

127,305. a

159.

ОБЪ ОПТИЧЕСКИ ДѢЙСТВУЮЩЕМЪ АМИ-
ЛОВОМЪ СПИРТЪ И НѢКОТОРЫХЪ ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХЪ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

ЭЛЬМАРА ГОЛЬДБЕРГА.

ОППОНЕНТЫ:

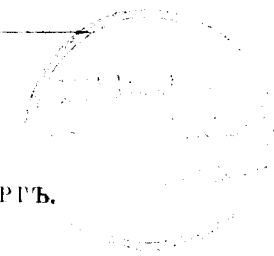
Проф. В. Курчичскій. — Проф. С. Васильевъ. — Проф. Н. Кондаковъ.



Юрьевъ.

ТИПОГРАФІЯ ШНАКЕНБУРГЪ.

1896.



Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета Императорскаго
Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 30 ноября 1896 г.

№ 1025.

Декаль: А. Игнатовскій.

ДОРОГИМЪ РОДИТЕЛЯМЪ.

19 11 96

Заканчивая свою работу при здѣшнемъ Университетѣ, считаю долгомъ выразить глубокую благодарность моимъ бывшимъ учителямъ профессорамъ этого Университета, которымъ я обязанъ своей научной подготовкой.

Многоуважаемому профессору И. Л. Кондакову подъ руководствомъ котораго сдѣлана эта работа, приношу искреннюю благодарность и признательность за совѣты и руководство, которыми я пользовался при исполненіи этой работы.

Тео́рія хіміческаго строе́нія, исходя изъ гипотезы о четырехатомности и равнозначности четырехъ единицъ еродства углерода, допускаетъ, группируя различными способами атомы углерода, существованіе восьми изомерныхъ случаевъ для спирта съ формулою $C_5H_{12}O$.

Изъ этихъ восьми изомерныхъ спиртовъ какъ извѣстно четыре первичные, три вторичные и наконецъ одинъ третичный. Строе́ніе ихъ выражается слѣдующими формулами.

Первичные.

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ норм. бутилкарбиноль

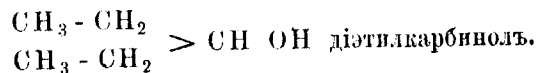
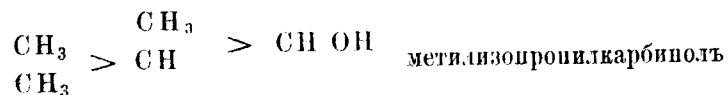
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH-CH_2-CH_2OH$ изобутылкарбиноль

$CH_3-CH_2 \begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array} > CH-CH_2OH$ метилэтилкарбинкарбиноль

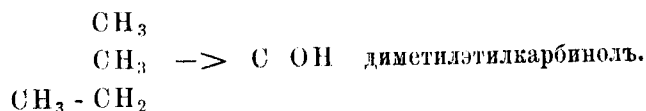
$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} -> C-CH_2OH$ третичный бутылкарбиномъ

Вторичные.

$CH_3-CH_2-\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array} > CH-OH$ метилпропилкарбиноль



Третичный.



Но теоретическія представленія эти оказались недостаточными, какъ для предвидѣнія всѣхъ нынѣ извѣстныхъ случаевъ изомеріи углеродистыхъ соединеній, такъ и для объясненія нѣкоторыхъ свойствъ этихъ соединеній.

Для объясненія новыхъ случаевъ изомеріи, названной геометрической, прибѣгаютъ въ послѣднее время къ гипотезамъ о пространственномъ расположеніи атомовъ въ частицѣ химическихъ соединеній. Гипотеза эта впервые была высказана въ 1874 году Вант-Гоффомъ и Лебелемъ. Эти изслѣдователи показали, что соединенія въ которыхъ углеродный атомъ соединенъ съ четырьмя различными элементами или группами элементовъ, то есть обладающія ассиметрическимъ углероднымъ атомомъ, способны вращать плоскость поляризаціи. Вслѣдствіе чего изъ амиловыхъ спиртовъ метилѣтилкарбинкарбиноль, метилпропилкарбиноль и метилпропилкарбиноль должны обладать каждый двумя стереохимическими изомерами. Лебель нашелъ ихъ для метилѣтилкарбинкарбинола и метилпропилкарбинола.

Изъ этихъ спиртовъ первымъ сдѣлался извѣстенъ такъ называемый, обыкновенный или амиловый спиртъ броженія, представляющій собой постоянную примѣсь

водокъ и винныхъ налитковъ. Получается онъ какъ побочный продуктъ подъ названіемъ сивушнаго масла, состоящаго главнымъ образомъ изъ амиловаго спирта, при винокуреніи, при броженіи винограднаго сока и многихъ другихъ процессахъ.

Изъ него то онъ и полученъ впервые въ 1835 году Дюма¹⁾, который опредѣлилъ точку кипѣнія 131, 5° и составъ C₅H₁₂O, принадлежность же къ спиртамъ была доказана въ 1839—40 годахъ изслѣдованіями Кагура²⁾, Дюма и Стаса³⁾.

Но въ то время неизвѣстно было фактовъ дающихъ возможность судить о существованіи изомерныхъ спиртовъ вслѣдствіи чего онъ долгое время считался однороднымъ и настоящимъ гомологомъ этиловаго спирта.

Мысль, что амиловый спиртъ броженія представляетъ собой изобутилкарбиноль, впервые была высказана Эрленмейеромъ⁴⁾ на слѣдующемъ основаніи: Ему удалось получить изъ ціанистаго изобутила кислоту, вполне сходную какъ съ валеріановой кислотой изъ алкоголя броженія, такъ и съ изопропилуксусной кислотой Франк-ланда⁵⁾.

Такъ какъ синтезъ кислотъ Эрленмейера и Франк-ланда не оставляли сомнѣнія на счетъ ихъ строенія и въ виду того, что обѣ эти кислоты сходны съ валеріановой кислотой изъ амиловаго спирта броженія, то отсюда слѣдовало, что и эта послѣдняя должна имѣть тоже строеніе какъ и двѣ первыя, то есть она должна быть изопропил-

1) Annalen 13, 80.

2) Ibid. 30, 228.

3) Ibid. 35, 143—156.

4) Ibid. Suppl. 5, 337.

5) Annalen 145, 84.

уксусной, а алкоголь, изъ котораго она получена изобутилкарбиноломъ.

Далѣе А. Н. Поповъ¹⁾ получилъ сухой перегонкой солей кальція бензойной и валеріановой кислотъ — кетонъ, который при окисленіи даетъ бензойную и изобутириновую кислоты. Слѣдовательно валеріановая кислота перешла въ изобутириновую, а потому въ составъ валеріановой кислоты и амиловаго алкоголя изъ котораго она получается должна была находиться группа $\text{CH}^2 - \text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Въ пользу этого взгляда говорить и то, что изъ амиловаго спирта броженія получается амиленъ, а изъ него спиртъ, которые оба даютъ при окисленіи ацетонъ; это указываетъ на то, что какъ въ нихъ такъ и въ амиловомъ спиртѣ, изъ котораго они получены, долженъ заключаться радикалъ $\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ И дѣйствительно Ф. Флавицкій²⁾ получилъ изъ продажнаго амилена, который какъ извѣстно получается дѣйствіемъ хлористаго цинка на амиловый спиртъ броженія, алкоголь, а при окисленіи послѣдняго ацетонъ. Но въ виду сомнѣній относительно чистоты реакціи полученія амилена изъ амиловаго спирта броженія дѣйствіемъ хлористаго цинка, онъ получалъ амиленъ изъ іодистаго амила дѣйствіемъ спиртовой щелочи, но алкоголь полученный изъ этого амилена при окисленіи далъ опять ацетонъ.

Наконецъ А. М. Бутлеровъ и Козловъ³⁾ получили при электролизѣ валеріановой кислоты изобутиленъ. Образуванію же этого углеводорода можно дать только

1) Ж. Р. Х. О. 4, 70.

2) Ж. Р. Х. О. 7, 199.

3) Ж. Р. Х. О. 2, 11.

тогда простое объясненіе, когда мы примемъ для валеріановой кислоты, а слѣдовательно и амиловаго спирта броженія, указанныя выше формулы строенія.

Приведенныхъ доводовъ, казалось, было бы достаточно для того чтобы признать, что амиловый спиртъ броженія есть изобутилкарбинолъ, но въ 1855 году Пастеръ¹⁾ показалъ, что алкоголь броженія не представляетъ химическаго индивидуума, а состоитъ изъ двухъ изомерныхъ спиртовъ, изъ которыхъ одинъ дѣйствуетъ на поляризованный свѣтъ, а другой нѣтъ. Пастеру удалось изолировать эти спирты и указать что они различаются по своимъ физическимъ свойствамъ, по точкамъ кипѣнія и по удѣльному вѣсу.

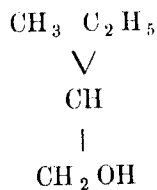
Какъ скоро сдѣлалось извѣстнымъ это открытіе Пастера возникъ вопросъ: изомерныли эти два спирта или тождественны и если изомерны, то какое они имѣютъ строеніе? Съ цѣлью разрѣшить этотъ вопросъ предпринять было рядъ работъ, но ни одна изъ нихъ не дала достаточно данныхъ для его окончательнаго рѣшенія. Работы эти были направлены къ тому, чтобы получить по возможности въ отдѣльномъ видѣ эти два алкоголя, приготовить изъ нихъ производныя и изучить ихъ превращенія, которыя могли бы служить къ уясненію ихъ строенія.

Штальманъ²⁾ занимался сравнительнымъ изученіемъ солей валеріановыхъ кислотъ изъ алкоголя броженія и получаемой изъ валеріановаго корня и нашелъ что онѣ тождественны, за исключеніемъ баритовыхъ солей; изъ которыхъ соль первой кислоты не кристаллизуется, соль же второй кислоты способна кристаллизоваться легко.

1) Compt. rend. 41, 296.

2) Annal 147, 120.

Принимая во внимание работы Штальмана, Эрле-
мейер и Гелль¹⁾ приготовили отдельно соли валериано-
вых кислот, получаемых из действующего и недейст-
вующего спиртов, так как соли, отличны друг от
друга по способности кристаллизоваться, могли принадле-
жать двум валериановым кислотам, из которых одна
получена из оптически действующего спирта, а другая
из недействующего. По их излѣдованіямъ оказалось,
что кислоты, полученные изъ алкоголей оптически раз-
личныхъ, действительно различны, какъ по неодинаковой
способности баритовыхъ солей кристаллизоваться, а также,
согласно съ показаніями Педлера²⁾, во многихъ другихъ
отношеніяхъ. Принимая во вниманіе различіе баріевыхъ
солей валериановыхъ кислот, полученныхъ изъ оптически
действующего и недействующего амиловаго спирта, Эрле-
мейеръ³⁾ высказалъ предположеніе, что оптически дейст-
вующій амиловый спиртъ можетъ имѣть слѣдующее строеніе:



Наконецъ Вышнеградскій⁴⁾, при реакціи полученія
амилена изъ іодистаго амила броженіемъ спирт-
товой щелочи, нашелъ, что іодюры оптически дейст-
вующаго и недействующаго амиловаго спирта при обработкѣ
этой показываютъ различное отношеніе. Іодюры оптиче-
скій действующаго спирта весь переходитъ въ углеводо-

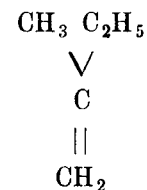
1) Annalen 160, 257.

2) Annalen 147, 243.

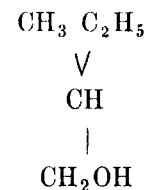
3) Annalen 160, 299.

4) Ж. Р. Х. О. 9, 203.

родъ, а іодюры оптически недействующаго спирта, главнымъ
образомъ, въ этиламиловый эфиръ. Излѣдовавъ отноше-
ніе это онъ высказалъ убѣжденіе, что углеводородъ нахо-
дящійся въ такъ называемомъ смѣшанномъ амилеѣ имѣ-
етъ слѣдующую форму строенія:

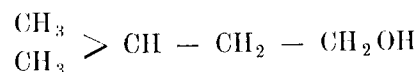


и что образованіе его происходитъ изъ оптически дейст-
вующаго спирта, которому слѣдуетъ приписать формулу
строенія



Кромѣ этого и гипотеза, что соединенія обладающія
асимметрическимъ углероднымъ атомомъ, способны вра-
щать плоскость поляризаціи, подтверждаетъ выше приве-
денную формулу строенія. Изъ краткаго обзора этого
видно, что продажный амиловый спиртъ состоитъ дейст-
вительно изъ двухъ изомеровъ, во первыхъ оптически не-
действующаго — изобутилкарбинола, во вторыхъ оптически
действующаго метилэтилкарбинола, а также что кромѣ
послѣдняго оптически действующими могутъ быть еще два
изомера, метилпропилкарбиноль, и метилизопропилкарби-
ноль. Прежде чѣмъ перейти къ фактической части ра-
боты мнѣ казалось не безынтереснымъ дать короткое
описаніе этихъ четырехъ спиртовъ.

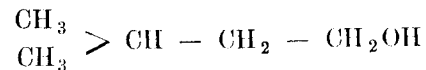
Изобутилкарбиноль



Алкоголь этотъ представляетъ большую часть продажнаго амиловаго спирта. Онъ находится связаннымъ съ ангеликовой и тиглиновой кислотой въ маслѣ римской ромамки, кипящей отъ 200° до 205°. Синтетически онъ полученъ изъ изобутиловаго цианида Балбиано¹⁾ по способу Либена и Росси. Способъ этотъ даетъ возможность спирту жирнаго ряда перейти непосредственно къ его высшему гомологу, посредствомъ превращенія его въ цианистое соединеніе а потомъ въ кислоту. Эквивалентная смѣсь известковой соли муравьиной кислоты, при перегонкѣ маленькими порціями даетъ альдегидъ, который возстановленіемъ переходитъ въ спиртъ.

Далѣ Фридель²⁾ получилъ этотъ же спиртъ изъ изобутиловаго альдегида, дѣйствіемъ амальгамы натрія.

Наконецъ спиртъ этотъ можетъ быть полученъ еще по способу Сильва, какъ показалъ это Кондаковъ изъ амиловаго спирта броженія, для этого изъ послѣдняго помощью іода и краснаго фосфора получаютъ іодюръ, его переводятъ обработкой раствора ѣдкаго калия въ метиловомъ спиртѣ въ метиламиловый эфиръ, а изъ послѣдняго дѣйствіемъ іодистаго водорода получаютъ спиртъ. Изъ синтезовъ этихъ слѣдуетъ что изобутилкарбиноль есть непосредственно высшій гомологъ изобутиловаго спирта съ формулой строенія слѣдующей:

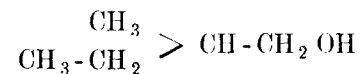


1) Bul. soc. chim. 28, 27.

2) Annalen 124, 326.

Метилэтилкарбинкарбиноль.

На основаніи гипотезы Лебеля и Вантъ-Гоффа, что соединенія въ которыхъ углеродъ связанъ съ четырьмя различными элементами или группами элементовъ обладаютъ способностью вращать плоскость поляризаціи, а также на основаніи превращеній метилэтилкарбинкарбинола, приписываютъ ему слѣдующую структурную формулу.



Впервые спиртъ этотъ получилъ въ 1855 году Пастеръ¹⁾ изъ амиловаго спирта броженія, и вмѣстѣ съ тѣмъ. Пастеръ показалъ что амиловый спиртъ броженія не представляетъ индивидуума, а состоитъ изъ двухъ изомерныхъ спиртовъ оптически дѣйствующаго и оптически недѣйствующаго. Для раздѣленія этихъ спиртовъ имъ и былъ предложенъ слѣдующій способъ:

Обыкновенный амиловый спиртъ обрабатываютъ равнымъ количествомъ крѣпкой сѣрной кислоты и полученную амилосѣрную кислоту насыщаютъ углекислымъ баріемъ. Полученная баріевая соль амилосѣрной кислоты можетъ быть раздѣлена на двѣ соли, отличающіяся по своей растворимости, изъ которыхъ трудно растворимая соль принадлежитъ оптически недѣятельному спирту, а легко растворимая оптически дѣятельной модификаціи.

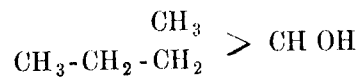
Изъ послѣднихъ маточныхъ растворовъ, разложеніемъ слабою сѣрной кислотой Пастеромъ и былъ полученъ спиртъ, который имѣлъ точку кипѣнія 127—128° и оказался на одинъ процентъ плотнѣе недѣйствующаго спирта. Спиртъ этотъ вращалъ плоскость поляризаціи на 20° влѣво въ трубкѣ въ 50 См Другой способъ предложенъ былъ

1) Compt. rend. 41,296.

впослѣдствіи Лебелемъ ¹⁾, этотъ излѣдователь для отдѣленія оптически дѣятельнаго спирта пропускалъ хлористый водородъ въ амиловый спиртъ броженія при 100° и отгонялъ быстро образующійся хлористый амилъ недѣятельнаго спирта. Этимъ путемъ Лебель выдѣлилъ спиртъ, кипящій при 128° и вращающій плоскость поляризаціи на 4° 38 влѣво для 100 с. м.

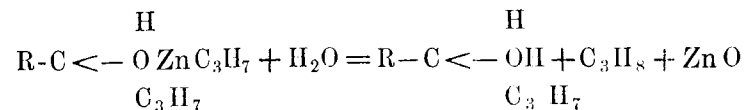
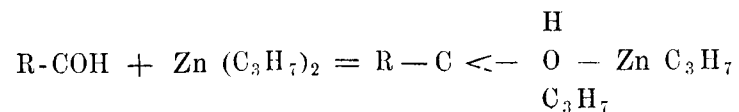
Наконецъ Ро жеръ ²⁾ видоизмѣненіемъ способа Лебеля, нагреваніемъ амиловаго спирта броженія въ запаянныхъ трубкахъ съ дымящейся соляной кислотой получилъ спиртъ съ температурой кипѣнія 128,25° — 129,15° с и удѣльнымъ вращеніемъ при 22° — 5,2.

Метилпропилкарбиноль.



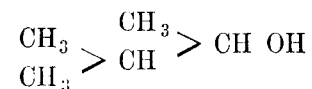
Спиртъ этотъ находится въ незначительномъ количествѣ въ картофелѣ. Получить его можно изъ соответствующаго хлористаго соединенія C₃H₇. CHCl. CH₃ или іодистаго соединенія C₃H₇. CHI. CH₃ при дѣйствіи на нихъ уксусносеребряной солью получаютъ эфиръ, а омыленіемъ послѣдняго спиртъ. Фридель ³⁾ получилъ его изъ метилпропилкетона дѣйствіемъ амальгамы натрія. Вагнеръ ⁴⁾, указавшій общій способъ полученія вторичныхъ спиртовъ при дѣйствіи альдегидовъ на цинкорганическія соединенія получилъ описываемый спиртъ изъ уксусаго альдегида дѣйствіемъ цинкпропила. Реакція эта можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

- 1) Bull. soc. chim. 25, 199.
- 2) Jour. chem. soc. 1839 1, 1130—35.
- 3) Jahrb. üb. d. Fort. d. Chemie 1896, 513.
- 4) Ж. Р. Х. О. 16, 333.



Другой синтезъ помощью металлоорганическихъ соединений предложенъ Марковниковымъ ¹⁾; дѣйствуя цинкпропиломъ на хлористый ацетилъ онъ получилъ метилпропилкарбиноль. Что касается его строенія, то оно явствуетъ изъ указанныхъ синтезовъ. Спиртъ этотъ, обладая ассиметрическимъ углероднымъ атомомъ, долженъ былъ быть оптически дѣятельнымъ. Дѣйствительно Лебель ²⁾ давъ развиться въ метилпропилкарбинолѣ Penicillium glaucum получилъ спиртъ вращающій плоскость поляризаціи въ 22 См — 12°, 33.

Метилизопропилкарбиноль.



Мюнхъ ³⁾ въ 1876 году дѣйствіемъ амальгамы натрія на метилизопропилкетонъ, получилъ метилизопропилкарбиноль и опредѣлилъ его строеніе. Далѣе Вышнеградскій ⁴⁾ помощью сѣрной кислоты отдѣлилъ изъ продажнаго амилена изопропилэтиленъ и метилэтилэтиленъ. При дѣйствіи іодистаго водорода на изопропилэтиленъ

- 1) Ж. Р. Х. О. 15, 407.
- 2) Jahrb. üb. d. Fort. d. chemie 1879, 492.
- 3) Annalen 180, 339.
- 4) Ж. Р. Х. О. 9, 200.

онъ получилъ іодюръ, изъ котораго дѣйствіемъ окиси свинца полученъ метилизопропилкарбиноль. Наконецъ Виноградовъ¹⁾ получилъ этотъ же спиртъ изъ бромо бромистаго ацетила $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br CO Br}$ при дѣйствіи цинкметила.

Метилизопропилкарбиноль, какъ видно изъ формулы его строения, обладаетъ также ассиметрическимъ углероднымъ атомомъ и хотя до сихъ поръ еще изъ него не получено оптически дѣятельнаго видоизмѣненія то это вовсе не отрицаетъ возможности его получения.

Заключивъ этимъ изложеніе историческаго очерка объ амиловыхъ спиртахъ я позволю себѣ болѣе подробно остановиться на одномъ изъ нихъ, а именно оптически дѣйствующемъ амиловомъ спиртѣ, или метилэтилкарбинкарбиноль, полученіе котораго изъ продажнаго амиловаго спирта, въ которомъ онъ находится въ смѣси съ оптически недѣйствующемъ амиловымъ спиртомъ, изобутилкарбиноломъ представляетъ не незначительныя трудности.

Для раздѣленія этихъ спиртовъ какъ видно изъ вышеприведеннаго очерка мы въ настоящее время располагаемъ способомъ Пастёра²⁾ и способомъ Лебеля³⁾.

Способъ Пастёра основанъ на различной растворимости баріевыхъ солей амилосѣрной кислоты, причѣмъ изъ болѣе растворимой соли, остающейся въ маточныхъ растворахъ, получаемыхъ при фракціонированной кристаллизацийъ этихъ солей, разложеніемъ сѣрной кислотой и получается оптически дѣйствующій спиртъ.

Но такимъ путемъ не было достигнуто полнаго раздѣленія спиртовъ, такъ какъ получаемый изъ трудно-

1) Annalen 191, 125.

2) Compt. rend. 41, 96.

3) Ball. soc. chim. 21, 542 u. 25, 545.

растворимой соли недѣйствующій спиртъ всё же имѣетъ малое вращеніе. Такъ напримѣръ недѣйствующій амиловый спиртъ полученный Эрленмейеромъ и Гелль¹⁾ имѣлъ слабое вращеніе. Педлеръ²⁾ хотя и говоритъ что одно изъ видоизмѣненій его спирта, было оптически недѣйствующее, но онъ самъ наблюденіи надъ вращательной способностью этого спирта не производилъ, а Франкландъ, который ихъ дѣлалъ, не указываетъ съ какимъ аппаратомъ были произведены наблюденія. Поэтому заключенія Педлера о неспособности вращать плоскость поляризаціи амиловаго спирта тѣряютъ убѣдительно значеніе, такъ какъ нельзя знать что они выражаютъ.

Другой способъ, какъ уже сказано, открытъ Лебелемъ и заключается въ томъ, что оптически недѣйствующая модификація амиловаго спирта, скорѣе поддается дѣйствію хлористаго водорода при возвышенной температурѣ и превращается въ хлоруръ чѣмъ оптически дѣйствующая. Но не смотря на то, что алкоголь полученный этимъ путемъ бывший въ рукахъ Лебеля обладалъ наибольшей способностью вращенія, авторъ самъ высказалъ сомнѣніе относительно полной индивидуальности его, въ виду того, что въ концѣ реакціи, можетъ образоваться по его мнѣнію совершенно справедливому смѣсь обоихъ спиртовъ въ такомъ отношеніи, что хлористый водородъ будетъ уже дѣйствовать въ одинаковой степени на тотъ и другой, а во вторыхъ нѣкоторая часть изобутилкарбинола не превращается въ хлоруръ. Вслѣдствіе выше сказаннаго, показанія какъ оптическихъ такъ физическихъ и химическихъ свойствъ полученныхъ разными авторами дѣйствующихъ модификацій амиловаго спирта весьма расходятся.

1) Annalen 160, 277.

2) Annalen 147, 244.

Такое же разногласіе имѣеть мѣсто у ближайшаго производнаго этого спирта, валеріановой кислоты, особенно замѣтно оно между валеріановыми кислотами полученными Рожеръ¹⁾ и Гюе и Шаванъ²⁾ которые оба получили кислоты съ наибольшимъ вращеніемъ. Первый изъ нихъ получилъ ее изъ оптически дѣйствующаго спирта, полученнаго имъ видоизмѣненіемъ способа Лебеля съ удѣльнымъ вращеніемъ $-5^{\circ}, 2$ и получилъ кислоту съ вращеніемъ для $\alpha/D = +13^{\circ}, 9$ при 22° .

Гюе и Шаванъ окисляли спиртъ съ удѣльнымъ вращеніемъ $-4^{\circ}, 4$ и получили кислоту съ вращеніемъ для $\alpha/D = +13^{\circ}, 64$ значить первый изъ спирта съ большимъ вращеніемъ почти на 1 градусъ получилъ кислоту, которая вращала плоскость поляризаціи меньше, чѣмъ кислота полученная вторыми изслѣдователями изъ спирта съ меньшимъ вращеніемъ.

Наконецъ въ очень недавнее, время Шюцъ и Марьвалдъ³⁾ получили кислоту съ несравненно большей способностью вращенія плоскости поляризаціи, получили она ее изъ метилэтилуксусной кислоты, которую получили синтетически по способу Конрадъ и Бишофъ⁴⁾ Изъ кислоты этой посредствомъ оптически дѣйствующаго основанія, а именно бруцина они получили соль, послѣдняя была подвержена фракціонированной кристаллизаціи и раздѣлена такимъ способомъ на двѣ соли отличающіяся по своей растворимости изъ нихъ и получены двѣ валеріановыя кислоты одна съ вращеніемъ -14° другая съ вращеніемъ $+10^{\circ}$.

1) Jour. chem. soc. 1893, 1380

2) Compt. rend. 116, 1454.

3) Ber. d. deut. ch. 29, 52.

4) Annalen 204, 151.

Если сопоставить послѣдній способъ полученія валеріановой кислоты съ способомъ полученія оптически дѣйствующаго спирта, также получающагося по способу Пастера фракціонированной кристаллизаціей, а также принять во вниманіе способъ полученія его по способу Лебеля и вмѣстѣ съ тѣмъ невозможность полученія его въ чистомъ видѣ, то можно вывести заключеніе, что и валеріановая кислота, полученная вышеприведенными авторами не представляетъ индивидуума съ предѣльнымъ вращеніемъ и остается предположить что пока не опредѣленъ предѣлъ вращенія, какъ для валеріановой кислоты, такъ и для амиловаго спирта.

Принимая все выше сказанное во вниманіе можно прійти къ заключенію, что оптически дѣйствующій амиловый спиртъ, какъ и многочисленные его дериваты въ чистомъ видѣ вообще не получены. А между тѣмъ въ химической литературѣ послѣдняго времени, въ особенности французской, касающейся вопроса измѣненія оптической дѣятельности органическихъ соединеній съ ассиметрическимъ углероднымъ атомомъ, въ зависимости отъ атомнаго вѣса связанныхъ группъ и радикаловъ и, по преимуществу, представляющихъ производныя оптически дѣйствующаго амиловаго спирта, выдѣленнаго извѣстными нынѣ методами, принимается спиртъ этотъ за абсолютно чистое вещество.

Въ виду такого рода разногласій и предложено было мнѣ Профессоромъ И. Л. Кондаковымъ получить оптически дѣйствующій амиловый спиртъ по существующимъ способу Пастера и по способу Лебеля и выяснитъ во первыхъ, который способъ удобнѣе и лучше, во вторыхъ убѣдиться достигается ли полное отдѣленіе амиловыхъ спиртовъ другъ отъ друга и доказать это, въ третьихъ провѣрить имѣющіяся фак-

тическія данныя прежнихъ изслѣдователей о метилэтилкарбинкарбинолѣ, въ четвертыхъ изучить производныя этого амилового спирта, особенно Іодюръ его, въ пятыхъ получить изъ него амиленъ и въ шестыхъ, наконецъ, изучить его превращенія.

О приготовленіи оптически дѣйствующаго амилового спирта.

Приготовленіе метилэтилкарбинкарбинола я началъ способомъ Пастѣра, но въ виду того, что мнѣ для работы моей необходимо было имѣть спиртъ съ возможно большимъ вращеніемъ плоскости поляризаціи, я рѣшилъ производить реакцію надъ большимъ количествомъ спирта, предполагая что фракціонируя большія количества баріевой соли амилосѣрной кислоты, мнѣ скорѣе удастся отдѣленіе ихъ другъ отъ друга. Спиртъ взятый для полученія амилосѣрной кислоты, высушенный плавленнымъ поташомъ и извѣстью имѣлъ точку кипѣнія $129^{\circ} - 131,5^{\circ}$ удѣльный вѣсъ при 22° 0, 8167 и незначительное вращеніе плоскости поляризаціи влѣво.

Для полученія амилосѣрной кислоты десять килограммовъ этого спирта были смѣшаны согласно показаніямъ Пастѣра, Лея и др. съ равнымъ количествомъ сѣрной кислоты и смѣсь эта поставлена на нѣсколько дней въ теплое мѣсто. Полученная такимъ образомъ кислота окрашенная въ темно бурый цвѣтъ, разбавлялась водой до выдѣленія на поверхности слоя уносящаго съ собой всѣ красящія вещества, такъ что растворъ амилосѣрной кислоты имѣлъ лишь слабо желтое окрашиваніе. Растворъ кислоты насыщался углекислымъ баріемъ и оставшаяся,

послѣ осажденія сѣрновислага барія, баріевая соль амилосѣрной кислоты въ растворѣ подвергалась фракціонированной кристаллизаціи.

Работа эта чрезвычайно утомительна, и сопряжена съ громадной потерей времени, тѣмъ болѣе что мнѣ приходилось работать съ такими большими количествами, для того чтобы достигнуть удовлетворительнаго результата я былъ принужденъ употребить около четырехъ мѣсяцевъ времени. Изъ маточнаго раствора, полученнаго фракціонированной кристаллизаціей баріевой соли амилосѣрной кислоты, разложеніемъ слабой сѣрной кислотой былъ полученъ спиртъ, который имѣлъ точку кипѣнія $128^{\circ} - 129,5^{\circ}$ С подъ давленіемъ 752 Мм.

Опредленіе удѣльнаго вѣса при 0° и при 22° дало,
Вѣсъ воды при $0^{\circ} = 3,0045$.

Вѣсъ того же объема спирта при $0^{\circ} = 2,4893$

Вѣсъ воды при $22^{\circ} = 2,9885$

Вѣсъ того же объема спирта при $22^{\circ} = 2,4443$

Удѣльный вѣсъ спирта при $0^{\circ} = 0,8284$

Удѣльный вѣсъ спирта при $22^{\circ} = 0,8152$

Уголъ вращенія его былъ опредѣленъ въ приборѣ Лорана при 23° въ трубкѣ длиною въ 10 См. и оказался $\alpha = 3,30^{\circ}$ отсюда удѣльное вращеніе $[\alpha]_D = -4,04^{\circ}$.

Что касается соли, имѣвшей промежуточную растворимость, то при разложеніи ея былъ полученъ спиртъ, оптическія свойства котораго очень мало отличались отъ свойствъ спирта взятаго для переработки.

Алкоголь полученный отъ разложенія мало растворимой соли имѣлъ весьма слабое вращеніе.

Какъ видно изъ вышесказаннаго и мнѣ не удалось достигнуть полнаго раздѣленія спиртовъ, не смотря на всю тщательность работы, и я склоненъ думать что оно,

вообще не достижимо по способу Пастёра, такъ какъ легко растворимая соль при фракционированной кристаллизации всегда увлекаетъ собой часть труднорастворимой соли и наоборотъ труднорастворимая соль часть легко растворимой. Здѣсь я хочу еще указать на интересное явление мною замѣченное. Кристаллы бариевой соли амилосѣрной кислоты, какъ оптически дѣйствующаго такъ и оптически недѣйствующаго спирта, по указаніямъ самого Пастёра, какъ и другихъ авторовъ работавшихъ съ нимъ, выдѣляются въ одинаковыхъ формахъ и за исключеніемъ различной растворимости не отличаются другъ отъ друга. Что касается до солей полученныхъ мною, то это не совсемъ такъ, въ виду того что маточный растворъ легко растворимой соли оставленный самопроизвольному испаренію, на мѣстахъ соприкосновенія поверхности раствора соли съ сосудомъ образуетъ бородавкообразныя кучки чрезвычайно мелкихъ кристалловъ и сравнительно небольшое количество соли кристаллизующейся въ обыкновенныхъ кристаллахъ, между тѣмъ какъ растворъ труднорастворимой соли, то есть принадлежащій оптически недѣйствующему спирту ихъ не даетъ.

За невозможностью выдѣлить изъ продажнаго амилового спирта способомъ Пастера оптически дѣйствующій спиртъ съ предѣльной способностью вращения плоскости поляризации, я перешелъ къ полученію его по способу Лебеля причемъ реакція производилась при слѣдующихъ условіяхъ:

Въ рядъ состоящій изъ четырехъ соединенныхъ между собой колбъ, съ постепенно убывающимъ количествомъ кипящаго продажнаго амилового спирта съ точкою кипѣнія 129° — $131,5^{\circ}$ и удѣльнымъ вѣсомъ при 22° 0,8167, пропускался медленной струей хлористый водородъ. Пос-

лѣдня изъ этихъ колбъ была соединена съ дефлегматоромъ, который въ свою очередь соединялся съ холодильникомъ и приемникомъ, для собиранія образовавшихся при реакціи продуктовъ. По мѣрѣ накопленія послѣднихъ въ приемникѣ они подвергались обработкѣ дистиллированной водой, причемъ получались два слоя, верхній слой состоящій изъ хлористаго амила отдѣлялся отъ нижняго воднаго заключающаго амиловый спиртъ и соляную кислоту растворъ этотъ вслѣдъ за тѣмъ былъ нейтрализованъ щелочью, а спиртъ выдѣленъ отгонкой и прибавленъ къ находящемуся въ первой колбѣ то есть ближайшей къ хлористому водороду причемъ по мѣрѣ уменьшенія въ ней алкоголя, прибавлялось новое количество продажнаго спирта. Обработавъ такимъ образомъ амиловый спиртъ броженія впродолженіи почти двухъ мѣсяцевъ и отдѣливъ фракционировкой присутствующій хлористый амилъ, мнѣ удалось получить оптически дѣйствующій спиртъ, который имѣлъ точку кипѣнія 128° — 129° С подъ давленіемъ 752 Мм.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса спирта при 0° и при 22° дало.

Вѣсъ воды при 0° = 3,0045.

Вѣсъ того же объема спирта при 0° = 2,4905

Вѣсъ воды при 22° = 2,9885.

Вѣсъ того же объема спирта при 22° = 2,4365.

Удѣльный вѣсъ спирта при 0° = 0,8299.

Удѣльный вѣсъ спирта при 22° = 0,8146.

Уголъ вращения его былъ опредѣленъ въ приборѣ Лорана при 24° въ трубкѣ длиною въ 10 См показался $\alpha = -4,17^{\circ}$ отсюда удѣльное вращеніе $[\alpha]_D = -5,12^{\circ}$.

Если сопоставить эти два способа полученія оптически дѣйствующаго амилового спирта, то не трудно замѣтить преимущества послѣдняго, во пер-

выхъ по сравнительной легкости полученія, а во вторыхъ потому, что при этомъ способѣ получается спиртъ въ болѣе чистомъ видѣ, то есть съ большей вращательной способностью. Но какъ видно изъ послѣдующаго и этотъ спиртъ, несмотря на значительное вращеніе плоскости поляризаціи не представляетъ собой индивидуума, очистить же его далѣе по этому способу невозможно, такъ какъ въ концѣ реакціи образуется вѣроятно смѣсь обоихъ спиртовъ въ такомъ отношеніи, что хлористый водородъ уже дѣйствуетъ въ одинаковой степени на тотъ и другой и притомъ реакція не имѣетъ предѣла.

Невозможность полученія чистаго спирта навела меня на мысль соединить эти два способа, то есть получить изъ продажнаго амиловаго спирта по способу Лебеля оптиически дѣйствующій спиртъ съ возможно большимъ вращеніемъ, а спиртъ этотъ подвергнуть дальнѣйшей очисткѣ по способу Пастера, примѣняя такимъ образомъ спиртъ съ очень сильнымъ вращеніемъ, его легко можно очистить отъ небольшой примѣсти недѣйствующей модификаціи. Наконецъ можно было бы сдѣлать нѣсколько послѣдовательныхъ переработокъ спирта въ амилосѣрную кислоту до тѣхъ поръ пока вращательная способность перестанетъ увеличиваться. Эта операція конечно, сопровождалась бы большою потѣрей вещества и времени.

Къ сожалѣнію мнѣ пока не удалось выполнить за недостаткомъ времени задуманнаго, но уже теперь я увѣренно могу высказать предположеніе, что, если этотъ спиртъ такимъ образомъ и не удастся быть можетъ получить въ абсолютно чистомъ видѣ, то получится спиртъ съ вращеніемъ весьма незначительно отличающимся отъ предѣла¹⁾.

1) Работа эта мною уже начата и надѣюсь въ недалекомъ будущемъ сообщить о полученныхъ результатахъ.

О приготовленіи Іодюра.

Въ началѣ этой работы я сказалъ, что задача моя состояла въ томъ, чтобы получить оптически дѣйствующій спиртъ съ возможно большей способностью вращенія плоскости поляризаціи, а изъ него получить іодюръ, іодюръ этотъ подвергнуть дѣйствію спиртовой щелочи и т. д.

Для приготовленія іодюра я воспользовался однимъ изъ извѣстныхъ способовъ полученія его помощью іода и краснаго фосфора. Существуетъ еще другой способъ полученія іодюра, состоящій въ томъ, что спиртъ насыщается газообразнымъ іодистымъ водородомъ при опредѣленныхъ условіяхъ. Способъ этотъ особенно удобно примѣняется къ тѣмъ спиртамъ, которые при переведеніи въ іодюры измѣняются. Надо бы было и въ данномъ случаѣ предположить этотъ послѣдній случай, если бы Лебеля не доказалъ что іодюры дѣйствующаго амиловаго спирта, приготовленные іодистымъ водородомъ и фосфоромъ и іодомъ совершенно одинаковы. А такъ какъ послѣдній способъ легче, то я и воспользовался имъ.

Для этого въ колбу съ обратно поставленнымъ холодильникомъ помѣщалась одна часть краснаго фосфора и пять частей спирта съ указаннымъ выше вращеніемъ. Смѣсь эта осторожно подогревалась до кипѣнія, а потомъ черезъ воронку прибавлялось восемь частей растертаго въ порошокъ сухаго іода, послѣ чего полученный продуктъ кипятился впродолженіи трехъ часовъ и перегонялся съ водяными парами. Іодюръ послѣ обычныхъ операцій очистки и сушенія имѣлъ точку кипѣнія $146^{\circ} - 147^{\circ} \text{C}$. подъ давленіемъ 751 Мм.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса при 0° и при 22° дало Вѣсъ воды при $0^{\circ} = 3,0045$.

Вѣсъ того же объема іодюра при $0^{\circ} = 4,6138$.

Вѣсъ воды при $22^{\circ} = 2,9885$.

Вѣсъ того же объема іодюра при $22^{\circ} = 4,5033$.

Удѣльный вѣсъ іодюра при $0^{\circ} = 1,5356$

Удѣльный вѣсъ іодюра при $22^{\circ} = 1,5068$.

Утоль вращенія былъ опредѣленъ въ приборѣ Лорана въ трубкѣ длиною въ 10 См. и оказался $\alpha = +6,45^{\circ}$ откуда удѣльное вращеніе $[\alpha]_D = +4,28^{\circ}$.

О приготовленіи несимметричнаго метилэтилэтилена.

Получить этотъ углеводородъ изъ оптически дѣйствующаго амиловаго спирта можно было нѣсколькими способами, но въ виду того, что при отнятіи воды отъ спиртовъ, веществами имѣющими большое сродство къ водѣ въ родѣ хлористаго цинка, сѣрной кислоты какъ доказано изслѣдованіями Флавицкаго, Вышнеградскаго, Эльтекова, Кондакова, Тисье, образуются продукты самаго разнообразнаго состава, я воспользовался реакціей полученія его изъ Іодюра приготовленнаго выше указаннымъ способомъ, разложеніемъ его спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ.

Для этого спиртъ и ѣдкій калий помѣщались въ колбѣ, снабженной воронкой съ краномъ и обратно поставленнымъ холодильникомъ, который въ свою очередь соединялся съ хорошо охлажденнымъ смѣгомъ и солью пріемникомъ для углеводорода. Іодюръ приливался небольшими порціями, къ кипящему спиртовому раствору ѣдкаго калия черезъ воронку съ краномъ.

Собравшійся въ колбѣ углеводородъ, промывался, высушивался на хлористомъ кальціѣ и перегонялся. Послѣ

неоднократныхъ перегонокъ надъ металлическимъ натріемъ онъ имѣлъ точку кипѣнія $31^{\circ} - 32^{\circ} \text{C}$.

Изъ такого же Іодюра, какъ извѣстно Лебель¹⁾ получилъ углеводородъ съ температурой кипѣнія $31^{\circ} - 32^{\circ} \text{C}$, принятый имъ за чистый несимметричный метилэтилэтиленъ. Но въ виду предположенія самого автора, что въ метилэтилкарбинкарбинолѣ приготовленномъ по его способу, могъ содержаться еще недѣйствующій оптически амиловый спиртъ т. е. изобутилкарбинолъ, то надо было ожидать что и въ Іодюрѣ изъ него будетъ примѣсь Іодангидрида изобутилкарбинола, а въ несимметричномъ метилэтилэтиленѣ присутствіе изопропилэтилена.

Слѣдующіе опыты вполне подтверждаютъ, что въ іодюрѣ приготовленномъ мною изъ оптически дѣйствующаго амиловаго спирта присутствуетъ іодюръ оптически недѣйствующаго амиловаго спирта:

При обработкѣ спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ іодуровъ оптически дѣйствующаго и недѣйствующаго амиловыхъ спиртовъ, они должны показать, какъ извѣстно изъ работъ Вышнеградскаго²⁾ различное отношеніе. Іодюръ оптически недѣятельнаго спирта будетъ при этомъ переходить главнымъ образомъ въ этиламиловый эфиръ и давать незначительное количество углеводорода, между тѣмъ какъ Іодюръ дѣйствующаго спирта перейдетъ главнымъ образомъ въ углеводородъ.

Если принять, что іодюръ полученный мною не представляетъ собой индивидуума, а содержитъ и часть недѣйствующаго іодюра, то при обработкѣ его спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия, я долженъ былъ бы получить хоть незначительное количество этиламиловаго

1) Bull. Soc. chim. 25, 546.

2) Ж. Р. Х. О. 9, 203.

эфира. Дѣйствительно при разложеніи іодюра мною было получено кромѣ углеводорода, довольно значительное количество этиламилового эфира съ точной кипѣнія 110° и съ едва замѣтнымъ вращеніемъ вправо, отъ слѣдовъ содержащаго въ немъ Іодюра.

Впрочемъ вращеніе это могло обуславливаться присутствующей въ этомъ эфирѣ примѣсью эфира оптически дѣйствующаго спирта. Для разрѣшенія этого вопроса, эфиръ былъ снова обработанъ спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ для разложенія оставшагося въ немъ Іодюра, и вновь выдѣленный онъ все еще содержалъ галоидъ и имѣлъ слабое вращеніе. Къ сожалѣнію мнѣ не удалось доказать, зависитъ ли вращеніе полученнаго мною эфира отъ присутствовавшего въ немъ оптически дѣйствующаго іодюра, или эфира его, такъ какъ колба съ эфиромъ была разбита.

Что касается углеводорода полученнаго изъ Іодюра, то для опредѣленія его строенія и вмѣстѣ съ тѣмъ для доказательства предполагаемаго въ немъ изопропилэтилена, я могъ пользоваться нѣсколькими способами, изъ которыхъ мнѣ самымъ удобнымъ казалась реакція хлора, въ описанію которой я и перехожу.

О хлорированіи несимметричнаго метилэтилэтилена.

Реакція хлора на амилены вообще, была предметомъ изслѣдованія многихъ химиковъ. Но здѣсь слѣдуетъ имѣть въ виду то, что индивидуализація изомерныхъ амиленовъ, то есть полученіе ихъ въ химически чистомъ видѣ, безъ примѣси изомеровъ выработалась, хотя еще и не окончательно, благодаря работамъ послѣднихъ

двадцатипяти лѣтъ, а потому работы Гутри¹⁾ и Бауера²⁾ надъ дѣйствіемъ хлора на такъ называемый обыкновенный амиленъ, какъ появившіяся еще въ 60-хъ годахъ тѣряютъ свое значеніе, такъ какъ присутствіе изомеровъ въ продажномъ амиленѣ конечно, даетъ право считать и продукты изъ него полученные за смѣси.

Что касается работы Гутри, то достаточно упомянуть во первыхъ о томъ, что въ ней впервые констатированъ фактъ выдѣленія хлористаго водорода при дѣйствіи хлора на продажный амиленъ, по продукты реакціи не изслѣдованы, и вторыхъ то, что тотъ же амиленъ даетъ съ пятихлористымъ фосфоромъ въ запаянной трубкѣ вещество состава хлористаго амиленова $C_5H_{10}Cl_2$ кипящее при $141-147^{\circ}$.

Бауеръ въ своемъ изслѣдованіи также констатировалъ что хлоръ съ амиленомъ выдѣляетъ хлористый водородъ, даже и при охлажденіи — 15° идетъ на ряду со значительнымъ поглощеніемъ хлора и слабое выдѣленіе хлористаго водорода. Путемъ дробной перегонки авторъ выдѣлилъ слѣдующія соединенія:

1) Небольшую порцію кипѣвшую $90^{\circ}-95^{\circ}$ по процентному содержанію хлора и плотности пара авторъ придаетъ ей составъ C_5H_9Cl .

2) Болѣе значительную часть кипящую при 145° процентное содержаніе въ ней хлора отвѣчаетъ формулѣ $C_5H_{10}Cl_2$.

3) Твердое соединеніе $C_5H_9Cl_3$ выдѣленное охлажденіемъ порціи кипящей отъ 160° до 190° .

4) Вещество вѣроятнаго состава $C_5H_8Cl_4$ кипящее при $220^{\circ}-230^{\circ}$.

1) Annalen 121, 115.

2) Sitzungsberichte Wiener Academie 1866 стр. 692.

Далѣ Ф. М. Флавицкій¹⁾ въ своей работѣ объ изомерныхъ амиленахъ, приводитъ опытъ дѣйствія хлора на амиленъ съ точкою кипѣнія 25° полученный имъ дѣйствіемъ спиртоваго ѣдкаго калия на іодистый амилъ броженія. Онъ указываетъ, что реакція поглощенія хлора его амиленомъ, совершалась при тщательномъ охлажденіи жидкости, при перегонѣ онъ выдѣлилъ порцію кипящую при 147°.

О томъ выдѣляется ли при этомъ хлористый водородъ или нѣтъ, указаніи въ работѣ не имѣется. По позднѣйшимъ опытамъ Вышнеградскаго амиленъ флавицкаго оказался смѣсью двухъ изомеров C_5H_{10} : изопропилэтилена и несимметричнаго метилэтилэтилена.

Наконецъ можно было бы указать на работу Гелль и Вилдѣрманъ¹⁾, но работа эта теряетъ свое значеніе, такъ какъ авторы производили реакцію на обыкновенномъ амиленѣ, который на основаніи изслѣдованій Флавицкаго, Вышнеградскаго, Эльтекова, Кондакова состоитъ кромѣ изоэнтана еще изъ триметилэтилена, несимметричнаго метилэтилэтилена, изопропилэтилена и симметричнаго метилэтилэтилена. Отсюда понятно, что пользуясь такою смѣсью углеводородовъ и полученные производныя должны представить собой такую же неопредѣленную смѣсь.

Въ такомъ положеніи вопросъ этотъ находился до 1885 года, когда И. Л. Кондаковымъ¹⁾ изучено было дѣйствіе хлора на триметилэтиленъ, а рядомъ послѣдующихъ работъ дѣйствіе хлора на другіе изомеры C_5H_{10} при чемъ ему удалось установить слѣдующее: При дѣйствіи хлора на триметилэтиленъ кромѣ продуктовъ C_5H_9Cl и $C_5H_{10}Cl$ получается еще хлористый триметилэтиленъ съ

1) Ж. Р. Х. О. 7, 110.

1) Ber. d. deuts. chem. Ges. 24, 216—223.

точкою кипѣнія 133°—135° и плотностью пара = 4,92 теорія требуетъ для $C_5H_{10}Cl_2 = 4,88$. Опредѣленіе хлора дало числа отвѣчающія формулѣ $C_5H_{10}Cl_2$. Если же хлоръ взять въ избытѣ, или же хлорировать жидкимъ хлоромъ охлажденный хлористымъ кальціемъ и снѣгомъ триметилэтиленъ, то получаютъ кромѣ того продукты съ высокой точкой кипѣнія. За исключеніемъ небольшого количества C_5H_9Cl и $C_5H_{10}Cl$ продукты эти состоятъ главнымъ образомъ изъ $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9Cl_2$ и $C_5H_8Cl_4$.

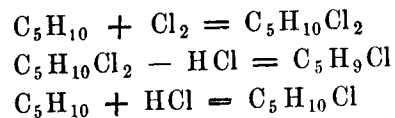
Изопропилэтиленъ даетъ съ хлоромъ почти исключительно хлористый изопропилэтиленъ съ точкою кипѣнія 143°—144,5° и небольшое количество хлористаго α этилаллила $CH_2: C(CH_2CH_3)CH_2Cl$ Смѣшанный амиленъ, который, какъ извѣстно, главнымъ образомъ состоитъ изъ изопропилэтилена и несимметричнаго метилэтилэтилена, даетъ съ хлоромъ два продукта, изъ которыхъ одинъ представляетъ собой хлористый изопропилъ, другой же монохлористое соединеніе продуктъ присоединенія, несимметричнаго метилэтилэтилена кипящій при 101°—103°

Симметричный метилэтилэтиленъ съ хлоромъ даетъ главнымъ образомъ продуктъ присоединенія - хлористый метилэтилэтиленъ кипящій при 138°—139,5° и небольшое количество непредѣльнаго монохлористаго соединенія $CH_3CHCl.CH:CH.CH_3$.

Что касается пропилэтилена, то за невозможностью имѣть его въ чистомъ видѣ, реакція хлора была подвергнута смѣсь его съ симметричнымъ метилэтилэтиленомъ, причемъ оказалось что пропилэтиленъ даетъ хлористый пропилэтиленъ съ точкою кипѣнія 145°—152° Полученные результаты при хлорированіи различныхъ амиленовъ привели автора къ заключенію, что различіе въ реакціи хлора и брома только кажущееся и зависитъ главнымъ

образомъ отъ температуры, а также отъ различнаго агрегатнаго состоянiя этихъ двухъ галоидовъ.

На основанiи вышеприведенныхъ данныхъ, можно хлорированiе представить слѣдующими уравненiями.



При чемъ оказалось, что амилены и вообще олефины, соединяющiеся легко съ минеральными кислотами, даютъ главнымъ образомъ непредѣльные монохлористыя соединенiя, но тѣ изъ нихъ которые трудно соединяются, даютъ съ хлоромъ исключительно продукты присоединенiя.

Изъ вышеприведеннаго краткаго обзора видно, что реакцiя дѣйствiя хлора на чистый несимметричный метилэтилэтиленъ еще не изслѣдована, поэтому и казалось интереснымъ прослѣдить реакцiю эту, тѣмъ болѣе что несимметричный метилэтилэтиленъ получающiйся по способу Лебеля легко могъ заключать по вышевысказанному предположенiю примѣсь изопропилэтилена, а полученные хлоропродукты и ихъ производныя съ достаточной вѣрностью могли разрѣшить этотъ вопросъ.

Хлорированiе несимметричнаго метилэтилэтилена производилось при $+ 10^{\circ}$ — 15° въ условiяхъ указанныхъ И. Л. Кондаковымъ, пропуская хлоръ на значительномъ разстоянiи отъ поверхности хлорируемаго углеводорода. Удобства этого видоизмѣненiя состоятъ во первыхъ въ томъ, что не происходитъ того сильнаго мѣстнаго нагрѣванiя, которое имѣеть мѣсто, если трубка приводящая хлоръ, опущена въ самый углеводородъ; во вторыхъ предотвращается потеря углеводорода, увлекаемаго струей хлора, если трубка опущена въ самый углеводородъ; наконецъ

реакцiя совершается въ парахъ и до конца протекаетъ въ этихъ условiяхъ.

Образовавшiеся при этомъ тяжелые хлоропродукты охлаждаясь стѣкаютъ и, будучи нагрѣтыми, способствуютъ съ одной стороны испаренiю углеводорода, а съ другой стороны даютъ возможность привычному глазу легко и удобно слѣдить за концомъ реакцiи, который наступать съ прекращенiемъ стекающихъ капель, важно же слѣдить за концомъ реакцiи въ виду того, что избытокъ хлора вредитъ, вторично реагируя съ образовавшимися непредѣльными хлоропродуктами.

Хлоръ добывался дѣйствiемъ соляной кислоты насыщенной при охлажденiи $- 20^{\circ}C$ на двухромовокислый калий, при чемъ я употребилъ количество хлора приближающееся къ требуемому уравненiемъ $C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2$. Сухой хлорный газъ шелъ медленной струей въ колбочку съ отвѣшеннымъ количествомъ несимметричнаго метилэтилэтилена, обюкновенно 25 граммовъ. Реакцiя эта сопровождалась выдѣленiемъ хлористаго водорода, при чемъ сырой продуктъ реакцiи по удѣльному вѣсу большею частью легче воды.

Полученные такимъ образомъ хлоропродукты для удаленiя хлористоводородной кислоты, тщательно промывались дистиллированной водой, сушились плавленнымъ хлористымъ кальциемъ и подвергались фракционированной перегонкѣ при чемъ получены слѣдующiя фракцiи: 1) 40° — $90^{\circ}C$ 2) 90° — $105^{\circ}C$ большая часть этой фракцiи перешла отъ 98° — $103^{\circ}C$ 3) 105° — $147^{\circ}C$. Если хлорированiе велось правильно никакого остатка не бываетъ, если же оказался избытокъ хлора, то часть непредѣльных хлоропродуктовъ соединяется снова съ хлоромъ въ C_5H_9Cl Cl_2 и тогда бываетъ еще фракцiя кипящая

до 185° С. Первая фракція съ точкой кипѣнія 40° — 90° какъ легко можно было предположить, состоитъ частью изъ не вошедшаго въ реакцію несимметричнаго метилэтилэтилена и изъ хлоропродуктовъ.

Для того чтобы отдѣлять хлорсодержащіе продукты отъ углеводорода, я обратился къ изученію дѣйствія на него воды въ запаянныхъ трубкахъ, въ томъ разчетѣ, что при этомъ хлоропродукты перейдутъ въ соотвѣтствующіе спирты, какъ показали своими изслѣдованіями продуктовъ хлорирования этиленныхъ углеводородовъ, Шешуковъ, Ковдаковъ, Хупотскій, Мариуца и другіе.

Дѣйствительно послѣ стоянія впродолженіи 3 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ, наибольшая часть фракціи вступила въ реакцію и лишь незначительная часть осталась безъ измѣненія.

Для изслѣдованія полученныхъ растворимыхъ продуктовъ, верхній слой былъ отдѣленъ отъ нижняго, нѣсколько разъ промытъ водой, высушенъ на хлористомъ кальціѣ и перегнанъ при чемъ имѣлъ точку кипѣнія 35°—105°, наибольшая часть перешла отъ 98° до 102°. Отсюда видно, что слой этотъ состоитъ изъ несимметричнаго метилэтилэтилена и не вошедшаго въ реакцію хлоропродукта.

Нижній водный слой реагирующей сильно кисло, былъ нейтрализованъ и насыщенъ поташемъ причѣмъ изъ него выдѣлился значительный слой съ запахомъ напоминающимъ третичный амиловый спиртъ. Этотъ слой послѣ отдѣленія отъ поташнаго раствора, сушился плавленнмъ поташемъ и при перегонкѣ оказалось что вещество это начинаетъ переходить при 80° и перегоняется главнымъ образомъ отъ 85° до 110°.

Такъ какъ вещество это обезцвѣчивало бромъ, то было опредѣлено количество присоединяющагося брома,

для определенія въ немъ непредѣльнаго соединенія при чемъ оказалось, что 0,4495 граммовъ вещества присоединяють 0,1350 брома, то есть заключается непредѣльнаго соединенія 14,75% при вычисленіи по слѣдующей формулѣ $\frac{a \cdot v \cdot 100}{c}$ въ которой а частичный вѣсъ, в количество присоединяющагося брома, а с вѣсъ бромлируемаго вещества.

Такъ какъ въ полученномъ спиртѣ оказалось присутствіе предѣльнаго вещества и судя по точкѣ кипѣнія его и по камфарному запаху можно было ожидать здѣсь только присутствіе третичнаго амиловаго спирта, то для отдѣленія послѣдняго спиртъ этотъ былъ подвергнутъ дѣйствію дымящейся соляной кислоты насыщенной при -20°. При этомъ имѣлось въ виду, что третичный амиловый спиртъ будетъ скорѣе превращаться въ хлоруръ, чѣмъ первичный непредѣльный спиртъ.

Послѣ стоянія впродолженія болѣе недѣли, верхній слой былъ отдѣленъ отъ нижняго кислотнаго, нѣсколько разъ промытъ водой, высушенъ на хлористомъ кальціѣ и подвергнутъ перегонкѣ при чемъ полученное хлористое соединеніе имѣло точку кипѣнія отъ 85° до 87° съ весьма незначительной примѣсью вещества кипящаго отъ 87° до 90°. При пробѣ на непредѣльное соединеніе послѣдняго почти не оказалось, такъ какъ бромъ отъ самой маленькой капли окрашивалъ почти тотчасъ же соединеніе. На основаніи приведенныхъ данныхъ уже нельзя сомнѣваться, что предѣльный спиртъ образующійся дѣйствительно третичный амиловый.

Промывныя воды были присоединены, къ нижнему ранѣе отдѣленному слою соляной кислоты и подвергнуты перегонкѣ. При этомъ ожидалось что непредѣльный пер-

вичный спиртъ въ кислой средѣ, какъ показала это Кондаковъ, превратится въ валеріановый альдегидъ, и въ самомъ дѣлѣ, перегонъ полученный имѣлъ запахъ альдегида и онъ собирался до тѣхъ поръ, пока слышенъ былъ запахъ послѣдняго. Затѣмъ отгонъ этотъ содержащій альдегидъ, былъ обработанъ влажной окисью серебра для переведенія альдегида окисленіемъ въ серебряную соль.

Послѣ недѣльнаго стоянія съ избыткомъ влажной окиси серебра и послѣ того какъ исчезъ запахъ альдегида, въ содержимому колбы былъ прибавленъ растворъ соды до слабо щелочной реакціи и затѣмъ онъ былъ подвергнутъ перегонкѣ. При этомъ въ отгонѣ оказалось очень малое количество вещества растворимаго въ водѣ, предѣльнаго съ запахомъ третичнаго амиловаго спирта. Часть оставшаяся въ колбѣ послѣ перегонки, была отдѣлена отъ серебра фильтрованіемъ и послѣ подкисленія слабой сѣрною кислотой была подвергнута отгонкѣ, при этомъ получился отгонъ кислый съ запахомъ валеріановой кислоты.

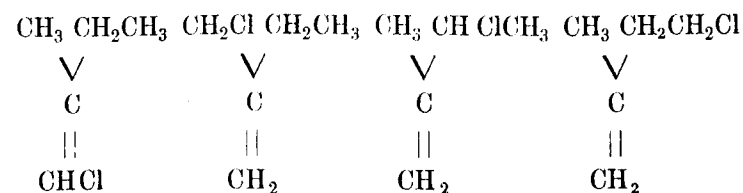
Вторая наибольшая фракція хлоропродуктовъ 90° 105°, какъ легко можно было предположить на основаніи данныхъ полученныхъ при изслѣдованіи первой фракціи, могла состоять главнымъ образомъ изъ непредѣльнаго хлоропродукта съ нѣкоторой примѣсью третичнаго хлористаго амила. Для опредѣленія содержанія въ ней непредѣльнаго соединенія, было опредѣлено количество присоединяющагося брома. При чемъ оказалось что

1) 0,4663 грамма вещества присоединили 0,4590.

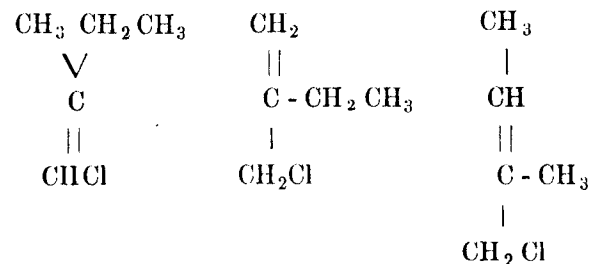
2) 0,7850 грамма вещества присоединили 0,7633

то есть въ первомъ случаѣ непредѣльнаго соединенія заключается 64, 59%, а во второмъ 64, 81% при вычисленіи по вышеприведенной формулѣ. Что касается строенія непредѣльнаго монохлорида, то нетрудно вывести число

теоретически возможныхъ формъ соединенія. Такъ при прямой металенсіи хлора изъ него можно ожидать слѣдующихъ производныхъ:



а если монохлоридъ происходитъ отъ распада первона-чально образовавшагося дихлорида, то могутъ получиться слѣдующія производныя:



На основаніи правильностей установленныхъ изслѣдованіями продуктовъ охлоренія этиленныхъ углеводородовъ, Шешуковымъ, Кондаковымъ, Хупотскимъ, Мариуца, непредѣльный монохлоридъ могъ быть здѣсь хлорангиридомъ непредѣльнаго первичнаго спирта.

Изомеризація спирта полученнаго изъ первой порціи продуктовъ хлорированія вполне это подтверждаетъ. Присутствуетъ ли между продуктами хлорированія хлористый валериль этого не удалось рѣшить опредѣленно хотя есть основаніе предположить его присутствіе, такъ какъ хлор-содержащіе продукты при переведеніи въ спиртовые всегда даютъ зеленое окрашиваніе при Бейлштейнсовской пробѣ.

Такъ какъ въ хлоропродуктахъ второй фракціи оказалось мало хлорюра предѣльнаго и по выше высказанному предположенію хлорюра третичнаго амилового спирта, то для отдѣленія его отъ непредѣльнаго и превратилъ этотъ послѣдній въ двухлористое соединеніе обработкой дымящейся соляной кислотой насыщенной при -20° .

При этомъ преслѣдовались двѣ цѣли: Во первыхъ удобное отдѣленіе предѣльнаго хлорюра отъ двухлористаго соединенія обработкой водой, а во вторыхъ изученіе свойствъ самого двухлористаго соединенія до сихъ поръ еще не полученнаго. Для рѣшенія этихъ задачъ хлоропродукты нагрѣвались при 100° С. впродолженіи почти двухъ сутокъ, въ запаянныхъ трубкахъ съ указанной выше кислотой, послѣ чего верхній слой хлоропродукта отдѣлялся отъ нижняго соляной кислоты, промывался нѣсколько разъ дистиллированной водой, сушился на хлористомъ кальціи и перегонялся въ разрѣженномъ пространствѣ подъ давленіемъ 50 мм. при чемъ температура кипѣнія его оказалась очень непостоянною, такъ какъ хлоропродуктъ переходилъ отъ 25° до 53° главнымъ образомъ отъ $50 - 53^{\circ}$. При пробѣ на непредѣльное соединеніе послѣдняго въ немъ не оказалось, ибо отъ самого ничтожнаго количества брома, продукты реакціи окрашивались. Непостоянная точка кипѣнія указывала на то, что здѣсь присутствуетъ кромѣ двухлористаго соединенія еще и предѣльный монохлоридъ третичнаго спирта. Для отдѣленія этого послѣдняго вещество это было подвергнуто дѣйствию воды при комнатной температурѣ весьма продолжительное время при частомъ взбалтываніи. Послѣ этого кислый водный растворъ былъ отдѣленъ отъ двухлористаго соединенія, нейтрализованъ поташемъ и отогнанъ при чемъ полученъ третичный амиловый спиртъ.

Двухлористое соединеніе было высушено на хлористомъ кальціи и перегнано въ разрѣженномъ пространствѣ подъ давленіемъ 50 Мм. точка кипѣнія его оказалась $53^{\circ} - 54^{\circ}$. Содержаніе въ немъ хлора согласуется съ требуемымъ теоріей, какъ показываютъ слѣдующія числа анализа хлора по Каріусу. Для опредѣленія этого, вещество было нагрѣто съ азотной кислотой и азотнокислымъ серебромъ въ запаянныхъ трубкахъ при 180° впродолженіи 12 часовъ.

I опытъ взято 0,2022 вещества изъ котораго получено 0,4080 хлористаго серебра

Въ процентахъ.

Найдено	Вычислено для $C_5H_{10}Cl_2$
Cl = 49,90 %.	Cl = 50,35 %

II Опытъ взято 0,1405 вещества изъ котораго получено 0,2842 хлористаго серебра

Въ процентахъ.

Найдено	Вычислено для $C_5H_{10}Cl_2$
Cl = 50,03 %.	Cl = 50,35 %

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса при 0° и 18° дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при $0^{\circ} = 3,0045$

Вѣсъ того же объема хлорида при $0^{\circ} = 3,2625$

Вѣсъ воды при $18^{\circ} = 2,9880$

Вѣсъ того же объема хлорида при $18^{\circ} = 3,2198$.

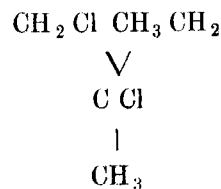
Удѣльный вѣсъ при $0^{\circ} = 1,0858$

Удѣльный вѣсъ при $18^{\circ} = 1,0775$.

Дихлоридъ этотъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ ароматическимъ запахомъ, онъ перегоняется безъ всякаго разложенія и кипитъ постоянно при $130^{\circ} - 132^{\circ}$ подъ давленіемъ 753,5 Мм.

Къ сожалѣнію я не имѣлъ до сихъ поръ возможности за

недостаткомъ матеріала превратить этотъ хлоридъ въ соотвѣтствующій ему глицоль, но и безъ этого мнѣ кажется болѣе чѣмъ вѣроятнымъ, что строеніе его



Что касается послѣдней фракціи хлоропродуктовъ, кипящей отъ 105° — 147°, то можно было предположить, что она состоитъ изъ непредѣльнаго хлорюра и хлористаго изопропилэтилена, который и обуславливаетъ высокую температуру кипѣнія. Для рѣшенія этого вопроса фракція эта была нагрѣта съ 1% поташнымъ растворомъ въ продолженіи двухъ дней въ колбѣ съ обратномъ поставленнымъ холодильникомъ, она почти вся растворяется, превращаясь въ спиртовое вещество, въ остатокъ же получается въ самомъ незначительномъ количествѣ въ видѣ тяжелаго масла быть можетъ хлористый изопропилэтиленъ, за незначительностью его количества не представилось возможнымъ его далѣе изслѣдовать.

Изъ воднаго раствора вещество выдѣлялось поташемъ въ видѣ прозрачной маслянистой жидкости, которая при пробѣ на галоидъ чувствительной реакціей Вейлптейна показала содержаніе послѣдняго, а потому еще разъ была нагрѣта съ поташной водой и вторично отогнана. Отгонъ этотъ растворенъ въ дистиллированной водѣ, отфильтрованъ отъ слѣдовъ нерастворимаго остатка, а изъ фильтрата спиртъ снова выдѣленъ поташемъ, онъ все же содержалъ галоидъ, вслѣдствіе чего снова былъ нагрѣтъ съ поташной водой. Вновь выдѣленный и высушенный на плавленномъ поташѣ онъ былъ подвергнутъ

перегонѣ при чемъ перешелъ отъ 120° до 160° и при пробѣ на галоидъ все таки показалъ содержаніе послѣдняго. Капли хлоропродукта оставшіяся въ перегонной колбѣ оказались тяжелѣе воды. Но ихъ до того было мало, что изслѣдовать ихъ было невозможно. Такимъ образомъ оказалось, что при хлорированіи несимметричнаго метилэтилэтилена образовались слѣдующіе хлоропродукты: хлористый аэтилаллилъ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} = \text{CH}_2$ и хлористый третичный амилъ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \text{ Cl} - \text{CH}_3$.

Находится ли между изученными хлоропродуктами хлористый изопропилэтиленъ осталось невыясненнымъ, такъ какъ соотвѣствующихъ хлористыхъ соединеній не найдено, а слѣдовательно вопросъ о присутствіи или отсутствіи въ несимметричномъ метилэтилэтиленѣ изопропилэтилена остается открытымъ. Но во всякомъ случаѣ, если отъ даже присутствія въ изученномъ амилѣ, то въ такомъ незначительномъ количествѣ, что обнаружить его было невозможно.

О Синтезѣ декилена изъ несимметричнаго метилэтилэтилена.

Реакція уплотненія и перехода въ высшіе изомеры углеводородовъ этиленнаго ряда, была предметомъ многихъ изслѣдованій, но тѣмъ не менѣе нельзя ее считать и въ настоящее время окончательно выясненной.

Изъ того, что до сихъ поръ сдѣлано работающими надъ этой реакціей видно, что условія при которыхъ совершается эта реакція весьма различны и что также раз-

личны и химическія соединенія подѣ влияніемъ которыхъ она происходитъ. Изъ послѣднихъ употреблялись преимущественно вещества легко соединяющіяся съ водой, какъ напримѣръ, сѣрная кислота, хлористый цинкъ, фтористый боръ, но вопросъ о самомъ происхожденіи превращеній въ высшіе гомологи не разрѣшенъ, неизвѣстно также полимеризуется ли этиленъ и проиленъ и если даже полимеризуются то насколько высоко.

Обстоятельно изучена только А. М. Бутлеровымъ полимеризація изобутилена подѣ влияніемъ сѣрной кислоты, имъ же установлено строеніе продуктовъ реакціи, изодибутилена и изотрибутилена и дано объясненіе хода реакціи.

Что же касается высшихъ гомологовъ, то полимеризація ихъ почти не изслѣдована, тоже самое можно сказать и о механизмѣ полимеризаціи, такъ какъ несмотря на многія гипотетическія представленія сдѣланныя различными изслѣдователями имъ подтвердить ихъ фактически не удалось.

Бертелло¹⁾ первый предложилъ гипотезу для объясненія полимеризаціи, онъ представилъ ее такъ, что амиленъ при дѣйствіи сѣрной кислоты, переходитъ въ амилосѣрную кислоту, послѣдняя реагируя со второй частицей амилена выдѣляетъ обратно сѣрную кислоту и образуетъ діамилень. Бутлерову при изслѣдованіи полимеризаціи изобутилена въ изодибутиленъ не удалось уловить промежуточныхъ фазъ такого превращенія, въ виду чего онъ хотя и воспользовался объясненіемъ Бертелло, но вмѣстѣ съ тѣмъ старался подтвердить его фактами.

Для этого онъ предложилъ Лермонтовой получить изодибутиленъ изъ изобутилена и іодистаго третичнаго бутила въ присутствіи основаній, какъ окиси кальція, маг-

1) Die chemische Synthese p. 84, 1877.

нія, цинка, предположивъ что атомъ іода изъ іодистаго третичнаго бутила и атомъ водорода изъ изобутилена вступаютъ въ реакцію и выдѣляются въ видѣ іодистаго водорода, который въ свою очередь соединяется съ основаніемъ, углеродные же остатки вступаютъ между собой въ соединеніе и даютъ изодибутиленъ, аналогично образованію діамилена подѣ дѣйствіемъ сѣрной кислоты. Кромѣ того Бутлеровымъ дано еще другое представленіе образованія изодибутилена, а именно при дѣйствіи сѣрной кислоты на третичный бутіловый спиртъ, образуется третичный бутіловый эфиръ, который теряя воду переходитъ въ изодибутиленъ.

Изъ вышеприведеннаго видно что механизмъ полимеризаціи олефиновъ подѣ влияніемъ сѣрной кислоты представляется въ видѣ реакціи обмѣннаго разложенія.

Наконецъ имѣется еще одно объясненіе полимеризаціи олефиновъ данное М. Д. Львовымъ, онъ предполагаетъ что реакція эта состоитъ изъ двухъ фазъ: въ первую изъ нихъ къ изобутилену напримѣръ присоединяется іодистый третичный бутиль и даетъ въ присутствіи металлическихъ окисей іодистый октилъ $C_4H_8 + C_4H_9J = C_8H_{17}J$; а этотъ во вторую фазу реакціи распадается на изодибутиленъ и іодистый водородъ, но авторъ самъ упоминаетъ что подтвердить эту гипотезу фактами ему не удалось.

Въ такомъ положеніи вопросъ этотъ находился до 1892 года, когда И. Л. Кондаковымъ открыты были синтезы подѣ влияніемъ хлористаго цинка въ жирномъ ряду, при помощи которыхъ ему удалось рѣшить и вопросъ о механизмѣ полимеризаціи этиленныхъ углеводородовъ и получить синтезомъ, октиленъ, ноиленъ, декиленъ, додекиленъ.

Для синтеза декилена из несимметричного метилэтилена служил мѣ раньше описанный амиленъ и хлористый третичный амилъ съ точкою кипѣнія $85^{\circ} 85,5^{\circ} \text{C}$ который мною полученъ обработкой триметилэтилена хлористоводородной кислотой насыщенной при -20° . Самый синтезъ декилена производился слѣдующимъ образомъ: 70 граммовъ углеводорода и 106 граммовъ хлористаго третичнаго амила помѣщались въ трехъ колбахъ, въ каждую изъ которыхъ было прибавлено по 2 грамма хлористаго цинка. Колбы эти оставались при комнатной температурѣ и осторожно взбалтывались время отъ времени.

Для изслѣдованія продуктовъ реакціи, содержимое колбъ выливалось въ холодную воду подкисленной соляной кислотой, для того чтобы растворить выдѣляющійся гидратъ окиси цинка и отмыть весь цинкъ. По окончаніи реакціи получено 65 граммовъ декилена и около 3 граммовъ хлорсодержащихъ продуктовъ. Для очищенія декилена отъ слѣдовъ хлорсодержащихъ примѣсей, онъ былъ подвергнутъ дѣйствию влажной окиси серебра и воды въ запаянныхъ трубкахъ впродолженіи 3 мѣсяцевъ, но не смотря на такое продолжительное дѣйствіе не вся хлорсодержащая примѣсь вступила въ реакцію, вслѣдствіе чего онъ былъ подвергнутъ обработкѣ анилиномъ. Для этого въ колбу соединенной съ обратно поставленнымъ холодильникомъ помѣщался декилень, а къ нему прибавлялось столько анилина пока не происходило полное раствореніе, полученный растворъ кипятился впродолженіи двухъ сутокъ, послѣ чего смѣсь была обработана разведенной сѣрной кислотой для превращенія анилина въ сѣрнокислый анилинъ.

Изъ раствора декилень вновь выдѣленъ перегонкой, при пробѣ на галондъ онъ всё же показалъ содержаніе послѣдняго, вслѣдствіе чего былъ обработанъ спиртовой

щелочью, вновь выдѣленъ, промытъ водой и высушенъ на хлористомъ кальціѣ. Полученный такимъ образомъ декилень очищенный отъ слѣдовъ хлорсодержащаго соединенія перегонялся подъ давленіемъ 759 Мм. при $157^{\circ} - 158^{\circ}, 5^{\circ}$.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса при 0° и при 20° дало
Вѣсъ воды при $0^{\circ} = 3,0045$

Вѣсъ того объема декилена при $0^{\circ} = 2,3575$.

Вѣсъ воды при $20^{\circ} = 2,9882$.

Вѣсъ того же объема декилена при $20^{\circ} = 2,3215$

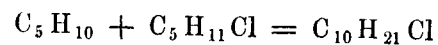
Удѣльный вѣсъ декилена при $0^{\circ} = 0,7843$.

Удѣльный вѣсъ декилена при $20^{\circ} = 0,7767$.

Плотность пара въ приборѣ В. Мейера 4,76 и 4,82 а для частичной формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ по воздуху вычисляется 4,85.

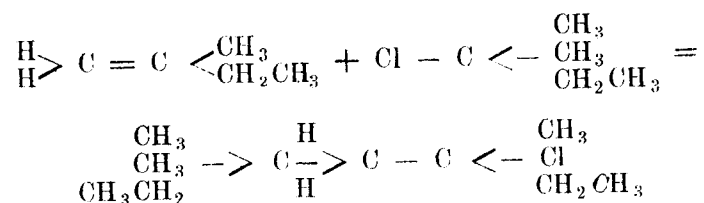
Хлорсодержащіе продукты подъ давленіемъ 12 Мм. кипятъ $49^{\circ} 79^{\circ}$ и содержатъ хлора 14,3%. При обработкѣ ихъ спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ получается декилень съ температурой кипѣнія $157^{\circ} - 158^{\circ}$ со слабымъ запахомъ напоминающій этиламиловый эфиръ.

Что касается механизма реакціи, то изъ амилена и хлористаго третичнаго амила по объясненію И. Л. Кондакова образуется въ первую фазу реакціи продуктъ присоединенія — хлористый декиль

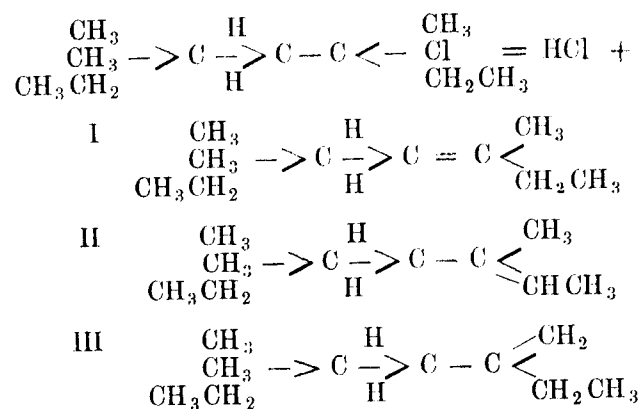


изъ котораго отнятіемъ хлористаго водорода, участвующимъ въ реакціи амиленомъ образуется декилень и хлористый третичный амилъ.

Что касается же вопроса строенія полученнаго декилена, то ассиметричный метилэтилэтиленъ при присоединеніи хлористаго третичнаго амила, превращается въ хлористый декилень слѣдующаго строенія:



изъ котораго отщепленіемъ хлористаго водорода, получится одинъ изъ трехъ слѣдующихъ декиленовъ или всѣ вмѣстѣ



Какое строеніе изъ трехъ выше приведенныхъ формулъ принадлежитъ декилену полученн. мною, сказать пока съ опредѣленностью нельзя, для того чтобы фактически подтвердить строеніе остается получить продукты присоединенія къ нему галоидоводородныхъ кислотъ, диамиленгидрата и уретана, и наконецъ изслѣдовать продукты окисленія его. Сопоставляя все касающееся синтеза декилена изъ ассиметричнаго метилэтилэтилена подъ вліяніемъ хлористаго цинка приходимъ къ заключенію что реакція эта состоитъ изъ трехъ фазъ, въ первую изъ которыхъ образуется какъ видно изъ изслѣдованія И. Л. Кондакова¹⁾

1) Bul. sol. chim (3) VI, 542.

соединеніе хлористаго цинка съ амиленомъ, во вторую фазу на эти цинкорганическія соединенія дѣйствуютъ соотвѣтствующія хлорангидриды третичныхъ спиртовъ причѣмъ образуется хлористый декиль, который по выдѣленіи изъ него хлористаго водорода превращается въ декиленъ.

О присоединеніи хлористаго водорода къ декилену.

Получивъ декиленъ съ вышеуказаннымъ строеніемъ, интереснымъ казалось получить изъ него продуктъ присоединенія къ нему хлористаго водорода. Для этого соляная кислота насыщенная при -20° и декиленъ нагрѣвались въ запаянныхъ трубкахъ впродолженіи двухъ сутокъ при 100° . Но несмотря на продолжительность нагрѣванія и взятый избытокъ соляной кислоты часть декилена, какъ видно изъ послѣдующаго всё таки не вступила въ реакцію.

Для изслѣдованія полученныхъ продуктовъ реакціи содержимое трубокъ выливалось въ сосудъ съ небольшимъ количествомъ воды, верхній слой (окрашенный въ бурый цвѣтъ) былъ отдѣленъ отъ нижняго слоя соляной кислоты, нѣсколько разъ промытъ дистиллированной водой, высушенъ на хлористомъ кальціи и подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ подъ давленіемъ 18 Мм. при чемъ получены двѣ фракціи 1) отъ 40° до 85° 2) отъ 85° до 88° .

Вторая фракція была вновь подвергнута фракціонировкѣ и выдѣленъ изъ нея продуктъ съ точкой кипѣнія $87^\circ - 88^\circ$ подъ давленіемъ 18 Мм. Полученная при этомъ низкокипящая часть была присоединена къ первой фракціи и вновь запаена съ соляной кислотой насыщенной при 20° и нагрѣта при 100° . Послѣ нагрѣванія верхній слой снова былъ отдѣленъ отъ нижняго, промытъ, высушенъ и

подвергнуть фракционированной перегонкѣ получены тѣ же фракціи. Продуктъ кипящій отъ 87° до 88° подъ давленіемъ 18 мм. былъ собранъ отдѣльно и присоединенъ къ прежней части. Веди такимъ образомъ обработку соляной кислотой низкокипящихъ частей полученныхъ при фракціонировкѣ, мнѣ, наконецъ, удалось получить продуктъ съ постоянной точкой кипѣнія 87° — 88° подъ давленіемъ 18 мм. который однако при стояніи на воздухѣ разлагается съ выдѣленіемъ хлористаго водорода.

Продуктъ этотъ представляющій собой безцвѣтную жидкость съ салбымъ запахомъ и есть хлористоводородный декленъ, какъ нетрудно видѣть изъ нижеприведеннаго опредѣленія въ немъ хлора по способу каріуса. Для этого вещество съ азотной кислотой и азотно-кислымъ серебромъ было нагрѣто въ запаянныхъ трубкахъ 12 часовъ при температурѣ 160° — 170° С.

I. опытъ ватоя, 0,2255 хлорюра изъ котораго получено хлористаго серебра 0,1716

Въ процентахъ

Найдено	Вычислено для $C_{10}H_{11}Cl$.
$Cl = 18,80\%$	$Cl. = 20,11\%$

II. опытъ взято 0,1640 хлорюра изъ котораго получено хлористаго серебра 0,1248

Въ процентахъ

Найдено	Вычислено для $C_{10}H_{21}Cl$.
$Cl = 18,90\%$	$Cl = 20,11\%$

Недостатокъ хлора объясняется очень просто тѣмъ, что въ хлоропродуктѣ содержалась еще небольшая примѣсь деклена, которую трудно было отдѣлить фракціонировкой за незначительностью вещества.

Положенія.

1. Полученіе оптически дѣйствующаго амиловаго спирта, какъ по способу Пастёра такъ и по способу Лебеля въ совершенно чистомъ видѣ невозможно.
2. При хлорированіи несимметричнаго метилэтилэтилена получаютъ два продукта, хлористый третичный амилъ и хлористый α этилаллилъ.
3. Реакція полученія полимеровъ этиленнаго ряда по способу Кондакова, должна быть предпочтена всѣмъ другимъ способамъ ихъ полученія.
4. Обременяющая, какъ фармацевтовъ такъ и врачей устарѣвшая фармацевтическая номенклатура, должна быть оставлена и замѣнена раціональными названіями.
5. Подготовка специалистовъ, изъ числа фармацевтовъ, для санитарныхъ и судебно-химическихъ изслѣдованій, и предоставленіе послѣднимъ соотвѣтствующихъ законныхъ правъ необходима.
6. Болѣе научная постановка лабораторіи аптекъ чѣмъ теперь и расширеніе круга дѣятельности ихъ послужила бы къ поднятію фармаціи и дала бы возможность современемъ играть фармацевтамъ не незначительную роль въ фабричномъ производствѣ.