послѣ всѣхъ фракціонированныхъ перегонокъ при 20 mm. давленія пяти (I—V) главныхъ фракцій первоначальной перегонки элеонтена, я получилъ слѣдующія фракціи: 1) 68—80°, 2) 80—100°, 3) 100—105° и немного вышкипяющей фракціи. Всѣ эти фракціи далѣе расфракціонировывались подъ обыкновеннымъ давленіемъ, причемъ первая фракція распалась на часть, кипящую 175—180°, и часть 180—190°. Вторая фракція распалась на три части: 185—190°; 190—205°; 205—212°. Третья фракція распалась на двѣ

части 205—212°; 212—218°. После нескольких даль-
нейших перегонки все вышеупомянутые фракции свелись
к двум фракциям: 1) 176—200°, 2) 200—218°. Фракция
176—200° состояла главным образом из углеводорода,
а фракция 200—218° представляла кетонную часть элоптена.
Обе эти части затем были подвергнуты каждая в отдель-
ности соответствующей очистке и исследованию.

Углеводородъ.

Прежде чем приступить к исследованию углеводородной
части, нужно было подвергнуть ее соответствующему очищению.

Очищение фракции 176—200° (углеводородъ).

Эта фракция, получение которой из масла указано выше,
с целью очищения прежде всего была расфракционирована
таким образом, что была отогнана часть, не содержащая
совершенно диосфенола, кипящая при обыкновенном давлении
176—180°. Так как было основание заподозрить в этой
фракции и в следующей за ней 180—200° содержание выше-
кипящей фракции — кетона, то для очищения вещества кетонъ
по Бялобржескому переводили в оксимъ действием
хлористо-водороднаго гидросиламина, причем гидросила-
мина брали такое количество, чтобы оно приблизительно отвѣ-
чало $\frac{1}{3}$ содержащагося в углеводородѣ кетона.

Обыкновенно я поступалъ такъ: на 30,0 углеводорода,
раствореннаго в 90,0 спирта, бралъ 7,0 гидросиламина и соот-
вѣствующее количество крѣпкаго раствора углекислаго натра,
который прибавлялъ небольшими порціями. Вся смѣсь оставлялась
при обыкновенной температурѣ на 48 часовъ, причем проис-
ходило медленное выдѣление угольной кислоты. После этого смѣсь
нагрѣвалась около 5 час. на водяной банѣ съ обратно поста-
вленнымъ холодильникомъ; отъ продуктовъ реакціи отгоняли
спиртъ, вмѣстѣ со спиртомъ в приемникъ переходилъ и угле-

водородъ. Отогнанный спиртъ затемъ перегонялся еще
несколько разъ, чтобы избавиться отъ слѣдовъ оксима,
переходящаго вмѣстѣ со спиртомъ и углеводородомъ. Угле-
водородъ отъ спирта отдѣляли разбавленіемъ большимъ
количествомъ воды, всплывшее масло снимали и сушили надъ
CaCl₂. Полученный такимъ образомъ углеводородъ подвергали
перегонкѣ надъ металлич. Na до тѣхъ поръ, пока остатокъ
отъ перегона не былъ совершенно безцвѣтенъ. Въ концѣ
концовъ была получена фракція, кипящая при обыкновенномъ
давлении 175—176°, а при давлении 15mm. 66—67°; она
представляла безцвѣтную жидкость со слабымъ, напоминающимъ
лимонетъ, запахомъ, обезцвѣчивающую KMnO₄ и довольно
энергично реагирующую съ бромомъ, безъ выдѣления HBr;
вещество хорошо растворялось въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ,
бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и сероуглеродѣ.

Полученная мной фракція, представляющая изъ себя углево-
дородную часть масла f. Виссо, соответствуетъ фракціи, полученной
Бялобржескимъ, хотя, какъ по физическимъ свойствамъ,
такъ и по элементарному анализу, мое вещество отличается отъ
углеводорода Бялобржескаго. То обстоятельство, что
мною былъ полученъ продуктъ, кипящій въ предѣлахъ одного
градуса (175—176°), въ то время какъ продуктъ Бяло-
бржескаго кипѣлъ 174—176°, указываетъ на большую
чистоту моего вещества; Бялобржескій не обратилъ, по
моему мнѣнію, должнаго вниманія, именно, на возможность со-
держанія въ углеводородѣ оксима и, поэтому, не очистилъ его
надлежащимъ образомъ продолжительной перегонкой надъ Na.

Для сравненія я приведу физическія свойства моего угле-
водорода и углеводорода Бялобржескаго.

	Углеводородъ Бялобржескаго	Мой
Т. кип.	174—176°	175—176°
Уд. вѣсъ	$d_{18,5}^{18,5} = 0,8647$	$d_{19\frac{1}{2}}^{19} = 0,8545$
Вращ. плоск. поляриз.	$\alpha_D = + 52^\circ 12'$ $[\alpha]_D = + 60^\circ 40'$	$\alpha_D = + 64^\circ$ $[\alpha]_D = + 74^\circ 89'$

Кромѣ того, мною было опредѣлено лучепреломленіе моего углеводорода въ аппаратѣ Пульфриха при 19° , причѣмъ получено :

$$n_D = 1,47179.$$

Отсюда молекулярная рефракція

Вычисляется для $C_{10}H_{16}$ по

числамъ Конради :

44,86

Найдено :

44,54

Элементарный анализъ далъ слѣдующее :

1) 0,25 вѣщ. дали 0,812 CO_2 и 0,262 H_2O .

2) 0,1848 „ „ 0,5974 CO_2 и 0,1987 H_2O .

Вычислено для $C_{10}H_{16}$:

C 88,23 %

H 11,76 %

Найдено :

^I 88,56 % ^{II} 88,16 %

11,64 % 11,96 %

Бялобржескій при анализѣ получилъ слѣд. данныя :

1) 0,1232 вѣщ. дали 0,3936 CO_2 и 0,1426 H_2O .

2) 0,2421 „ „ 0,7729 CO_2 и 0,3026 H_2O .

Вычислено для $C_{10}H_{18}$ по

C 86,96 %

H 13,04 %

Найдено :

^I 87,13 % ^{II} 87,07 %

12,86 % 12,94 %

Получивъ вполнѣ чистое вещество, я приступилъ къ его изслѣдованію.

Изслѣдованіе углеводорода.

Бялобржескій, на основаніи данныхъ анализа, физическихъ свойствъ и отношенія своего вещества къ брому и $KMnO_4$, высказалъ предположеніе, что низкокипящая углеводородная часть масла f. Виссо относится къ классу непредѣльныхъ терпеновыхъ углеводородовъ съ точкой кипѣнія около 175° , но дальнѣйшихъ соответствующихъ изслѣдованій для подтвержденія своего предположенія имъ произведено не было, слѣдовательно, не было дано и полной характеристики угле-

водорода. Вещество, полученное мною, какъ было уже указано выше, не только различается по физическимъ свойствамъ отъ углеводорода Бялобржескаго, но даже данныя моихъ анализовъ отличаются отъ таковыхъ же Бялобржескаго и клонятся скорѣе всего къ признанію для вещества состава $C_{10}H_{16}$, а не $C_{10}H_{18}$, какъ предполагали гг. Бялобржескій и Кондаковъ. Соглашаясь съ предположеніемъ Кондакова и Бялобржескаго, что низкокипящая фракція масла f. Виссо относится къ гидроароматическимъ углеводородамъ, я далѣе постарался обосновать это предположеніе, какъ рядомъ сравненій моего углеводорода съ углеводородами аналогичнаго ряда, такъ и рядомъ экспериментальныхъ данныхъ, чтобы на основаніи полученнаго такимъ образомъ фактическаго матеріала вполнѣ вырѣшить вопросъ о природѣ углеводорода, находящагося въ маслѣ f. Виссо. Не говоря уже о нѣкоторыхъ реакціяхъ полученнаго углеводорода, свойственныхъ нѣкоторымъ гидроароматическимъ углеводородамъ и указанныхъ еще Бялобржескимъ, можно уже по аналогіи съ составомъ многихъ изслѣдованныхъ въ настоящее время эфирныхъ маселъ сдѣлать предположеніе, что углеводородъ масла f. Виссо принадлежитъ къ терпеновымъ углеводородамъ. Последніе составляютъ почти что непрѣмную часть множества эфирныхъ маселъ, да и подъ самымъ названіемъ „эфирное масло“ Валлахъ и другіе изслѣдователи разумѣютъ ничто иное, какъ смѣсь терпеноваго углеводорода съ кислородсодержащими соединеніями¹⁾.

Такимъ образомъ, на основаніи всего вынесказаннаго, я прежде всего сравнилъ физическія свойства моего углеводорода со свойствами нѣкоторыхъ сходныхъ и извѣстныхъ уже углеводородовъ терпеноваго ряда.

Терпенами обозначаютъ обширную группу углеводородовъ, имѣющихъ эмпирической составъ $(C_5H_8)_x$. Какъ указано выше, мною былъ точно установленъ для моего

1) Ann. 225, 314.

углеводорода эмпирический состав $C_{10}H_{16}$, следовательно, изъ всей обширной группы терпеновых углеводородовъ мнѣ пришлось обратиться только къ группѣ углеводородовъ состава $C_{10}H_{16}$, известныхъ подъ названіемъ „собственно терпены“. Изъ этихъ терпеновъ въ настоящее время известны и болѣе или менѣе изучены слѣдующіе терпены, какъ выдѣленные изъ эфирныхъ маселъ, такъ и приготовленные искусственно: пиненъ, камфенъ, фенхенъ, лимоненъ, дипентенъ, сильвестренъ, карвестренъ, терпиноленъ, фелландренъ, терпиненъ, туиенъ¹⁾. Въ самое послѣднее время открыты еще новые терпены состава $C_{10}H_{16}$, именно: Вагнеромъ²⁾ и Чугаевымъ³⁾, независимо другъ отъ друга, изомерный камфену углеводородъ борниленъ и Чугаевымъ два терпена, изъ которыхъ одинъ—изомеръ фенхена, а другой—изомеръ туиена⁴⁾. При первомъ же сравненіи моего углеводорода съ вышеприведенными исключалась возможность отождествленія его съ весьма многими изъ нихъ; основаніемъ къ этому служитъ или слишкомъ низкая, или слишкомъ высокая точка кипѣнія ихъ сравнительно съ моимъ углеводородомъ, или твердое ихъ состояніе, хотя послѣднее относится только къ камфену, — твердому тѣлу съ т. пл. 48° — 49° и изомерному ему борнилену съ т. пл. 103 — 104° . По физическимъ свойствамъ: запаху, точкѣ кипѣнія, удѣльному вѣсу, изъ всѣхъ этихъ углеводородовъ мой углеводородъ подходитъ ближе всего къ лимонену, сильвестрену и дипентену. Ниже приводится сравнительная таблица физическихъ свойствъ этихъ углеводородовъ и моего углеводорода.

	т. к.	уд. вѣс.
Мой углеводородъ	175—176 ⁰	при 19 ⁰ 0,8545
Лимоненъ	175—176 ^{0 5)}	при 20 ⁰ 0,846

1) Heuser. Terpene 1896.

2) Ber. 33. 2123.

3) Ж. Р. Х. О. 1900. 361.

4) Ann. 358.

5) Ibid. 252. 144.

	т. к.	уд. вѣс.
Сильвестренъ	175—176 ^{0 1)}	при 20 ⁰ 0,848
Дипентенъ	175—176 ^{0 2)}	

Сравненіе способности къ вращенію плоскости поляризаціи моего углеводорода и трехъ вышеназванныхъ углеводородовъ показало:

Мой углеводородъ	$\alpha_D = + 64^{\circ}$;	$[\alpha]_D = + 74,89^{\circ}$
Лимоненъ лѣвый		$[\alpha]_D = - 105^{\circ}$
Правый лимоненъ		$[\alpha]_D = + 106,8^{\circ 3)}$
Сильвестренъ		$[\alpha]_D = + 66,32^{\circ 4)}$
Дипентенъ		$[\alpha]_D = 0^{\circ}$.

Такимъ образомъ, очень значительная способность моего углеводорода къ вращенію плоскости поляризаціи отрицала возможность признанія его за дипентенъ; кромѣ того, мой углеводородъ не давалъ характерной реакціи на сильвестренъ, указанной Валлахомъ⁵⁾: растворъ сильвестрена въ уксуномъ ангидридѣ или безводной уксусной кислотѣ, при прибавленіи капли концентрированной H_2SO_4 или дымящей азотной кислоты, окрашивается въ интенсивно голубой цвѣтъ. Отсюда исключалась также возможность признавать мой углеводородъ за сильвестренъ. Оставалось, следовательно, обратиться къ лимонену. Прежде чѣмъ перейти къ экспериментальному изслѣдованію моего углеводорода, мнѣ кажется нелишнимъ сказать нѣсколько словъ вообще о лимоненѣ.

Лимоненъ принадлежитъ къ весьма распространеннымъ въ природѣ терпенамъ и прежде, когда еще не было установлено полного тождества и аналогіи между лимоненами, полученными изъ различныхъ эфирныхъ маселъ, онъ былъ известенъ подъ нѣсколькими названіями, какъ-то: геспериденъ, цитренъ, карвенъ и. т. д. Въ настоящее время лимоненъ

1) Ann. 252, 149.

2) Ibid. 239, 3.

3) Ibid. 252, 145.

4) Ibid. 252, 149.

5) Ibid. 239, 27.

известенъ въ трехъ оптически изомерныхъ модификаціяхъ: правовращающій, лѣвовращающій и недѣятельный лимоненъ. Недѣятельный лимоненъ, какъ было показано Валлахомъ, представляетъ изъ себя ничто иное, какъ дипентенъ, который относится къ оптически дѣятельнымъ лимоненамъ совершенно такъ-же, какъ виноградная кислота къ оптически дѣятельнымъ виннымъ кислотамъ¹⁾. Правый лимоненъ обнаруженъ въ составѣ весьма многихъ эфирныхъ маселъ, какъ-то: въ апельсиновомъ, померанцевомъ, въ лимонномъ, бергамотовомъ, анисовомъ, укропномъ, Erigeron'овомъ, Kuromoji'овомъ, massoyin'овомъ, Sellerieo'овомъ и др.²⁾; лѣвый лимоненъ находится въ маслѣ изъ еловыхъ иголъ, въ сосновомъ и русскомъ мятномъ маслѣ³⁾.

Дипентенъ также имѣетъ весьма большое распространеніе въ природѣ: онъ находится въ русскомъ и шведскомъ терпентинныхъ маслахъ, въ камфарномъ, въ маслѣ изъ еловыхъ иголъ, въ кубебовомъ, въ олибановомъ, цитварномъ, мускатномъ, бергамотовомъ, въ фенхеновомъ, Kuromoji'овомъ, миртовомъ, тиміановомъ и многихъ другихъ эфирныхъ маслахъ⁴⁾. Кроме того, дипентенъ весьма легко получается синтезомъ изъ праваго и лѣваго лимоненовъ при смѣшеніи ихъ въ равныхъ количествахъ. Между прочимъ, здѣсь можно отмѣтить, что оптическое содержаніе лимоненовъ къ дипентену нѣсколько разнится отъ такого же, напр., между пиненами и камфенами: при смѣшеніи равныхъ количествъ праваго и лѣваго пинена или камфена получается недѣятельный продуктъ, безъ особенныхъ измѣненій въ физическихъ и химическихъ свойствахъ, сравнительно съ оптически дѣйствующими изомерами. Не то мы видимъ въ ряду лимонена: дипентенъ, получающійся при смѣшеніи одинаковыхъ количествъ оптически

1) Ann. 246, 228.

2) Ibid. 227, 287; Ber. 15. 2854; Ber. 24. 81; An. 258, 340.

3) Ibid. 246. 221; Arch. Pharm. 231. 290; Ber. 1892, 609.

4) Ibid. 227. 296; 230. 244; Arch. Pharm. 231. 290. An. 252. 100; Ber. 24. 81.

дѣйствующихъ лимоненовъ, настолько отличается по свойствамъ отъ послѣднихъ, что почти до сихъ поръ дипентенъ приходится разсматривать, какъ отдѣльный углеводородъ¹⁾.

Изъ соединеній лимонена, особенно характерныхъ для него и имѣющихъ для насъ значеніе въ дальнѣйшемъ, слѣдуетъ упомянуть о бромистыхъ соединеніяхъ. При дѣйствіи на растворъ лимонена въ различныхъ растворителяхъ, преимущественно же въ спирто-эфирѣ или уксусной кислотѣ, но Валлаху и др. получаютъ хорошо образованные кристаллы тетрабромида, состава $C_{10}H_{16}Br_4$ съ точкой плавленія 104—105°²⁾. Дипентенъ при тѣхъ же условіяхъ даетъ кристаллическій тетрабромидъ съ точкой плавленія 124—125°³⁾. Различіе между кристаллами того и другого тетрабромида заключается въ томъ, что кристаллы тетрабромида лимонена гладки съ поверхности, мягки и гибки, кристаллы же тетрабромида дипентена съ поверхности вертикально заштрихованы и хрупки⁴⁾; кроме того, тетрабромидъ дипентена нѣсколько труднѣе растворяется въ эфирѣ, чѣмъ тетрабромидъ лимонена. Правый лимоненъ, какъ установлено Валлахомъ, образуетъ правовращающій тетрабромидъ; лѣвый лимоненъ — лѣвовращающій тетрабромидъ⁵⁾; тетрабромидъ дипентена оптически недѣятеленъ. Интересно отмѣтить здѣсь также тотъ фактъ, что тетрабромидъ дипентена можно получить не только при обработкѣ самого дипентена бромомъ, но также и при дѣйствіи послѣдняго на смѣсь одинаковыхъ количествъ праваго и лѣваго лимонена, въ этомъ случаѣ получается не тетрабромидъ лимонена съ точкой плавленія 104—105°, а тетрабромидъ съ точкой плавленія 124—125°, т. е. тетрабромидъ дипентена. Кроме того, Валлахомъ было показано, что тетрабромидъ дипентена получается также при смѣшеніи одинаковыхъ количествъ крѣпкаго раствора тетрабромидовъ пра-

1) Ann. 246, 225.

2) Ibid. 225. 318; 227. 280; 264, 12.

3) Ibid. 225. 305; 227. 279; 246. 226.

4) Ibid. 227. 279.

5) Ibid. 239, 9.

ваго и лѣваго лимонена. Изслѣдуя аналогичнымъ образомъ и другія дериваты дипентена, Валлахъ въ концѣ концовъ пришелъ къ заключенію, что вообще всѣ дериваты дипентена, безъ исключенія, могутъ быть получены при смѣшеніи одинаковыхъ количествъ соответствующихъ правыхъ и лѣвыхъ дериватовъ лимонена.

Изъ другихъ производныхъ лимонена для насъ важны еще нитрозохлориды лимонена $C_{10}H_{16}NOCl$. Нитрозохлоридъ получается при дѣйствіи на лимоненъ хлористымъ нитрозиломъ, причемъ изъ праваго или лѣваго лимонена получаются всегда по два оптически дѣятельныхъ нитрозохлорида, обозначаемыя какъ: α нитрозохлоридъ и β нитрозохлоридъ. Дипентенъ даетъ нитрозохлориды, но оптически недѣятельные: α и β . α и β нитрозохлориды лимонена можно отдѣлить другъ отъ друга способомъ, указаннымъ Валлахомъ, причемъ α и β нитрозохлориды изъ праваго и лѣваго лимонена отличаются между собою въ нѣкоторомъ отношеніи по кристаллической формѣ. Кроме того, α нитрозохлоридъ при сохраненіи является менѣе прочнымъ и легче разлагается, чѣмъ β нитрозохлоридъ; α нитрозохлоридъ лимонена плавится при $103-104^{\circ}$; β нитрозохлоридъ около 100° . Нитрозохлориды дипентена отличаются большей растворимостью и болѣе несовершенной кристаллизаціей: α нитрозохлоридъ дипентена плавится первоначально при 78° , послѣ же застыванія плавится уже при $103-104^{\circ}$ ¹⁾. При нагреваніи нитрозохлоридовъ лимонена со спиртовымъ КОН получается карвоксимъ съ точкой плавленія 72° , нитрозохлориды дипентена при тѣхъ же условіяхъ даютъ карвоксимъ съ точкой плавленія 93° .

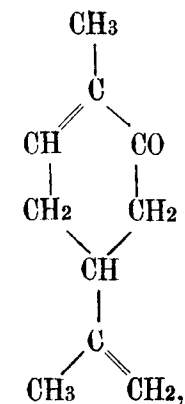
Что касается до строенія лимонена, то изъ всѣхъ, приводимыхъ разными изслѣдователями данныхъ, мнѣ кажется, лучше всего остановиться на изслѣдованіяхъ Вагнера²⁾, а также Тимана и Землера³⁾, исходящихъ при рѣшеніи

1) Ann. 252. 106; 240. 174.

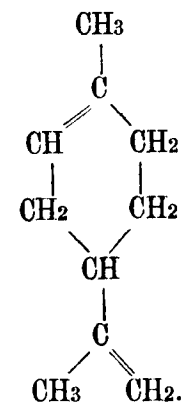
2) Ber. 27. 1653. 2270.

3) Ber. 28. 2141. 1778.

вопроса о строеніи лимонена изъ близкаго отношенія лимонена къ карвону и дигидрокарвеолу. Весьма близкое родство карвона къ лимонену доказано послѣдними изслѣдованіями Чу-гаева, которому удалось прямо превратить карвонъ въ лимоненъ¹⁾. Если для карвона принять формулу, выведенную Валлахомъ изъ соотношенія карвона къ терпинеолу²⁾ и подтвержденную Тиманомъ и Землеромъ



то лимоненъ можно изобразить, какъ это было сдѣлано Землеромъ и Тиманомъ, слѣдующей формулой:



1) Ж. Р. Х. О. 1899. 961.

2) Ann. 281. 140.

Сдѣлавъ такой бѣглый обзоръ данныхъ о лимоненѣ, перейдемъ теперь къ изслѣдованію моего углеводорода.

Какъ уже было упомянуто выше, мой углеводородъ, подходя весьма близко по своимъ физическимъ свойствамъ къ правому лимонену, отличается отъ него по величинѣ удѣльнаго вращенія плоскости поляризаціи: мой углеводородъ имѣетъ $[\alpha]_D = +74,89^\circ$, а лимоненъ $[\alpha]_D = +106,8^\circ$ и -105° . Несмотря на такую довольно значительную разницу въ величинѣ удѣльнаго вращенія моего углеводорода и лимонена, я сдѣлалъ предположеніе о возможности присутствія въ моемъ углеводородѣ смѣси двухъ физически изомерныхъ лимоненовъ, праваго и лѣваго, причемъ количество перваго преобладало. Для выясненія и подтвержденія моихъ предположеній я старался получить затѣмъ нѣкоторыя производныя изъ моего углеводорода, чтобы сравнить послѣднія съ уже извѣстными и полученными производными изъ праваго и лѣваго лимоненовъ. Прежде всего я получилъ бромидъ моего углеводорода.

Полученіе бромида углеводорода, выдѣленнаго изъ эфирнаго масла f. Виссо.

Первоначально я получалъ бромидъ аналогично полученію бромида сильвестрена¹⁾ и лимонена²⁾, въ уксуспокислотъ растворѣ, на холоду. 2½ гр. углеводорода я растворялъ въ четыре раза большею по объему количествѣ концентрированной уксусной кислоты и при охлажденіи прибавлялъ брома до желтаго окрашиванія. Послѣ окончанія реакціи жидкость оставлялась въ открытой чашкѣ до помутнѣнія; затѣмъ продуктъ реакціи промывался водой и оставлялся для кристаллизаціи, но и послѣ 3—4 дневнаго стоянія продукта реакціи кристалловъ не выдѣлилось. Тогда вся масса, представлявшая густую жидкость, обрабатывалась эфиромъ, и эфирная вытяжка,

1) Ann. 239, 30.

2) Ibid. 246, 223.

послѣ испаренія растворителя, выдѣлила незначительное количество кристалловъ.

Вслѣдствіе большихъ потерь вещества при такомъ способѣ полученія, я получалъ далѣе бромидъ по способу, предложенному Валлахомъ для полученія вообще бромидовъ терпеновъ — въ эфирноспиртовомъ растворѣ¹⁾. 3½ гр. углеводорода растворялись въ смѣси спирта и эфира и къ раствору при охлажденіи прибавлялось 2,4 к. с. брома. Полученная жидкость, окрашенная въ желтоватый цвѣтъ, выливалась въ кристаллизаціонную чашку, причемъ почти черезъ часъ стали выдѣляться на стѣнкахъ бѣлые бородавчатые кристаллики. Выдѣленные кристаллы промывались холоднымъ спиртомъ и перекристаллизовывались изъ эфира, причемъ были выдѣлены вначалѣ бородавчатые, матовые кристаллы, а подъ конецъ изъ спирта выдѣлились въ смѣси съ первыми прозрачные, мелкіе, игольчатые кристаллы съ точкой плавленія 103—112°. Изъ 2½ гр. углеводорода твердаго тетрабромида я получилъ 1,7 гр. Для отдѣленія тетрабромидовъ я пользовался и эфиромъ и спиртомъ, такъ какъ въ послѣднемъ также труднѣе растворяется мой второй тетрабромидъ.

Послѣ продолжительной дробной кристаллизаціи изъ спирта, а также изъ эфира, мнѣ удалось наконецъ получить кристаллы перваго тетрабромида съ точкой плавленія 103°. Кристаллы эти, очищенные перекристаллизаціей изъ уксуснаго эфира, плавилась при 104°, были совершенно безцвѣтны, немного матовые и съ неровной бородавчатой поверхностью. Кристаллы хорошо растворялись въ хлороформѣ, труднѣе въ спиртѣ и эфирѣ. Опредѣленіе Br показало слѣдующее:

0,2147 вѣщ. дали 0,3507 AgBr.

Вычислено для C₁₀H₁₆Br₄

Br 70,16 %

Найдено

Br 69,5 %

Вращеніе плоскости поляризаціи этихъ кристалловъ въ аппаратѣ Морана въ хлороформенномъ растворѣ дало:

1) Ann. 277, 280.

$$S = 0,2265; L \text{ (chloroform)} = 13,7425; p = 1,6214$$

$$d = 1,5133 \quad t = 9^{\circ}$$

$$\alpha_D = +1,48; [\alpha]_D = +73,31^{\circ}$$

Кромѣ этихъ кристалловъ, я выдѣлилъ изъ спирта кристаллы второго тетрабромида, болѣе трудно растворимые съ т. пл. 117° . Эти кристаллы, будучи перекристаллизованы изъ уксуснаго эфира, на видъ были совершенно блестящи и не представляли тѣхъ бородавокъ, какъ первый тетрабромидъ. Вообще нужно сказать, что съ отдѣленіемъ легче растворимыхъ въ спиртѣ кристалловъ, какъ бы исчезли матовыя бородавки и появились блестящіе просвѣчивающіе кристаллы. Перекристаллизованные изъ уксуснаго эфира послѣдніе кристаллы дали точку плавленія 119° , они хорошо растворялись въ CHCl_3 , труднѣе, чѣмъ первый тетрабромидъ, въ спиртѣ и эфирѣ. Вращеніе плоскости поляризаціи въ виду незначительнаго количества второго тетрабромида было произведено въ приборѣ Лорана со смѣсью перваго и второго тетрабромидовъ съ т. пл. $108—113^{\circ}$.

$$S = 0,196; L \text{ (chloroform)} = 16,1215; p = 1,216\%$$

$$d = 1,4972; \quad t = 21,6^{\circ};$$

$$\alpha_D = +1,8'; \quad [\alpha]_D = +53^{\circ} 5'$$

Сравнивая между собою мои тетрабромиды съ тетрабромидомъ лимонена, нетрудно видѣть, что тетрабромидъ съ точкой плавленія 104° , какъ по точкѣ плавленія, такъ и по вращательной способности, вполне соответствуетъ тетрабромиду праваго лимонена¹⁾. Въ самомъ дѣлѣ: мой тетрабромидъ имѣетъ точку плавленія 104° ; тетрабромидъ праваго лимонена Валлаха имѣетъ точку плавленія также 104° ; мой тетрабромидъ: $[\alpha]_D = +73,31^{\circ}$; Валлаха: $[\alpha]_D = +73,27^{\circ}$. Такимъ образомъ, на основаніи того, что при бромированіи углеводорода мной были получены два тетрабромида, изъ которыхъ одинъ несомнѣнно представляетъ изъ себя тетрабро-

1) Ann. 252, 145.

мидъ праваго лимонена, можно съ увѣренностію утверждать, что мой углеводородъ представляетъ смѣсь двухъ веществъ, причемъ одно вещество является правымъ лимоненомъ.

Теперь является вопросъ, что за соединеніе примѣшано къ лимонену въ моемъ углеводородѣ.

Тетрабромидъ этого вещества я не могъ вполне отдѣлить отъ тетрабромида лимонена, слѣдовательно, смѣсь обоихъ тетрабромидовъ плавилась вначалѣ въ предѣлахъ $103—112^{\circ}$, а потомъ, послѣ почти полнаго выдѣленія тетрабромида лимонена, оставшійся тетрабромидъ плавился при $115—119^{\circ}$. Изъ тетрабромидовъ, аналогичныхъ углеводородовъ терпенаго ряда $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, ближе всего подходитъ ко второму моему тетрабромиду тетрабромидъ дипентена, плавящійся при $124^{\circ}—125^{\circ}$.

Очевидно, что смѣсь тетрабромидовъ дипентена и лимонена, какъ это имѣетъ мѣсто въ моемъ случаѣ, должна плавиться, именно, въ предѣлахъ не ниже $103—112^{\circ}$; $115—119^{\circ}$. Подтверженіемъ моему предположенію считать второй мой тетрабромидъ смѣсью тетрабромида дипентена и лимонена, можетъ служить, кромѣ того, определеніе вращательной способности второго моего тетрабромида. Какъ сказано выше, определеніе показало: $[\alpha]_D = +53^{\circ} 5'$. Тетрабромидъ дипентена, какъ и самъ дипентенъ, оптически недѣятельны; вышеуказанное вращеніе $[\alpha]_D = +53^{\circ} 5'$ второго моего тетрабромида теперь объясняется, именно, содержаніемъ въ немъ частью тетрабромида праваго лимонена, вращающаго плоскость поляризаціи на $[\alpha]_D = +73,31^{\circ}$. Очевидно, что смѣсь тетрабромидовъ праваго лимонена и дипентена будетъ вращать плоскость поляризаціи на меньшую величину, чѣмъ тетрабромидъ чистаго лимонена, а это какъ разъ и наблюдается въ нашемъ случаѣ.

Тетрабр. лимонена	2-й мой тетрабромидъ
$[\alpha]_D = +73,31^{\circ}$	$[\alpha]_D = +53^{\circ} 5'$

Валлахъ предѣлалъ опытъ кристаллизаціи смѣси одинаковыхъ количествъ тетрабромидовъ дипентена и праваго

лимонена изъ эфира и при этомъ могъ отдѣлать кристаллы, плавающія при 125° . Тетрабромидъ дипентена, по его мнѣнію, можетъ уже при незначительныхъ примѣсахъ показать точку плавленія на $1-2^{\circ}$ ниже ¹⁾).

Тетрабромиды лимонена и дипентена, полученные изъ моего углеводорода, не могли быть отдѣлены такъ точно, какъ въ опытѣ Валлаха, вслѣдствіе того, что отношеніе между количествами того и другого тетрабромида было у меня очень значительно, а поэтому отдѣлать начисто оба тетрабромида другъ отъ друга было крайне затруднительно, да и совершенно невозможно. Перекристаллизацией я получилъ тетрабромидъ дипентена уже съ т. пл. 119° , достигнуть же дальнѣйшаго очищенія, по вышеуказанной причинѣ, я не былъ въ состояніи. Между прочимъ, я думаю, что для раздѣленія тетрабромидовъ лимонена и дипентена лучше пользоваться перекристаллизацией изъ спирта и эфира, а не изъ одного эфира, какъ указываетъ Валлахъ.

На основаніи всѣхъ приведенныхъ выше данныхъ можно заключить, что мой углеводородъ состоитъ изъ смѣси дипентена съ правымъ лимоненомъ, и что мое первоначальное предположеніе считать его смѣсью двухъ различныхъ лимоненовъ, вызванное болѣе низкимъ его удѣльнымъ вращеніемъ, сравнительно съ лимоненомъ, вполне подтвердилось. Величина удѣльнаго вращенія моего углеводорода $[\alpha]_D = +74,89^{\circ}$ при сравненіи съ удѣльнымъ вращеніемъ праваго лимонена $[\alpha]_D = +106,8^{\circ}$ объясняется тѣмъ, что мой углеводородъ содержитъ болѣе праваго лимонена, чѣмъ лѣваго; одинаковыя количества праваго и лѣваго лимоненовъ образуютъ оптически недѣятельный дипентенъ, а излишекъ праваго лимонена въ смѣси съ дипентеномъ и даетъ величину удѣльнаго вращенія $[\alpha]_D = +74,89^{\circ}$.

Правильность моихъ выводовъ подтверждается работами

1) Ann. 227. 279.

Валлаха ¹⁾ съ лимоненомъ, о которыхъ мной уже было упомянуто. Изъ этихъ изслѣдованій явствуетъ, что дипентенъ можно получить смѣшеніемъ одинакихъ количествъ праваго и лѣваго лимоненовъ. Кромѣ того, всѣ дериваты дипентена получаютъ не только прямо изъ дипентена, но также и изъ смѣси двухъ различныхъ лимоненовъ.

Въ моемъ случаѣ, при полученіи тетрабромида, мы какъ разъ имѣемъ и этотъ послѣдній случай: одинаковыя количества праваго и лѣваго лимонена даютъ, соединившись, тетрабромидъ дипентена, а излишекъ праваго лимонена — тетрабромидъ послѣдняго. Для большаго подтвержденія моихъ выводовъ, я кромѣ тетрабромида получилъ еще нитрозохлоридъ моего углеводорода.

Полученіе нитрозохлорида углеводорода.

При полученіи нитрозохлорида я пользовался способомъ Валлаха для полученія нитрозохлорида лимонена ²⁾. 5 к. с. углеводорода растворялись въ 7 к. с. амилнитрита и 12 к. с. концентрированной уксусной кислоты; въ хорошо охлажденный растворъ вносились малыми порціями смѣсь 6 к. с. крѣпкой соляной кислоты и 6 к. с. концентрированной уксусной кислоты. Выдѣлившіеся кристаллы были тщательно промыты холоднымъ спиртомъ и эфиромъ и высушены между фарфоровыми пластинками. Изъ 5 к. с. углеводорода получено 2,0 нитрозохлорида съ т. пл. 92° . Нитрозохлоридъ легко растворяется въ эфирѣ, довольно легко въ хлороформѣ, труднѣе въ спиртѣ.

Нитрозохлоридное соединеніе можетъ быть тогда характернымъ для лимонена, когда мы имѣли бы дѣло только съ лимоненомъ, — правымъ или лѣвымъ, такъ какъ тогда получается два нитрозохлорида, α и β , которые легко отдѣ-

1) Ann. 227. 289.

2) Ibid. 245, 255.

ляются другъ отъ друга по неодинаковой растворимости ихъ въ хлороформѣ. Но въ моемъ случаѣ, въ виду вышеуказаннаго опредѣленія характера моего углеводорода, какъ смѣси праваго лимонена съ дипентеномъ, я, при полученіи изъ него нитрозохлорида, долженъ былъ бы получить цѣлыхъ четыре нитрозохлорида, раздѣленіе которыхъ другъ отъ друга представляетъ случай, никому до сихъ поръ еще не встрѣчавшійся, для котораго, слѣдовательно, нѣтъ никакихъ указаній въ литературѣ. Такимъ образомъ, и то значеніе, какое могло бы имѣть для дополненія характеристики моего углеводорода полученіе нитрозохлориднаго его соединенія, должно было значительно ослабѣть, такъ какъ на основаніи свойствъ каждаго изъ этихъ четырехъ нитрозохлоридовъ въ отдѣльности отдѣленіе ихъ другъ отъ друга представлялось невозможнымъ. Всѣ они были почти одинаково растворимы въ различныхъ растворителяхъ, кромѣ одного β нитрозохлорида лимонена, который растворяется въ хлороформѣ и спиртѣ труднѣе, чѣмъ три остальные.

Несмотря на это обстоятельство, я при полученіи нитрозохлорида моего углеводорода руководствовался слѣдующими соображеніями: по Валлаху оба нитрозохлорида дипентена не имѣютъ вращенія, какъ и самъ дипентенъ; нитрозохлориды же лимонена активны, причемъ какъ изъ праваго лимонена, такъ и изъ лѣваго получаютъ по два, α и β , лимоненнитрозохлорида. Для меня имѣетъ интересъ правовращающій лимоненъ и оба его правовращающіе лимоненнитрозохлориды.

α лимоненнитрозохлоридъ имѣетъ:

$$[\alpha]_D = + 313,4^\circ$$

β лимоненнитрозохлоридъ

$$[\alpha]_D = + 240,3^\circ.$$

Эти послѣднія и вышеуказанныя данныя послужили мнѣ далѣе для слѣдующихъ соображеній: если мой углеводородъ представлялъ бы изъ себя одинъ только правый лимоненъ, то

полученная изъ него смѣсь α и β нитрозохлоридовъ должна бы имѣть вращеніе, среднее между $[\alpha]_D = + 313,4^\circ$ (α нитрозохлоридъ) и $[\alpha]_D = + 240,3^\circ$ (β нитрозохлоридъ), именно, около $[\alpha]_D = + 300^\circ$, такъ какъ, по указанію Валлаха, β нитрозохлорида съ вращеніемъ $[\alpha]_D = + 240,3^\circ$ получается только около 20% всего выдѣленнаго количества нитрозохлорида праваго лимонена. Если это такъ, то мой углеводородъ, имѣющій въ своемъ составѣ приблизительно $\frac{2}{3}$ праваго лимонена, если судить на основаніи сравненія вращательной способности моего углеводорода съ $[\alpha]_D = + 75^\circ$ и праваго лимонена Валлаха съ $[\alpha]_D = + 106,8^\circ$, долженъ давать смѣсь α и β нитрозохлоридовъ, имѣющую вращеніе не только меньше вращенія α нитрозохлорида $[\alpha]_D = + 313,4^\circ$, но даже меньше вращенія β нитрозохлорида $[\alpha]_D = + 240,3^\circ$, именно, вращеніе его должно быть около $[\alpha]_D = + 200^\circ$. Такое мое предположеніе подтвердилось опредѣленіемъ вращенія плоскости поляризаціи нитрозохлоридовъ моего углеводорода:

$$S = 0,482; L (\text{chloroform}) = 17,142; p = 2,8117\%;$$

$$d = 1,4774; t = 21,6^\circ$$

$$\alpha_D = + 9^\circ 20' [\alpha]_D = + 224,68^\circ.$$

Меньшее вращеніе смѣси нитрозохлоридовъ изъ моего углеводорода сравнительно съ нитрозохлоридами изъ праваго лимонена можетъ, очевидно, зависѣть отъ присутствія въ моихъ нитрозохлоридахъ недѣятельныхъ нитрозохлоридовъ дипентена. Такъ какъ β нитрозохлоридъ праваго лимонена, какъ сказано выше, труднѣе растворяется въ хлороформѣ и спиртѣ сравнительно съ α нитрозохлоридомъ праваго лимонена и α и β нитрозохлоридами дипентена, то можно было бы первый нитрозохлоридъ отдѣлить отъ послѣднихъ трехъ, руководствуясь способомъ, аналогичнымъ способу, указанному Валлахомъ при раздѣленіи α и β нитрозохлоридовъ праваго лимонена.

Отдѣливъ въ большей или меньшей степени β нитрозохлоридъ праваго лимонена отъ остальной смѣси 3-хъ нитрозохлоридовъ, полученныхъ изъ моего углеводорода, я опредѣ-

лилъ вращеніе плоскости поляризаціи этой смѣси, причѣмъ получилъ слѣдующія данныя:

$$S = 0,1415; L \text{ (chloroform)} = 13,599; \rho = 1,0406 \%; \\ d = 1,433; t = 21,6^\circ; \\ \alpha_D = + 3^\circ 40'; [\alpha]_D = + 257,06^\circ.$$

Увеличеніе вращенія плоскости поляризаціи въ данномъ случаѣ, сравнительно съ вращеніемъ смѣси всѣхъ четырехъ нитрозохлоридовъ, вполне понятно, такъ какъ съ удаленіемъ β нитрозохлорида праваго лимонена съ вращеніемъ меньшимъ, чѣмъ α нитрозохлоридъ того же лимонена, количество этого послѣдняго нитрозохлорида въ оставшейся смѣси относительно увеличивается, а благодаря этому и въ виду нецѣлительности присутствующихъ въ смѣси α и β нитрозохлоридовъ дипентена, увеличивается вращеніе самой смѣси.

Нельзя было, разумѣется, сомнѣваться, на основаніи выше-сказаннаго, что въ нитрозохлоридѣ моего углеводорода находится нитрозохлоридъ праваго лимонена, равно какъ и нитрозохлориды дипентена.

Въ виду того, что мнѣ не удалось отдѣлать вполне β нитрозохлоридъ лимонена отъ смѣси изъ нитрозохлоридовъ лимонена и дипентена, какъ это показало опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи выдѣленнаго β нитрозохлорида лимонена, оказавшагося съ $[\alpha]_D = + 246,13^\circ$ да и въ виду незначительныхъ количествъ выдѣленнаго β нитрозохлорида, кромѣ того, въ виду чисто практическаго интереса къ разбираемому мною случаю, я еще разъ приготовилъ нитрозохлоридъ моего углеводорода въ надеждѣ, что мнѣ какимъ нибудь образомъ удастся совершенно нацѣло отдѣлать β нитрозохлоридъ лимонена отъ остальныхъ трехъ нитрозохлоридовъ. Въ этомъ случаѣ я воспользовался для полученія нитрозохлорида уже другимъ способомъ, именно, способомъ, указаннымъ Валлахомъ¹⁾ для полученія нитрозохлоридовъ дипентена. 6 к. с. углеводорода растворялись въ такомъ же количествѣ метиловаго

1) Ann. 245. 267.

спирта и 9 к. с. амилнитрита; затѣмъ хорошо охлажденная смѣсь съ прибавленіемъ небольшими порціями 7 к. с. дымящейся соляной кислоты сильно встряхивалась. Выдѣлившееся густое масло при охлажденіи до -20° , при прибавленіи по каплямъ метиловаго спирта, выдѣляло кристаллы.

Полученные кристаллы нитрозохлорида я промылъ спирто-эфиромъ, послѣ высушиванія они имѣли точку плавленія 89° . Выходъ при полученіи этимъ путемъ былъ больше, чѣмъ въ 1-омъ случаѣ: изъ 6,0 углеводорода я получилъ 3,2 сырого нитрозохлорида. Весь нитрозохлоридъ затѣмъ былъ растворенъ въ хлороформѣ и, выдѣлившійся въ самомъ началѣ изъ раствора дѣйствіемъ незначительнаго количества метиловаго спирта нитрозохлоридъ, какъ самое труднорастворимое въ хлороформѣ и метиловомъ спиртѣ соединеніе, я собралъ отдѣльно. Маточный растворъ, послѣ удаленія этого нитрозохлорида, по прибавленіи снова метиловаго спирта, выдѣлялъ вновь осадокъ нитрозохлорида. Для меня имѣлъ значеніе первый нитрозохлоридъ, какъ болѣе трудно растворимый въ хлороформѣ и метиловомъ спиртѣ, и въ которомъ можно было предполагать β лимоненнитрозохлоридъ, если не цѣлкомъ, то во всякомъ случаѣ въ значительныхъ количествахъ. Нужно замѣтить, что точка плавленія этого нитрозохлорида оказалась уже нѣсколько ниже вышеуказанной, именно = 84° .

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи въ хлороформномъ растворѣ, показало:

$$S = 0,29; L \text{ (chloroform)} = 14,341; \rho = 1,982 \%; \\ t = 21,6^\circ \quad d_{\frac{21,6}{21,6}} = 1,479; \\ \alpha_D = 7^\circ 4'; [\alpha]_D = + 241,1^\circ.$$

При сравненіи удѣльныхъ вращеній β лимоненнитрозохлорида, имѣющаго по Валлаху $[\alpha]_D = + 240,3^\circ$, и полученнаго мною нитрозохлорида съ $[\alpha]_D = + 241,1^\circ$, мы видимъ очень незначительную разницу между ними, что указываетъ, безъ сомнѣнія, на полученіе мною почти чистаго β лимоненнитрозо-

хлорида. Некоторое увеличение удельного вращения объясняется небольшой примесью къ моему β лимоненнитрозохлориду α лимоненнитрозохлорида.

Такимъ образомъ, моимъ послѣднимъ опытомъ, мнѣ кажется, указанъ некоторый путь къ отдѣленію β лимоненнитрозохлорида почти въ чистомъ видѣ отъ смѣси нитрозохлоридовъ лимонена и дипентена.

Выводы на основаніи вышеприведенныхъ данныхъ относительно углеводорода, находящагося въ эфирномъ маслѣ fol. Виссо.

Точное опредѣленіе элементарнымъ анализомъ состава, изученіе физическихъ свойствъ и химическихъ особенностей углеводорода изъ масла f. Виссо приводятъ къ заключенію считать его смѣсью праваго лимонена и дипентена. Производныя углеводорода: бромистое соединеніе и нитрозохлоридъ оказались смѣсью бромистыхъ соединеній и нитрозохлоридовъ, характерныхъ для праваго лимонена и дипентена. Слѣдовательно, углеводородъ масла f. Виссо состоитъ изъ смѣси праваго лимонена и дипентена. Отношеніе между количествами ихъ въ углеводородѣ можетъ быть вычислено, если разсматривать въ данномъ случаѣ дипентенъ по отношенію къ правому лимонену, какъ недѣятельный растворитель, по формулѣ:

$$p = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_{D,d}}$$

Вставляя сюда, какъ опредѣленные мною, такъ и уже общеизвѣстныя значенія для α , $[\alpha]_{D,d}$ и d , мы получимъ приблизительно:

$$p = \frac{64,100}{106,80,8545} = 70\%$$

Итакъ, углеводородъ масла f. Виссо состоитъ приблизительно изъ 70% праваго лимонена и 30% дипентена.

Кетонъ.

Кетонная часть масла f. Виссо, аналогично углеводородной, подверглась прежде всего очищенію.

Очищеніе фракціи 200—218°.

Кетонная часть масла, какъ сказано выше, окрашивалась въ зеленоватый цвѣтъ отъ $FeCl_3$ вслѣдствіе небольшой примѣси къ ней діосфенола. Чтобы окончательно очистить кетонъ отъ діосфенола, я его обрабатывалъ по методу проф. Кондакова нѣсколько разъ влажной окисью серебра, причемъ примѣшанный къ кетону діосфенолъ, какъ вещество съ альдегиднымъ характеромъ, окисляясь, производилъ возстановленіе серебра. Обработку серебромъ производили до тѣхъ поръ, пока не получали болѣе на стѣнкахъ стклянки зеркала; при этомъ замѣчалась, что запахъ кетона нѣсколько измѣнялся и приближался къ запаху, напоминающему ментонъ. Далѣе къ обработанному влажной окисью серебра кетону прибавляли углекислаго натра для переведенія образовавшейся при окисленіи діосфенола серебряной соли діоловой кислоты въ натровую соль и всю смѣсь перегоняли съ водяными парами. Но даже и послѣ многократной обработки вещества влажной окисью серебра и перегонки съ водяными парами всетаки нельзя было избавиться отъ крайне незначительной примѣси къ нему діосфенола, хотя само масло въ спиртовомъ растворѣ и не давало никакого окрашиванія отъ хлорнаго желѣза. Это обстоятельство было упущено, по моему мнѣнію, Бялобржескимъ. Дѣло въ томъ, что, когда я перегонялъ отогнанное съ водяными парами масло, то остатки отъ перегона давали всегда ясную реакцію на діосфенолъ. Въ виду этого, масло снова пришлось подвергнуть фракціонированной перегонкѣ и довести ее до того момента, пока остатки отъ перегонки не давали уже болѣе реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ. Только такимъ

образомъ очищенное масло и можно было считать вполне чистымъ отъ диосфенола веществомъ.

Исслѣдованіе кетона.

Точка кипѣнія кетона при 760 мм. давленія была 208,5° до 209,5°; онъ представлялъ совершенно безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ, напоминающимъ ментонъ, запахомъ, съ горько-охлаждающимъ мятнымъ вкусомъ, не измѣняющуюся при продолжительномъ стояніи на воздухѣ, очень трудно обезцвѣчивающую $KMnO_4$; обезцвѣчиваніе происходитъ очевидно, отъ незначительной примѣси углеводорода.

Изолированное мной вещество представляетъ кетонъ, полученный также и Бялобржескимъ, по физическія свойства его кетона нѣсколько разнились отъ свойствъ моего. Это обстоятельство, безъ сомнѣнія, зависѣло отъ неполной чистоты продукта Бялобржескаго, какъ уже было упомянуто выше. Для сравненія я приведу данныя Бялобржескаго и мои:

По Бялобржескому¹⁾

кетонъ имѣлъ слѣд. свойства:

Мой кетонъ:

Точка кипѣнія:

206—209°;

208,5—209,5°

Удѣльный вѣсъ:

при 18,5° = 0,8994;

при 19° = 0,9004

Вращеніе плоск. поляризаціи въ приб. Лорана:

$\alpha_D = -5^\circ 51'$; $\alpha_D = -14^\circ 58'$

$[\alpha]_D = -6^\circ 21'$; $[\alpha]_D = -16,6^\circ$

Кромѣ указанныхъ физическихъ свойствъ, мною было опредѣлено также и лучепреломленіе кетона, причемъ при опредѣленіи въ аппаратъ Пульфриха при 19° получены слѣдующія данныя:

1) Фармацевтический журналъ 1896, 422.

Удѣльный вѣсъ $d_{19^\circ}^{19^\circ} = 0,9004$.

Лучепреломленіе $n_D = 1,45359$.

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для соединенія $C_{10}H_{18}O$ по

числамъ Брюля и Траубе:

46,34

Найдено:

46,28.

Элементарный анализъ вещества показалъ:

1) 0,3743 вѣщ. дали 1,0698 гр. CO_2 и 0,38375 гр. H_2O

2) 0,2675 „ „ 0,763 „ CO_2 и 0,278 „ H_2O .

Вычисляется для $C_{10}H_{18}O$:

Найдено:

C = 77,92%

I 77,52%

II 77,79%

H = 11,68%

11,39% 11,52%.

Такимъ образомъ, какъ по точкѣ кипѣнія, такъ и по величинѣ удѣльнаго вѣса и удѣльнаго вращенія плоскости поляризаціи, мой кетонъ довольно замѣтно отличается отъ кетона Бялобржескаго. Разницу въ величинѣ удѣльнаго вращенія моего кетона и кетона Бялобржескаго я первоначально объяснялъ весьма легкой способностью къ инвертированію нашего кетона подъ вліяніемъ различныхъ условій, имѣющихъ мѣсто при полученіи и очищеніи кетона, на что было уже указано проф. Кондаковымъ¹⁾. Такое предположеніе подтверждается въ опытахъ Бекмана съ ментономъ: ментонъ, по его опытамъ, инвертировался не только отъ дѣйствія кислотъ и щелочей, вліяющихъ въ этомъ случаѣ очень сильно, но даже и при кипяченіи его съ водой. Такъ, на примѣръ, различные ментоны измѣнялись слѣдующимъ образомъ: ментонъ ($\alpha_D = -25,50^\circ$) подъ вліяніемъ H_2SO_4 измѣнился въ $\alpha_D = +25,33^\circ$; ментонъ ($\alpha_D = -25,25^\circ$) подъ вліяніемъ HCl измѣнился въ $\alpha_D = +4,3^\circ$; ментонъ ($\alpha_D = -23,7^\circ$) подъ вліяніемъ KOH измѣнился въ $\alpha_D = +4,5^\circ$. Кромѣ того,

1) Journ. für prakt. Chemie 54,441.

6 гр. ментона ($\alpha_D = -12,9^\circ$) при кипяченіи съ 150 гр. воды впродолженіе 11 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ измѣнились до $\alpha_D = -9,97^\circ$; 6 гр. ментона ($\alpha_D = -12,9^\circ$) при кипяченіи съ 150 гр. воды впродолженіе 5 часовъ съ обратнымъ холодильникомъ измѣнились до $\alpha_D = -11,97^\circ$. Вода вліяетъ на ментонъ замѣтнымъ образомъ только при дѣйствіи ея на послѣдній въ значительныхъ количествахъ, какъ это видно изъ предъидущаго, взятая же въ маломъ количествѣ она измѣняетъ вращеніе не болѣе, какъ на десятыя доли градуса¹⁾).

Такъ какъ вода, примѣшанная въ незначительномъ количествѣ къ кетону, при фракціонировкѣ и перегонкѣ съ водяными парами не могла оказать такого большого вліянія на вращеніе плоскости поляризаціи моего кетона, а также въ виду болѣе или менѣе аналогичныхъ условий, имѣвшихъ мѣсто при полученіи кетона, какъ мной, такъ и Бялобржескимъ, я старался найти другія основанія для объясненія столь большой разницы между удѣльнымъ вращеніемъ моего кетона и кетона Бялобржескаго.

Прежде всего я попытался выяснитъ вліяніе въ этомъ отношеніи могущихъ быть примѣшанными къ кетону, съ одной стороны, діосфенола, а съ другой — углеводорода.

Такъ-какъ діосфенолъ, какъ было уже упомянуто раньше, не имѣетъ вращенія плоскости поляризаціи, а углеводородъ — весьма большое правое вращеніе ($+74,89^\circ$), то фракціи кетона, ($209,5^\circ—210^\circ$), дающія весьма слабую реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ только въ остаткахъ отъ перегонки и, слѣдовательно, содержащія очень незначительныя количества діосфенола, должны бы показатъ меньшее лѣвое вращеніе, чѣмъ вполне чистая отъ него фракція $208,5^\circ—209,5^\circ$, вращающая, какъ сказано выше, на $\alpha_D = -14,58^\circ$ и $[\alpha]_D = -16,6^\circ$. Оказалось же, что фракція $209,5^\circ—210^\circ$ имѣетъ $\alpha_D = -16,2^\circ$ и $[\alpha]_D = -18,02^\circ$.

1) Ann., 250, 350.

Такое увеличеніе лѣваго вращенія высококипящихъ фракцій, содержащихъ незначительную примѣсь недѣятельнаго діосфенола сравнительно со свободной отъ послѣдняго фракціей, навело меня на мысль, что причиной увеличенія въ данномъ случаѣ лѣваго вращенія во всякомъ случаѣ не могъ быть діосфенолъ. Слѣдовательно, оставалось искать объясненія этихъ противорѣчивыхъ фактовъ въ примѣси къ кетону углеводорода, вращающаго плоскость поляризаціи вправо и при этомъ на очень значительную величину. Тогда вполне понятно, что выпекія фракціи кетона, какъ болѣе чистыя отъ примѣси сильно правовращающаго углеводорода, должны имѣть большее лѣвое вращеніе. Вѣрность этихъ выводовъ подтверждается еще болѣе при изслѣдованіи мною вращательной способности фракцій кетона, промежуточныхъ и предшественныхъ главной фракціи кетона ($208,5—209,5^\circ$), имѣющей вращеніе $\alpha_D = -14,58^\circ$.

Фракція $206^\circ—208,5^\circ$	показала $\alpha_D = -6,35^\circ$	} при одной и той же температурѣ.
Фракція $202^\circ—206^\circ$	„ $\alpha_D = -3,25^\circ$	
Фракція $190^\circ—202^\circ$	„ $\alpha_D = +16,55^\circ$	

Очевидно, что такое уменьшеніе лѣваго вращенія, и даже измѣненіе его въ правое, зависитъ отъ примѣси правовращающаго углеводорода и тѣмъ въ большей степени, чѣмъ ниже кипитъ фракція и чѣмъ болѣе, слѣдовательно, къ ней примѣшано углеводорода.

Теперь является весьма понятнымъ полученіе Бялобржескимъ такой малой величины удѣльнаго вращенія кетона сравнительно съ моимъ кетономъ. Кетонъ Бялобржескаго содержалъ значительныя количества углеводорода. Кетонъ Бялобржескаго, какъ по точкѣ кипѣнія, такъ и по вращательной способности, скорѣе всего соответствуетъ одной изъ моихъ промежуточныхъ низкокипящихъ фракцій, именно:

Кетонъ Бялобржескаго:	Моя фракція:
точка кипѣнія $206^\circ—209^\circ$;	$206^\circ—208,5^\circ$;

$$\alpha_D = -5,51^\circ;$$

$$[\alpha]_D = -6,12^\circ;$$

$$\alpha_D = -6,35^\circ;$$

Ясно, что кетонъ его недостаточно очищенъ отъ примѣси углеводорода. Можно, конечно, предполагать, что и мой кетонъ содержитъ очень незначительныя количества углеводорода, такъ какъ сравнительно съ фракціей 208° — $209,5^\circ$, имѣющей $[\alpha]_D = -16,6^\circ$, фракція болѣе высококипящая $209,5$ — 210° показала вращеніе $[\alpha]_D = -18,02^\circ$; поэтому, я попытался очистить кетонъ переводеніемъ его въ оксимъ и разложеніемъ послѣдняго. Попытки эти не привели къ желательнымъ результатамъ, такъ какъ оксимъ кетона представлялъ изъ себя не кристаллическое соединеніе, а жидкое, и выдѣленіе изъ послѣдняго кетона требовало для очистки той же фракціонированной перегонки, не говоря уже о потеряхъ, могущихъ произойти при переводеніи его въ оксимъ и обратномъ выдѣленіи изъ послѣдняго.

Кромѣ того, при выдѣленіи изъ оксима кетона, благодаря многократной перегонкѣ съ HCl и водой, могли произойти и нѣкоторыя измѣненія его.

Такимъ образомъ, пришлось остановиться на способѣ очищенія кетона отъ сопровождающихъ его примѣсей при помощи только фракціонированной перегонки.

Проф. Кондаковъ, какъ было сказано раньше, высказалъ предположеніе, что кетонъ ol. Виссо принадлежитъ къ изомерамъ ментона. И дѣйствительно, какъ по нѣкоторымъ физическимъ свойствамъ: запаху, точкѣ кипѣнія, удѣльному вѣсу, такъ и по химическимъ особенностямъ мой кетонъ напоминаетъ ментонъ. Для подтвержденія этихъ предположеній я долженъ былъ, разумѣется, прежде всего обратиться къ сравненію моего вещества съ извѣстными и полученными уже изомерами ментона. Изъ кетоновъ съ составомъ $C_{10}H_{18}O$, изомерныхъ ментону, въ настоящее время извѣстны слѣдующія вещества, физическія свойства которыхъ приведены для сравненія съ моимъ кетономъ въ прилагаемой таблицѣ:

	d	n _D	т. к.	
Мой кетонъ	0,9004	1,45359	208,5—209,5°	оптич. дѣят.
Тетрагидрокарвонъ ¹⁾	0,904	1,455	220—221	оптич. дѣят.
Дигидрокарвотанацетонъ ²⁾	0,904	1,455	220—221	— —
Дигидроизотуионъ (туиаментонъ ³⁾	0,891	1,44708	208—209	оптич. недѣят.
Ментоны	0,8960—0,900	1,4536—1,453	207—208	оптич. дѣят.
Симметричный ментонъ (метилизопропилъ циклогексанонъ ⁴⁾	0,904	1,45359	222	— —

Уже при первомъ сравненіи физическихъ свойствъ моего кетона и вышеупомянутыхъ кетоновъ исключается возможность считать мой кетонъ тетрагидрокарвономъ, дигидрокарвотанацетономъ и симметрическимъ ментономъ. Всѣ эти вещества имѣютъ т. к. выше 220° , тогда какъ мой кетонъ кипитъ постоянно въ предѣлахъ $208,5^\circ$ — $209,5^\circ$. Кромѣ того, тетрагидрокарвонъ и симметрической ментонъ обладаютъ способностью входить въ соединеніе съ сѣрнистокислыми щелочами и давать кристаллическія соединенія, въ то время какъ мой кетонъ съ сѣрнистокислыми щелочами не соединяется. Слѣдовательно, какъ по точкѣ кипѣнія, удѣльному вѣсу, молекулярной рефракціи, такъ и по неспособности соединяться съ сѣрнистокислыми щелочами, мой кетонъ стоитъ близко къ туиаментону и ментонамъ. Полученный Валлахомъ туиаментонъ — оптически недѣятеленъ ⁵⁾, мой же имѣетъ довольно значительное лѣвое вращеніе. Благодаря послѣднему обстоятельству, мы могли бы, разумѣется, исключить изъ изслѣдованія туиаментонъ и считать мой кетонъ относящимся прямо къ ментонамъ, но то обстоятельство, что туиаментонъ въ настоящее время почти не изученъ, и возможно предположеніе о существованіи нѣсколькихъ оптически изомерныхъ туиамен-

1) В. 28,1963.

2) В. 28,1960.

3) В. 28,1959.

4) Ann. 297,172. Ann. 286,107.

5) В. 28, 1959.

тоновъ, заставляеть меня пока воздержаться отъ окончательныхъ выводовъ и отложить рѣшеніе вопроса до полученія и изслѣдованія производныхъ моего кетона и сравненія ихъ съ производными туамента, а теперь пока обратимся къ ментонамъ.

Ментоновъ, по изслѣдованіямъ Бекмана¹⁾, существуетъ три оптическихъ модификаціи: правовращающій плоскости поляризаціи, лѣвовращающій и недѣятельный. Въ природѣ находили только всегда лѣвовращающій ментонъ. Относительно находенія въ эфирныхъ маслахъ праваго ментона нѣтъ до сихъ поръ совершенно никакихъ указаній, исключая одного случая, именно: Андре и Андреевъ²⁾ нашли въ маслѣ русской мяты ментонъ съ правымъ вращеніемъ $[\alpha]_D = +8,04^{\circ}$, находящійся, по ихъ мнѣнію, въ смѣси съ лѣвымъ ментономъ. Лѣвый ментонъ получаютъ, какъ изъ природы, такъ и искусственно, — окисленіемъ природнаго ментола хромовой смѣсью. По Бекману точка кипѣнія лѣваго ментона 207° , по Валлаху — 208° ³⁾; удѣльный вѣсъ при 20° — 0,8960, вращеніе плоскости поляризаціи даетъ:

$$\alpha_D = -22,20^{\circ}; -22,86^{\circ}; -25^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D = -24,78^{\circ}; -25,51^{\circ}; -28,46^{\circ 4)}$$

Правый ментонъ получается инвертированіемъ лѣваго ментона при помощи концентрированнаго раствора сѣрной кислоты⁵⁾. По Бекману точка кипѣнія праваго ментона 208° ; плотность — 0,900; вращеніе плоскости поляризаціи:

$$\alpha_D = +23,70^{\circ}; +24^{\circ}; +25,33^{\circ};$$

$$[\alpha]_D = +26,33^{\circ}; +26,67^{\circ}; +28,46^{\circ 6)}$$

1) Ann. 250, 322.

2) В XXV, 610.

3) В. 28, 1955.

4) Ann. 250, 325—327.

5) Ibid. 250, 334.

6) Ibid. 335.

Недѣятельнаго ментона, какъ химическаго соединенія, не было еще получено: Бекманъ смѣшеніемъ одинаковыхъ количествъ праваго и лѣваго ментона получалъ только смѣсь обоихъ ментоновъ, приближающуюся по оптическимъ свойствамъ къ недѣятельному ментону и имѣвшую всегда очень незначительное вращеніе плоскости поляризаціи. Смѣшивая, напр., лѣвый ментонъ съ $\alpha_D = -24,17^{\circ}$ и правый ментонъ съ $\alpha_D = +24,7^{\circ}$, онъ получилъ смѣсь, имѣющую $\alpha_D = +0,2^{\circ}$.

Переходя къ производнымъ ментоновъ, нужно сказать, что лѣвовращающій ментонъ характеризуется лучше всего своимъ оксимомъ, представляющимъ изъ себя кристаллическое вещество съ точкой плавленія 58° , съ удѣльнымъ вращеніемъ плоскости поляризаціи въ спиртовомъ растворѣ 1:10 $\alpha_D = -3,40^{\circ}$ и $[\alpha]_D = -42,51^{\circ 1)}$.

Правовращающій ментонъ даетъ жидкій оксимъ, некристаллизующійся даже при сильномъ охлажденіи; вращеніе плоскости поляризаціи его:

$$\alpha_D = -1,10^{\circ}; -0,8^{\circ}; [\alpha]_D = -6,67^{\circ}; -4,85^{\circ}.$$

Смѣсь обоихъ ментоновъ при обработкѣ гидроксиламиномъ даетъ масло, изъ котораго выкристаллизовывается оксимъ лѣваго ментона и тѣмъ быстрее и лучше онъ выдѣляется, чѣмъ болѣе было въ смѣси лѣваго ментона.

Кромѣ оксима, характерными для всѣхъ ментоновъ производными являются продукты возстановленія ихъ металлическимъ натріемъ, изученные преимущественно Бекманомъ²⁾, къ изслѣдованіямъ котораго по этому вопросу мы и переходимъ.

При возстановленіи натріемъ праваго или лѣваго ментоновъ получается продуктъ болѣе или менѣе подходящій по своимъ физическимъ свойствамъ къ вторичному гидроароматическому спирту — природному ментолу, находящемуся въ маслѣ изъ различныхъ сортовъ *Mentha piperita*. Природный ментоль имѣетъ слѣдующія физическія свойства: точка плавл.

1) Ann. 250, 331.

2) Journ. f. prakt. Chemie 55, 14.

43°; $[\alpha]_D = -50,7^\circ$; $-49,3^\circ$; точка кипѣнія 211°—213°. Бекманъ производилъ опыты возстановленія натріемъ различныхъ ментоловъ различными методами: на холоду и при нагрѣваніи, въ спиртовомъ и эфирномъ растворахъ.

При возстановленіи лѣво-вращающаго ментона и получаемаго изъ него инвертированіемъ праваго ментона Бекманъ всегда получалъ лѣво-вращающій ментоль, причеиъ вращеніе послѣдняго всегда было меньше, чѣмъ вращеніе природнаго ментола. Оба ментола давали слѣдующія величины удѣльнаго вращенія продуктовъ ихъ возстановленія:

L ментонъ далъ ментоль съ $[\alpha]_D = -25^\circ$; $[\alpha]_D = -36,6^\circ$
 R " " " $[\alpha]_D = -24,5^\circ$; $-26,6^\circ$.

Природный ментоль имѣетъ удѣльное вращеніе $[\alpha]_D = -49,3^\circ$; такое различіе въ величинѣ удѣльнаго вращенія между природнымъ ментоломъ и искусственно получаемами Бекманъ объясняетъ тѣмъ, что при возстановленіи праваго и лѣваго ментона натріемъ всегда получается сильно лѣво-вращающая смѣсь ментоловъ: праваго и лѣваго. Для доказательства этого, Бекманомъ былъ приготовленъ бензойный эфиръ такой смѣси ментоловъ, причеиъ удалось выдѣлить два продукта: кристаллическій эфиръ и жидкій эфиръ. Кристаллическій эфиръ при омыленіи выдѣлилъ ментоль съ удѣльнымъ вращеніемъ $[\alpha]_D = -49,3^\circ$ и точ. плавленія 43°, слѣдовательно, совершенно тождественный съ природнымъ лѣво-вращающимъ ментоломъ, а жидкій эфиръ при омыленіи далъ слабо-правовращающій ментоль съ $[\alpha]_D = +2^\circ$ и т. пл. 78°—81°, названный Бекманомъ изоментоломъ.

При обратномъ переведеніи ментоловъ въ ментоны, оказалось, что при окисленіи природнаго лѣво-вращающаго ментола хромовой смѣсью получается лѣво-вращающій ментонъ съ $[\alpha]_D = -28,46^\circ$, а окисленіемъ изоментола Бекманъ получилъ правовращающій ментонъ съ $[\alpha]_D = +35,1^\circ$. Отсюда ясно, что правовращающій ментонъ съ $[\alpha]_D = +28,14^\circ$, получаемый раньше Бекманомъ инвертированіемъ природ-

наго лѣваго ментона, не представляетъ еще вполне чистаго правовращающаго ментона: вполне чистый правый ментонъ по Бекману возможно будетъ получить только въ томъ случаѣ, если удастся получить чистый правовращающій ментоль, каковымъ, разумѣется, нельзя считать пока изоментоль съ $[\alpha]_D = +2^\circ$.

Обращаясь къ моему кетону, мы видимъ, что оптическія свойства моего кетона слѣдующимъ образомъ относятся къ ментонамъ:

мой кетонъ $\alpha_D = -14,58^\circ$, $[\alpha]_D = -16,6$

лѣвый ментонъ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_D = -22,20^\circ \text{ до } -25,50^\circ \\ [\alpha]_D = -24,78^\circ \text{ до } -28,46^\circ \end{array} \right.$

правый ментонъ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_D = +23,70^\circ \text{ до } +25,33^\circ \\ [\alpha]_D = +26,33^\circ \text{ до } +28,41^\circ \end{array} \right.$

недѣятельный (смѣсь обоихъ) $\alpha_D = +0,2^\circ$

Изъ этого сопоставленія оказывается, что мой кетонъ имѣетъ меньшее удѣльное вращеніе сравнительно съ лѣвымъ ментономъ. Разницу въ удѣльномъ вращеніи въ этомъ случаѣ можно объяснить съ одной стороны, быть можетъ, содержаніемъ въ моемъ кетонѣ небольшой примѣси сильно правовращающаго углеводорода. Мы видѣли раньше, какъ это было упомянуто при очищеніи кетона, что фракція кетона, кипящая на $1/2^\circ$ выше изслѣдуемой мною фракціи и содержащая, очевидно, меньше примѣси углеводорода, имѣла удѣльное вращеніе уже $[\alpha]_D = -18,02^\circ$. Съ другой стороны, разумѣется, нельзя относить столь значительную разницу въ удѣльномъ вращеніи между моимъ кетономъ и лѣвымъ ментономъ исключительно на содержаніе въ кетонѣ примѣси углеводорода, такъ какъ фракція, кипящая на 1° ниже изслѣдуемой мной фракціи кетона и содержащая больше углеводорода, измѣняли удѣльное вращеніе не болѣе, какъ на 2, на 3° . Слѣдовательно, объясненія низкой величины удѣльнаго вращенія моего кетона нужно искать въ другихъ фактахъ. Первымъ возможнымъ предположеніемъ въ данномъ случаѣ будетъ, очевидно, пред-

положеніе о содержаніи въ моемъ кетонѣ смѣси двухъ изомерныхъ ментоновъ: праваго и лѣваго.

Возможно, конечно, также предполагать, что въ природномъ маслѣ fol. Виссо находится лѣвый ментонъ, и что при дальнѣйшихъ сложныхъ операціяхъ очищенія кетона часть лѣваго ментона инвертировалась въ правый.

Мы уже упоминали о работѣ Бекмана о ментонахъ, въ которой онъ опытами ясно доказалъ весьма легкую измѣняемость въ оптическихъ свойствахъ ментоновъ подъ вліяніемъ кислотъ, щелочей, оснований и даже просто воды. Въ нашемъ случаѣ, кромѣ перегонки съ водяными парами, на кетонъ, по всей вѣроятности, не могло остаться безъ вліянія очищеніе его отъ діосфенола при помощи влажной окиси серебра.

Склоняясь, какъ уже было сказано раньше, къ признанію моего кетона однимъ изъ изомеровъ ментона, я полагалъ, что для полной характеристики моего кетона, какъ одного изъ ментоновъ, недостаточно ограничиться только сравненіемъ физическихъ свойствъ обоихъ соединеній, а необходимо получить нѣкоторыя производныя кетона и сравнить ихъ съ таковыми же полученными уже соединеніями ментоновъ. Прежде всего я получилъ оксимъ моего кетона.

Оксимъ кетона.

Оксимъ кетона изъ масла f. Виссо приготовлялъ, какъ извѣстно, Бялобржескій и получилъ малоподвижную, съ зеленоватымъ оттѣнкомъ, жидкость, съ запахомъ коніина, по элементарному анализу вполне соответствующую составу оксима кетона $C_{10}H_{18}NOH$.

Оксимъ моего кетона я готовилъ по методу, указанному Бекманомъ для лѣваго ментона¹⁾. 15 гр. кетона растворялись въ 40 гр. спирта и къ раствору прибавлялось 8 гр. хлористоводороднаго гидроксилamina съ соответствующимъ

1) Ann. 250, 330.

количествомъ углекислаго натра, причемъ реакція шла уже при обыкновенной температурѣ съ выдѣленіемъ CO_2 . Несмотря на это, вся смѣсь нагрѣвалась еще нѣсколько времени съ обратно поставленнымъ холодильникомъ; по окончаніи реакціи и послѣ прибавленія воды оксимъ выдѣлялся въ видѣ маслянистаго слоя. Этотъ слой былъ извлеченъ эфиромъ; по удаленіи эфира остался оксимъ въ видѣ густой, безцвѣтной, зеленѣющей на воздухѣ жидкости, съ запахомъ свѣжаго подсолнечника; т. кип. оксима при давленіи 15mm. 135° — 136° ; при 19mm. $141,5^{\circ}$ — 142° .

$$\text{Уд. вѣсъ } d_{21,6^{\circ}}^{21,6^{\circ}} = 0,9545; \quad d_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 0,978.$$

$$\text{Лучепреломленіе } n_D = 1,4869.$$

Молекулярная рефракція.

Вычислено для $C_{10}H_{18}NOH$ по

Брюлю и Траубе:

49,96

Найдено:

49,6

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи дало при $21,6^{\circ}$

$$\alpha_D = +14^{\circ}; \quad [\alpha]_D = +14,66^{\circ}$$

Такимъ образомъ, я получилъ, подобно Бялобржескому, жидкій оксимъ, не имѣющій совершенно склонности кристаллизоваться. Раньше было упомянуто, что по Бекману смѣсь праваго и лѣваго ментоновъ даетъ жидкій оксимъ, изъ котораго выкристаллизовывается лѣвый оксимъ. Если предполагать, что у меня кетонъ представляетъ смѣсь праваго и лѣваго ментоновъ, то я долженъ бы былъ выдѣлить изъ моего жидкаго оксима кристаллическій оксимъ лѣваго ментона. Это вытекаетъ изъ того, что Бекману изъ равныхъ количествъ праваго и лѣваго ментона довольно легко удалось выдѣлить кристаллическій лѣвый оксимъ. Между тѣмъ, если считать мой кетонъ, судя по вращенію его $[\alpha]_D = -16,6^{\circ}$, смѣсью ментоновъ съ преобладаніемъ лѣваго ментона, я долженъ былъ бы получить, хотя бы только частію, кристаллическій оксимъ, такъ какъ у Бекмана правовращающій кетонъ имѣлъ $[\alpha]_D = +28,14^{\circ}$. Слѣдовательно, уже по оксиму

моего кетона можно было нѣсколько усумниться считать его смѣсью извѣстныхъ нынѣ праваго и лѣваго ментонъ, вмѣстѣ съ этимъ, кромѣ того, рунится прежде высказанное предположеніе о возможности считать кетонъ туіаментонъ, такъ какъ туіаментонъ даетъ хорошо кристаллизующійся оксимъ съ т. пл. 95° ¹⁾. Для выясненія этого вопроса я далѣе попытался получить продукты возстановленія моего кетона металлическимъ натріемъ.

Возстановленіе кетона натріемъ.

Для возстановленія кетона мною было взято 50,0 его; послѣ растворенія ихъ въ 120,0 частяхъ метиловаго спирта, къ нимъ прибавлялось 46,0 металлическаго натра, причемъ въ концѣ реакціи возстановленія было употреблено нагрѣваніе. По окончаніи реакціи продуктъ былъ разбавленъ водой, лишній спиртъ отогнанъ, а остатокъ подвергнутъ перегонкѣ съ водяными парами. При перегонкѣ съ водяными парами въ перегонной колбѣ оставалась часть, неперегоняющаяся съ водяными парами и представляющая изъ себя сиропообразное вещество. Перешедшее съ водой масло отдѣляли, сушили надъ силикатнымъ поташомъ и подвергали перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. При перегонкѣ подъ давленіемъ въ 9mm. вещество перегонялось въ предѣлахъ 92° — 98° ; перегнанная жидкость при охлажденіи до 0° застывала въ кристаллическую массу, расплывающуюся при обыкновенной температурѣ.

Такъ какъ въ виду оставшагося слабо-кетоннаго запаха, а также въ виду того, что Бекманомъ полное возстановленіе ментона достигалось только повторной операціей, можно было предполагать неполное возстановленіе кетона и въ нашемъ случаѣ, то операцію возстановленія повторяли, прибавивъ къ спиртовому раствору возстановленнаго вещества еще до 5 гр. металлическаго натрія. Тогда при перегонкѣ съ водяными парами часть продукта реакціи застывала уже въ холодильнике; кромѣ того, при перегонкѣ оказалось два продукта:

1) Ann. 286, 105.

перегоняющійся съ водяными парами и неперегоняющійся. Перегоняющагося съ водяными парами вещества выдѣлено 32,0, неперегоняющагося же пинаконоподобнаго вещества было 16,0; послѣднее вещество мною не было изслѣдовано. Продуктъ, перегоняющійся съ водяными парами, кипѣлъ подъ давленіемъ 11mm. $98,5^{\circ}$ — 100° и уже при обыкновенной температурѣ переходилъ въ кристаллическую массу съ точкой плавленія 35° .

Такъ какъ было основаніе предполагать въ ней содержаніе двухъ продуктовъ: твердаго — кристаллическаго и жидкаго, то для удаленія жидкой части вышеназванный продуктъ сушился между фарфоровыми пластинками; высушенный твердый продуктъ имѣлъ точку плавленія $38,5^{\circ}$, точка кипѣнія его 212° — 214° . По запаху вещество очень напоминало ментолъ: хорошо растворялось въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и другихъ органическихъ растворителяхъ. При попыткахъ кристаллизаціи изъ вышеназванныхъ растворителей всегда получалась кристаллическая масса, но не хорошо образованные кристаллы. Вещество обладало довольно значительной летучестью: изъ 0,211 гр. вещества черезъ 15 часовъ улетучилось до 0,007 гр.

Для него мной было опредѣлено лучепреломленіе въ расплавленномъ видѣ при 32° въ аппаратѣ Пульфриха, причемъ оказалось:

$$d_{32^{\circ}}^{32^{\circ}} = 0,9006; \quad n_D = 1,45869.$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для $C_{10}H_{20}O$ по

числамъ Конради:	Найдено:
47,55	47,33.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи въ приборѣ Лорана въ спиртовомъ растворѣ послѣ высушиванія вещества между пластинками дало:

$$S = 1,136; \quad L(\text{Spirit}) = 12,875; \quad p = 8,11\%;$$

$$d = 0,7988; \quad t = 21,6^{\circ};$$

$$\alpha_D = + 1^{\circ} 50'; \quad [\alpha]_D = + 28,33^{\circ}.$$

какимъ нибудь изомеромъ ментола: физическимъ или структурнымъ. Для выясненія этого вопроса пришлось обратиться къ сравненію моего ментола со всѣми извѣстными и изученными въ настоящее время изомерами ментола, какъ структурными такъ и физическими. Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставлены физическія свойства моего ментола и всѣхъ извѣстныхъ въ настоящее время изомеровъ ментола.

	т. пл.	т. кип.	d	nd	α_D	$[\alpha]_D$
Мой ментоль . . .	38,5°	212—214°	0,9006 [32°]	1,45869	+1° 46'	+32° 37'
Ментоль изъ ol. Menth. ¹⁾	43°34-41°	211—213°	— —	— —	-4,07°	-50,7°
Изоментоль Бекмана ²⁾	78°—81°	— —	— —	— —	+0,37°	+2,03°
Третичн. ментоль ³⁾	— —	102,5—105,0° [22 ^{mm}]	0,8999 [22°]	— —	— —	недѣятельный
Третичн. ментоль Байера ⁴⁾	— —	97—101° [20 ^{mm}]	— —	— —	— —	— —
Третичн. ментоль Кижнера ⁵⁾	— —	209—212°	(0,89718 [15°] 0,8943 [20°])	— —	— —	-26,91°
Симметричн. ментоль (метиль 1 изопропиль 3 циклогексаноль Кювепагеля ⁶⁾	— —	226—227°	0,9020 [$\frac{13,6°}{4°}$]	1,46454	— —	— —
Тетрагидрокарвелль (карвоментоль) Копдакова и Лучинина ⁷⁾	— —	220°	0,901 [23°]	1,4696	— —	(-3° 32' +1° 22')
Третичный карвоментоль Байера ⁸⁾	— —	96—100° [17 ^{mm}]	— —	— —	— —	— —
Туіаментоль Виллаха ⁹⁾	— —	211—213°	0,895 [22°]	1,45345 [22°]	— —	— —

1) Journ. f. prakt. Ch. 55,15.

2) Ibid. 55,28.

3) Bl. [3] 15. 967.

4) Ber. 26,2270.

5) Ж. Р. Х. О. 27,478.

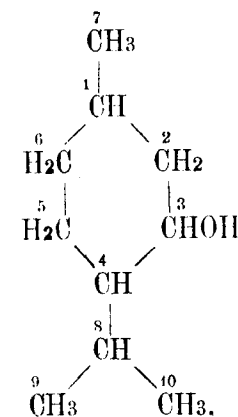
6) Ann. 297. 169.

7) Journ. f. pr. Ch. 1899. 257.

8) Ber. 26. 2270.

9) Ber. 28. 1958.

Если исходить изъ вполне нынѣ установленной структурной формулы ментола



то возможно предположить существованіе слѣдующихъ структурныхъ его изомеровъ:

Первичные ментолы:

- 1) при замѣщеніи гидроксиломъ водорода при C7.
- 2) " " " " " C9.
- 3) " " " " " C10.

Вторичные:

- 1) Обыкновенный ментоль при C3.
- 2) Карвоментоль при C2.

Третичные:

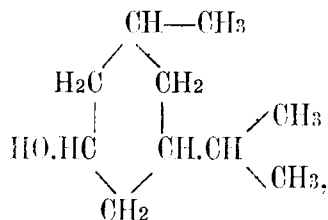
- 1) Третичный карвоментоль C1.
- 2) Третичный ментоль C4.
- 3) Третичный изоментоль C8.

Изъ этихъ структурныхъ изомеровъ въ настоящее время извѣстны оба вторичные: ментоль и карвоментоль и два третичные: третичный ментоль и карвоментоль.

Если принять далѣе во вниманіе то обстоятельство, что мой ментоль былъ полученъ мною возстановленіемъ кетона и, слѣдовательно, на основаніи общепринятыхъ теорій долженъ представлять вторичное производное, то само собой разумѣется.

что структурнымъ изомеромъ ментола его можно было бы признать только въ томъ случаѣ, если бы онъ оказался карвоментоломъ — единственнымъ возможнымъ вторичнымъ структурнымъ изомеромъ ментола.

По свойствамъ карвоментола, приведеннымъ въ вышеуказанной таблицѣ, очевидно, совершенно невозможно отождествить мой ментоль съ карвоментоломъ, такъ какъ послѣдній кипитъ почти на 10^0 выше моего ментола и, кромѣ того, представляетъ жидкое не кристаллизующееся вещество. Изъ вторичныхъ, изомерныхъ ментолу гидроароматическихъ спиртовъ, мы могли бы здѣсь привести еще симметрической ментоль (метиль 1 изопропиль 3 циклогексаноиль 5 Кювенегеля¹⁾



но едва ли можно вводить въ предметъ нашего разсмотрѣнія такого рода синтетически полученныя соединенія, такъ какъ ихъ происхожденіе и способы образованія во многомъ отличны отъ таковыхъ же моего ментола.

Обращаясь къ таблицѣ на стр. 64, мы убѣждаемся, что остается еще одинъ изомеръ ментола — туаментоль, съ которымъ мы могли бы отождествить мой ментоль. Но туаментоль, повидному, физическій изомеръ карвоментола, какъ это предполагаетъ Валлахъ¹⁾, — вещество жидкое и, кромѣ того, по нѣкоторымъ физическимъ свойствамъ не можетъ быть одинаковымъ съ моимъ ментоломъ.

Поэтому, на основаніи всего вышесказаннаго можно вывести единственное заключеніе, что мой ментоль, имѣющій значительное правое вращеніе, въ то время какъ извѣстный

1) В. 28. 1967.

обыкновенный ментоль обладаетъ лѣвымъ вращеніемъ, является, повидному, физическимъ изомеромъ послѣдняго, тѣмъ болѣе, что ментоль съ незначительнымъ правымъ вращеніемъ $+2,03^0$ (изоментоль) былъ уже полученъ Бекманомъ.

Какъ видно изъ таблицы, и по свойствамъ мой ментоль подходит къ обыкновенному природному ментолу, но отъ изоментола Бекмана, повидному, другого физического изомера ментола, весьма значительно отличается по точкѣ плавленія: мой ментоль плавится при $38,5^0$, изоментоль при $78^0—81^0$.

Для подтвержденія близкаго отношенія моего ментола къ природному лѣвому ментолу, я затѣмъ получилъ нѣкоторыя производныя моего ментола для сравненія ихъ съ таковыми же природнаго ментола. Прежде всего я получилъ іодуръ моего ментола.

Іодуръ моего ментола, полученнаго возстановленіемъ кетона натріемъ.

8,0 моего ментола и 5 разъ большее по объему количество насыщенной при -20^0 іодистоводородной кислоты взбалтывались втеченіе 40 часовъ въ стеклянкѣ съ притертой пробкой. Такъ какъ послѣ этого проба показала на присутствіе въ смѣси не вошедшаго въ реакцію ментола, то для ускоренія реакцію вели при слабомъ нагрѣваніи до 37^0 и при частомъ взбалтываніи еще втеченіе 10 часовъ. Отдѣленный верхній слой, представлявшій іодуръ, былъ промытъ водой, профильтрованъ черезъ сухой фильтръ и перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ при 20,5mm. Вначалѣ перегонялась сильно окрашенная іодомъ жидкость, но затѣмъ, начиная съ 128^0 , въ пріемникъ переходила почти безцвѣтная жидкость. Весь іодуръ перешелъ при 128^0 ; онъ обладалъ запахомъ іодистаго ментила, разлагался легко на воздухѣ и имѣлъ слѣдующія физическія свойства:

Удельный вѣсъ при 20°:

$$d_{20}^{20} = 1,363.$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха показало:

$$n_D = 1,52312.$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для C₁₀H₁₉I по числамъ.

Конради:

59,10

Найдено:

58,94

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи дало:

$$S = 0,773; L(\text{спиртъ}) = 7,187; p = 9,71\%;$$

$$d = 0,851 \quad t = 21,6^\circ$$

$$\alpha_D = +5,946; \quad [\alpha]_D = +63^\circ$$

При сравненіи нашего іодора съ іодорами, полученными изъ ментола другими изслѣдователями, какъ-то: Беркенгеймомъ¹⁾ Опенгеймомъ²⁾ и Кондаковымъ и Лучиннымъ³⁾ мы получимъ слѣдующія данныя:

	т. к.	d.
Нашъ іодоръ	128° (20,5mm.)	1,363 (20°)
Беркенгеймъ изъ ментола	140—143° (30mm.)	1,357 (15°)
Кондаковъ и Лучинный	124—126° (18mm.)	1,3155 (16,5°)
Беркенг. изъ терпингидрата	138—142° (30mm.)	1,370 (15°)

Такимъ образомъ, іодоръ, полученный нами, какъ видно изъ таблицы, по своимъ физическимъ свойствамъ является болѣе или менѣе тождественнымъ съ іодорами различныхъ ментоловъ, получаемыми различными изслѣдователями. Для дальнѣйшей характеристики полученнаго мною іодора, какъ іодистаго ментила, онъ подвергался соотвѣтствующей обработкѣ для перевода его въ углеводородъ — ментенъ.

1) Ж. Р. Х. О. 24, 186.

2) Ann. 130, 176.

3) Jour. f. pr. ch. 1899, 257.

Разложеніе іодюра моего ментола спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Для полученія ментена вышеупомянутый іодоръ въ количествѣ 7,0 былъ растворенъ въ 20,0 спирта и къ раствору было прибавлено 15,0 ѣдкаго кали. Вся смѣсь затѣмъ нагревалась втеченіе 7 часовъ на водяной банѣ; по окончаніи реакціи продуктъ былъ разбавленъ водой, всплывшій маслянистый слой промывался водой, перегонялся съ водяными парами и послѣ высушиванія надъ хлористымъ кальціемъ подвергался перегонкѣ; т. к. его 167—168,5°.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса при 20° дало:

$$d_{20}^{20} = 0,815; \quad d_{\frac{20}{4}}^{20} = 0,8126$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха показало:

$$n_D = 1,4599$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для C₁₀H₁₈ по

числамъ Конради:

45,64

Найдено:

45,47

Вращеніе плоскости поляризаціи углеводорода, определенное въ спиртовомъ растворѣ, дало: $[\alpha]_D = -63,2^\circ$.

По точкѣ кипѣнія и по другимъ свойствамъ полученный ментенъ вполне подходит къ ментенамъ, полученнымъ различнымъ образомъ, различными изслѣдователями, какъ-то: Вальтеромъ¹⁾, Брюлемъ²⁾, Сикеромъ и Кремерсомъ³⁾, Урбаномъ и Кремерсомъ⁴⁾, Вагнеромъ⁵⁾, Беркенгеймомъ⁶⁾, Кондаковымъ⁷⁾, Чугаевымъ⁸⁾ и другими.

1) Ann. 28, 312.

2) B. 25, 151.

3) Ch. Centralblatt 1894, 2, 239.

4) Ibid. 1892, 479.

5) B. 27, 1639.

6) Ibid. 25, 687.

7) Ibid. 23, 1619.

8) Ibid. 32, 3*32.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ сопоставлены свойства ментеновъ, полученныхъ вышеуказанными изслѣдователями.

	полученіе.	т. к.	удѣльн. в.	nd	α_D	$[\alpha_D]$
Мойментентъ	Изъ моего іодистаго ментила спиртовымъ КОН.	167—168,5°	0,8126 $\left[\frac{20}{4}\right]$	1,45999	— —	-63,2°
Вальтера	Изъ ментола природнаго дѣйствіемъ P ₂ O ₅ .	163°				
Брюля	Кипяченіемъ ментола съ хлористымъ цинкомъ или обезвоженной сѣрнокислой мѣдью.	167° (768,6 mm.)	0,8064 $\left[\frac{20}{4}\right]$	1,44813		
Урбана и Кремерса.	Дѣйствіемъ на ментолъ кислымъ сѣрнокислымъ кали.	165°	0,8134 (20°)	— —	— —	+31,82°
Сикера и Кремерса.	Нагрѣваніемъ ментола съ пироксѣрной калиевой солью.	167—168°	0,814 (20°)	— —	— —	+24,40°
Вагнера	Разложениемъ хлористаго ментила анилиномъ.	167—168°	0,8277 (0°)	— —	— —	+24,5°
Беркенгеймъ	Какъ побочный продуктъ, при нагрѣваніи до высокой темп. хлористаго ментила съ уксуснокисл. калиемъ и уксусной кислотой.	170—171°	— —	— —	— —	
Кондакова	Разложениемъ хлористаго ментила анилиномъ.	167,5—168,5°				
Чугасва	Изъ метиловаго эфира метильксантогеновой кислоты.	167—167,5°	0,8131 $\left[\frac{20}{4}\right]$			+114,77° +116,06°

Кромѣ ментена, полученнаго изъ іодистаго ментила разложениемъ послѣдняго спиртовымъ ѣдкимъ кали, я попытался

приготовить ментентъ прямо изъ моего ментола отщепленіемъ отъ него воды при помощи фосфорнаго ангидрида, что было уже предѣлано раньше съ природнымъ ментоломъ Вальтеромъ¹⁾.

Полученіе углеводорода дѣйствіемъ фосфорнаго ангидрида.

Къ 2½ гр. ментола прибавлялось при слабомъ нагрѣваніи 5 гр. фосфорнаго ангидрида. Выдѣлившійся по окончаніи реакціи легкій слой весьма подвижнаго масла отдѣлился и перегонялся съ водяными парами. Полученный такимъ образомъ углеводородъ послѣ высуниванія надъ хлористымъ кальціемъ былъ перегнанъ нѣсколько разъ надъ натріемъ, причемъ онъ кипѣлъ въ предѣлахъ 166,5° — 168,5°.

Опредѣленіе уд. вѣса при 21,6° дало:

$$d_{21,6}^{21,6} = 0,8112.$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха дало:

$$n_D = 1,45109.$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для C₁₀H₁₈ $\left[\bar{}\right]$.

по числамъ Конаради:

$$45,64$$

Найдено:

$$45,67.$$

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи дало при 21,6°

$$[\alpha]_D = -13^{\circ} 46'.$$

Если сравнить полученный мной углеводородъ съ приведенными въ вышеуказанной таблицѣ ментенами различныхъ изслѣдователей, то выясняется полное сходство его свойствъ съ свойствами послѣднихъ, исключая вращения плоскости поляризаціи. Для полноты характеристики полученнаго мною углеводорода, какъ ментена, я приготовилъ нитрозохлоридное его соединеніе. Последнее было получено по Сикеру и Кремерсу²⁾ съ той только разницей, что вмѣсто этилнитрита я пользовался амилнитритомъ.

1) Ann. Chim. physic. 28, 312.

2) Ch. Centralblatt. 1892. 479.

Полученіе нитрозохлорида ментена.

1 к. с. углеводорода растворялся въ 1 к. с. концентрированной уксусной кислотѣ и къ раствору, охлажденному до -20° , прибавлялось немного меньше 1 к. с. амилнитрита и $\frac{1}{2}$ к. с. соляной кислоты, растворенной въ $\frac{1}{2}$ к. с. уксусной кислоты. По окончаніи реакціи къ продукту приливалось небольшое количество метиловаго спирта, причемъ при взбалтываніи выдѣлился бѣлый кристаллическій порошокъ. Послѣ промыванія порошка метиловымъ спиртомъ и высушиванія между фарфоровыми пластинками онъ плавился при 113° . Нитрозохлоридъ ментена Сикера и Урбана, равно какъ и нитрозохлоридъ Урбана и Кремерса¹⁾, плавился также при 113° . Слѣдовательно, полученіе нитрозохлорида моего ментена, по свойствамъ оказавшагося тождественнымъ съ нитрозохлоридомъ ментена, полученнаго дѣйствіемъ $K_2S_2O_7$ на природный ментолъ, еще въ большей степени подтверждаетъ тотъ фактъ, что продуктомъ обработки моего ментола P_2O_5 является ментенъ, но только съ вращеніемъ плоскости поляризаціи противоположнымъ вращенію ментена изъ природнаго ментола.

Въ виду важнаго значенія, какое будетъ имѣть въ нашихъ послѣдующихъ выводахъ бензойный эфиръ моего ментола, я приготовилъ изъ него эфиръ.

Бензойный эфиръ моего ментола.

Бензойный эфиръ я готовилъ по способу, указанному Бекманомъ²⁾ для приготовленія эфира натурального ментола. 1 гр. ментола нагревался съ бензойнымъ ангидридомъ в продолженіе 3 часовъ на масляной банѣ до 160° — 170° . Выдѣленный отсюда и очищенный должнымъ образомъ эфиръ

1) Ch. Centralblatt 1892, 239.

2) Ann. 55, 16.

представлялъ безцвѣтную жидкость совершенно безъ запаха, не кристаллизующуюся ни при какихъ условіяхъ. При омыленіи эфира КОН выдѣлялся обратно ментолъ.

Выводы изъ предшествующаго и соображенія относительно характера кетона изъ Ol. fol. Vucso.

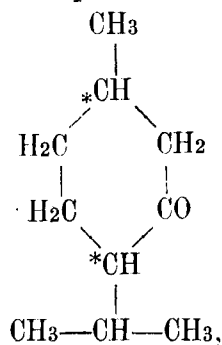
Выводъ, какой можно сдѣлать на основаніи предшествующаго изслѣдованія твердаго продукта, получающаго при восстановленіи натріемъ кетона изъ масла fol. Vucso — тотъ, что онъ несомнѣнно принадлежитъ къ стереизомерамъ природнаго ментола. Что касается жидкаго продукта, получающагося при восстановленіи, то нужно замѣтить, что въ виду невозможности отдѣлать его вполнѣ отъ примѣшивающагося къ нему твердаго продукта восстановленія, изслѣдованіе его является очень затруднительнымъ. На основаніи вышеприведенныхъ его свойствъ можно сдѣлать предположеніе, что онъ по аналогіи съ твердымъ продуктомъ, вѣроятно, представляетъ изъ себя стереизомеръ или недѣятельный, или же съ небольшимъ лѣвымъ вращеніемъ, но во всякомъ случаѣ не съ большимъ правымъ.

Но теперь является вопросъ: что за стереизомеръ представляетъ изъ себя мой ментолъ и каково его отношеніе къ моему ментону, изъ котораго онъ полученъ восстановленіемъ металлическимъ натріемъ. Это важно въ томъ отношеніи, что съ рѣшеніемъ этого вопроса связанъ вопросъ о характерѣ самаго ментона, находящагося въ ol. Vucso.

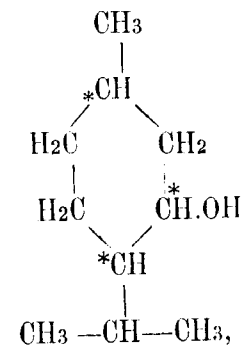
При первомъ же сопоставленіи отношеній природнаго ментола къ извѣстнымъ нынѣ ментонамъ и моего ментола къ ментону, выдѣленному изъ масла f. Vucso, бросаются въ глаза факты, какъ будто бы противорѣчащіе нѣкоторымъ выводамъ, установленнымъ послѣдними изслѣдованіями. Въ самомъ дѣлѣ, Бекманомъ, какъ мы видѣли раньше, было показано, что при восстановленіи натріемъ какого угодно ментона, праваго или лѣваго, всегда получается сильно лѣво вращающая смѣсь ментоловъ, изъ которой переведеніемъ ментоловъ въ бензоаты и омыленіемъ послѣднихъ

можно выделить обратно природный ментолъ съ вращеніемъ $[\alpha]_D = -49,3^{\circ}$ и изоментолъ съ вращеніемъ $[\alpha]_D = +2^{\circ}$.

Отдѣленіе ментола отъ изоментола возможно въ виду того, что бензоатъ ментола выкристаллизовывается изъ смѣси бензоатовъ, бензоатъ же изоментола — вещество жидкое и можетъ быть отдѣлено отъ перваго. Не то мы видѣли въ моемъ случаѣ: при восстановленіи Na моего ментона съ лѣвымъ вращеніемъ $[\alpha]_D = -16,6^{\circ}$, я получилъ ментолъ съ большимъ правымъ вращеніемъ $[\alpha]_D = +32^{\circ}$ — полное противорѣчіе съ вышеуказанными опытами Бекмана. Кроме того, противорѣчіе является еще въ томъ, что я, при обработкѣ моего лѣво-вращающаго ментона гидроксиламиномъ получилъ жидкій оксимъ съ вращеніемъ $[\alpha]_D = +14,66^{\circ}$, въ то время какъ Бекманъ особенно отгнѣяетъ свойство лѣваго ментона давать съ гидроксиламиномъ хорошо кристаллизующійся оксимъ, даже въ томъ случаѣ, если берется смѣсь равныхъ количествъ праваго и лѣваго ментоновъ, т. е. смѣсь съ меньшимъ лѣвымъ вращеніемъ, чѣмъ мой ментонъ. Объясненія всѣхъ этихъ противорѣчивыхъ данныхъ вѣроятнѣе всего, по моему мнѣнію, нужно искать въ томъ фактѣ, что Бекманъ производилъ опыты не съ тождественными моему ментолу и ментону стереизомерами, а для подобнаго предположенія можно имѣть нѣкоторое основаніе, хотя бы ссылкой на то обстоятельство, что Бекманъ работалъ съ искусственно полученными ментонами, а же съ природнымъ ментономъ, — прямо изъ масла f. Виссо. Исходя изъ установленной формулы ментона, имѣющей два ассимметрическихъ атома углерода



мыслимо существованіе четырехъ стереизомеровъ ментона; ментоловъ же, въ виду того, что при замѣщеніи карбонильной группы въ ментонѣ вторичной гидроксильной образуется еще третій ассимметрическій атомъ углерода



можно вообразить 8 стереизомеровъ.

Будутъ ли всѣ эти стереизомеры подчиняться положеніямъ, установленнымъ Бекманомъ для извѣстныхъ въ настоящее время праваго и лѣваго ментоновъ, равно какъ и для природнаго ментола, сказать очень трудно.

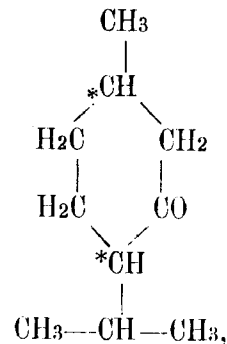
Принимая во вниманіе весьма большую склонность ментоновъ къ инвертированію, нельзя, разумѣется, получить при восстановленіи ихъ металлическимъ натріемъ строго определенныхъ стереизомеровъ ментола, такъ какъ всегда получается, какъ утверждаетъ и самъ Бекманъ, смѣсь нѣсколькихъ ментоловъ и притомъ смѣсь лѣво-вращающая. У меня, безъ сомнѣнія, при восстановленіи кетона получилась также смѣсь ментоловъ, на что уже прямо можетъ указать полученіе двухъ продуктовъ: твердаго и жидкаго, но смѣсь моихъ ментоловъ имѣетъ значительное правое вращеніе. Въ этомъ, по моему мнѣнію, нѣтъ ничего удивительнаго и противорѣчающаго даннымъ Бекмана, если принять во вниманіе то обстоятельство, что смѣсь моихъ ментоловъ при восстановленіи явилась результатомъ немного иныхъ перегруппировокъ и инвертированій подъ влияніемъ ѣдкой щелочи, чѣмъ то было въ опытахъ

Бекмана, так как Бекманъ работалъ съ ментонами, полученными изъ природнаго лѣво-вращающаго ментола.

Бекману, между прочимъ, всегда удавалось изъ смѣси ментоловъ выдѣлить при помощи бензоата чистый природный ментолъ съ присутіемъ ему лѣвымъ вращеніемъ $[\alpha]_D = -49^\circ$, а же, какъ мы видѣли, при тѣхъ же условіяхъ ни разу не могъ получить изъ смѣси ментоловъ природнаго ментола.

Очевидно, что, и изъ этого факта можно предполагать о нѣсколько иномъ характерѣ моихъ ментоловъ сравнительно съ ментолами Бекмана, равно какъ моихъ ментоновъ и ментоновъ Бекмана. Если признать вѣрнымъ предположеніе Бекмана, что правый и лѣвый ментоны, полученные имъ, не относятся между собою, какъ предметъ къ изображенію его въ зеркалѣ, или, иначе, какъ правая винная кислота къ лѣвой, то можно высказать нѣсколько соображеній и о моихъ ментонахъ.

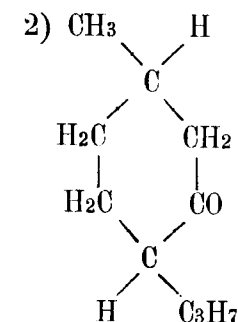
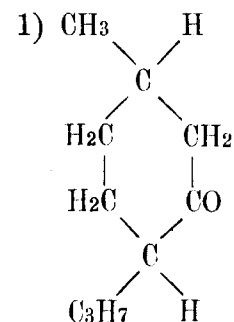
Обращаясь къ формулѣ ментона на основаніи содержанія въ ней двухъ ассимметрическихъ углеродовъ



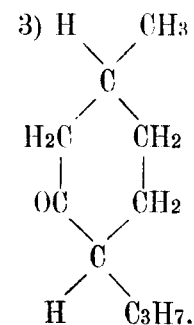
можно представить только слѣдующіе ниже приведенные четыре стереоизомера, между которыми будутъ находиться двѣ пары стереоизомеровъ, относящихся другъ къ другу, какъ предметъ къ изображенію его въ зеркалѣ (какъ правая винная кислота къ лѣвой).

По Бекману лѣвый ментонъ и получающійся изъ него инвертированіемъ правый, основываясь на слишкомъ большомъ

различіи между физическими свойствами полученныхъ изъ нихъ оксимовъ, не относятся между собой, какъ предметъ къ изображенію въ зеркалѣ и, кромѣ того, стереоизомерія въ данномъ случаѣ обуславливается перемѣщеніями при ассимметрической системѣ, сосѣдней съ карбонильной группой. Слѣдовательно, лѣвому и правому ментонамъ Бекмана можно придать слѣдующее строеніе:

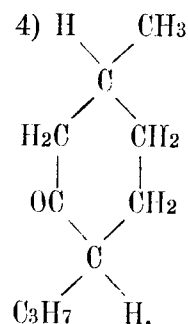


Сtereoизомеръ лѣваго ментона съ зеркальнымъ изображеніемъ, по мнѣнію Бекмана, получится при одновременныхъ превращеніяхъ въ зеркальное изображеніе въ обѣихъ ассимметрическихъ системахъ, потому, лѣвому ментону будетъ соответствовать слѣдующій его зеркальный стереоизомеръ:



Наконецъ, четвертый стереоизомеръ ментона — зеркальное изо-

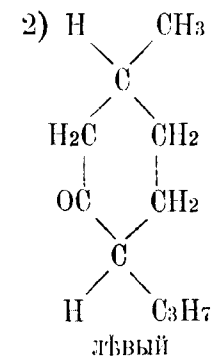
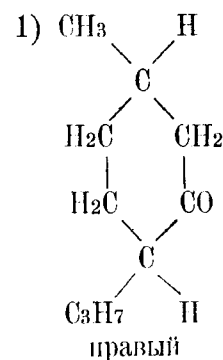
браженіе съ правымъ ментономъ Бекмана, будетъ имѣть слѣдующій видъ:



Далѣе, если мой ментонъ представляетъ смѣсь ментоновъ, въ чемъ едва ли можно сомнѣваться, то эта смѣсь состоитъ, повидимому, изъ крайне мало отличающихся между собой по физическимъ свойствамъ индивидовъ, что доказывается почти полной однородностью моего кетона, кипящаго, какъ мы видѣли, въ предѣлахъ одного градуса. Затѣмъ, принимая во вниманіе этотъ фактъ, а также ввиду образованія изъ моего ментона оксима съ противоположнымъ ментону вращеніемъ и по свойствамъ оказавшагося аналогично ментону почти однороднымъ веществомъ, нужно считать, что мой ментонъ состоитъ изъ двухъ ментоновъ, относящихся другъ къ другу, какъ правая винная кислота къ лѣвой, т. е. какъ предметъ къ изображенію его въ зеркалѣ.

А если это такъ, то моимъ ментонамъ можно придать 1 и 3 формулу или 2 и 4.

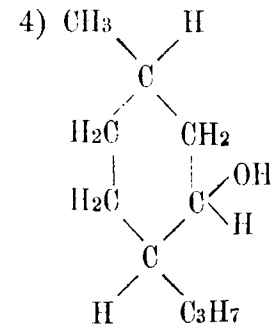
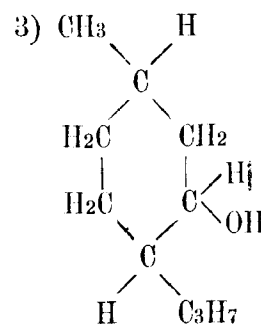
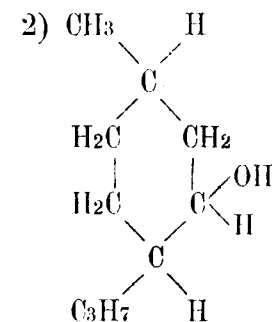
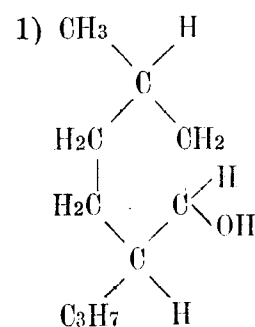
Но такъ-какъ 1-ой формулой обозначенъ лѣвый ментонъ Бекмана, а лѣвый ментонъ у него даетъ хорошо кристаллизующійся оксимъ, чего не было замѣчено въ моемъ случаѣ, то, слѣдовательно, въ моемъ ментонѣ должны содержаться только стереоизомеры 2 и 4 и имъ нужно придать слѣдующій видъ:

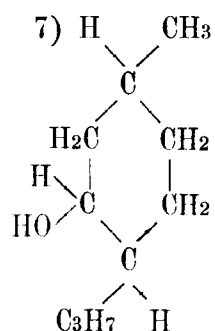
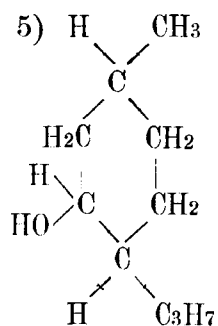


Очевидно, что, судя по вращенію моего кетона $[\alpha]_D = -16,6^\circ$, въ немъ преобладаетъ второй стереоизомеръ.

Послѣ всего вышесказаннаго можно сдѣлать также нѣсколько замѣчаній и о характерѣ полученныхъ мною ментоловъ.

Изъ 4 стереоизомерныхъ ментоновъ, при замѣщеніи въ нихъ карбонильной группы вторичной гидроксильной, получаются слѣдующіе 8 стереоизомерныхъ ментоловъ:





Мои ментолы, если вѣрно предположеніе считать мои мептоны 2 и 4 стереизомерами, будутъ представлять изъ себя два стереомера изъ 3, 4, 7 и 8.

Покончивъ съ изслѣдованіемъ элеонтена, я долженъ перейти къ изслѣдованію стереонтена.

Глава III.

Изслѣдованіе стереонтена.

Мы видѣли, что при раздѣленіи масла fol. Виссо на элеонтенъ и стереонтенъ, стереонтенъ выдѣленъ былъ въ сыромъ видѣ. Въ виду этого я приступилъ къ соответствующей его очисткѣ.

Очищеніе сырого діосфенола.

Весъ выдѣленный сырой діосфенолъ представлялъ кристаллическую массу, расплывающуюся при обыкновенной температурѣ и выдѣляющую жидкую часть. Эту жидкую часть я отдѣлялъ и подвергалъ вторичной фракціонированной перегонкѣ для выдѣленія изъ нея діосфенола. Самъ же діосфенолъ растворялъ въ спиртѣ и подвергалъ многократной кристаллизации. При этомъ считаю нужнымъ замѣтить, что для болѣе совершенной очистки и для избѣжанія потерь и измѣненія діосфенола, кристаллизацию вначалѣ лучше всего вести при условіяхъ, примѣненныхъ мною, и о которыхъ я буду говорить ниже. Бялобръжескій въ данномъ случаѣ пользовался только прожиманіемъ сырого діосфенола между пропускной бумагой, а затѣмъ уже кристаллизацией его изъ спирта при обыкновенной температурѣ.

Въ невыгодности такихъ приѣмовъ я убѣдился изъ слѣдующихъ фактовъ: я замѣтилъ, что при стояннн на воздухѣ спиртовыхъ растворовъ діосфенола, оставленныхъ для кристаллизации при обыкновенной температурѣ, кристаллы, выдѣляющіеся на стѣнкахъ и болѣе соприкасающіеся съ воздухомъ, окрашиваются, что можно объяснить ничѣмъ инымъ, какъ измѣненіемъ діосфенола подъ вліяніемъ воздуха. Кроме того, вследствие летучести діосфенола при обыкновенной температурѣ происходятъ порядочныя потери вещества при кристаллизацин: изъ

0,1 гр. чистаго діосфенола втеченіе 10 дней улетучилось 0,01, т. е. 10 %.

Въ виду всего этого я поступалъ слѣдующимъ образомъ: первоначально сырой діосфенолъ перегонялъ въ разрѣженномъ пространствѣ, а затѣмъ уже застывшій отгонъ растворялъ въ спиртѣ. Спиртовый растворъ діосфенола подвергалъ замораживанію, благодаря чему достигалось очень скорое и полное выдѣленіе кристалловъ, почти безцвѣтныхъ. Маточные растворы отъ выдѣлившихся кристалловъ сливались, спиртъ отгоняли, и остатокъ, содержащій примѣсь жидкой части масла, подвергался фракціонированной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ. Высшія фракціи, состоящія почти изъ діосфенола, снова подвергались той же обработкѣ, какъ и прежде. Поступая такимъ образомъ, достигли того, что при раствореніи въ спиртѣ и охлажденіи высшихъ фракцій, получающихся при перегонкѣ, не выдѣлялось уже болѣе кристалловъ діосфенола.

При примѣненіи только что описаннаго способа были выдѣлены совершенно безцвѣтные кристаллы съ слабымъ запахомъ почти чистаго діосфенола. Кристаллы эти были прожаты между пропускной бумагой и окончательно перекристаллизовывались, по возможности быстро, изъ спирта при обыкновенной температурѣ. Для болѣе скорой и лучшей перекристаллизации мной практически найдена пропорція для спирта и діосфенола — такая: бралась 1 часть діосфенола и 12 частей спирта, причемъ выдѣленіе хорошо образованныхъ кристалловъ начиналось уже черезъ часъ. Благодаря этому можно было почти что избѣжать потери вещества отъ испаренія.

Вполнѣ чистый діосфенолъ представлялъ изъ себя хорошо образованные, безцвѣтные кристаллы, въ видѣ длинныхъ призмъ моноклинической системы, съ своеобразнымъ ароматическимъ запахомъ, напоминающимъ тимолъ. Діосфенолъ растворимъ въ водѣ 1: 5000; хорошо растворяется въ спиртѣ, эфирѣ и ѣдкихъ щелочахъ. Точка плавленія его при плавленіи въ открытой трубкѣ = 82°. Точка кипѣнія съ видимымъ разложеніемъ вещества 232°. Определеніе вращения

плоскости поляризаціи въ приборѣ Лорана въ спиртовомъ растворѣ 1: 15 дало отрицательный результатъ.

Элементарный анализъ діосфенола далъ слѣдующія цифры: 0,2346 гр. діосфенола дали 0,6156 CO₂ и 0,1973 H₂O.

Вычисляется для C₁₀H₁₆O₂: Найдено:

C 71,43 %	71,4 %
H 9,52 %	9,35 %

Определеніе частичнаго вѣса діосфенола по Раулю въ приборѣ Бекмана, въ бензолвомъ растворѣ, дало слѣдующее:

I $\alpha = 24,024$;	$\rho = 0,465$ гр.;	$e = 0,148$ °.
II " " ;	$\rho = 0,0755$ гр.;	$e = 0,966$ °.

Молекулярный вѣсъ.

Вычисленный для C₁₀H₁₆O₂:

168,0

Найденный:

I 164

II 162,2

Получивъ вполнѣ чистый діосфенолъ съ вышеприведенными физическими свойствами, я приступилъ къ его изслѣдованію.

Изслѣдованіе діосфенола.

Для болѣе точной и полной характеристики діосфенола, прежніе изслѣдователи, Шимояма и Бялобржескій, какъ уже указано выше, пользовались реакціями окисленія діосфенола различными окислителями и реакціями возстановленія его металлическимъ натріемъ, но не получили тѣхъ результатовъ, какихъ можно бы было ожидать. Причина этого, по моему мнѣнію, кроется, главнымъ образомъ, въ отсутствіи надлежащей полноты и законченности ихъ опытовъ. Нѣтъ сомнѣнія, что только эти реакціи окисленія діосфенола различными окислителями въ кислотѣ, щелочномъ или нейтральномъ растворѣ и, въ особенности, реакціи возстановленія діосфенола въ различныхъ условіяхъ, — при тщательномъ изученіи полученныхъ при этомъ продуктовъ, могло бы дать

въ руки надежное средство для полной характеристики діосфенола, какъ химическаго индивидуума.

Болѣе подробно прежними изслѣдователями изучены реакціи окисленія діосфенола, реакціи же возстановленія велась ими исключительно при помощи металлическаго натрія или амальгамы натрія.

Шимойма дѣйствіемъ амальгамой натрія на спиртовой растворъ діосфенола получили два вещества: одно — кристаллическое съ точкой плавленія 159° , названное имъ діалогвымъ спиртомъ, а другое — маслянистое, тождественное съ продуктомъ, полученнымъ имъ при дѣйствіи на діосфенолъ въ бензольномъ растворѣ металлическимъ натріемъ. Кристаллическій продуктъ по элементарному анализу оказался соответствующимъ веществу съ составомъ $C_{10}H_{18}O_2$. Какъ оказалось далѣе, продуктъ этотъ по своимъ химическимъ свойствамъ былъ аналогиченъ продукту, полученному Виллобрескимъ при дѣйствіи на діосфенолъ въ эфирномъ растворѣ съ прибавленіемъ воды металлическимъ натріемъ. Какъ тотъ, такъ и другой продукты плавилась при 159° , мало были растворимы въ спиртѣ, эфирѣ и водѣ, не окрашивались отъ хлорнаго желѣза и представлялись въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ призматической формы. Какіе результаты получили вышеозначенные изслѣдователи при окисленіи діосфенола, было указано нами раньше.

При сужденіи о природѣ діосфенола реакцію возстановленія мы считаемъ болѣе существенной и потому не ограничились возстановленіемъ діосфенола только металлическимъ натріемъ, а производили возстановленіе при различныхъ условіяхъ.

А. Реакціи возстановленія діосфенола

Прежде всего мы постарались довести до конца и получить окончательные продукты возстановленія діосфенола металлическимъ натріемъ.

Возстановленіе діосфенола въ спиртовомъ растворѣ металлическимъ натріемъ.

Къ 100,0 діосфенола, раствореннаго въ 5 разъ болшемъ количествѣ спирта, прибавлялось до полного насыщенія, въ концѣ при нагрѣваніи, металлическаго натрія. Полученный продуктъ разбавляли водой, лишній спиртъ отгоняли и остатокъ подвергали перегонкѣ съ водяными парами. Перегонъ извлекали эфиромъ; по удаленіи эфира получалась густоватая, со слабымъ ментольнымъ запахомъ, жидкость. Такъ какъ оказалось, что, какъ переходящая съ водяными парами часть продуктовъ возстановленія діосфенола, такъ и остатокъ, не перегоняющійся съ водяными парами, давали слабую реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ на діосфенолъ, то оба продукта, послѣ подлежащаго извлеченія ихъ эфиромъ, соединялись вмѣстѣ и вновь подвергались возстановленію натріемъ.

Продуктъ реакціи, какъ и въ первомъ случаѣ, опять перегонялся съ водяными парами; перегоняющейся съ водяными парами части, послѣ извлеченія эфиромъ, оказалось 28 гр.; большая же часть продукта осталась въ перегонной колбѣ (65 гр.) въ видѣ желтоватоокрашенной очень густой жидкости, совершенно безъ запаха. Оба продукта теперь не давали уже никакой реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ; оба они затѣмъ изслѣдовались каждый въ отдѣльности.

Продуктъ, перегоняющійся съ водяными парами.

Продуктъ, перегоняющійся съ водяными парами, запахомъ напоминающій ментолъ, былъ отдѣленъ, какъ указано выше, и перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ. Послѣ нѣсколькихъ перегонокъ продуктъ кипѣлъ при 12mm. давленія между 98° и $100,5^{\circ}$, а при обыкновенномъ давленіи между $214,5^{\circ}$ — 216° .

Вещество представляло изъ себя довольно густую, совершенно безцвѣтную жидкость, съ запахомъ, слабо напоминающимъ ментолъ, при охлажденіи до -20° застывающую въ

стеклообразную массу, расплывающуюся при обыкновенной температурѣ. Вещество растворяется хорошо въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, плохо растворяется въ лигроиинѣ и петролейномъ эфирѣ и очень мало въ водѣ, не обезцвѣчивается отъ марганцевокислаго кали и не реагируетъ съ бромомъ.

Опредѣленіе уд. вѣса при 20° дало:

$$d_{20}^{20} = 0,9052; \quad d_{4}^{20} = 0,90469.$$

Опредѣленіе лучепреломленія въ аппаратѣ Пульфриха при 20° дало:

$$n_D = 1,464456.$$

Отсюда найдена молекулярная рефракція по формулѣ Лоренцовъ:

$$R = 47,5956.$$

Теоретически же для соединенія $C_{10}H_{20}O$ по числамъ Конради вычисляется:

$$R = 47,551.$$

При опредѣленіи вращения плоскости поляризаціи въ хлороформномъ растворѣ продуктъ оказался оптически недѣятельнымъ.

Анализъ этого вещества далъ слѣдующіе результаты:

I 0,1809 вѣщ. дали 0,5112 грм. CO_2 и 0,2092 грм. H_2O .

II 0,2275 " " 0,6402 " CO_2 " 0,2691 " H_2O .

Вычисляется для $C_{10}H_{20}O$:

$$C = 76,92 \%$$

$$H = 12,82 \%$$

Найдено:

	I	II
C	77,00 %	76,79 %
H	12,85 %	13,10 %

Въ виду того, что продуктъ, несмотря на свою жидкую консистенцію, какъ по составу, такъ и нѣкоторымъ физическимъ свойствамъ напоминалъ ментолъ, было сдѣлано предположеніе о возможности полученія нами одного изъ изомеровъ ментола. Жидкіе, не кристаллизующіеся ментолы, безъ сомнѣнія, изомерные натуральному ментолу, получались уже нѣкоторыми изслѣдователями, напр., можно указать на жидкій продуктъ со

свойствами нашего продукта, полученный Беркенгеймомъ разложеньемъ спиртовымъ растворомъ КОН уксуснаго эфира, полученнаго изъ іодора состава $C_{10}H_{19}I$ съ уксусной кислотой; іодоръ же $C_{10}H_{19}I$ былъ полученъ при дѣйствіи HI на терпинъ гидратъ¹⁾. Кроме того, извѣстенъ жидкій третичный ментолъ, полученный Байеромъ изъ іодистоводороднаго ментена, переводеньемъ его въ уксусный эфиръ, и разложеньемъ послѣдняго²⁾.

Свойства нашего ментола и ментоловъ Беркенгейма, Байера, а также Рейхлера и Мосона мы приводимъ здѣсь въ таблицѣ:

	d	т. кип.	nD	
Нашъ ментолъ	0,9052 (20°)	214,5—216°	1,4654456	недѣятельный
Беркенгейма	0,9063 (15°)	212—214,5°	— —	
Байера	— —	97—101°(20mm.)	— —	недѣятельный
Рейхлеръ-Мосонъ ³⁾	0,8999 (22°)	102,5—105°	1,45979	

Для характеристики нашего продукта, какъ ментола, были произведены опыты полученія изъ него іодора и разложенья полученнаго іодора спиртовой щелочью съ цѣлью полученія ментена.

Полученіе іодора.

10 гр. возстановленнаго продукта и въ 5 разъ большее по объему количество насыщеннаго при — 20° іодистаго водорода взбалтывались втеченіе 40 часовъ въ стклянкѣ съ притертой пробкой. Проба показала, что запахъ ментола при этомъ не исчезъ еще вполне, поэтому, для ускоренія реакціи, реакція велась при слабомъ нагреваніи до 37° и при частомъ взбалтываніи еще втеченіе 10 часовъ. Выдѣленный послѣ этого іодоръ кипѣлъ подъ давленіемъ 17 mm. постоянно при

1) Ж. Р. Х. О. 1892,200.

2) В. 26,2270.

3) Вл. (з) 15,967.

126,5° и представлять безцветную жидкость съ запахомъ іодистаго ментила, разлагающуюся на воздухъ.

Определение уд. вѣса при 26,2° дало:

$$d_{26,2}^{26,2} = 1,3470.$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха дало:

$$n_D = 1,519163$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для C₁₀H₁₉I:

59,10.

Найдено:

58,94.

Определение вращения плоскости поляризации дало отрицательный результатъ.

При сравненіи нашего іодюра съ іодурами, полученными изъ ментола другими исследователями, какъ то: Беркенгеймомъ¹⁾, Опенгеймомъ²⁾ и Кондаковымъ съ Луччиннымъ³⁾, мы получимъ слѣдующія данныя:

	т. к.	d	
Нашъ іодюръ .	126,5° (17mm)	1,347 (26,2°)	±
Беркенгейма изъ ментола . . .	140—143° (30mm)	1,357 (15°) ⁴⁾	±
Кондаковъ и Луччиннъ . . .	124—126° (18mm)	1,3155 (16,5°)	
Беркенгеймъ изъ терпингидрата	138—142° (30mm)	1,370 (15°)	

Такимъ образомъ, іодюръ полученный нами, какъ видно изъ таблицы, по своимъ физическимъ свойствамъ является болѣе или менѣе тождественнымъ съ іодурами различныхъ ментоловъ, полученныхъ различными исследователями. Для

1) Ж. Р. Х. О. 24. 186.

2) Ann. 130. 176.

3) Journ. f. prakt. ch. 1899, 257.

4) Ж. Р. Х. О. 24. 186.

устраненія всякаго сомнѣнія въ томъ, что мы имѣемъ подъ руками іодистый ментилъ, послѣдній подвергался соответствующей обработкѣ для перевода его въ углеводородъ, который, если вѣрно наше предположеніе, долженъ былъ оказаться ментеномъ.

Переведеніе іодюра въ углеводородъ.

Для этого 15,0 полученнаго вышеуказаннымъ образомъ іодюра растворялись въ 45 частяхъ спирта и въ полученный такимъ образомъ растворъ прибавлялось понемногу 30,0 ѣдкаго кали въ порошокъ; затѣмъ, вся смѣсь нагревалась съ обратно поставленнымъ холодильникомъ втеченіе 7 часовъ.

Отдѣливъ по охлажденіи выдѣлившійся верхній маслянистый слой и промывъ водою, его для очищенія перегоняли съ водяными парами; выдѣленное послѣ перегонки масло было нѣсколько разъ перегнано надъ натріемъ, точка кипѣнія его 168—169°. Изъ 15,0 іодюра получено углеводорода 7 гр. Углеводородъ представлялъ изъ себя легко подвижную, безцветную, прозрачную, со слабо керосиновымъ запахомъ, жидкость, обезцвѣчивающую бромъ и марганцевокислый кали.

Удельный вѣсъ его:

$$d_{19,8}^{19,8} = 0,8158; \quad d_{4}^{19,8} = 0,8264.$$

Определение лучепреломленія въ аппаратѣ Пульфриха дало:

$$n_D = 1,45909.$$

Молекулярная рефракція:

Вычисляется для C₁₀H₁₈ по

числамъ Конради:

45,64

Найдено:

45,73.

Определение вращения плоскости поляризации дало:

$$\alpha_D = -30' \quad [\alpha]_D = -37'.$$

По физическимъ свойствамъ, исключая вращения плоскости поляризации, нашъ углеводородъ вполнѣ подходит къ менте-

намъ, полученнымъ различнымъ образомъ различными исследователями, какъ то: Вальтеромъ¹⁾ Брюлемъ²⁾ Сикеромъ и Кремерсомъ³⁾, Урбаномъ и Кремерсомъ⁴⁾, Вагнеромъ⁵⁾, Беркенгеймомъ⁶⁾, Кондаковымъ⁷⁾ и другими.

Физическія свойства всѣхъ этихъ ментеновъ указаны въ таблицѣ на стр. 70. Ближе всего нашъ ментенъ подходит къ ментену, полученному Сикеромъ и Кремерсомъ прямо изъ ментола нагрѣваніемъ его съ пироксѣнокалиевой солью: различіе проявляется только въ величинѣ и направленіи вращенія плоскости поляризации. Это различіе объясняется, безъ сомнѣнія, различной вращаемостью исходнаго вещества ментола: мой ментолъ былъ оптически недѣятельнымъ, обыкновенный же натуральный ментолъ, которымъ пользовались для полученія ментена другіе исследователи, какъ извѣстно, вращаетъ плоскость поляризации влѣво. Поэтому, нѣтъ ничего удивительнаго, если мой ментенъ является почти недѣятельнымъ (имѣющимъ слабое лѣвое вращеніе — 37'), тѣмъ болѣе, что онъ полученъ къ тому же изъ недѣятельнаго іодора. Очевидно, что оптически дѣятельный ментолъ даетъ почти всегда, если только не происходитъ изомеризаціи, оптически дѣятельныя производныя, оптически же недѣятельный ментолъ — оптически недѣятельныя производныя. Аналогичное явленіе прослѣжено уже, между прочимъ, Кондаковымъ и Лучининымъ для изомернаго съ ментоломъ вторичнаго гидро-ароматическаго спирта — карвоментола⁸⁾. Небольшое лѣвое вращеніе моего ментена, получающагося изъ недѣятель-

1) An. 28. 312.

2) B. 25. 151.

3) Ch. bl. 1894. 2. 239.

4) Ibid. 1892. 2. 479.

5) B. 27. 1639.

6) B. 25. 687.

7) B. 18. 1699.

8) Journ. f. prakt. ch. 1899, 257.

наго іодора, можно бы, пожалуй, объяснить такимъ же образомъ, какъ Беркенгеймъ объясняетъ полученіе дѣятельнаго ментена при разложеніи недѣятельнаго хлористаго ментила, именно: разсматриваніемъ нашего іодистаго ментила, какъ смѣси одинаковыхъ количествъ праваго и лѣваго іодистыхъ ментиловъ, изъ которыхъ одинъ способенъ отщеплять НІ подъ влияніемъ спиртоваго КОН нѣсколько скорѣе, чѣмъ другой.

Изъ всего вышесказаннаго, по моему мнѣнію, можно сдѣлать тотъ выводъ, что жидкій продуктъ, получающійся при восстановленіи діосфенола въ спиртовомъ растворѣ металлическимъ натріемъ, принадлежитъ къ изомерамъ ментола и является только его физическимъ изомеромъ — недѣятельнымъ видоизмѣненіемъ обыкновеннаго лѣвовращающаго ментола.

Продуктъ, не перегоняющійся съ водяными парами.

Какъ было уже сказано, при перегонкѣ съ водяными парами продукта восстановленія діосфенола металлическимъ натріемъ, въ перегонной колбѣ остался продуктъ, не перегоняющійся съ водяными парами. Продуктъ этотъ извлекался эфиромъ, эфирный растворъ, окрашенный въ желтый цвѣтъ, ставился въ эксикаторъ надъ известью, причемъ уже чрезъ два дня выдѣлились небольшія островки кристаллической массы, которая въ теченіе двухъ недѣль разрослась въ сплошную полукристаллическую массу. Для ускоренія кристаллизаціи, ее вели въ разрѣженномъ пространствѣ, для какой цѣли указанная кристаллическая масса растворялась въ петролейномъ эфирѣ и ставилась въ эксикаторъ, соединенный съ Викторь-Мейеровской трубкой.

При такомъ веденіи дѣла уже черезъ 2 дня можно было получить кристаллическую массу, изъ которой выдѣлялись довольно хорошіе кристаллы, или прожиманіемъ ея только между фарфоровыми пластинками, или же обработкой малымъ количествомъ холоднаго петролейнаго эфира, въ которомъ жидкая и окрашенная часть растворялась, а твердая оставалась почти цѣликомъ нерастворенной.

Этимъ путемъ мнѣ удалось выдѣлить 30,0 твердаго вещества изъ 100,0 возстановленнаго діосфенола. Твердая часть, равно какъ и жидкая, остающаяся въ пластинкахъ и въ петролейномъ эфирѣ, очищались и изслѣдовались дѣлѣ каждая въ отдѣльности.

Твердая, не перегоняющаяся съ водяными парами часть, полученная при возстановленіи діосфенола металлическимъ натріемъ.

Твердую часть, не перегоняющуюся съ водяными парами, выдѣленную при возстановленіи діосфенола и нерастворимую въ холодномъ петролейномъ эфирѣ, я растворилъ въ кипящемъ петролейномъ эфирѣ, изъ котораго по охлажденіи выкристаллизовывались совершенно безцвѣтные шелковистые кристаллы призматической формы. Послѣ ряда перекристаллизовокъ продуктъ плавился при 92° , точка застыванія этихъ кристалловъ 80° , вещество при плавленіи не измѣняется, такъ какъ застывшіе при 80° кристаллы вновь показали точку плавленія 92° ; кристаллы эти совершенно безцвѣтны и не имѣютъ никакого запаха, вкуса же охлаждающе жгучаго. Кристаллы растворимы въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и другихъ органическихъ растворителяхъ, трудно въ кипящемъ лигронѣ и въ водѣ.

Опредѣленіе вращенія плоскости поляризаціи въ спиртовомъ растворѣ показало, что вещество оптически недѣятельно.

Элементарный анализъ показалъ:

I 0,1643 вещества дали 0,418 CO_2 и 0,1715 H_2O .

II 0,2464 " " 0,632 " " 0,2592 "

Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$:

Найдено:

	I	II
C = 69,76 %	69,4 %	69,92 %
H = 11,63 %	11,58 %	11,69 %

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса по Раулю въ приборѣ Бекмана дало следующее:

Бензолъ.	Вещ. въ грам.	Пониженіе.	Частич. вѣст.
I 21,809	0,0365	0,055	152,0.
II 26,469	0,345	0,044	150,0.
III 26,469	0,0405	0,043	177,9.

Вычисляется для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ частичный вѣсъ 172.

Судя по даннымъ элементарнаго анализа твердаго продукта, не перегоняющагося съ водяными парами, этотъ продуктъ имѣетъ составъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$ и по теоріи долженъ быть причисленъ, если діосфенолъ представляетъ изъ себя альдегидофенолъ, къ гликоламъ.

Для подтвержденія послѣдняго предположенія мной получены были бромидъ этого гликола.

Бромидъ твердой части.

Для полученія бромида 1 гр. вещества запаивался въ трубку съ насыщенной при -20° HBr и трубка нагревалась въ продолженіе 6 часовъ въ водяной банѣ до 100° . Полученный продуктъ, по разбавленіи водой и отдѣленіи тяжелаго слоя, перегоняли съ водяными парами и извлекали эфиромъ. Затѣмъ отъ высушеннаго надъ CaCl_2 эфирнаго раствора отгоняли эфиръ, а остатокъ оставлялся для кристаллизаціи, но кристаллизаціи не произошло, даже по истеченіи недѣли. Бромюръ представлялъ буроватую жидкость, тяжелѣе воды, съ запахомъ, напоминающимъ бромистый метилъ, разлагающуюся на воздухѣ.

Опредѣленіе брома показало:

0,227 гр. вещества дали 0,2333 гр. AgBr .

Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$; для $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}$: Найдено:
Br " 53,69; " 36,9; 43,7.

Послѣ же двукратной перегонки съ водяными парами и высушиванія надъ CaCl_2 анализъ этого бромида показалъ:

0,1235 вещества дали 0,143 AgBr .

Найдено въ процентахъ 49,23 % Br.

Нѣкоторая разница между найденнымъ количествомъ Br — 49,23 % и вычисленнымъ для $C_{10}H_{18}Br_2$ количествомъ 53,69 % зависить, очевидно, отъ непрочности бромида.

Такимъ образомъ, нѣтъ сомнѣнй, что при дѣйствіи на твердую часть, получающуюся при возстановленіи діосфенола PBr_3 , получается дибромидъ состава $C_{10}H_{18}Br_2$, образование котораго можно объяснить существованіемъ въ твердой части двухъ гидроксильныхъ группъ, т. е. предположеніемъ о гликольской ея природѣ. Кромѣ бромида, для полноты моихъ выводовъ я старался получить еще и іодуръ гликола.

Полученіе іодюра гликола.

5 гр. вещества нагрѣвались втеченіе 6 часовъ въ запаянной трубкѣ съ насыщенной HJ при 100° . Продуктъ реакціи разбавлялся водой, выдѣлившееся тяжелое, окрашенное масло обезцвѣчивали $Na_2S_2O_3$, сушили надъ $CaCl_2$ и перегоняли. Въ началѣ перегонки іодуръ перегонялся окрашеннымъ, большая же часть перегонялась безцвѣтной; при 11 мм давленія продуктъ кипѣлъ $113-135^{\circ}$, причемъ при дальѣйшемъ нагрѣваніи происходило уже разложеніе. Судя по точкѣ кипѣнйя продукта, колеблющейся въ такихъ большихъ размѣрахъ, мною было получено, повидимому, неоднородное вещество. Весьма вѣроятно, что въ данномъ случаѣ при дѣйствіи на мой гликоль HJ могло образоваться нѣсколько продуктовъ, совершенно аналогично случаю, указанному Беркенгеймомъ при дѣйствіи HJ на терпинъ-гидратъ¹⁾. Онъ получилъ при этомъ продуктъ, кипящій при 30 мм. въ предѣлахъ $110-142^{\circ}$ и, кромѣ того, низко кипящую фракцію съ т. к. при обыкновенномъ давленіи $167-170^{\circ}$. Продуктъ этотъ по изслѣдованію Беркенгейма оказался состоящимъ изъ смѣси іодюра $C_{10}H_{19}J$, политерпена $(C_{10}H_{16})_2$ и смѣси терпеновъ $C_{10}H_{16}$, $C_{10}H_{18}$ и $C_{10}H_{20}$. Можно предположить, что и у насъ перво-

1) Журн. Р. Х. О 24. 179.

начально образовавшееся изъ гликола двуіодистое соединеніе подѣ влияніемъ HJ подверглось возстановленію въ моноіодистое соединеніе и, кромѣ того, могло произойти полное возстановленіе двуіодистаго соединенія до полученія углеводорода. Какъ будетъ указано далѣе, это предположеніе вполне оправдывается, и намъ удалось въ послѣдствіи возстановить двуіодистое соединеніе до углеводорода.

Получивъ при возстановленіи діосфенола гликоль съ вышеуказанными свойствами, мнѣ крайне интересно было далѣе выяснитъ, къ какому ряду органическихъ соединеній нужно отнести его, такъ какъ съ рѣшеніемъ этого вопроса тѣсно связанъ вопросъ о природѣ діосфенола.

Въ виду, повидимому, аналогичныхъ превращеній подѣ влияніемъ іодисто-водородной кислоты моего гликола съ превращеніями терпинъ-гидрата, указанными Беркенгеймомъ, равно какъ и въ виду того, что при возстановленіи діосфенола металлич. натріемъ, перегоняющійся съ водяными парами продуктъ оказался ментоломъ, нельзя, конечно, не предположить родственной связи вышеназваннаго гликола прежде всего къ ментолу и отсюда къ терпенамъ. Для выясненія этого, равно какъ и для рѣшенія вопроса о полной характеристикѣ полученнаго мною гликола и связаннаго съ этимъ вопроса о характеристикѣ діосфенола, мнѣ казалось самымъ удобнымъ и наиболее подходящимъ подвергнуть мой гликоль ряду превращеній, свойственныхъ нѣкоторымъ терпенымъ гликоламъ. Изъ этихъ превращеній прежде всего, въ виду вышеуказанныхъ аналогій, я остановился на превращеніяхъ терпинъ-гидрата, именно, на реакціяхъ возстановленія его подѣ влияніемъ іодисто-водородной кислоты въ присутствіи краснаго фосфора.

Мы видѣли, что нашъ гликоль подѣ влияніемъ іодистаго водорода, повидимому, частію возстановляется въ углеводородъ. По аналогіи съ терпинъ-гидратомъ, для насъ рѣшающее къ достиженію нашей цѣли, значеніе будетъ имѣть возможность получить и изслѣдовать, именно, этотъ углеводородъ, какъ продуктъ полнаго возстановленія іодистаго соединенія гликола.

Щукаревъ обрабатывая терпингъ-гидратъ іодистымъ водородомъ, въ присутствіи краснаго фосфора, въ запаянной трубкѣ, при нагреваніи до 210° , получилъ углеводородъ состава $C_{10}H_{20}$. Этотъ углеводородъ, въ послѣдствіи названный Вагнеромъ ментаномъ, получался многими изслѣдователями, при болѣе или менѣе аналогичной обработкѣ нѣкоторыхъ другихъ производныхъ терпеновъ, поэтому, считаю не лишнимъ сказать здѣсь нѣсколько словъ о вышеозначенномъ углеводородѣ съ формулой $C_{10}H_{20}$.

Впервые углеводородъ этотъ былъ полученъ, собственно говоря, Оппенгеймомъ¹⁾ въ 1862 году, дѣйствіемъ на хлористый ментилъ металлическимъ натріемъ, но ему не удалось вполне охарактеризовать его. Тому же самому углеводороду съ т. к. $155-160^{\circ}$, полученному при дѣйствіи на терпентинное масло іодистымъ водородомъ въ запаянной трубкѣ при нагреваніи до 275° впродолженіе 24 часовъ, Бертелло²⁾ въ 1869 г. придалъ формулу $C_{10}H_{22}$. Байеръ при обработкѣ терпентиннаго масла при нагреваніи іодистымъ фосфоніемъ получилъ углеводородъ, которому онъ первый далъ истинную формулу $C_{10}H_{20}$, углеводородъ Байера имѣлъ точку кипѣнія 160° . Затѣмъ углеводородъ съ составомъ $C_{10}H_{20}$ и съ т. к. $160-170^{\circ}$ былъ полученъ случайно Тилленомъ³⁾ при дѣйствіи на терпентинное масло сѣрной кислотой. Гидрогенизаціей нафталина, посредствомъ раствора іодистоводородной кислоты въ присутствіи фосфора, Вреденомъ⁴⁾ полученъ также углеводородъ $C_{10}H_{20}$. Далѣе, цѣлымъ рядомъ изслѣдователей былъ полученъ, очевидно тотъ же углеводородъ различными путями, причѣмъ имъ удалось и вполне его охарактеризовать. Для краткости мы приведемъ въ ниже прилагаемой таблицѣ свойства углеводорода $C_{10}H_{20}$, полученнаго различными изслѣдователями.

1) Ann. 130, 176.

2) Jahres-B. 1869, 332.

3) B. 12, 1752.

4) О гидрогенизаціи монобензольныхъ углеводородовъ.

		т. к.	Уд. в.	D
Мопгольфе ¹⁾	Изъ дихлоргидрата пинена металлическимъ Na	170°	0,8060 (15,5°)	
Орловъ ²⁾	Изъ терпентиннаго масла дѣйствіемъ іодистоводорода к. въ атмосферѣ CO ₂	162—167°	0,806 (0°)	489
Щукаревъ ³⁾	Изъ терпингидрата іодистымъ водородомъ въ присутствіи краснаго P.	168—170°	0,797 (15°)	
Валлахъ и Беркенгеймъ ⁴⁾	Изъ пиненгидрохлорида и іодистаго водорода съ P.	— —	0,795 (20°) nD=1,43701	4,86
Беркенгеймъ ⁵⁾	Изъ ментола дѣйствіемъ іодист. водор. и P.	169—170,5°	0,797 (15°)	
Валлахъ ⁶⁾	Изъ фенхиловаго спирта, іодистоводор. к и P.	160—165°	0,7945 (22°) nD = 1,437	
Толочко ⁷⁾	Изъ ментола-сѣрн. кислотой.	168—169°	0,8066 (0°)	
Стародубцевъ ⁸⁾	Изъ камфоры.	167—169°	0,8114 (15°)	
Марковниковъ и Зубковъ ⁹⁾	Изъ нефти.	— —	0,794 (15°)	
Зелинскій и ¹⁰⁾				
Рудевичъ	Изъ диэтилшмелиновой к.	169—170°	0,7957 d(20,4)	
Кловенагель ¹¹⁾	Изъ іодистаго симмет. ментола цинкомъ съ уксусн. кислотой	167—168°	0,8033 (14°) nD = 1,44204	
Юнгеръ и ¹²⁾	Возстановленіемъ хлорист. ментила метал. Na въ спиртовомъ растворѣ.	— —	0,796 (15°) nD = 1,44003	

Какъ выше уже было упомянуто, при изслѣдованіи моего гликкола я остановился на реакціи превращенія въ углеводородъ $C_{10}H_{20}$ терпингъ-гидрата подѣ влияніемъ іодистаго водорода и краснаго фосфора, какъ на наиболѣе подходящей для моихъ

1) Ж. Р. X. O. 13. 175.

2) B. 6. 799. Ж. Р. X. O. 15. 44.

3) B. 23. 443. Ж. Р. X. O. 22. 290.

4) Ann. 268, 225.

5) Ж. Р. X. O. 24. 179.

6) Ann. 284, 326.

7) B. 27. 1696. Ж. Р. X. O. 29. 39.

8) B. 28. 1344.

9) Ibid.

10) B. 23. 1341.

11) Ann. 297, 174.

12) B. 29. 37.

цѣлей. Въ виду этого я подвергъ мой гликоль возстановленію въ тѣхъ же условіяхъ, какія указаны при терпингъ-гидратѣ.

Возстановленіе гликола іодистоводородной кислотой въ присутствіи краснаго фосфора.

Для возстановленія мы брали не чистый гликоль, а вышеуказанный іодуръ его; 5,0 этого іодора нагрѣвались съ іодисто-водородной кислотой въ присутствіи 1 гр. краснаго фосфора въ запаянной трубкѣ втеченіе 7 часовъ до 185°. Полученный продуктъ отдѣлился отъ іодистаго водорода и перегонялся съ водяными парами. Перешедшее окрашенное масло, оказавшееся легче воды, обезцвѣчивали сѣрноватисто-патріевой солью отъ избытка іода, сушили надъ хлористымъ кальціемъ и перегоняли. Продуктъ кипѣлъ 164¹/₂°—168° и имѣлъ запахъ керосина, не реагировалъ ни съ КМnO₄, ни съ сѣрной кислотой. Опредѣленіе физическихъ свойствъ его дало слѣдующее:

$$\text{Уд. вѣсъ } d_{21,60}^{21,60} = 0,7916; d_{4}^{21,6} = 0,7899.$$

Лучепреломленіе.

$$n_D = 1,435394.$$

Молекулярная рефракція:

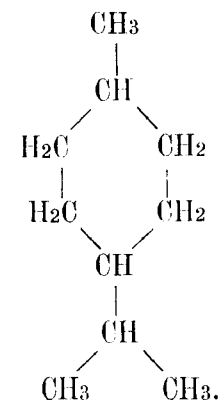
Вычисляется для C₁₀H₂₀:
46,03

Найдено:
46,184.

Вращенія плоскости поляризаціи продуктъ не имѣетъ.

Такимъ образомъ, при сравненіи свойствъ полученнаго нами продукта гидрогенизаціи гликола C₁₀H₂₀ съ приведенными выше свойствами того же самаго соединенія C₁₀H₂₀, получаемаго различными изслѣдователями, оказывается полное его сходство съ этими послѣдними соединеніями. Благодаря столь существенной аналогіи въ превращеніяхъ, съ одной стороны, моего гликола, а съ другой — терпингъ-гидрата и другихъ терпеновыхъ соединеній, безъ сомнѣнія, выясняется связь моего гликола съ послѣдними, — связь, которую можно было предполагать и раньше.

Теперь же, установивъ и подтвердивъ связь моего гликола съ терпеновыми соединеніями экспериментальнымъ путемъ, можно попытаться вывести для него, на основаніи повѣвшихъ изслѣдованій о строеніи терпеновъ, и структурную его формулу. Въ этомъ случаѣ, разумѣется, нужно прежде всего обратиться къ вышеназванному продукту полного возстановленія гликола — углеводороду C₁₀H₂₀ и въ своихъ соображеніяхъ и догадкахъ исходить изъ данныхъ о структурѣ этого углеводорода. Углеводородъ C₁₀H₂₀ представляетъ изъ себя ничто иное, какъ гексагидроцимолъ и имѣетъ слѣдующую структурную формулу:

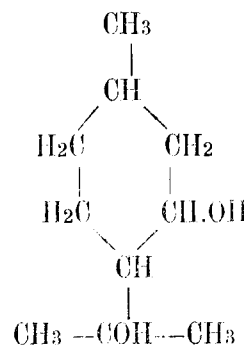


Для вывода отсюда формулы нашего гликола нужно замѣстить въ гексагидроцимолѣ два атома водорода на двѣ гидроксильныя группы. Какое положеніе займутъ обѣ группы, мы не можемъ сейчасъ указать, такъ какъ для этого требуются дальнѣйшія экспериментальныя данныя и прежде всего, разумѣется, установленіе структурной формулы самого діосфенола.

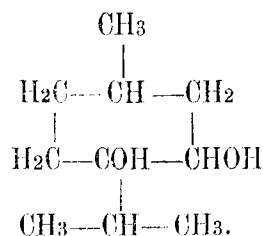
Къ этому мы вкортѣ возвратимся, а теперь приведемъ здѣсь нѣкоторые, аналогичные моему гликолу, извѣстные въ терпеномъ ряду гликолы, подходящіе по химическимъ свойствамъ къ моему гликолу и подтверждающіе формулу его, выведенную нами далѣе.

Такъ, напримѣръ, извѣстенъ гликоль, такъ называемый ментогликоль съ составомъ C₁₀H₁₈(OH)₂, полученный

Барбье¹⁾ при обработкѣ цитронелала 5% H_2SO_4 ; гликоль этотъ съ формулой



кристаллизуется въ бѣлыхъ листочкахъ съ т. п. $81,0—81,5^{\circ}$ и т. кипѣнія при 10 мм. $144—145^{\circ}$. Толлокко²⁾ при окисленіи ментена марганцево-кислымъ кали выдѣлилъ два физически изомерныхъ между собою гликола (ментенгликола) $C_{10}H_{18}(OH)_2$: 1) жидкій съ т. к. при 13,5 мм. $129,5—131,5^{\circ}$; $d_4^{20} = 1,0159$; 2) кристаллическій въ мелкошлячатыхъ кристаллахъ съ т. п. $76,5—77^{\circ}$. Оба изомеры были оптически недѣятельны, структурная формула ихъ имѣеть слѣдующій видъ:

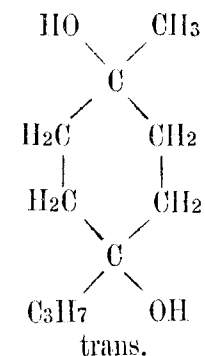
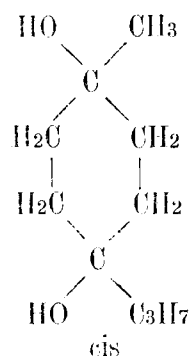


Существуетъ еще гликоль $C_{10}H_{18}(OH)_2$ терпинъ, получаемый многими изслѣдователями. Байеръ³⁾ предполагаетъ существованіе двухъ терпиновъ: *trans* и *cis* терпиновъ, которымъ онъ придаетъ формулы:

1) С. VI. 1897, 304.

2) Ж. Р. Х. О. 1897, 157.

3) В. 26, 2866.



Trans-терпинъ получается Байеромъ изъ *trans* динентендибромида и имѣеть точку пл. $156—158^{\circ}$ и т. к. $263—265^{\circ}$.

Cis терпинъ получается изъ *cis* динентендибромида и имѣеть т. пл. $102—105^{\circ}$ и т. к. $258,5^{\circ}$.

Мой гликоль, очевидно, ближе подходитъ къ *cis* терпину Байера.

Байеромъ, кромѣ того, былъ полученъ гликоль $C_{10}H_{18}(OH)_2$ омыленіемъ уксуснаго эфира, выдѣленнаго дѣйствіемъ уксуснокислаго серебра на гидробромидъ дигидрокарвеола. Гликоль плавился при $110,5—112^{\circ}$.

Перейдемъ теперь къ жидкой, не перегоняющейся съ водяными парами части, полученной при восстановленіи діосфенола металлическимъ натріемъ.

Жидкая часть, не перегоняющаяся съ водяными парами, выдѣленная при восстановленіи діосфенола металлическимъ натріемъ.

Жидкая часть, не перегоняющаяся съ водяными парами, полученная при восстановленіи діосфенола метал. Na., какъ было сказано выше, заключалась частью въ пластинкахъ, между которыми проливалась твердая часть, частью же въ петролейномъ эфирѣ, служившемъ для промыванія твердой части при отдѣленіи ея отъ жидкой по другому способу. Изъ пластинокъ жидкая часть извлекалась эфиромъ, и эфирная

вытяжка соединилась съ вышеуказаннымъ растворомъ ея въ петролейномъ эфирѣ; растворитель удаленъ, и полученный продуктъ оставленъ для кристаллизаціи. Такъ какъ вещество не кристаллизовалось, его подвергли очищенію при помощи перегонки, причемъ подь давленіемъ 13mm. была получена незначительная часть, перегоняющаяся до $141,5^{\circ}$, большая же часть перешла въ предѣлахъ $141,5—145^{\circ}$. При повторной перегонкѣ вещество кипѣло подь давленіемъ 16mm. $146^{\circ}—149^{\circ}$ и при стояніи не закристаллизовывалось. Такъ какъ по условіямъ отдѣленія жидкой части отъ твердой, въ жидкой части можно было предполагать присутствіе твердой части, оказавшейся, какъ мы раньше видѣли, гликоломъ, то для кристаллизаціи къ жидкой части былъ прибавленъ кристалликъ этого гликола. Образовавшаяся почти тотчасъ кристаллическая бородавка черезъ недѣлю разрослась въ сплошную кристаллическую массу. Выдѣленные отсюда кристаллы оказались, какъ и слѣдовало ожидать, вышеизслѣдованнымъ гликоломъ. По выдѣленіи кристаллическаго вещества осталась всетаки жидкая часть, къ которой были присоединены жидкія части, кипящія при вышеуказанной перегонкѣ выше $141,5^{\circ}—145^{\circ}$. Полученное такимъ образомъ вещество не кристаллизовалось ни при какихъ условіяхъ и даже при прибавленіи кристалликовъ твердаго гликола. Эта жидкая часть кипѣла при $115—130^{\circ}$ подь давленіемъ 13mm. и представляла изъ себя густую жидкость, безъ запаха, съ охлаждающе-жгучимъ вкусомъ: вещество растворялось во всѣхъ тѣхъ растворителяхъ, въ которыхъ растворяется и вышеизслѣдованный кристаллическій гликоль.

Опредѣленіе уд. вѣса при $21,6^{\circ}$ дало:

$$d_{\frac{21,6}{21,6}} = 0,9950; \quad d_{\frac{21,6}{4}} = 0,9957.$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха дало:

$$n_D = 1,47877$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для $C_{10}H_{20}(OH)_2$ по

числамъ Коуранди:

49,07

Найдено:

49,00.

При изслѣдованіи вращенія плоскости поляризаціи вещества, оно оказалось оптически недѣятельнымъ.

Судя по вышеуказаннымъ даннымъ, мнѣ кажется, нельзя сомнѣваться въ томъ, что и жидкая, не перегоняющаяся съ водяными парами, часть, полученная при возстановленіи діосфенола метал. натріемъ, представляетъ изъ себя гликоль, изомерный съ получающимся при той же реакціи кристаллическимъ гликоломъ. Изомерию въ данномъ случаѣ, по моему мнѣнію, можно скорѣе всего считать физической, а не химической. Совершенно аналогичный случай можно указать при окисленіи марганцево-кислымъ кали ментола, произведенное Толлочко: онъ также получилъ при этомъ два физически изомерныхъ ментенгликола, состава $C_{10}H_{18}(OH)_2$, изъ которыхъ одинъ кристаллическій, а другой жидкій.

Изъ производныхъ жидкаго гликола мною былъ изученъ только іодуръ его.

Іодуръ жидкаго гликола.

Получивъ раньше при іодированіи кристаллическаго гликола неопредѣленный продуктъ, содержащій частью и продукты почти полного возстановленія гликола, мы при приготовленіи іодора жидкаго гликола постарались выбрать по возможности такія условія, чтобы возстановленіе гликола ограничивалось бы, по крайней мѣрѣ, одной гидроксильной группой. Опытъ въ данномъ случаѣ мы производили при болѣе высокой температурѣ, именно, при 150° .

5,0 вещества закипало съ насыщенной при -20° іодисто-водородной кислотой въ трубку и нагревались впродолженіе 6 часовъ до 150° . Полученный при такихъ условіяхъ

продуктъ кипѣть при 9 мм. 112—114° и представлять желтоватую жидкость съ запахомъ іодистаго ментила.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса дало:

$$d_{20,6}^{20,6} = 1,359;$$

Лучепреломленіе въ аппаратѣ Пульфриха:

$$n_D = 1,520771.$$

Молекулярная рефракція.

Вычисляется для $C_{10}H_{19}J$:

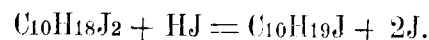
59,3547

Найдено:

59,35.

Опредѣленіе вращения плоскости поляризаціи показало оптически недѣятельное вещество.

Какъ видно изъ приведенныхъ данныхъ, нашъ опытъ удался вполне, и мы получили моноіодистый продуктъ $C_{10}H_{19}J$, какъ результатъ неполнаго возстановленія гликола, согласно формуль:



Выводы на основаніи реакціи возстановленія діосфенола.

Сопоставляя всѣ вышеприведенныя данныя, касающіяся продуктовъ возстановленія діосфенола металлическимъ натріемъ, мы видимъ, что при этомъ получаются слѣдующія вещества: 1) перегоняющееся съ водяными парами жидкое вещество, оказавшееся физическимъ оптически недѣятельнымъ изомеромъ обыкновеннаго ментола; 2) не перегоняющіяся съ водяными парами 2 вещества:

а) кристаллическое вещество, представляющее по своей химической природѣ гликоль состава $C_{10}H_{18}(OH)_2$, принадлежащій къ ряду терпеновыхъ соединеній;

б) жидкое вещество, оказавшееся гликоломъ, физически изомернымъ первому гликолу.

Что касается строенія всѣхъ этихъ соединеній, то оно связано, какъ мы указали уже раньше, съ установленіемъ структурной формулы діосфенола, къ чему мы и переходимъ.

Опредѣленіе структурной формулы діосфенола.

Мы видѣли, что гликоль, полученный возстановленіемъ діосфенола металлическимъ Na, подъ влияніемъ іодистаго водорода и краснаго фосфора почти нацѣло возстановляется въ гексагидроцимолъ $C_{10}H_{20}$. Въ виду близкой связи діосфенола съ получаемымъ изъ него гликоломъ, мнѣ крайне важно было прослѣдить то безкислородное соединеніе, которое является продуктомъ полнаго возстановленія самаго діосфенола. Мнѣ казалось наиболее цѣлесообразнымъ испытать, не будетъ ли діосфенолъ, несмотря на то, что имѣетъ въ составѣ альдегидную группу, превращаться аналогично гликолу и другимъ терпеновымъ соединеніямъ, принадлежность къ которымъ діосфенола уясняется на основаніи установленнаго терпеноваго происхожденія родственнаго ему гликола. Поэтому, я повторилъ опытъ возстановленія іодистоводородной кислотой въ присутствіи краснаго фосфора, произведенный надъ гликоломъ, съ самымъ діосфеноломъ.

Возстановленіе діосфенола іодисто-водородной кислотой въ присутствіи краснаго фосфора.

5,0 діосфенола нагревалось съ іодистоводородной кислотой въ присутствіи 1,0 краснаго фосфора въ запаянной трубкѣ, выдержаніе 10 часовъ до 200°. При открываніи трубки давленіе въ ней было очень велико. Послѣ очищенія продукта такимъ же образомъ, какъ указано выше при гликолѣ, онъ перегонялся вѣскольکو разъ надъ металлическимъ натріемъ для удаленія слѣдовъ іода. Продуктъ кипѣлъ отъ 165°—168°, имѣлъ чистый керосиновый запахъ и не реагировалъ ни съ бромомъ, ни съ марганцевокислымъ кали, ни съ сѣрной кислотой. Определеніе физическихъ свойствъ дало слѣдующее:

Удельный вѣсъ.

$$d_{21,6}^{21,6} = 0,7917; \quad d_{4}^{21,6} = 0,7899$$

Лучепреломленіе.

$$n_D = 1,435392.$$

Молекулярная рефракція.

Вычислено для $C_{10}H_{20}$:
46,03Найдено:
46,184

Вращенія плоскости поляризаціи продуктъ не имѣеть.

Опредѣленіе плотности пара по Виктору Мейеру дало слѣдующее:

- 1) $P = 0,087$; $t = 19,4^0$; $V = 16,4$
 $H = 755$; $h = 16,3$;
 2) $P = 0,052$; $t = 18,4$; $V = 9,57$
 $H = 755$; $h = 15,7$;

Плотность пара 1) = 4,52
 2) = 4,62

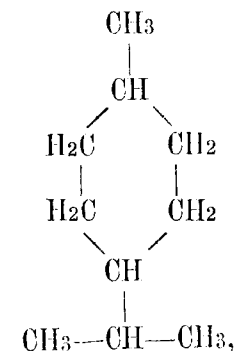
Вычисляется для $C_{10}H_{20}$: 4,84

Изъ свойствъ полученнаго вещества представляется яснымъ, что продуктомъ полного возстановленія діосфенола является тотъ же углеводородъ $C_{10}H_{20}$ — гексагидроцимолъ, названный Вагнеромъ ментаномъ, получающійся, какъ было выше указано, при гидрогенизаціи многихъ терпеновыхъ соединений.

Физическія свойства моего углеводорода ближе всего подходятъ, какъ можно видѣть изъ приложенной здѣсь таблицы, къ физическимъ свойствамъ углеводородовъ, полученныхъ Щукаревымъ, Валлахомъ и Беркенгеймомъ.

Щукаревъ . . .	Изъ терцингидрата	168—170°	0,737 (15°)		
Валлахъ и Беркенгеймъ . . .	Изъ хлористаго шипена	160—165°	0,795 (20°)	1,43701	4,86
Беркенгеймъ . . .	Изъ ментена	169—170,5°	0,796 (15°)		
Валлахъ . . .	Изъ фенхиловаго спирта	160—165°	0,7945 (22°)	1,437	
я	Изъ гликола	164½—168°	0,7916 (21,6°)	1,435397	4,62

Такимъ образомъ, изъ вышеприведеннаго опыта съ очевидностью слѣдуетъ, что діосфенолъ является производнымъ гексагидроцимола и ему необходимо приписать гидрогенизированное ядро цимола, т. е. формулу



въ которой, согласно доказанной альдегидо-фенольной природы діосфенола, одинъ атомъ водорода замѣненъ гидроксильномъ, и 2 атома водорода кислородомъ альдегидной группы. Кроме того, въ виду принадлежности діосфенола къ феноламъ, нужно допустить существованіе въ діосфенолѣ одной двойной связи, тогда конструированная, такимъ образомъ, формула будетъ вполне соответствовать установленной эмпирической формулѣ діосфенола $C_{10}H_{16}O_2$. После всего этого, наиболее существеннымъ и труднымъ, по моему мнѣнію, является рѣшеніе вопроса о положеніи въ вышеуказанной формулѣ гидроксильной и альдегидной группъ, равно какъ и о нахожденіи мѣста двойной связи. Что касается альдегидной группы, то мы уже теперь, на основаніи приписаннаго діосфенолу гидрогенизированнаго цимольнаго ядра, должны отнести ея положеніе въ одну изъ боковыхъ цѣпей структурной формулы діосфенола, что, какъ мы увидимъ далѣе, не составитъ для насъ никакихъ затрудненій. Гораздо труднѣе и запутаннѣе представляется вопросъ о мѣстѣ нахожденія гидроксильной группы и связаннаго вмѣстѣ съ этимъ положенія двойной связи. Какъ фенолъ, діосфенолъ, разумѣется, имѣеть гидроксильную группу въ цимольномъ ядрѣ, но какое положеніе, орто-мета или пара, занимаетъ эта

группа — и составляет вопрос, который предстоит разрешить намъ дальнѣйшими изслѣдованіями. Нѣкоторый свѣтъ въ этомъ отношеніи, несомнѣнно, бросаетъ получение при возстановленіи діосфенола металлическимъ Na жидкаго продукта, оказавшагося стереомеромъ обыкновеннаго ментола, но для полнаго выясненія вопроса и большей обоснованности моихъ выводовъ, мнѣ казалось необходимымъ обратиться къ болѣе надежнымъ даннымъ, могущимъ имѣть въ этомъ отношеніи рѣшающее значеніе. Эти данныя можно было добыть только при изученіи превращеній діосфенола, свойственныхъ многимъ соединеніямъ жирнаго и ароматическаго ряда. Изъ этихъ превращеній я остановился на превращеніяхъ нѣкоторыхъ соединеній подѣ влияніемъ водоотнимающихъ веществъ. Многія гидроксилъ-содержащія соединенія жирнаго и ароматическаго ряда, какъ извѣстно, подѣ влияніемъ водоотнимающихъ веществъ, какъ то: фосфорнаго ангидрида, сѣрной кислоты, хлористаго цинка, кислаго сѣрнокислаго калия, нитросѣрнокалиевой соли и др. теряютъ воду и переходятъ въ соответствующій углеводородъ безъ отщепленія боковыхъ группъ.

Такимъ образомъ, напр. получаютъ изъ соответствующихъ спиртовъ жирнаго и ароматическаго ряда ихъ непредѣльные углеводороды. Кромѣ того, и многіе гидроароматическіе спирты подчиняются той же самой законности въ превращеніяхъ, напр., ментолъ, карвоментолъ, борнеолъ и др. Между прочимъ, какъ мы видѣли раньше, и мой ментолъ, полученный возстановленіемъ металлическимъ натріемъ моего кетона, подѣ влияніемъ P_2O_5 , даетъ ментенъ. Фенолы же, подѣ влияніемъ водоотнимающихъ веществъ въ большинствѣ случаевъ отщепляютъ только боковыя цѣпи. Напримѣръ, тимолъ, какъ показали Энгельгардтъ и Лачиновъ, подѣ влияніемъ P_2O_5 , переходитъ въ метакрезолъ и пропиленъ¹⁾. Карвакролъ по Кекуле²⁾ въ тѣхъ же условіяхъ даетъ ортокрезолъ и также пропиленъ.

1) Zeitschrift f. Chemie 1869, 621.

2) В. 7. 1006.

Въ виду принадлежности діосфенола съ одной стороны къ феноламъ я полагаю, что онъ можетъ претерпѣвать, подѣ влияніемъ P_2O_5 , превращенія, аналогичныя превращеніямъ тимола и карвакрола, хотя, надо сознаться, что въ литературѣ относительно хода реакціи при этомъ для соединеній, аналогичныхъ діосфену, имѣется весьма мало указаній. Можно только указать на нѣсколько примѣровъ обработки водоотнимающими веществами кетоновъ. Напр., Рейтеръ¹⁾ удалось, дѣйствіемъ на обыкновенную камфору хлористымъ цинкомъ, выдѣлать ортокрезолъ, но онъ не могъ выяснитъ происходящихъ при реакціи сложныхъ превращеній. Кромѣ того, извѣстенъ фактъ полученія Лустигомъ²⁾, при дѣйствіи на карвогъ хлористымъ цинкомъ, карвакрола.

Если бы мои вышеуказанныя предположенія оправдались, то по продуктамъ, получающимся при дѣйствіи на діосфенолъ P_2O_5 , легко можно бы было опредѣлить положеніе фенольной группы въ діосфену и, вмѣстѣ съ этимъ, мѣсто двойной связи. Имѣя въ виду все это, я приступилъ къ изученію продуктовъ обработки діосфенола P_2O_5 .

Обработка діосфенола фосфорнымъ ангидридомъ.

5,0 діосфенола смѣшивались съ 5,0 фосфорнаго ангидрида и смѣсь сначала слабо нагрѣвалась на водяной банѣ, а затѣмъ для окончанія реакціи ее пришлось нагрѣть на голомъ огнѣ, причемъ получилась буровато-окрашенная масса и, кромѣ того, при нагрѣваніи замѣчено было отдѣленіе какого-то горючаго газа. При перегонкѣ полученной массы съ водяными парами въ приемникъ перешло масло, по удѣльному вѣсу тяжелѣе воды, съ фенольнымъ запахомъ. Это масло я затѣмъ обработалъ NaOH, въ которомъ оно растворялось; изъ раствора удалилъ могущія быть въ немъ примѣси выбалтывающимъ послѣднихъ эфиромъ. По отдѣленіи эфира щелочной растворъ

1) Ber. 16, 625.

2) Ber. 19, 11.

разложить еѣрной кислотой и выдѣлившееся при этомъ вещество извлечь эфиромъ. По удаленіи эфира осталась желтоватая довольно густая, не кристаллизующаяся жидкость съ фенольнымъ запахомъ, дающая съ хлорнымъ желѣзомъ фіолетово-голубое окрашиваніе. Уже по качественной реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ можно было убѣдиться, что мы имѣемъ дѣло не съ обыкновеннымъ феноломъ, дающимъ, какъ извѣстно, съ хлорнымъ желѣзомъ характерное интенсивно фіолетовое окрашиваніе, а съ однимъ изъ его гомологовъ. По качественной реакціи и физическимъ свойствамъ я склоненъ быть признать его скорѣе однимъ изъ крезоловъ, именно, метакрезоломъ: ортокрезоль и паракрезоль, какъ извѣстно, представляютъ твердыя вещества — первое съ т. п. 30—31,5°, второе съ т. п. 36°. Для большей убѣдительности моихъ выводовъ, я постарался охарактеризовать полученный фенолъ приготовленіемъ наиболѣе характерныхъ для него производныхъ, именно, бромистаго соединенія.

Бромистое соединеніе фенола, полученнаго обработкой діосфенола фосфорнымъ ангидридомъ.

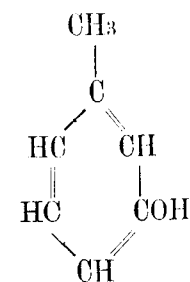
Бромистое соединеніе моего фенола я получалъ аналогично полученію Клагеса мѣ трибромистаго метакрезола¹⁾; къ 1,0 фенола прибавлялъ избытокъ брома и по разбавленіи водой выдѣлившуюся твердую массу отдѣлялъ и прожималъ между пластинками. Получившіеся между массой вещества кристаллики я отобралъ, высушилъ между пластинками и перекристаллизовывалъ изъ спирта. Послѣ первой кристаллизаціи вещество плавилось при 79°, послѣ 2 и 3 перекристаллизацій т. плавленія бромистаго соединенія была 81—82°.

При сравненіи полученнаго мной бромистаго соединенія фенола съ трибромистымъ метакрезоломъ Клагеса, имѣющимъ т. плавленія 80—82°, выясняется тождество моего бромистаго

¹⁾ В. 32, 2568.

соединенія съ трибромистымъ метакрезоломъ и, вмѣстѣ съ этимъ, подтверждается высказанное мною предположеніе, что однимъ изъ продуктовъ обработки діосфенола P₂O₅ является скорѣе всего метакрезоль. Отсюда же несомѣнно слѣдуетъ, что другой продуктъ (газообразный) образовался на счетъ отщепившейся при реакціи боковой цѣпи. Къ сожалѣнію, вслѣдствіе незначительныхъ количествъ этого вещества изслѣдовать его мнѣ совершенно не удалось; могу лишь сказать, что этотъ газъ горючъ и обезцвѣчиваетъ бромъ такъ же, какъ непредѣляныя соединенія.

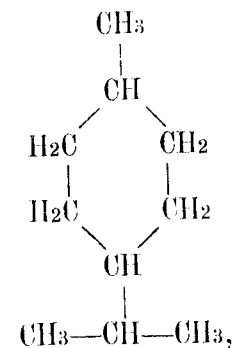
Полученіе при дѣйствіи на діосфенолъ P₂O₅ метакрезола



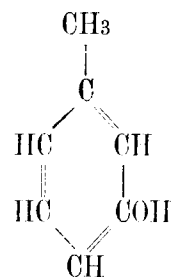
исключаетъ возможность положенія альдегидной группы въ формулѣ діосфенола при метиловой группѣ гексагидроцимола, слѣдовательно, ее нужно отнести къ изопропильной группѣ.

Изъ всего матеріала, касающагося вывода структурной формулы діосфенола, мы можемъ сдѣлать нижеслѣдующіе выводы.

1) Діосфенолъ, являясь производнымъ гексагидроцимола

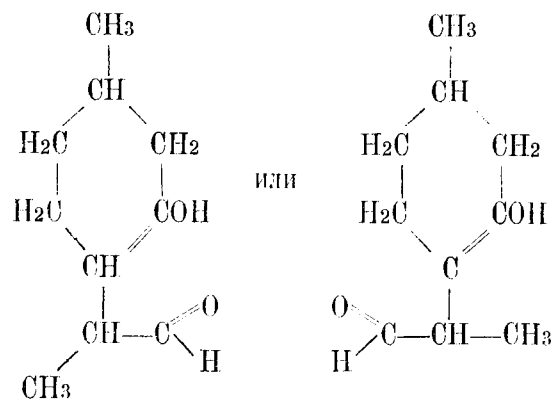


при дѣйствіи на него фосфорнаго ангидрида даетъ метакрезоль.



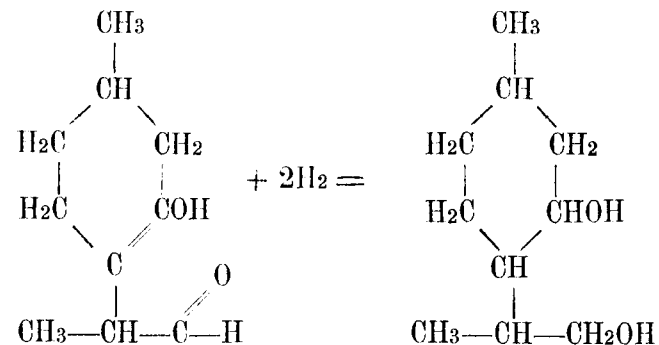
2) Альдегидная группа въ диосфеноль, производя послѣдній отъ гексагидроцимола, можетъ находиться только въ боковой цѣпи и, именно, въ изопронильной группѣ.

Отсюда на основаніи установленнаго возрѣнія на диосфеноль, какъ на альдегидофеноль, формула его можетъ быть представлена слѣдующимъ образомъ:



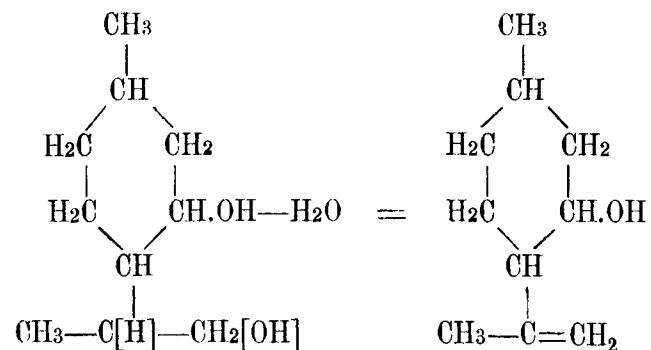
Установивъ формулу диосфенола, намъ уже можно объяснить образование различныхъ, полученныхъ нами изъ диосфенола производныхъ, равно какъ и установить ихъ формулы. Мы видѣли, что при восстановленіи диосфенола металлическимъ натріемъ получилось три продукта: жидкій ментоль и два гликола съ составомъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{OH})_2$: кристаллическій и жидкій.

Образованіе гликола при названной реакціи объясняется очень легко изъ выведенной формулы диосфенола, именно:

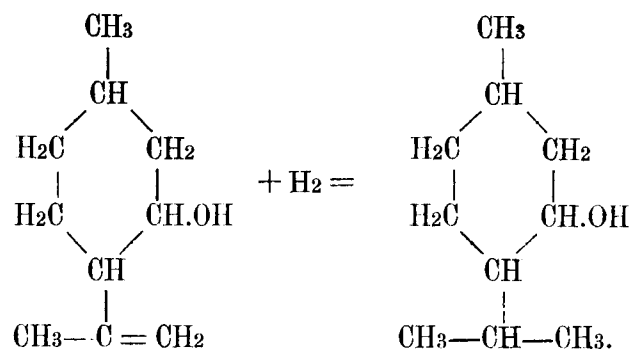


Труднѣе объяснить полученіе при восстановленіи диосфенола Na ментола. Всего вѣроятнѣе, по моему мнѣнію, предположить, что ментоль является продуктомъ отщепленія воды изъ образовавшагося гликола и дальнѣйшаго восстановленія до ментола получившагося при этомъ промежуточнаго продукта.

Отщепляя частицу воды отъ гликола въ направленіи указанномъ ниже



мы должны получить изомерный дигидрокарвеолу алкоголь, который затѣмъ восстанавливается самостоятельно до ментола



В. Реакціи окисленія діосфенола.

Реакціями возстановленія діосфенола и изученіемъ получающихся при этомъ продуктовъ, какъ видно изъ предъидущаго, была вполне установлена химическая природа діосфенола и его структурная формула. Для полноты и законченности всего фактическаго матеріала, касающагося превращеній діосфенола, равно какъ и дѣлаемыхъ отсюда выводовъ съ цѣлью всесторонней характеристики діосфенола, мнѣ пришлось остановиться и на реакціяхъ окисленія діосфенола.

Это тѣмъ болѣе важно, что попытки въ этомъ направленіи, предпринимавшія прежними изслѣдователями, страдаютъ отсутствіемъ послѣдовательности, съ одной стороны, и полной неопредѣленностью выводовъ относительно получающихся при этомъ продуктовъ, — съ другой.

Изъ сказаннаго ранѣе мы знаемъ, что дѣйствіемъ на діосфенолъ расплавленнымъ ѣдкимъ кали Шимояма получилъ кристаллическую кислоту съ составомъ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, названную имъ діоловой, съ точкой плавленія 86° ; такого же состава кислоту съ точкой плавленія $96\text{---}97^\circ$ онъ получилъ и при обработкѣ діосфенола спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали.

Попытка Шимоямы къ окисленію діосфенола марганцево-кислымъ кали не удалась, въ виду полной неопредѣленности продуктовъ окисленія. Бялобржескій при обработкѣ діосфенола КОН получилъ тѣ же результаты, что и Шимояма,

именно: кислоту $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; кромѣ того, Бялобржескій окислялъ діосфенолъ влажной окисью серебра и получилъ жидкую кислоту съ составомъ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Вотъ и всѣ, извѣстныя до сего времени, данныя о реакціи окисленія діосфенола. Насколько онѣ неполны и неопредѣленны, видно изъ того, что окисленіе прежними изслѣдователями производилось исключительно въ щелочномъ растворѣ, кромѣ того, Шимояма не только получилъ кислоту, отличную отъ кислоты Бялобржескаго, но даже и не соответствующую составу діосфенола. Къ тому же нужно прибавить, что со стороны прежнихъ изслѣдователей, въ виду невыясненности вопроса о природѣ діосфенола и его формулы, не могло быть и рѣчи о болѣе подробномъ изслѣдованіи и ближайшемъ изученіи, какъ самой реакціи окисленія, такъ и получающихся при этомъ продуктовъ.

Приступая къ окисленію діосфенола, я рѣшилъ вести дѣло систематически, послѣдовательно переходя отъ одного окислителя къ другому и производя реакціи окисленія въ различныхъ условіяхъ. Мною было испытано отношеніе діосфенола къ слѣдующимъ окислителямъ: 1) къ KMnO_4 ; 2) къ смѣси Бекмана ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$); 3) $\text{Ag}_2\text{O.H}_2\text{O}$.

Окисленіе діосфенола марганцевокислымъ кали.

10,0 измельченнаго діосфенола, разболтаннаго съ 1000 к. с. воды, помѣщались въ бутылъ, куда при обыкновенной температурѣ приливалось небольшими порціями 2200 к. с. 1% раствора KMnO_4 при постоянномъ взбалтываніи. Окисленіе шло очень медленно и продолжалось приблизительно 7 дней, послѣ чего вся смѣсь для нейтрализаціи выдѣленнаго КОН насыщалась CO_2 . Затѣмъ продукты окисленія подвергали перегонкѣ съ водяными парами, причѣмъ предполагаемая не вошедшей въ реакцію часть діосфенола, равно какъ и другіе, образовавшіеся при реакціи нейтральные продукты, отгонялись, а кислота въ видѣ калиевой соли оставалась вмѣстѣ съ окислами марганца

въ перегонной колбѣ. Отдѣливъ фильтрованіемъ жидкость отъ окисловъ марганца и убѣдившись реакціей съ хлорнымъ желѣзомъ въ отсутствіи въ ней діосфенола, я разлагалъ еѣ H_3PO_4 и выдѣлившуюся при этомъ свободную кислоту извлекалъ эфиромъ. По удаленіи большей части растворителя, остатокъ оставялся при обыкновенной температурѣ для кристаллизаціи, но даже при долгомъ стояніи полученнаго продукта все таки не удалось получить кристаллическаго вещества. Вещество представляло изъ себя густую, сиропообразную жидкость бураго цвѣта, съ довольно рѣзкимъ, напоминающимъ оксимасляную кислоту запахомъ. При перенесеніи этой жидкости въ эксикаторъ она становилась все гуще и гуще, но все-таки даже при $\frac{1}{2}$ годовомъ стояніи не закристаллизовалась: вещество было, повидимому, сходно съ тѣмъ неопредѣленнымъ продуктомъ, который получилъ Шимомаяма при окисленіи діосфенола также KMnO_4 . Шимомаяма далѣе не дѣлалъ никакихъ попытокъ къ очищенію вещества и полученію болѣе опредѣленныхъ данныхъ о характерѣ и составѣ этого вещества. Я же приступилъ къ дальнѣйшему очищенію полученнаго продукта.

Прежде всего я попытался очистить полученную кислоту переводеніемъ ея въ натронную соль, обезцвѣчиваніемъ углемъ и обратнымъ ея выдѣленіемъ изъ натронной соли, но получилъ тѣ же результаты, что и прежде. Предполагая, что при окисленіи діосфенола KMnO_4 должна образоваться во всякомъ случаѣ кристаллическая кислота, я старался найти причины, мѣшающія кристаллизаціи полученной мной кислоты и натолкнулся на слѣдующій фактъ, служившій главнымъ тормазомъ для кристаллизаціи, но устраненіи котораго полученная мной кислота весьма скоро и удобно застывала въ кристаллическую массу. Какъ уже сказано, продуктъ окисленія діосфенола я насыщалъ CO_2 и отфильтрованный растворъ калиевой соли кислоты послѣ разложенія H_3PO_4 извлекалъ эфиромъ. При повтореніи моихъ опытовъ я замѣтилъ, что при подкисленіи H_3PO_4 , въ самомъ началѣ, выдѣлялся бураго цвѣта сгустокъ

смолоподобнаго тягучаго вещества. Прежде я прямо извлекалъ эфиромъ все продукты разложенія, въ томъ числѣ и сгустки вышесказаннаго вещества, — въ этомъ случаѣ кристаллизаціи кислоты не происходило. Въ виду того, что сгустки эти появляются только въ началѣ подкисленія, у меня явилось подозрѣніе о возможности нахождения въ данномъ случаѣ по крайней мѣрѣ двухъ веществъ кислотнаго характера, изъ которыхъ одно — смолообразное — препятствуетъ другому кристаллизоваться, почему при послѣдующихъ моихъ опытахъ я удалялъ механически сначала это смолообразное вещество, а затѣмъ уже извлекалъ другое вещество эфиромъ. При такой постановкѣ дѣла мнѣ удалось почти тотчасъ же получить кристаллическій продуктъ окисленія діосфенола. Онъ представлялъ изъ себя кристаллическую массу, пропитанную жидкимъ веществомъ, имѣющую рѣзкій, напоминающій оксимасляную кислоту запахъ, съ примѣсью слабаго запаха керосина. Такъ какъ рѣзкость запаха при стояніи на воздухѣ уменьшалась, то являлось предположеніе о присутствіи въ смѣси какого то летучаго вещества, для отдѣленія котораго вся масса полученной кислоты помещалась въ эксикаторъ надъ известью.

Очищеніе и перекристаллизація твердой кислоты, полученной при окисленіи діосфенола KMnO_4 .

Такъ какъ, даже и послѣ долгаго стоянія въ эксикаторѣ, кристаллическая кислота содержала еще достаточно жидкой части, то для удаленія послѣдней я прожималъ кислоту между фарфоровыми пластинками и старался затѣмъ найти удобный для перекристаллизаціи растворитель: спиртъ, эфиръ, хлороформъ одинаково хорошо растворяютъ и жидкую и твердую части полученнаго мной продукта. Въ концѣ концовъ я растворялъ кислоту въ лигроинѣ, причемъ при почти полной нерастворимости въ немъ жидкой части, твердая часть болѣе или менѣе растворялась, особенно въ кипящемъ

лигроинѣ. Лигроинныя вытяжки, почти совершенно безцвѣтныя, выдѣляли бородавчатые, почти безъ запаха и цвѣта, кристаллы. Натолкувшись на этотъ фактъ, я при дальнейшей работѣ прямо, безъ предварительнаго прожиманія между форфоровыми пластинками, извлекалъ кристаллическую массу получаемой мною кислоты лигроиномъ, причемъ послѣ удаленія лигроина получались бородавчатые кристаллы. Кристаллы эти были перекристаллизованы еще нѣсколько разъ изъ смѣси лигроина и небольшого количества эфира. Выдѣленная такимъ образомъ кислота кристаллизовалась въ видѣ блестящихъ пластинокъ, безцвѣтныхъ и обладающихъ горьковатовязующимъ кислымъ вкусомъ. Точка плавленія кислоты, перекристаллизованной изъ лигроина — 104° , точка застыванія — 75° ; кислота хорошо растворялась въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, плохо въ лигроинѣ, петролейномъ эфирѣ и холодной водѣ; въ горячей водѣ лучше. Спиртовый растворъ кислоты не давалъ никакой реакціи съ хлорнымъ желѣзомъ.

Элементарный анализъ этой кислоты далъ слѣдующія цифры: 0,0432 кислоты дали 0,102 CO_2 и 0,038 H_2O .

Вычисляется для $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$:	Найдено:
C = 64,52 %	64,35 %
H = 9,67 %	9,76 %.

Получивъ вполне чистую кислоту, я приготовилъ изъ нея нѣкоторыя соли.

Соли твердой кислоты, полученной окисленіемъ діосфенола KMnO_4 .

Баріевая соль. Для полученія этой соли углекислый барій смѣшивался со спиртовымъ растворомъ кислоты, и смѣсь нагрѣвалась на водяной банѣ до улетучиванія спирта, продуктъ реакціи растворялся въ водѣ и, послѣ фильтраціи, оставлялся на нѣкоторое время при обыкновенной температурѣ, причемъ постепенно образовывались пластинчатые кристаллы баріевой соли кислоты. Въ виду незначительныхъ количествъ этой

соли она не анализировалась, а была переведена въ серебряную соль кислоты.

Серебряная соль. Къ водному раствору баріевой соли кислоты прибавлялся растворъ азотнокислаго серебра; смѣсь была сгущена выпариваньемъ на водяной банѣ и остатокъ поставленъ при обыкновенной температурѣ. Очень скоро появились хорошо образованные, мелкіе призматическіе кристаллы, которые были собраны на фильтрѣ, промыты водой и высушены.

Анализъ серебряной соли показалъ слѣдующее:

0,061 соли дали 0,0225 Ag.	
Отсюда вычисляется для $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Ag}$:	Найдено:
Ag. 36,85%	36,88%

Жидкая и летучая кислоты, полученные при окисленіи діосфенола KMnO_4 .

Выше было указано, что при окисленіи діосфенола получено мною собственно двѣ кислоты: одна кристаллическая, съ вышеописанными свойствами, и другая жидкая, почти нерастворимая въ лигроинѣ. Послѣ выдѣленія изъ смѣси обѣихъ кислотъ кристаллической кислоты лигроиномъ, жидкая кислота, представлявшая изъ себя сиропобразную жидкость сильно кислой реакціи, съ горьковатовязующимъ, неприятнымъ вкусомъ и запахомъ оксикислоты, подвергнута была замораживанію. Несмотря на всѣ мои попытки къ кристаллизаціи ея, она осталась жидкой, но, при двухъ-годовомъ стояніи въ эксикаторѣ, она выдѣлила нѣкоторое количество кристалловъ, оказавшихся по т. пл. 104° вышеуказанной твердой кислотой. Дальнѣйшее изслѣдованіе жидкой кислоты дало неопредѣленный результатъ, такъ какъ при перегонкѣ она кипѣла въ очень широкихъ предѣлахъ, при 19mm. $119-185^{\circ}$, что указывало на неопредѣленность продукта. Въ виду малыхъ количествъ расфракционировать ее мнѣ совершенно не удалось, равно

какъ не пришлось приготовить и анализировать ея солей, вслѣдствіе очень быстрой ихъ разлагаемости.

Кромѣ того, какъ я сказалъ выше, при окисленіи выдѣлялось какое то летучее вещество; это вещество было поглощено известью при стояніи продукта окисленія въ эксикаторѣ. Предполагая въ этомъ веществѣ какую нибудь летучую кислоту, я растворялъ известъ въ водѣ и профильтрованный растворъ кальціевой соли полученной летучей кислоты выпаривалъ на водяной банѣ, остатокъ снова растворялъ въ водѣ и выпаривалъ еще разъ. Остатокъ отъ второго выпариванія подкислялъ небольшимъ количествомъ H_2SO_4 и перегонялъ съ водяными парами. Перегнавшееся вещество, съ запахомъ уксусной кислоты, я отдѣлялъ и обрабатывалъ при нагреваніи углекислымъ серебромъ для полученія серебряной соли предполагаемой кислоты. Изъ горячаго раствора послѣ фильтрованія выдѣлились кристаллы серебряной соли.

Анализъ этой соли показалъ слѣдующее:

0,0335 соли дали 0,0195 Ag.

Вычислено для CN_3COOAg : Найдено:

Ag. 64,09% 58,2%.

Для серебряной соли пропионовой кислоты вычисляется 59,66%.

Слѣдовательно, летучая кислота оказалась пропионовой.

Окисленіе діосфенола хромовой смѣсью Бекмана.

Окисленіе діосфенола хромовой смѣсью еще никѣмъ не было произведено до моихъ изслѣдованій. Къ 5—10 граммамъ размельченнаго діосфенола прибавлялось постепенно нѣсколько большее, чѣмъ требуется по теоріи, количество смѣси Бекмана а на при постоянномъ встряхиваніи. Реакція велась приблизительно втеченіе 7-дней, причемъ при реакціи выдѣлялось очень значительное количество CO_2 , что было обнаружено пропусканіемъ выдѣляющагося газа въ баритовую воду. Продуктъ реакціи былъ нейтрализованъ содой и подвергнутъ перегонкѣ съ водяными парами, причемъ, кромѣ непрореаги-

ровавшаго діосфенола, въ перегонъ перешло небольшое количество со слабо-ароматическимъ запахомъ вещества. Большую часть оставшейся въ перегонной колбѣ жидкости я отогналъ съ цѣлью окончательнаго очищенія ея отъ діосфенола и упомянутаго ароматическаго вещества; послѣ этого діосфенола почти не оказалось, а ароматическое вещество я извлекъ эфиромъ. Остатокъ отъ отгонки, представлявшій натронную соль полученной кислоты, по сгущеніи разлагался H_3PO_4 и выдѣленная такимъ образомъ кислота извлекалась эфиромъ; лишній эфиръ отгонялся, а остатокъ, въ видѣ густой жидкости съ запахомъ оксимасляной кислоты, оставлялся для кристаллизаціи. Для поглощенія летучей части, аналогично выдѣленію кислоты при окисленіи марганцевокислымъ кали, получаемый продуктъ ставилъ въ эксикаторъ надъ известью, причемъ даже при шестимѣсячномъ стояніи онъ не закристаллизовался. Послѣ цѣлаго ряда попытокъ получить кристаллы этой кислоты, я не пробовалъ подвергнуть густую тягучую жидкую массу охлажденію до -20° , и тотчасъ же почти вся масса закристаллизовалась.

Очищеніе кислоты, полученной окисленіемъ діосфенола хромовой смѣсью Бекмана.

Очищеніе кислоты производилось аналогично очищенію вышеупомянутой кислоты, полученной дѣйствіемъ марганцевокислаго кали, съ тою только разницей, что первоначально кислота обыкновенно сушилась между пластинками, а затѣмъ уже выкристаллизовывалась изъ лигроина. Растворимость этой кислоты въ лигроинѣ, какъ оказалось, значительно болѣе, чѣмъ растворимость кислоты, полученной при окисленіи марганцевокислымъ кали. Кромѣ того, какъ жидкая, такъ и твердая часть ея растворимы въ немъ почти одинаково, что указывало, какъ и оказалось впоследствии, на полученіе не двухъ кислотъ, а одной твердой кислоты. Жидкость, примѣшивающаяся къ твердой кислотѣ, представляла изъ себя

ничто иное, какъ смѣсь красящаго вещества съ твердой кислотой. Поэтому, жидкую часть пришлось удалять возможно тщательнѣйшимъ образомъ высушиваніемъ между пластинками, небольшая даже сравнительно примѣсь жидкой части задерживала дальнѣйшую перекристаллизацию твердой кислоты изъ лигронна при обыкновенной температурѣ. Послѣ этого твердая кислота выкристаллизовывалась въ видѣ хорошо образованныхъ безцвѣтныхъ, принадлежащихъ, повидимому, къ ромбической системѣ кристалловъ, довольно крупныхъ, безъ запаха, съ горьковатымъ вкусомъ, растворимыхъ во всѣхъ органическихъ растворителяхъ и въ водѣ, отъ раствора $FeCl_3$ не дающихъ никакого окрашиванія. Точка плавленія кислоты была $45,5^{\circ}$.

Элементарный анализъ этой кислоты.

0,1525 вѣщ. дали 0,3635 CO_2 и 0,1205 H_2O .

Вычисляется для $C_{10}H_{16}O_3$:	Найдено:
C = 65,22 %	C = 65 %
H = 8,69 %	H = 8,75 %

Летучая кислота, поглощенная известью при стояніи продуктовъ окисленія въ эксикаторѣ, была выдѣлена тѣмъ же способомъ, какой указанъ при окисленіи марганцевокислымъ калиемъ.

Анализъ серебряной соли этой кислоты далъ слѣдующее:

0,0287 вѣщ. дали 0,0178 Ag.

Вычисляется для $C_8H_8O_2Ag$.	Найдено:
Ag. = 64,09 %	62,3 %

Окисленіе діосфенола влажной окисью серебра.

5—10 гр. размельченнаго діосфенола обрабатывались небольшиму влажной окисью серебра, растворенной въ водномъ аммиакѣ, слѣдовательно, окисленіе производилось въ щелочной средѣ. Обработка серебромъ продолжалась до прекращенія возстановленія металлическаго серебра въ видѣ зеркала на стѣнкахъ

сосудовъ, въ которыхъ производили реакцію. Продуктъ реакціи насыщали содой и перегоняли съ водяными парами. Натрошную соль кислоты, оставшуюся въ перегонной колбѣ, послѣ выпариванія я извлекалъ нѣсколько разъ абсолютнымъ спиртомъ и, по удаленіи спирта, обрабатывалъ эфиромъ для отдѣленія не вошедшаго въ реакцію діосфенола и могущихъ быть примѣняемыми нейтральныхъ веществъ. Очищенную такимъ образомъ соль полученной при окисленіи діосфенола кислоты, я затѣмъ разлагалъ H_3PO_4 и кислоту извлекалъ эфиромъ. Послѣ удаленія эфира, кислота, для поглощенія могущей быть летучей кислоты, была поставлена надъ известью въ эксикаторѣ. При этомъ оказалось, что ни при обыкновенной температурѣ, ни при замораживаніи, ни въ разрѣженномъ пространствѣ, кислота не кристаллизовалась; не кристаллизовалась также, какъ до, такъ и послѣ обезцвѣчиванія углемъ. Она представляла изъ себя очень густую, неподвижную, желтоватую жидкость съ раздражающимъ слизистыя оболочки носа запахомъ окисляющей кислоты; растворялась въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ, трудно въ водѣ и не окрашивалась отъ спиртоваго раствора $FeCl_3$.

Анализъ этой кислоты:

0,1185 вѣщ. дали 0,2832 CO_2 и 0,02208 H_2O .

Вычисляется для $C_{10}H_{16}O_3$:	Найдено:
C = 65,22 %	65,17 %.
H = 8,69 %	8,63 %.

Летучая кислота, полученная при окисленіи, была выдѣлена обычнымъ способомъ и анализъ ея серебряной соли далъ слѣдующее:

0,03017 вѣщ. дали 0,01765 Ag.

Вычисляется для $C_8H_7O_2Ag$:	Найдено:
Ag. = 59,66 %	58,5 %

Сопоставленіе данныхъ окисленія діосфенола и выводы изъ нихъ.

Сопоставляя все данныя, полученныя при окисленіи діосфенола въ нижеуказанной таблицѣ, мы будемъ имѣть слѣдующее:

Окислитель.	Твердыя кислоты.	Жидкія.	Летучія.
KMnO ₄ .	Твердая кислота состава C ₁₀ H ₁₆ O ₃ съ т. пл. 104°.	Жидкая кислота состава неопредѣленнаго.	Пропіоновая.
CrO ₃ .	Твердая кислота состава C ₁₀ H ₁₆ O ₃ съ т. пл. 43,5°.		Уксусная.
Ag ₂ O.		Жидкая кислота состава C ₁₀ H ₁₆ O ₃ .	Пропіоновая.

По составу и свойствамъ жидкой кислоты, полученной окисленіемъ діосфенола влажной окисью серебра, едва ли можно сомнѣваться, что она является тождественной съ кислотой, полученной Бялобржескимъ окисленіемъ діосфенола также влажной окисью серебра, но только не въ щелочномъ растворѣ, какъ у насъ, а въ нейтральномъ.

Что касается природы другихъ полученныхъ кислотъ, то, въ виду близкой родственной связи діосфенола къ ментолу, ментону, ментену и пулегону, можно предполагать, что продуктами окисленія діосфенола будутъ вещества болѣе или менѣе аналогичныя таковымъ же, полученнымъ при окисленіи ментола, ментена и пулегона рядомъ слѣдующихъ изслѣдователей: Морія¹⁾, Оппенгеймомъ²⁾, Артомъ³⁾, Бекманомъ⁴⁾, Землеромъ⁵⁾, Манассе и Руне⁶⁾, Толлочко⁷⁾, Вагнеромъ⁸⁾ и др.

1) Journ. of the Chem. Soc., 1881. 77;

2) Compt. rend. 1863. 363.

3) Ann. de Chim. phys. (6) 7. 440.

4) Ann. 289. 367.

5) B. 25. 3515; 26. 774.

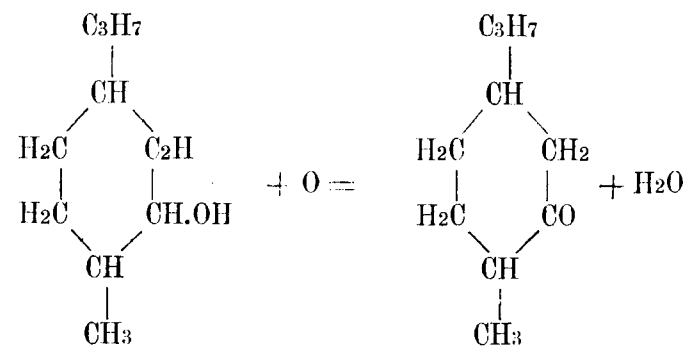
6) B. 27. 1818.

7) Ж. Р. Х. О. 29. 309.

8) B. 27. 1636.

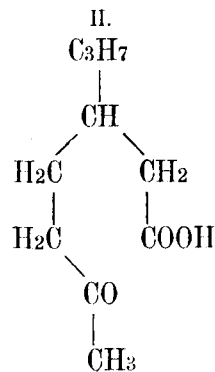
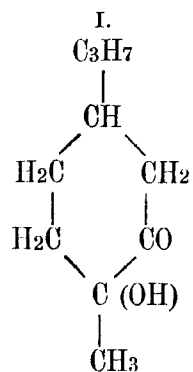
Сущность всехъ этихъ изслѣдованій сводится къ слѣдующему. Первые изслѣдователи, Морія и Оппенгеймъ, при окисленіи ментола не получили годныхъ для изслѣдованія продуктовъ. Артъ при окисленіи ментола марганцевокислымъ калиемъ получилъ муравьиную, пропионовую, масляную кислоты и, кромѣ того, жидкую кислоту C₁₀H₁₈O₃ и твердую съ т. пл. 86—87° состава C₇H₁₂O₄—β пимелиновую. Мерлендеръ¹⁾ при окисленіи ментола хромовой кислотой выдѣлилъ жидкую кислоту-кетоментиловую C₁₀H₁₈O₃ съ т. к. 292°; эта кетоментиловая кислота при окисленіи KMnO₄ окислилась въ твердую кислоту C₇H₁₂O₄ съ т. п. 86°, призванную имъ не β-пимелиновой по Арту, а нормальной пропилянтарной.

Процессъ окисленія по Мерлендеру идетъ въ слѣдующемъ направленіи: ментоль первоначально окисляется въ ментонъ:

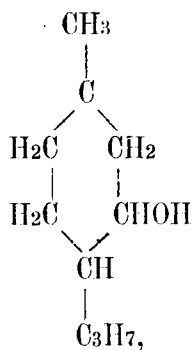


Дальнѣйшее окисленіе ментона происходитъ въ двухъ фазахъ, причемъ съ расщепленіемъ бензольнаго кольца получается описанная выше кетоментиловая кислота.

1) Диссертация „Beiträge zur Kenntniss des Menthol.“

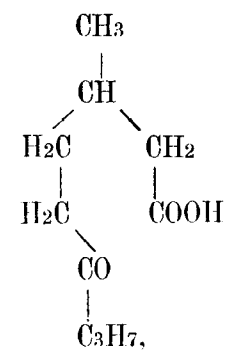


Кетоментиловая кислота, окисляясь, переходит затѣмъ въ кислоту β пимелиновую по Арту и нормальную пропилянтарную по Мерлендеру $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_3(\text{COOH})_2$. Очевидно, что Мерлендеръ, исходя изъ формулы ментола, не соответствующей нынѣ установленной, не могъ показать перехода кетоментиловой кислоты въ пропилянтарную. Позднѣе Бекманъ съ Мерлендеромъ¹⁾, на основаніи вполне установленной формулы ментола



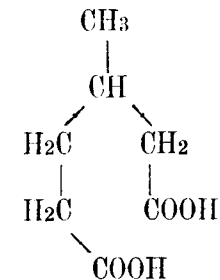
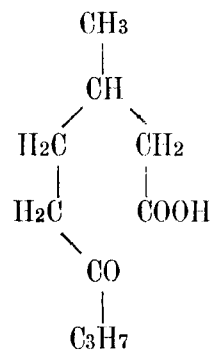
кетоментиловой кислоты придаютъ формулу

1) Ann. 289. 378.



что было подтверждено потомъ изслѣдованіями Землера¹⁾ и Манассе съ Рупе²⁾.

Дальнѣйшимъ продуктомъ окисленія кетоментиловой кислоты въ этомъ случаѣ будетъ уже не нормальная пропилянтарная, какъ раньше предполагалъ Мерлендеръ, а β метиладипиновая.



Полученіе въ данномъ случаѣ β метиладипиновой кислоты впоследствии установили также Землеръ и Манассе съ Рупе, а раньше тоже самое предполагалъ еще и Вальдепъ³⁾, основываясь на электропроводности этой двусосновой кислоты.

1) B. 25. 3515.

2) B. 27. 1818.

3) Zeitschr. f. phys. ch. 8,493.

причем продуктомъ расщепления является кислота состава $C_{10}H_{18}O_3$.

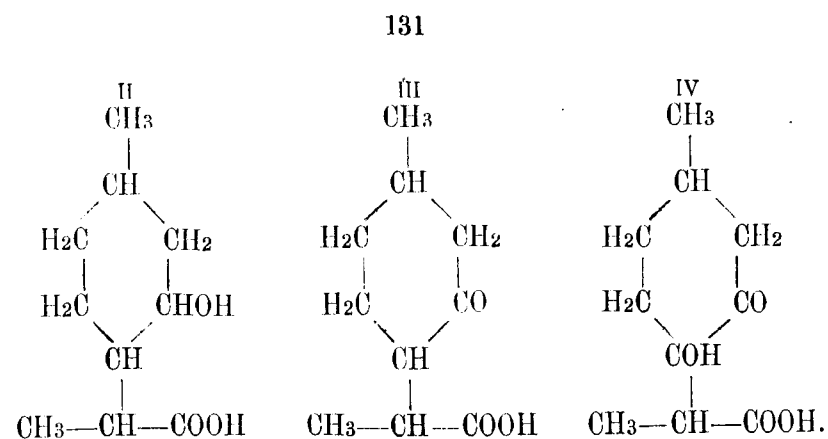
Эта кислота, вѣроятно, и будетъ моею твердой кислотою съ т. пл. 104° .

Эту твердую кислоту получили при обработкѣ діосфенола КОН Шимояма, а также и Бялобржескій. Ихъ кислота кристаллизуется съ одной частицей воды и имѣетъ т. пл. $96-97^{\circ}$. Разницу въ т. пл. между моею и ихъ кислотою, я думаю, можно объяснить или тѣмъ, что я имѣю кислоту безъ кристаллизационной воды, такъ какъ выкристаллизовывалъ ее изъ лигроина, а не изъ воды, какъ Шимояма и Бялобржескій, или же не полной чистотой ихъ продуктовъ.

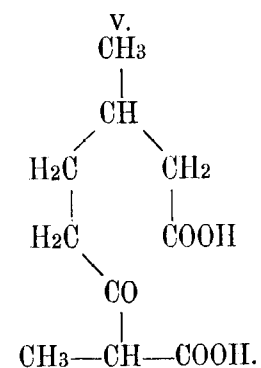
Что первоначальный ходъ окисленія діосфенола $KMnO_4$ идетъ въ вышеуказанномъ направленіи, подтверждается еще тѣмъ обстоятельствомъ, что, при окисленіи діосфенола менѣе энергичнымъ окислителемъ въ сравненіи съ $KMnO_4$, — влажной окисью серебра — получается жидкая кислота состава $C_{10}H_{16}O_3$ — именно та, которая получается въ первую фазу при окисленіи діосфенола $KMnO_4$.

Эту жидкую кислоту получили при окисленіи діосфенола $Ag_2O \cdot H_2O$ также и Бялобржескій; та же кислота, по всей вѣроятности, заключалась и въ томъ неопредѣленномъ продуктѣ, полученномъ при окисленіи діосфенола $KMnO_4$ Шимоямой, о которомъ мы уже упоминали выше. Можно полагать, разумѣется, что окисленіе діосфенола $KMnO_4$ не останавливается на вышеуказанныхъ двухъ фазахъ, а что происходитъ дальнѣйшее окисленіе полученныхъ продуктовъ — на это указываетъ, между прочимъ, присутствіе при окисленіи $KMnO_4$ жидкаго продукта неопредѣленнаго состава, повидимому, состоящаго изъ смѣси нѣсколькихъ веществъ, равно какъ и летучихъ кислотъ.

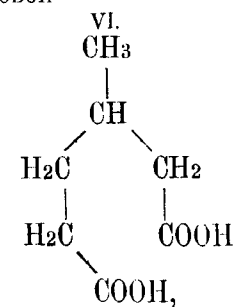
Дальнѣйшее окисленіе діосфенола, по аналогіи съ ментеномъ и ментоломъ, идетъ въ слѣдующемъ направленіи:



Затѣмъ происходитъ расщепленіе самого кольца, аналогично ментону, и получается кетоментиловая кислота, въ которой въ изопропильной группѣ находится еще карбонильная группа — результатъ предшествующаго окисленія альдегидной группы діосфенола



Наконецъ, изъ послѣдняго продукта окисленія отщепляется нижняя боковая цѣпь и получается кислота, аналогичная по составу β метиладишиновой



а отщепившаяся боковая группа образует пропионовую кислоту $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$.

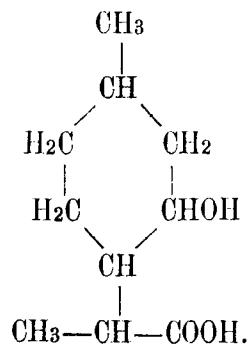
Таковъ, по моему мнѣнію, долженъ быть ходъ процесса окисленія діосфенола при помощи марганцевокислаго калия; изъ всѣхъ 6-ти указанныхъ возможныхъ продуктовъ окисленія на лицо оказались: твердая кислота съ т. пл. 104° и пропионовая.

Возможно, что всѣ промежуточные продукты находятся въ жидкой части неопредѣленнаго состава, отдѣлить которые мнѣ по вышеуказаннымъ причинамъ не удалось.

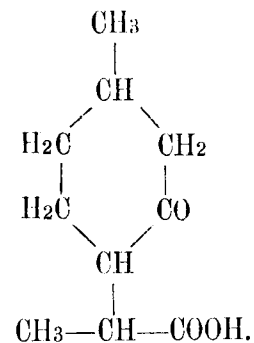
Болѣе энергичный окислитель сравнительно съ первыми двумя, — хромовая смѣсь Бекмана оказала на діосфенолъ, повидимому, болѣе глубокія измѣненія, чѣмъ то было указано при окисленіи KMnO_4 ; это предположеніе подтверждается, разумѣется, прежде всего различіемъ въ составѣ и свойствахъ полученныхъ продуктовъ окисленія въ сравненіи съ вышеприведенными продуктами окисленія марганцевокислымъ калиемъ и влажной окисью серебра; кромѣ того, болѣе глубокія превращенія діосфенола при окисленіи хромовой смѣсью можно было обнаружить видимымъ образомъ, по изобильному отдѣленію углекислоты при реакціи.

Кислота, полученная при окисленіи діосфенола хромовой смѣсью, отвѣчаетъ по составу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ и является результатомъ слѣдующихъ превращеній діосфенола.

Мы видѣли, что твердая кислота при окисленіи діосфенола KMnO_4 имѣетъ составъ, указанный схемой II,



При окисленіи діосфенола хромовой смѣсью, вначалѣ получается та же самая кислота, что и при окисленіи KMnO_4 (II); но, въ виду болѣе энергичнаго окислителя, эта кислота претерпѣваетъ дальнѣйшее окисленіе и переходитъ въ кислоту, указанную схемой III-ей,

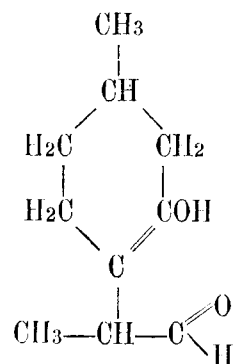


Признавая, что ходъ окисленія діосфенола идетъ въ вышеуказанномъ направленіи, слѣдовательно, болѣе или менѣе аналогично окисленію ментола и ментона, я, къ сожалѣнію, въ виду малыхъ количествъ веществъ, бывшихъ въ моемъ распоряженіи, не могъ подтвердить соответствующими опытами моихъ выводовъ: напр., показать, что продуктами дальнѣйшаго окисленія моей твердой кислоты состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ съ т. пл. 104° является, съ одной стороны, кислота, полученная мною при окисленіи діосфенола хромовой смѣсью, а съ другой, кислота, аналогичная кетоментиловой, а также β метилладининовая. Дальнѣйшими моими изслѣдованіями я надѣюсь пополнить въ ближайшемъ будущемъ эти недочеты. Кромѣ того, я оставляю за собой также и болѣе подробное изслѣдованіе продуктовъ, получающихся при окисленіи діосфенола хромовой смѣсью, именно: летучаго, напоминающаго по запаху ментонъ нейтральнаго ароматическаго вещества, равно какъ и другихъ, могущихъ получиться въ данномъ случаѣ продуктовъ.

Такимъ образомъ, изъ всего сказаннаго, мнѣ кажется, можно придти къ слѣдующему выводу, что реакціями окисленія діосфенола и изученіемъ получающихся при этомъ про-

дуктовъ еще разъ подтверждается формула діосфенола, установленная мною раньше на основаніи изученія реакцій восстановления его при различныхъ условіяхъ.

Сопоставляя всѣ данныя изслѣдованія стереонена эфирнаго масла f. Виссо, мы приходимъ къ заключенію, что кристаллическое вещество, представляющее этотъ стереоненъ и называемое діосфеноломъ, представляетъ изъ себя альдегидо-фенолъ гидроароматическаго ряда, съ формулой



Общiе выводы.

Количественныя соотношенія между составными частями масла fol. Виссо.

Отдѣливъ три составныя части эфирнаго масла f. Виссо, я считаю полезнымъ привести здѣсь нѣкоторыя данныя о количествѣ выдѣленныхъ мною изъ масла f. Виссо этихъ составныхъ частей его по отношенію ко всему количеству взятаго масла.

Изъ 1000,0 ol. Виссо было выдѣлено углеводородной части съ примѣсью кетона съ т. к. 172—200° — 9,8%, сырого кетоннаго вещества, кипящаго при обыкновенномъ давленіи 200—218° — 41% и чистаго діосфенола съ т. пл. 82°—19,5%. Промежуточнаго вещества, кипящаго при 20 мм. д. въ предѣлахъ 127—140° осталось 10%; смолоподобныхъ и осмоляющихся веществъ послѣ всѣхъ операций по очищенію веществъ и кристаллизаци діосфенола оказалось до 10%.

Здѣсь же я долженъ упомянуть что въ маслѣ, полученномъ отъ Шиммеля, оказалось довольно порядочное количество эфира: воды и спирта было 5,5%. Кроме того, въ маслѣ находился порошокъ f. Виссо во взвѣшенномъ состояніи, проходящій черезъ фильтръ и обнаруживающійся только при перегонкѣ по выдѣленію мути; его оказалось до 0,18%.

Въ ol. Виссо найдено мной также незначительное количество воска, съ т. плавленія 66°.

Такимъ образомъ, въ 100 частяхъ ol. Виссо находится:

Сырого углеводорода	9,8 %
„ кетона	41 %
Чистаго діосфенола	19,5 %
Промежуточнаго вещества	10 %
Смолоподобныхъ и осмоляющихся	10 %
Воды и спирта	5,5 %
Порошка f. Виссо	0,18 %
Воска, улетучивающихся веществъ и т. д.	4,02 %
	100 %

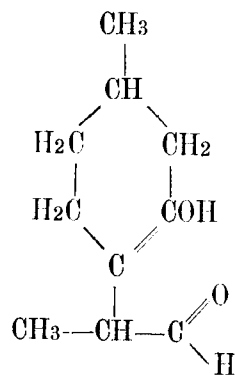
Заканчивая свое изслѣдованіе о составныхъ частяхъ эфирнаго масла изъ *folia Visco*, я могу сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Эфирное масло *f. Visco* состоитъ изъ трехъ химическихъ соединений: углеводорода, кетона и альдегида фенола.

2) Углеводородъ эфирнаго масла представляетъ изъ себя смѣсь двухъ терпеновъ: праваго лимонена и динентена.

3) Кетонъ эфирнаго масла состоитъ изъ смѣси двухъ стереоизомеровъ ментона.

4) Альдегида фенолъ эфирнаго масла принадлежитъ къ гидроароматическому ряду и имѣетъ строеніе



Если теперь сопоставить всѣ эти три соединенія между собой, то вполне выясняется ихъ взаимная связь, ввиду близкихъ соотношеній между лимоненомъ, динентеномъ и ментономъ съ одной стороны, диосфеноломъ, ментоломъ и ментономъ — съ другой.

Въ заключеніе считаю пріятнымъ долгомъ выразить здѣсь мою искреннюю благодарность многоуважаемому Профессору Ивану Лаврентьевичу Кондакову, какъ за предложеніе мнѣ работать надъ эфирнымъ масломъ *ol. Visco*, такъ и за всѣ цѣнныя указанія, которыя Иванъ Лаврентьевичъ мнѣ всегда охотно удѣлялъ.

Товарищу и другу моему Евгению Аполлоновичу Лучинину приношу здѣсь признательность за предупредительное раздѣленіе со мною обычныхъ связанныхъ съ пересмотромъ и корректурой трудовъ.

Кромѣ того, не могу не вспомнить также и не выразить глубокой моей благодарности бывшимъ моимъ учителямъ, — въ особенности тѣмъ изъ нихъ, которые руководили мной при первоначальной моей практической подготовкѣ, именно: бывшему лаборанту Московскаго Университета В. П. Ижевскому и бывшему приватъ-доценту того же Университета Д-ру А. Н. Устинову.

Оглавление.

	стр.
Историческая часть	1
Экспериментальная часть.	
Глава I. Раздѣленіе стереоптена отъ элеоптена	18
Глава II. Изслѣдованіе элеоптена	23
Углеводородъ	26
Кетонъ	47
Глава III. Изслѣдованіе стереоптена	81
А. Реакціи возстановленія діосфенола	84
В. Реакціи окисленія діосфенола	114
Общіе выводы. Заключеніе	134

Положенія.

1. Въ виду важнаго значенія, какое пріобрѣтають въ послѣднее время эфирныя масла, устройство въ Россіи заводовъ эфирныхъ маселъ, могущихъ конкурировать своими продуктами съ заграничными, крайне желательно.
2. Составъ эфирныхъ маселъ изъ *fol. Buceo betulina* и *serratifolia* несомнѣнно различенъ.
3. Вопросъ о вліяніи водоотнимающихъ веществъ на различныя кислородсодержащія органическія соединенія и выясненіе хода реакціи при этомъ нуждается въ систематическомъ изученіи.
4. Допущеніе аптекарями женщинъ фармацевтокъ въ аптеки, безъ всякихъ ограниченій сравнительно съ мужчинами, можетъ только содѣйствовать поднятію нравственнаго уровня фармацевтическаго сословія.
5. Желательно, чтобы всѣ кондиціонирующіе въ частныхъ аптекахъ фармацевты имѣли квартиру внѣ аптеки.
6. Необходимо изысканіе новыхъ методовъ перехода отъ спиртовъ къ соответствующимъ углеводородамъ, такъ какъ почти всѣ извѣстныя нынѣ методы, ввиду происходящихъ при этомъ изомераций, не вполне удовлетворяютъ своей цѣли.
7. Введеніе при Университетѣ для слушателей фармаціи практическихъ занятій по фармаціи, въ смыслѣ изученія способовъ опредѣленія качества врачебныхъ средствъ, приготовленія болѣе сложныхъ органическихъ и неорганическихъ препаратовъ, а если возможно, и галеновыхъ, имѣло бы немаловажное значеніе въ будущей ихъ практикѣ.