

Post. A-11285



DUP. V. B. U. D.

Heim A. Trask
H. Schackinger vll
J. Köhler.
5. IV. 1900.

О МЕТИЛЕНДИПИРИДИНЪ.

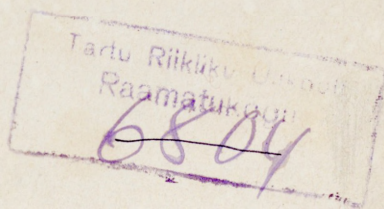
ДИССЕРТАЦІЯ
на степень Магистра Фармаціи
Павла Кёлеръ.

МОСКВА.
Т—во «Печатня С. П. Яковлева». Петровка, Салтыковский пер., д. № 9.
1900.

103,25
-30

О МЕТИЛЕНДИПИПЕРИДИНЪ.

ДИССЕРТАЦІЯ
на степень Магистра Фармаціи
Павла Кёлеръ.



МОСКВА.
Т—во «Печатня С. П. Яковлева». Петровка, Салтыковскій пер., д. № 9.
1900.



По опредѣленію медицинскаго факультета Императорскаго Московскаго Университета, состоявшемуся 27 марта 1900 года, печатать дозволяется.

Деканъ *И. Клейнъ*.

Оглавленіе.

	Стр.
Предисловіе	5
Введеніе	7
Литературныя данныя о дѣйствіи галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда на аминовыя основанія	11
А. Основанія жирнаго ряда	11
В. Основанія ароматическаго ряда	23
С. Пиридиновыя основанія	33
Д. Хинолиновыя основанія	36
Е. Алкалоиды	37
О свойствахъ метилендишперидина различнаго происхожденія . . .	39
О соляхъ метилендишперидина	62
О дѣйствіи метилендишперидина на іодистыя соединенія предѣль- наго ряда	74
О дѣйствіи іодистаго метилена на метилендишперидинъ	89
Положенія	93

Предисловіе.

Представляемая мною на благосклонное разсмотрѣніе Медицинскаго Факультета Императорскаго Московскаго Университета работа „О метилендипиперидинѣ“, какъ диссертация на степень магистра фармаціи, была исполнена при Марбургскомъ Университетѣ въ Химико-Фармацевтическомъ Институтѣ подъ руководствомъ директора его, профессора доктора *E. Schmidt'a*.

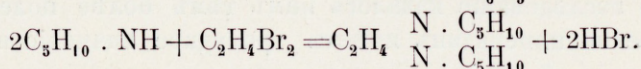
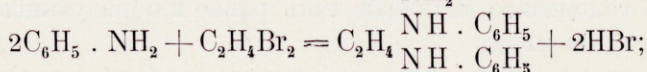
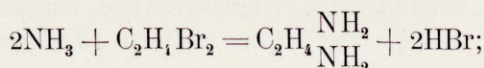
Поводомъ къ моей работѣ послужили разногласія между тремя авторами *O. Trebst'омъ*, *A. Ehrenberg'омъ* и *K. Kraut'омъ*, работавшими надъ вопросомъ „о метилендипиперидинѣ“.

При этомъ я приношу мою искреннѣйшую благодарность глубокоуважаемому профессору *E. Schmidt'y* за его постоянное теплое участіе, за совѣты и указанія, однимъ словомъ за помощь словомъ и дѣломъ во все время моихъ занятій въ его лабораторіи.

Въ дѣлѣ разработки выбранной мною темы я приложилъ по возможности всѣ старанія; насколько они увѣнчались успѣхомъ, судить конечно не мнѣ.

Введение.

Отношеніе галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда къ амміаку и аминовымъ основаніямъ много разъ уже служило предметомъ болѣе или менѣе обстоятельныхъ изслѣдованій. Этими изслѣдованіями доказано, что вліяніе галоидныхъ олефиновъ на аминовыя основанія, а равно и на амміакъ заключается въ слѣдующемъ: атомъ галоида соединяется съ атомомъ водорода въ галоидоводородную кислоту, а группа $C_n H_{2n}$ замѣщаетъ два атома водорода и вступаетъ въ связь съ двумя частицами аминоваго основанія, если послѣднее было взято первичное или вторичное; напримѣръ:



Разъ установлено такое взаимодѣйствіе названныхъ соединений, то можно было-бы ожидать, что всѣ представители галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда дадутъ съ аминами сходную реакцію, то есть, что любой галоидный олефинъ дастъ съ аминомъ продукты, аналогичные тѣмъ, какіе получаются при дѣйствіи ближайшаго гомолога его на тотъ-же аминъ; что хлористые, бромистые и іодистые углеводороды обнаружатъ въ нашемъ случаѣ сходное, хотя и не одинаково энергичное химическое дѣйствіе; наконецъ, можно было-бы думать, что и различные амины обнаружатъ въ теченіе этой реакціи сходные химическіе характеры.

Однако въ дѣйствительности не наблюдается такого рода правильности въ дѣйствіи галоидопроизводныхъ ряда этилена на аминовыя основанія; наоборотъ, нерѣдко въ теченіе реакціи обнаруживается разнообразіе, чего нельзя отмѣтить при взаимодействіи аминовъ съ галоидозамѣщенными предѣльнаго ряда. Это разнообразіе въ теченіе реакціи увеличивается, какъ видно изъ нижеслѣдующаго, еще и тѣмъ обстоятельствомъ, что кромѣ вышеупомянутой реакціи часто имѣетъ мѣсто цѣлый рядъ другихъ процессовъ.

Въ литературѣ имѣется довольно много данныхъ по этому предмету, т. е. по вопросу о химическомъ дѣйствіи галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда на амины. Между прочимъ было изслѣдовано и описано взаимодействіе хлористаго метилена и пиперидина, а также и реакція между интересующими насъ галоидными соединениями и гомологами пиперидина.

Но при этомъ съ одной стороны отношенія пиперидина и его гомологовъ оказались неодинаковы, а съ другой стороны данныя, сообщенныя о продуктѣ реакціи хлористаго метилена съ пиперидиномъ, не совпадаютъ съ тѣми свѣдѣніями, которыя были получены, при добываніи того-же тѣла инымъ путемъ, поэтому намъ казалось не безынтереснымъ произвести еще разъ по возможности обстоятельное изслѣдованіе, какъ дѣйствія на пиперидинъ простѣйшаго галоиднаго олефина, именно галоиднаго метилена, такъ равно и образующіяся при этой реакціи тѣла.

Это изслѣдованіе казалось намъ тѣмъ болѣе полезнымъ, что именно пиперидинъ имѣетъ громадное значеніе въ фармацевтической химіи, такъ какъ одинъ изъ не многихъ алкалоидовъ, добытыхъ путемъ синтеза, — именно пиперинъ — полученъ при помощи пиперидина, тогда какъ другой — конинъ, — подобно пиперину, находится въ тѣсной связи съ пиперидиномъ.

Прежде, чѣмъ приступить къ изложенію экспериментальной части предлагаемой работы, намъ кажется умѣстнымъ сдѣлать по возможности ясный обзоръ разсѣянныхъ въ литературѣ данныхъ объ отношеніи галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда къ аминовымъ основаніямъ, тѣмъ болѣе что, насколько намъ извѣстно, до сихъ поръ еще почти ничего не

сдѣлано въ этомъ направленіи, если не считать маленькой таблицы *H. Grünhagen'a*, ¹⁾ въ которой перечислены нѣкоторые ароматическіе амины, да еще составленнаго *O. Trebst'омъ* ²⁾ обзорѣнія, которое однако, какъ и вышеупомянутая таблица, страдаетъ недостаточной полнотой.

При этомъ намъ кажется удобнымъ собрать сперва данныя объ аминовыхъ основаніяхъ жирнаго ряда, далѣе объ аминахъ ароматическаго ряда, о пиридинѣ, хиолинѣ и, наконецъ, объ алкалоидахъ.

¹⁾ Annal. d. Chemie, Bd. 256, стр. 313.

²⁾ Diss., Iena., 1889.

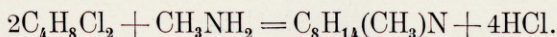
Литературныя данныя о дѣйствиі галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда на аминовыя основанія.

А. ОСНОВАНІЯ ЖИРНАГО РЯДА.

α. Моноамины.

1. Первичныя основанія.

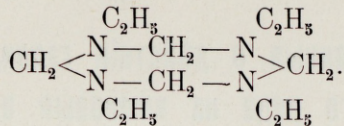
Относительно метиламина имѣется только одно указаніе, именно о дѣйствиі его на хлористый бутиленъ. ¹⁾ Оказывается, что реакція протекаетъ далеко не такъ, какъ можно было-бы ожидать, и отличается порядочной сложностью. Въ самомъ дѣлѣ, если подѣйствовать двумя частицами хлористаго бутилена, на одну частицу метиламина, то при этомъ, какъ отъ амина, такъ и отъ хлористаго бутилена отщепляется водородъ и соединяется съ освободившимся хлоромъ въ хлористоводородную кислоту, а на ряду съ этимъ происходитъ образованіе пара—метилконіина:



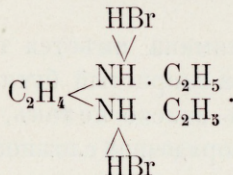
Сравнительно мало работъ опубликовано также и по вопросу о дѣйствиі этиламина на галоидопроизводныя этиленнаго ряда. Изъ этихъ изслѣдованій ясно, что простѣйшій представитель этого гомологическаго ряда—іодистый метиленъ—обнаруживаетъ довольно простыя отношенія, принимая участіе въ образованіи одного только новаго тѣла, тогда какъ при дѣйствиі названнаго основанія на бромистый этиленъ получается уже цѣлый рядъ соединеній.

¹⁾ А. Michael und Ch. Gundelach, Jahresberichte der Chemie, 1880, стр. 950.

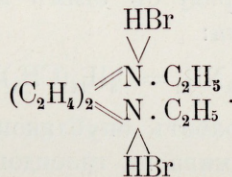
Если нагревать до 100° заключенную въ запаянную трубку смѣсь алкогольнаго раствора метиламина съ іодистымъ этиленомъ, то при этомъ частью отщепляется іодистоводородная кислота, которая нейтрализуется избыткомъ этиламина, а частью образуется іодистоводородная соль трудно растворимаго маслянистаго основанія — тетраэтилтетраметилтетрамина: 1)



Если-же подѣйствовать на этиламинъ бромистымъ этиленомъ, то реакція отчасти протекаетъ такъ, какъ было выяснено во введеніи, при чемъ на ряду съ бромистымъ этиламиномъ, образуется еще бромистоводородная соль этилендіэтилдiamiна 2):



Но, кромѣ того, получается еще одно соединеніе, въ которомъ двѣ группы амина связаны съ двумя группами этилена, т. е. пиперацинъ; точнѣе — бромистоводородная соль діэтилпиперацина или діэтилендіэтилдiamiна:



Образованіе обоихъ названныхъ тѣлъ происходитъ совершенно независимо отъ условій реакціи, которыя могутъ быть произвольно измѣнены.

Дѣйствительно, если вести опытъ при различныхъ температурахъ, или брать дѣйствующія вещества въ различныхъ

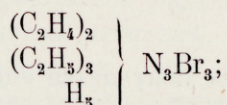
1) Ю. Лермонтова, Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch., 1874, Bd. 7, стр. 1252.

2) А. W. Hofmann, Jahresberichte, 1859, стр. 389; 1861, стр. 517.

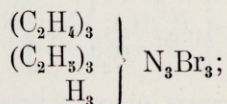
количественныхъ отношеніяхъ, то несмотря на это, всегда получатся оба указанная выше тѣла, но кромѣ нихъ еще цѣлый рядъ очень сложныхъ продуктовъ, которые образуются посредствомъ молекулярной связи группы олефина съ тремя и больше амміачными остатками.

Вотъ эти продукты:

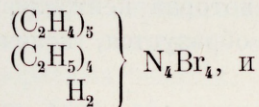
бромистый діэтилентріэтилтріаминъ:



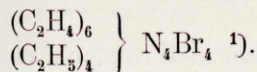
бромистый тріэтилентріэтилтріаммоній:



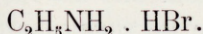
бромистый пентаэтилентетраэтилтетраммоній:



бромистый гексаэтилентетраэтилтетраммоній:



Полученіе всѣхъ перечисленныхъ соединеній сопровождается еще образованіемъ бромистоводородной соли этиламина:



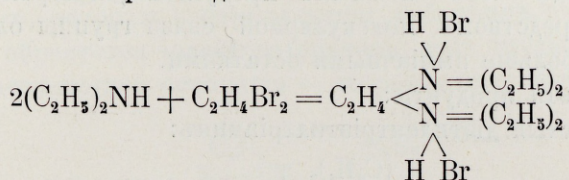
2. Вторичныя основанія.

По вопросу о вторичныхъ основаніяхъ жирнаго ряда опубликовано только одно изслѣдованіе *A. W. Hofmann'a*, ²⁾ именно о дѣйствиі діэтиламина на бромистый этиленъ при нагреваніи ихъ въ запаянной трубкѣ.

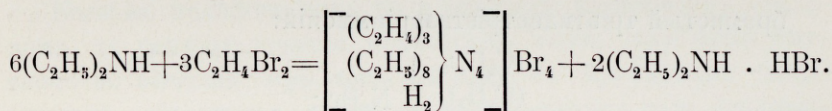
¹⁾ Формулы по *J. W. Hofmann'у*.

²⁾ *Jahresberichte*, 1861 стр. 519 и 520.

Главная реакція протекаетъ и здѣсь отчасти по общей схемѣ, при чемъ прежде всего образуется бромистоводородная соль этилентетраэтилдiамина.



Но на ряду съ нимъ получается еще одно очень сложное тѣло, именно бромистый трiэтиленоктiэтилтетраммонiй:



Одновременно съ этимъ часть взятаго для реакціи бромистаго этилена распадается на бромистый виниль и бромистоводородную кислоту, которая нейтрализуется избыткомъ диэтиламина, при чемъ образуется, конечно, соответственная соль.

3. Третичныя основанiя.

Выше намъ удалось констатировать разнообразiе въ дѣйстви галоидныхъ соединенiй этиленнаго ряда на первичныя и вторичныя основанiя; еще отчетливѣе выступаетъ указанная особенность по отношенiю къ третичнымъ аминамъ.

Такъ какъ послѣднiе не заключаютъ въ своемъ составѣ связаннаго съ азотомъ и способнаго къ замѣщенiю атома водорода, то галоидныя соединенiя этилена и его гомологовъ не могутъ, конечно, давать съ ними реакціи, протекающей по схемѣ, описанной въ началѣ нашей работы.

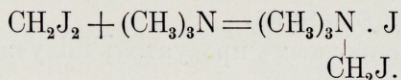
Обыкновенно третичныя амины вступаютъ въ соединенiе съ галоидопроизводными этиленнаго ряда путемъ прямого присоединенiя, при чемъ слѣдуетъ различать 2 случая:

1) когда одна частица амина присоединяется къ одной-же частицѣ галоидопроизводнаго и въ результатѣ получаютъ тѣла, стоящiя въ тѣсной связи съ iодистыми четырехзамѣщенными аммонiями, и

2) когда съ одной лишь молекулой галоиднаго соединенія связываются двѣ частицы амина.

Что касается дѣйствія третичныхъ аминовъ жирнаго ряда на интересующія насъ галоидныя соединенія, то изъ нихъ изучень, главнымъ образомъ, триметиламинъ и въ меньшей степени триэтиламинъ.

Реакція между триметиламиномъ и простѣйшими представителями галоидныхъ соединеній ряда этилена, изъ которыхъ былъ изслѣдованъ іодистый метилень, протекаетъ по А. В. *Hofmann*'у ¹⁾ такъ, какъ нами было выяснено выше. При этомъ іодистый метилень даетъ съ триметиламиномъ соединеніе, кристаллизующееся въ видѣ иголь, именно, іодистый іодметилтриметиламмоній:



Такимъ образомъ іодистый метилень вступаетъ въ связь съ триметиламиномъ путемъ прямого присоединенія, между тѣмъ какъ высшіе гомологи его даютъ съ названнымъ основаніемъ самыя разнообразныя реакціи.

Явленіе это должно быть объяснено отчасти условіями опыта и, главнымъ образомъ, количественнымъ отношеніемъ дѣйствующихъ веществъ; повидимому, большое значеніе имѣетъ и то обстоятельство, берется-ли для реакціи алкогольный или водный растворъ триметиламина.

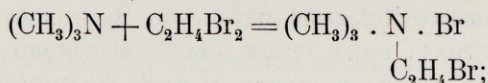
Итакъ почти всегда кромѣ продуктовъ прямого присоединенія получаютъ въ зависимости отъ указанныхъ условій еще и такія тѣла, составъ которыхъ указываетъ на болѣе глубокое разложеніе галоидныхъ соединеній этиленнаго ряда. Такое теченіе реакціи находитъ себѣ вѣроятное объясненіе въ томъ обстоятельствѣ, что алкогольный растворъ триметиламина вліяетъ на галоидопроизводныя этиленнаго ряда подобно алкогольному-же раствору ѣдкаго калия, который, отщепляя отъ названныхъ соединеній галоидоводородъ, тѣмъ самымъ превращаетъ ихъ въ одногалоидозамѣщенные олефины ²⁾. Правда, подобныя разложенія имѣютъ мѣсто также и

1) А. В. Hofmann, Jahresb. 1859, стр. 376.

2) G. Kleine, Dissert. Marburg, 1893, стр. 6.

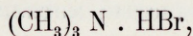
при употребленіи воднаго раствора триметиламина, но всё-же они были описаны преимущественно въ тѣхъ случаяхъ, когда изслѣдованіе велось съ алкогольнымъ растворомъ.

Если взять триметиламинъ (въ водномъ или алкогольномъ растворѣ) и бромистый этиленъ въ частичныхъ отношеніяхъ и нагрѣвать смѣсь въ запаянной трубкѣ лучше всего до 46°—50°, то оба тѣла соединяются и получается бромистый бромэтилтриметиламмоній ¹⁾:

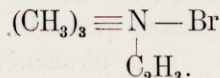


соединеніе это аналогично іодистому іодметилтриметиламмонію, который образуется, какъ выяснено выше, изъ іодистаго метилена и триметиламина.

Въ качествѣ побочныхъ продуктовъ получается еще бромистоводородный триметиламинъ



а нерѣдко также и бромистый триметилвиниламмоній.



Образованіе послѣдняго соединенія, которое *Hofmann* ²⁾ считаетъ побочнымъ продуктомъ, происходитъ вслѣдствіе распада части бромистаго бромэтилтриметиламмонія; распаденіе это зависитъ отъ дѣйствія избытка триметиламина и выражается въ отщепленіи бромистоводородной кислоты.

Если вмѣсто бромистаго этилена взять при тѣхъ-же условіяхъ и въ такомъ-же количественномъ отношеніи хлористый этиленъ, то онъ дастъ тѣ-же реакціи, что и первый ³⁾.

Но совсѣмъ иные получаются результаты, если смѣшать бромистый этиленъ съ алкогольнымъ растворомъ триметиламина и притомъ въ такомъ количественномъ отношеніи, чтобы на 2 частицы основанія приходилась 1 частица бромистаго этилена ⁴⁾.

¹⁾ А. W. Hofmann, Jahresberichte 1858, стр. 338.

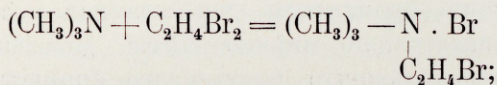
²⁾ А. W. Hofmann, Jahresberichte 1859, стр. 376.

³⁾ А. W. Hofmann, ibidem.

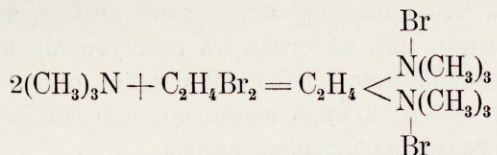
⁴⁾ G. Kleine, Dissert. Marburg 1893.

При нагреваніи смѣси въ запаянной колбѣ на паровой банѣ уже черезъ короткое время начинается выдѣленіе кристалловъ и по истеченіи приблизительно 10 часовъ реакція заканчивается.

Послѣ указанной обработки можно доказать присутствіе въ колбѣ продуктовъ прямого присоединенія, обыкновенно получаемыхъ при дѣйствіи галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда на третичные амины, особенно описаннаго *Hofmann*'омъ бромистаго бромэтилтриметиламмонія:



но одновременно съ этимъ, путемъ присоединенія одной частицы бромистаго этилена къ двумъ частицамъ триметиламина, образуется еще одно тѣло, именно, бромистый гексаметилендиаммоній:



Реакція осложняется еще цѣлымъ рядомъ побочныхъ процессовъ, въ результатъ которыхъ получаютъ слѣдующіе продукты:

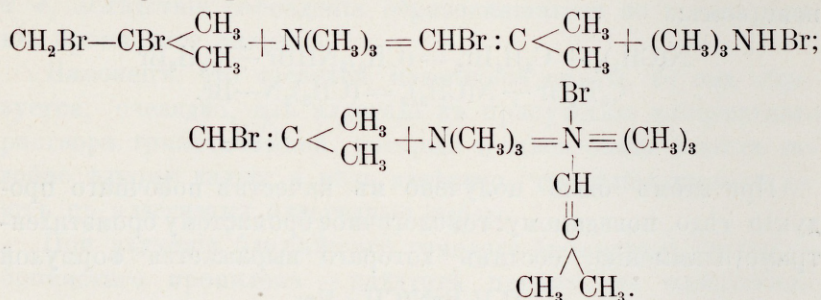
бромистоводородный триметиламинъ,
бромистый триметилвиниламмоній,
бромистый тетраметиламмоній,
бромистый диметиламинъ,
алдегидъ и
алдегидная смола.

Вотъ какъ объясняетъ *G. Kleine* образованіе этихъ тѣлъ, сопровождающееся, повидимому, распаденіемъ реагирующихъ соединеній.

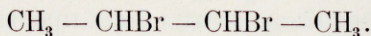
Алкольный растворъ триметиламина разлагаетъ бромистый этиленъ, образуя бромистоводородный триметиламинъ и бромистый триметилвиниламмоній, при этомъ отъ бромистаго этилена отщепляется бромистоводородная кислота, которая нейтрализуется триметиламиномъ, между тѣмъ какъ образо-

Равнымъ образомъ и бромистый изобутиленъ, противъ ожиданія, не даетъ съ алкогольнымъ растворомъ триметиламина продуктовъ прямого присоединенія, и здѣсь опять происходятъ глубокія расщепленія галоидопроизводнаго.

Такъ, если взять оба тѣла въ молекулярномъ отношеніи, то кромѣ бромистоводороднаго триметиламина получается при этомъ только бромистый изокротиль. Если-же подѣйствовать одной частицей бромистаго изобутилена на 2 частицы триметиламина, то теченіе реакціи нѣсколько измѣняется, такъ какъ образовавшійся при этомъ бромистый изокротиль, который при обыкновенныхъ условіяхъ не даетъ съ триметиламиномъ продукта прямого присоединенія, въ данномъ случаѣ *in statu nascendi* образуетъ съ избыткомъ послѣдняго бромистый изокротилтриметиламмоній:



Значительный интересъ представляетъ также отношеніе къ основаніямъ бромистаго псевдобутилена:

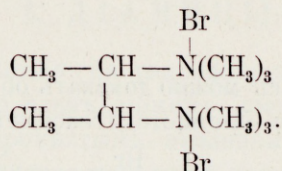


Если подѣйствовать одной частицей его на одну-же частицу триметиламина, то уже при обыкновенной температурѣ весь почти аминъ, какъ и подъ влияніемъ бромистаго изобутилена, превращается въ бромистоводородную соль; такимъ образомъ и въ этомъ случаѣ не наблюдается реакціи прямого присоединенія.

Но если подѣйствовать одной частицей этого галоидопроизводнаго на 2 молекулы триметиламина въ алкогольномъ растворѣ, то исходъ реакціи будетъ совершенно иной.

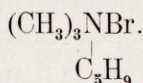
Аналогично тому, что мы видѣли въ предыдущихъ случаяхъ, получаютъ при этомъ бромистые триметиламинъ и псев-

докротилъ, кромѣ того еще продуктъ прямого присоединенія— тѣло гомологичное бромистымъ гексаметилэтилендиаммонію и гексаметилтриметилендиаммонію—именно бромистый гексаметилпсевдобутилендиаммоній съ составомъ:



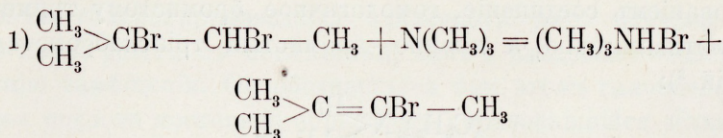
Слѣдующій представитель этиленнаго ряда — бромистый амиленъ—частью даетъ съ триметиламиномъ реакцію прямого присоединенія, частью-же самъ подвергается при этомъ распаденію.

Если смѣшать въ частичномъ отношеніи продажный бромистый амиленъ съ воднымъ растворомъ триметилamina и смѣсь нагрѣть, то получается, главнымъ образомъ, бромистый валерилтриметиламмоній ¹⁾.



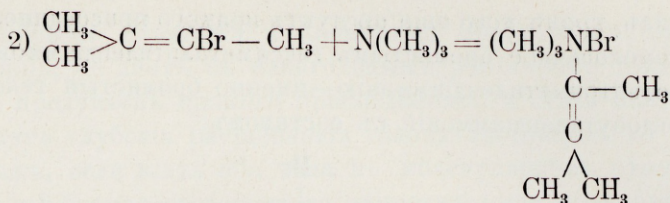
Подобная-же реакція, указывающая на распаденіе галоидоводорода, получается и при дѣйствіи двухъ частицъ триметилamina въ алкогольномъ растворѣ на 1 частицу бромистаго амилена ²⁾. При этомъ образуются прежде всего бромистоводородный триметиламинъ, а затѣмъ еще бром - амиленъ, смѣшанный съ цѣлымъ рядомъ углеродистыхъ соединеній.

Часть послѣдняго даетъ *in statu nascendi* съ избыткомъ триметилamina упомянутый уже бромистый валерилтриметиламмоній.

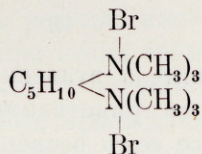


¹⁾ O. Schmiedeberg u. E. Harnack, Archiv für experimentelle Pathologie und Pharm. Bd. 6.

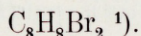
²⁾ G. Kleine, Dissert. Marburg 1893.



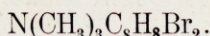
Сверхъ того и здѣсь можно доказать образование продукта прямого присоединенія--бромистаго гексаметиламинендіаммонія:



Наконецъ, еще было изучено дѣйствіе триметиламина на бромистый стироль:

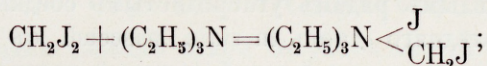


При нагрѣваніи обоихъ тѣлъ въ запаянной колбѣ былъ полученъ очень малопостоянный продуктъ прямого присоединенія—бромистый фенилбромэтилтриметиламоній.

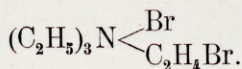


Немногія изслѣдованія, посвященныя тріэтиламину, обнаружили, что и онъ реагируетъ съ галоидопроизводными этиленнаго ряда совершенно такъ-же, какъ триметиламинъ.

Такъ и съ нимъ іодистый этиленъ образуетъ продуктъ прямого присоединенія—іодистый іодметилтриэтиламоній ²⁾:



равнымъ образомъ и бромистый этиль даетъ съ названнымъ основаніемъ соединеніе, гомологичное бромистому триметилбромэтиламонію, а именно—бромистый тріэтилбромэтиламоній ³⁾:



1) J. Bode, Annal. 267, стр. 297 и далѣе.

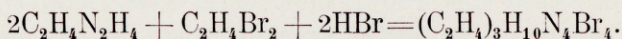
2) Ю. Лермонтова, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 7 стр. 1252.

3) A. W. Hofmann, Jahresberichte 1859 стр. 376.

Только хлористый этиленъ, по указанію *Hofmann*'а, даетъ съ тріэтиламино́мъ совсѣмъ инныя реакціи; реакціи эти подробно не описаны.

β. ДІАМИНЫ.

Со стороны дѣйствія на галоидопроизводныя этиленнаго ряда изученъ только одинъ діаминъ, именно—этилендіаминъ, который даетъ съ бромистымъ этиленомъ продуктъ прямого присоединенія—бромистоводородный тріэтилендіаминъ ¹⁾:



Какъ видно изъ приведеннаго равенства, въ описанной реакціи принимаетъ участіе бромистоводородная кислота, которая является результатомъ какого-то еще недостаточно изученнаго процесса.

V. ОСНОВАНІЯ АРОМАТИЧЕСКАГО РЯДА.

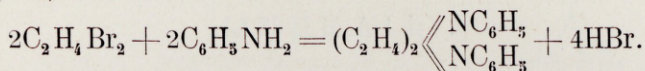
Амины ароматическаго ряда совсѣмъ не обнаруживаютъ того разнообразія въ дѣйствіи на интересующія насъ двугалогидопроизводныя, какое свойственно, какъ видно изъ предыдущаго, основаніямъ жирнаго ряда; наоборотъ, почти всегда безъ исключенія реакція ихъ съ галоидопроизводными этиленнаго ряда протекаетъ согласно схемѣ, описанной во введеніи.

1. Первичныя основанія.

Всѣ тѣ первичныя ароматическіе амины, дѣйствіе которыхъ на галоидопроизводныя этиленнаго ряда изучено до сихъ поръ, даютъ съ послѣдними, какъ и слѣдовало ожидать, реакцію замѣщенія. Освободившаяся при этомъ галоидоводородная кислота постоянно обращаетъ образовавшійся діаминъ въ соотвѣтствующую соль, если только сама она не была предварительно нейтрализована избыткомъ употребленнаго

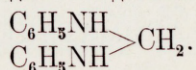
¹⁾ А. W. Hofmann Jahresberichte 1861 стр. 519.

основанія, или другимъ какимъ-нибудь способомъ. Иногда образуется при этомъ кромѣ моноолефиндіамина еще и діолефиндіаминъ. Въ послѣднемъ случаѣ реакція протекаетъ по слѣдующей схемѣ:



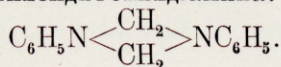
Въ виду того однообразія, какое наблюдается въ теченіе реакціи ароматическихъ основаній съ интересующими насъ углеводородами, мы позволимъ себѣ въ слѣдующемъ изложеніи лишь вкратцѣ упомянуть о получаемыхъ при этомъ тѣлахъ.

Анилинъ и іодистый метиленъ, которые при обыкновенной температурѣ не реагируютъ другъ съ другомъ, при легкомъ подогреваніи обнаруживаютъ очень энергичное взаимодействие ¹⁾. При этомъ образуется іодистоводородная соль, отъ которой подъ вліяніемъ ѳдкого кали отщепляется свободное основаніе—метилендифенилдіаминъ:



Такую-же точно реакцію даетъ анилинъ и съ хлористымъ метиломъ ²⁾.

При дѣйствіи на анилинъ избыткомъ іодистаго метилена, получается въ результатѣ тѣло основнаго характера, которое не поддается точному анализу; повидимому, оно состоитъ изъ диметилендифенилдіамина: ³⁾



Бромистый этиленъ относится къ анилину подобно галогидному метилу.

Дѣйствуя при обыкновенной температурѣ избыткомъ анилина на названное галогидопроизводное, *Hofmann* ⁴⁾ получилъ

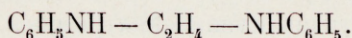
¹⁾ Ю. Лермонтова. *Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch.* Bd. 7 стр. 1252.

²⁾ А. Geuther. Приведенное указаніе заимствовано нами изъ таблицы Grünhagen'a, въ которой не указано, гдѣ собственно было опубликовано изслѣдованіе Geuther'a; въ литературныхъ источникахъ, изученныхъ нами, мы не встрѣтили этой работы.

³⁾ Ю. Лермонтова, *ibidem*.

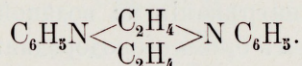
⁴⁾ А. W. Hofmann, *Jahresberichte* 1858 стр. 352, 1859 стр. 387.

бромистоводородный анилинъ и на ряду съ нимъ еще одно смолообразное тѣло; при послѣдовательной обработкѣ второго изъ полученныхъ продуктовъ сперва соляной кислотой и затѣмъ ѣдимъ кали, изъ него выдѣлился этилендифенилдіаминъ:



Morley ¹⁾ повторилъ этотъ опытъ при нагрѣваніи.

При вторичномъ нагрѣваніи до 100° полученнаго этилендифенилдіамина съ бромистымъ этиленомъ *Hofmann* получилъ кромѣ упомянутыхъ выше продуктовъ еще одинъ побочный. Этотъ послѣдній представляетъ собой не что иное, какъ діэтилендифенилдіаминъ или дифенилпиперадинъ:

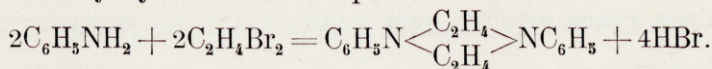


Gretillat ²⁾ доказалъ, что послѣднее тѣло всегда получается вмѣстѣ съ описаннымъ *Hofmann*'омъ этилендифенилдіаминомъ въ качествѣ примѣси.

Но названное тѣло получается по способу *Hofmann*'а въ очень незначительномъ количествѣ, такъ какъ часть взятаго анилина нейтрализуется освободившейся во время реакціи бромистоводородной кислотой; въ виду этого усилія нѣкоторыхъ изслѣдователей были направлены къ тому, чтобы нейтрализовать HBr какимъ - нибудь другимъ способомъ и тѣмъ дать возможность всему взятому анилину вступить во взаимодѣйствіе съ галоидопроизводнымъ.

Lellmann и *Schleich* ³⁾ съ успѣхомъ примѣнили для указанной цѣли концентрированный растворъ ѣдкаго калия.

Еще лучшіе результаты получилъ *Bischoff* ⁴⁾, прибавляя къ двумъ частицамъ анилина и двумъ частицамъ бромистаго этилена соответственное количество обезвоженнаго углекислаго или уксуснокислаго натра.



1) H. F. Morley, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12 стр. 1794.

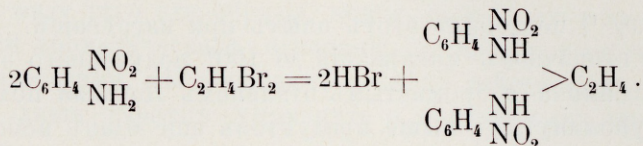
2) A. Gretillat, Jahresberichte 1874 стр. 698.

3) Eug. Lellmann u. C. Schleich, Berichte d. deutsch. chem. gesellsch. Bd. 22 стр. 1387.

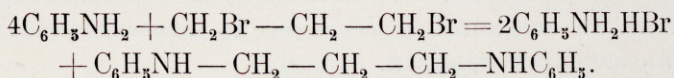
4) C. A. Bischoff, Berichte d. deutsch. chem. Gesells. B. 22 стр. 1778.

Такъ какъ остальные реакціи галоидныхъ соединеній этиленнаго ряда съ первичными ароматическими аминами протекаютъ точно такъ-же, какъ и только что приведенная, то мы ограничимся лишь краткимъ описаніемъ ихъ.

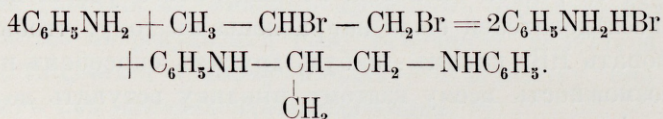
Нитранилинъ и бромистый этиленъ, нагрѣтые до 120°—130°, образуютъ этилендифениленнитраминъ ¹⁾:



Анилинъ (4 частицы) съ бромистымъ триметиленомъ (1 частица) даютъ при нагрѣваніи на водяной банѣ бурную реакцію съ образованіемъ бромистоводороднаго анилина и триметилендифенилдіамина ²⁾:



Равнымъ образомъ, при нагрѣваніи до 160° анилина съ бромистымъ пропиленомъ получаютъ бромистоводородный анилинъ и пропилендифенилдіаминъ ³⁾:



Эта реакція представляетъ особый интересъ, въ виду того, что до сихъ поръ не удалось получить аналогичнаго соединенія бромистаго пропилена съ аминами жирнаго ряда.

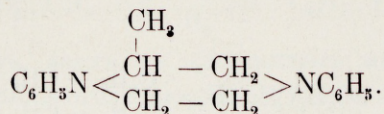
Пропилендифенилдіаминъ при нагрѣваніи съ бромистымъ этиленомъ въ присутствіи обезвоженной соды способенъ, подобно этилендифенилдіамину, реагировать еще съ одной частицей бромистаго этилена, при чемъ образуется соединеніе съ

¹⁾ L. Gattermann u. H. Hager, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 25 стр. 3271.

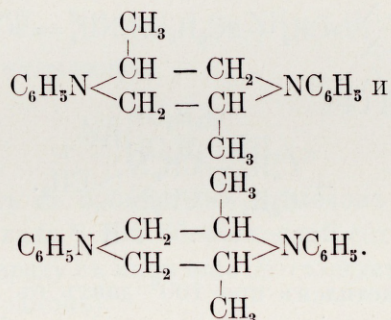
²⁾ A. Hanssen, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 20 стр 781.

³⁾ Ch. Trapezonzanz, Berichte d. d. ch. Gesellsch. Bd. 25 стр. 3271.

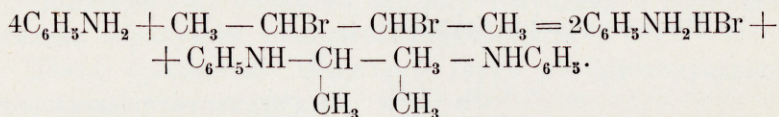
замкнутой группировкой атомовъ, а именно — дифенилмоно-метилпиперадинъ ¹⁾:



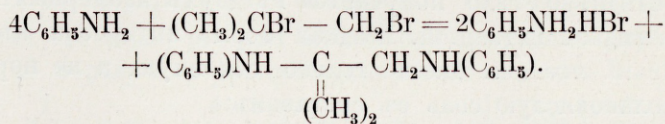
При тѣхъ-же условіяхъ пропилендифенилдіаминъ даетъ съ бромистымъ пропиленномъ дифенилдиметилпиперадинъ и при томъ въ двухъ геометрически изомерныхъ формахъ ²⁾:



Бромистый псевдобутиленъ образуетъ съ анилиномъ при 160° бромистый анилинъ и еще диметилэтилендифенилдіаминъ ³⁾:



Равнымъ образомъ и бромистый изобутиленъ даетъ съ анилиномъ при кипѣніи изобутилендифенилдіаминъ ⁴⁾:



При нагреваніи до 100° въ запаянной трубкѣ бензиламина

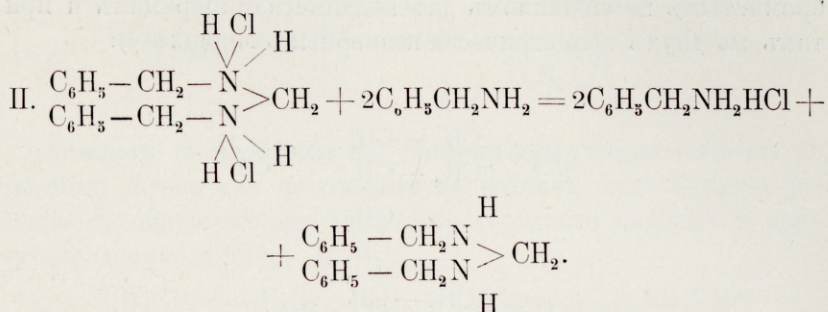
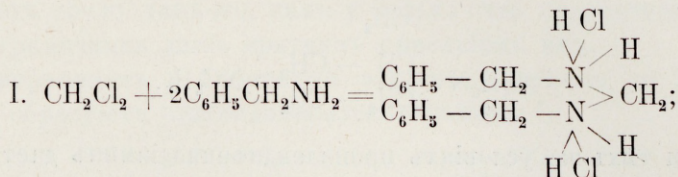
1) Ch. Trapezonzjanz, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 25 стр. 3274.

2) Ibidem стр. 3275.

3) Ibidem стр. 3280.

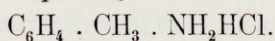
4) A. Colson, Jahresberichte d. Chemie 1887, стр. 857.

съ хлористымъ метиленомъ образуется кромѣ солянокислаго бензиламина еще метилендибензилдіаминъ ¹⁾:

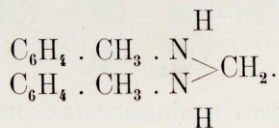


Хлористый метиленъ при 100° даетъ съ паратолуидиномъ слѣдующія соединения:

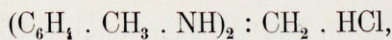
1) Солянокислый паратолуидинъ.



2) Метилендипаратолуидинъ ²⁾.



Послѣднее тѣло получается въ двухъ изомерныхъ формахъ — жидкой и твердой. Жидкая форма интересна въ томъ отношеніи, что она даетъ только основную, а не нормальную солянокислую соль съ составомъ:

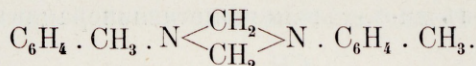


тогда какъ твердый изомеръ даетъ обыкновенную солянокислую соль.

¹⁾ К. Kempff, Annal. d. Chemie Bd. 256 стр. 219.

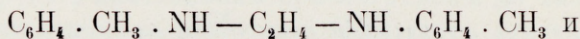
²⁾ Н. Grünhagen, Annal. d. Chemie Bd. 256, стр. 285.

3) Незначительное количество диметиленапаратолуидина:

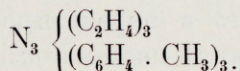


Ортотолуидинъ даетъ съ хлористымъ метиленомъ тоже твердый и жидкій метилендіортотолуидинъ. Опять и здѣсь жидкое основаніе образуетъ только основную солянокислую соль, а твердое—нормальную.

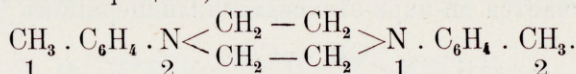
Изъ бромистаго этилена и продажнаго толуидина получаютъ при 150° два основанія 1): этилендитолуилдіаминъ—



тріэтилнитритолуилтріаминъ.

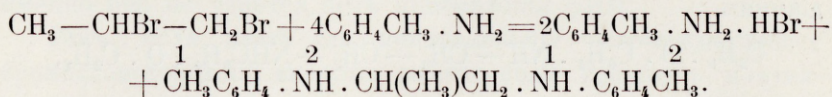


Ортотолуидинъ съ бромистымъ этиленомъ даютъ въ присутствіи ѣдкаго кали 2) или обезвоженной соды 3) этилендитолуилдіаминъ и наряду съ нимъ еще діэтилендитолуилдіаминъ 4) (діортотолуилпиперадинъ):

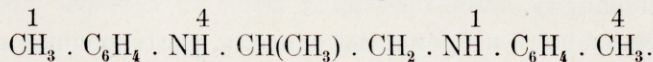


Подобнымъ-же образомъ изъ паратолуидина и бромистаго этилена образуется дипаратолуилпиперадинъ 5).

Далѣе бромистый пропиленъ даетъ съ ортотолуидиномъ пропилендіортотолуилдіаминъ 6).



Если взять для реакціи вмѣсто ортотолуидина паратолуидинъ, то образуется пропилендипаратолуилдіаминъ 7).



1) A. Gretillat, Jahresberichte d. Chemie. 1873 стр. 698.

2) J. Mauthner und W. Suida, Monatshefte für Chemie. VII. 1886 стр. 231, 233.

3) C. A Bischoff, Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. 22 стр. 1281.

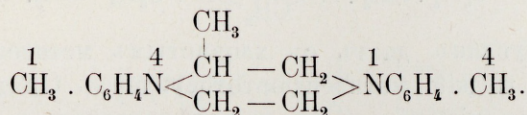
4) Ibidem.

5) C. A. Bischoff, Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. 22 стр. 1281.

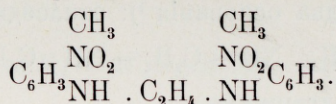
6) Ch. Tvaпesonzjanz, Berichte. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 25 стр. 3276.

7) Ibidem.

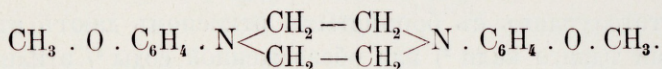
Изъ послѣдняго въ присутвіи бромистаго этилена и соды былъ полученъ ди-п.-толилмонометилпиперадинъ:



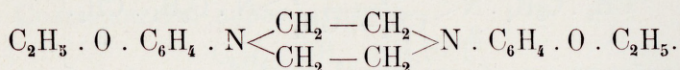
Бромистый этиленъ при нагрѣваніи до 120°—130° съ нитропаратолуидиномъ образуетъ этилендитолуиленинитраминъ ¹⁾).



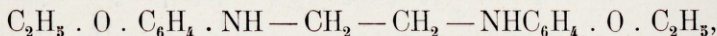
Бромистый этиленъ и паранизидинъ реагируютъ между собой съ образованіемъ ди-пара-метоксидифенилпиперадина ²⁾).



Подобно предыдущему изъ бромистаго этилена и фенетидина получается ди-пара-этоксидифенилпиперадинъ ³⁾).



Послѣдній можетъ быть полученъ также и изъ солянокислаго фенетидина въ присутствіи бромистаго этилена и соды ⁴⁾), причемъ первично образуется этиленди-пара-этоксидифенилдіаминъ.



который, будучи въ свою очередь обработанъ бромистымъ этиленомъ и содой, выдѣляетъ изъ себя ди-пара-этоксидифенилпиперадинъ.

Нафтиламинъ и бромистый этиленъ, растворенные въ бен-

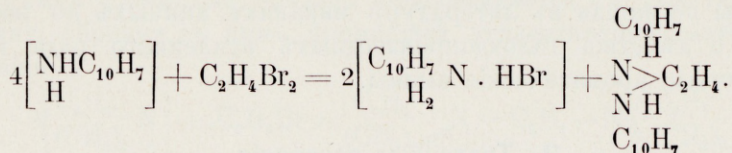
¹⁾ L. Gattermann u. H. Hager. Berichte d. d. ch. Gesellsch. Bd. 17 стр. 778.

²⁾ C. A. Bischoff. Berichte d. d. chem. Gesellsch. Bd. 22 стр. 1782.

³⁾ Ibidem.

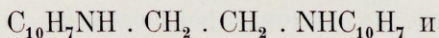
⁴⁾ C. A. Bischoff und Ch. Trapesonzjanz. Berichte. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 23 с. 1979

золь, образуютъ при слабомъ нагрѣваніи бромистоводородный нафтиламинъ и моноэтилендинафтилдiаминъ ¹⁾.

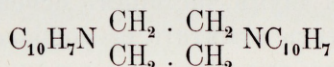


Это-же тѣло можно получить, нагрѣвая до 140° нафтиламинъ съ бромистымъ этиленомъ въ присутствіи соды ²⁾.

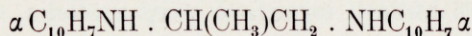
Наоборотъ β-нафтиламинъ при нагрѣваніи до 140° съ бромистымъ этиленомъ въ присутствіи соды даетъ этиленди-β-нафтилдiаминъ:



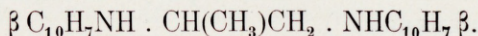
β-динафтилпиперацинъ ³⁾.



α resp. β-нафтиламинъ образуютъ съ бромистымъ пропиленомъ и содой при нагрѣваніи до 165° пропиленди-α-нафтилдiаминъ—



или-же пропиленди-β-нафтилдiаминъ ⁴⁾



Реакція съ β-нафтиламиномъ имѣетъ одну особенность, а именно она не удается безъ прибавленіи соды.

Такъ, если взять для нейтрализаціи освобождающейся бромистоводородной кислоты вмѣсто соды избытокъ нафтиламина, то въ такомъ случаѣ только-что образовавшійся бромистый нафтиламинъ реагируетъ со всей второй порціей основанія, образуя съ нимъ β-динафтиламинъ.

1) F. Reuter, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 8 стр. 23.

2) C. A. Bischoff u. O. Nastvogel, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 23 стр. 2039.

3) C. A. Bischoff n. A. Hausdörfer, Berichte d. deutch. chem Gesellsch. Bd. 23 стр. 1984.

4) Ch. Trapezonzjanz, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 25 стр. 3278, 3279.

2. Вторичныя основанія.

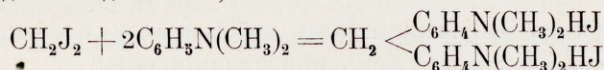
Мы не нашли въ литературѣ никакихъ данныхъ по вопросу о дѣйствиі галоидопроизводныхъ этиленнаго ряда на вторичныя ароматическіе амины.

3. Третичныя основанія.

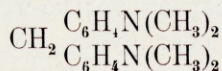
Въ противоположность третичнымъ аминамъ жирнаго ряда третичныя ароматическія основанія проявляютъ въ своемъ дѣйствиі на галоидные олефины такое-же однообразіе, какимъ отличаются и первичныя амины ароматическаго ряда.

Реакція ихъ съ галоидопроизводными этиленнаго ряда заключается въ прямомъ присоединеніи одной частицы галоидопроизводнаго къ двумъ частицамъ основанія.

Впрочемъ слѣдуетъ отмѣтить своеобразное уклоненіе отъ описаннаго типа, наблюдаемое при взаимодействіи іодистаго метилена съ диметиланилиномъ. При этомъ группа метилена присоединяется къ углероду бензольнаго ядра, а освободившійся водородъ даетъ съ іодомъ іодистоводородную кислоту. Въ результатъ вмѣсто іодистаго тетрааммонія, который долженъ былъ - бы получиться, если - бы реакція протекала по только-что приведенной схемѣ, образуется іодистоводородный метилендиметилдіаминъ ¹⁾.



Хлористый метиленъ образуетъ съ диметиланилиномъ метилендиметиланилинъ или тетраметилметилендифенилдіаминъ ²⁾.



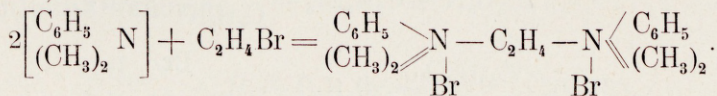
Всѣ остальные третичныя ароматическіе амины, дѣйствиіе которыхъ изучено до сихъ поръ, даютъ съ галоидопроизвод-

¹⁾ Hanhart, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12 стр. 681; O. Doebner, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 12 стр. 870.

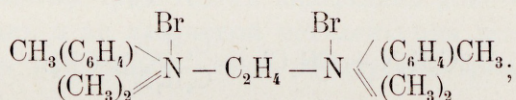
²⁾ A. Geuther. Намъ не удалось отыскать болѣе подробныя свѣдѣнія объ этой реакціи; приведенное указаніе заимствовано нами изъ упомянутой уже таблицы Grünhagen'a, гдѣ оно приведено лишь вкратцѣ, безъ указанія на первоначальный источникъ.

ными этиленнаго ряда реакцію, вполне соответствующую описанному выше типу.

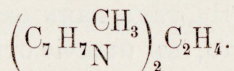
Такъ бромистый этиленъ присоединяется къ диметиланилину, образуя съ нимъ бромистый этилендифенилдиметиламмоній ¹⁾.



Точно такъ же и бромистый этиленъ образуетъ съ диметилпаратолуидиномъ бромистый этилендитолилдиметиламмоній ²⁾.



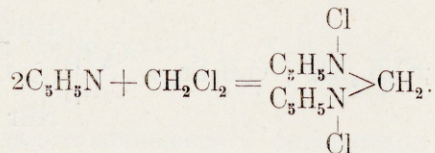
въ послѣднемъ случаѣ имѣеть мѣсто еще побочный процессъ, въ результатъ котораго получается незначительное количество этилендитолилметиламина:



С. ПИРИДИНОВЫЯ ОСНОВАНИЯ.

Въ отношеніяхъ пиридина и его гомологовъ къ голоидопроизводнымъ этиленнаго ряда наблюдается почти такая же правильность, какъ и въ реакціяхъ послѣднихъ съ ароматическими аминами.

Пиридинъ, какъ третичный аминъ, даетъ съ интересующими насъ голоидопроизводными реакцію прямого присоединенія. Такъ съ хлористымъ метиломъ онъ образуетъ хлористый дипиридинметиленаммоній ³⁾.

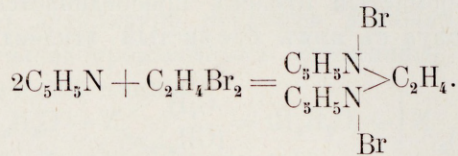


¹⁾ W. Athenstädt, *Annal der Chemie* Bd. 224 стр. 345.

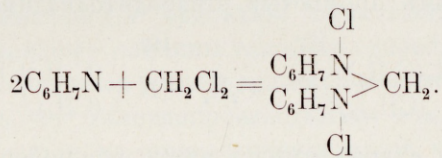
²⁾ A. Tölle, *Annal der Chemie* Bd. 224 стр. 337.

³⁾ C. Schimmel, *Dissert. Iena* 1889.

Реакція пиридина съ бромистымъ этиленомъ протекаетъ съ образованіемъ бромистаго дипиридинэтиленаммонія ¹⁾.

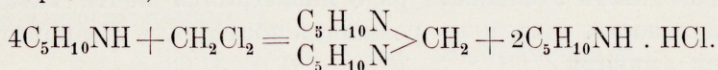


Соотвѣтственно этому пиколинъ образуетъ съ хлористымъ метиленомъ хлористый дипиколинметиленаммоній ²⁾.

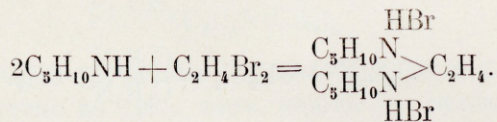


Гексагидропиридинъ — пиперидинъ — обнаруживаетъ такоеже отношеніе къ галоидопроизводнымъ ряда этилена, какъ и ароматическіе амины. Но, такъ какъ онъ представляетъ собой вторичное основаніе, то, въ отличіе отъ пиридина, онъ даетъ съ галоидными олефинами не реакцію прямого присоединенія, а реакцію замѣщенія, описанную во введеніи.

Такъ при взаимодействіи пиперидина съ хлористымъ метиленомъ получаютъ солянокислый пиперидинъ и метилендипиперидинъ ³⁾:



Къ бромистому этилену пиперидинъ относится нѣсколько иначе, чѣмъ къ хлористому метилену; здѣсь образуется не свободное основаніе, а бромистоводородная соль его, а именно бромистоводородный этилендипиперидинъ ⁴⁾:



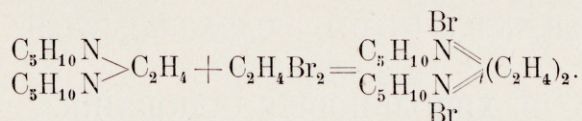
¹⁾ J. Davidson, Annal. der Chemie B. 121 стр. 254.

²⁾ Hilbert Dissert. Iena 1889.

³⁾ O. Trebst, Dissert. Iena 1889. Мы еще будемъ имѣть случай подробнѣе остановиться на этомъ сообщеніи.

⁴⁾ J. W. Brühl, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4 стр. 739.

Если теперь при помощи фдкого калія выдѣлить изъ полученной соли свободное основаніе и вновь подвергнуть его дѣйствію бромистаго этилена, то оба тѣла соединяются въ частичномъ отношеніи и образуется бромистый четырехзамѣщенный аммоній:

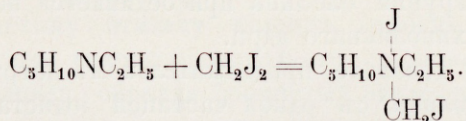


На бромистый триметелень пиперидинъ дѣйствуетъ точно такъ-же, какъ и на хлористый метилень; при легкомъ нагрѣваніи двухъ названныхъ тѣлъ образуется триметелендипиперидинъ ¹⁾:

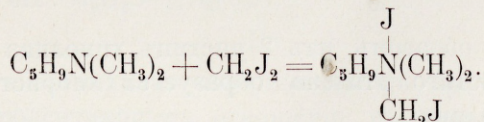


Но въ то время какъ реакціи пиперидина съ галоидо-производными этиленнаго ряда протекаютъ по схемѣ, приведенной во введеніи, гомологи его обнаруживаютъ своеобразное отклоненіе отъ нея.

Этилпиперидинъ и іодистый метилень, взятые въ частичномъ отношеніи, даютъ продуктъ прямого присоединенія подобно тому, что мы нерѣдко наблюдали при реакціяхъ третичныхъ аминовъ ²⁾:



Такую-же реакцію даетъ іодистый метилень и съ диметилпиперидиномъ ³⁾:



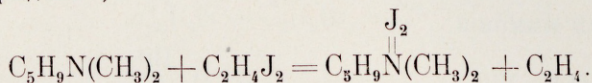
Но тотъ-же диметилпиперидинъ совершенно иначе относится къ іодистому этилену; уже при нагрѣваніи до 50° на-

¹⁾ А. Thöl, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 28 стр. 2219.

²⁾ А. Ladenburg Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14 стр. 1343.

³⁾ Ibidem стр. 1347.

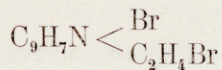
блюдается бурное развитие газовъ и параллельно съ этимъ образуется тѣло, которое представляетъ собой продуктъ прямого присоединенія 2 атомовъ іода къ одной молекулѣ диметилпиперидина 1):



Д. ХИНОЛИНОВЫЯ ОСНОВАНІЯ.

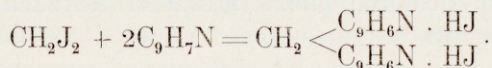
При дѣйствіи хинолина на галоидопроизводныя этилена и его гомологовъ, смотря по условіямъ опыта, происходитъ или прямое присоединеніе дѣйствующихъ веществъ, или-же точно такое перемѣщеніе частицъ, какое мы уже отмѣтили при реакціи съ диметиланилиномъ.

Такъ, если подѣйствовать при 100° одной частицей хинолина на одну частицу бромистаго этилена, то путемъ прямого присоединенія образуется бромистый бромэтилхинолинъ 2):

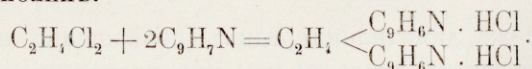


Но если взять хинолинъ и галоидопроизводное въ отношеніи 2 частицъ къ одной, теченіе реакціи измѣняется въ томъ смыслѣ, что группа олефина присоединяется не къ азоту, а къ углероду хинолиннаго ядра.

Такъ, при довольно продолжительномъ нагрѣваніи двухъ частицъ хинолина съ одной частицей іодистаго метилена, получается іодистоводородный метилендихинолинъ 3):



Равнымъ образомъ изъ 2 частицъ хинолина и одной частицы хлористаго этилена образуется хлористоводородный этилендихинолинъ:

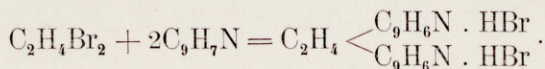


1) Ibidem стр. 1346.

2) L. Berend, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14 стр. 1349.

3) O. Rhoussopoulos, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 15 стр. 880.

Такую-же реакцію даетъ и бромистый этиленъ, при чемъ образованіе бромистоводороднаго этилендихинолина происходитъ даже значительно легче, чѣмъ въ предыдущихъ случаяхъ:

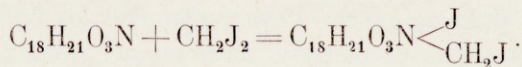


Е. АЛКАЛОИДЫ.

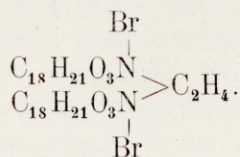
До настоящаго времени въ литературѣ имѣется мало данныхъ по вопросу объ отношеніи интересующихъ насъ галоидопроизводныхъ къ алкалоидамъ.

И здѣсь возможна реакція прямого присоединенія, при которой въ однихъ случаяхъ дѣйствующія тѣла связываются другъ съ другомъ въ частичныхъ отношеніяхъ, а въ другихъ 1 частица галоидопроизводнаго присоединяется къ 2 частицамъ основанія.

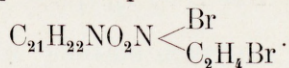
Иодистый метиленъ соединяется при нагрѣваніи на водяной банѣ съ кодеиномъ въ частичномъ отношеніи ¹⁾ подобно тому, какъ мы нерѣдко наблюдали это при реакціи его съ третичными аминами.



Къ бромистому этилену кодеинъ относится нѣсколько иначе: 1 частица галоидопроизводнаго соединяется съ 2 частицами алкалоида, образуя бромистый этиленди Кодеинъ ²⁾:



Наоборотъ стрихнинъ соединяется съ бромистымъ этиленомъ въ молекулярномъ отношеніи; въ результатъ получается бромистый бромэтилстрихнинаммоній ³⁾:

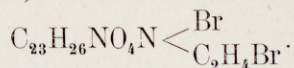


1) W. Goehlich, Arch. für Pharmacie 1898 стр. 641, примѣчаніе.

2) Idem, Arch. für Pharmacie 1894 стр. 154.

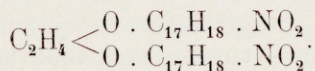
3) E. Ménétries, Jahresberichte 1861, стр. 542.

Въ такомъ-же отношеніи соединяется съ бромистымъ этиленомъ и бруцинъ, при чемъ получается бромистый бромэтилбруцинаммоній ¹⁾):



Морфинъ относится къ бромистому этилену не такъ, какъ только-что упомянутые алкалоиды ²⁾). Такъ, если смѣшать алкогольный растворъ морфина съ этильнымъ алкоголятомъ натра и бромистымъ этиленомъ, то бромъ послѣдняго образуетъ съ натромъ натрозамѣщенного морфина соотвѣтствующую соль, а радикалъ этилена присоединяется къ гидроксильной группѣ морфина.

Реакція происходитъ между двумя частицами морфина и одной частицей бромистаго этилена и продуктомъ ея является соединеніе состава:



¹⁾ L. Schad, Annal. d. Chemie Bd. 118 стр. 207.

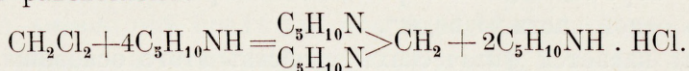
²⁾ E. Grimaux. Jahresberichte 1881, стр. 929.

О свойствах метилдипиперидина различного происхожденія.

Мы уже упоминали выше (см. стр. 34) о томъ, что *O. Trebst*у удалось получить метилдипиперидинъ изъ хлористаго метилена и пиперидина. Авторъ поступалъ для этого слѣдующимъ образомъ ¹⁾: онъ нагрѣвалъ на паровой банѣ заключенную въ запаянную трубку смѣсь пиперидина (4 частицы) съ хлористымъ метиленомъ (1 частица); уже черезъ короткое время начиналось выдѣленіе большого количества кристалловъ, пропитанныхъ маслянистой жидкостью.

Послѣ обработки полученной массы водой, кристаллы растворялись и тогда можно было доказать, что они представляютъ собой не что иное, какъ солянокислый пиперидинъ. Надъ водой тѣмъ временемъ всплывалъ маслянистый слой; изслѣдователь снималъ его, а затѣмъ обезвоживалъ при помощи ѣдкаго натра и ректифицировалъ.

Сперва перегонялось небольшое количество хлористаго метилена при 40°—41° и немного пиперидина при 110°; затѣмъ ртуть въ термометрѣ быстро поднималась до 230°; тогда изслѣдователь собиралъ вещество, переходившее при этой температурѣ. Послѣ элементарнаго анализа полученнаго продукта можно было установить, что это есть „метилдипиперидинъ“. *O. Trebst* поясняетъ способъ его полученія слѣдующимъ равенствомъ:



A. Ehrenberg еще раньше получилъ основаніе съ тѣмъ же составомъ путемъ прямой дистиляціи пиперидина съ три-

¹⁾ *O. Trebst*—Dissert. Jena 1890

оксиметиленомъ. Вотъ какъ онъ описываетъ происходящее при этомъ образованіе „дипиперидилментана 1):

„34 gr. пиперидина съ точкой кипѣнія 105° — 106° (*Tromsdorff*) были нагрѣты вмѣстѣ съ 6 gr. тріоксиметилена въ фракціонной колбѣ; тогда прежде всего отгонялось небольшое количество пиперидина, а тріоксиметиленъ растворялся въ жидкости, и въ то-же время происходило образованіе воды, которая переходила вмѣстѣ съ пиперидиномъ; точка кипѣнія быстро поднялась почти до 230° и стала снова постоянной; наконецъ, содержимое колбы побурѣло и точка кипѣнія поднялась еще выше.

Большая часть продукта была собрана при 230° ; полученное основаніе было смѣшано съ эфиромъ, затѣмъ съ углекислымъ калиемъ и ректификовано; послѣ этого уже очищенное основаніе было вторично фракціонировано надъ натріемъ. Вещество, переходившее при 230° , есть не что иное, какъ дипиперидилметанъ“, что подтверждено было и данными анализа.

Наконецъ, *K. Kraut* у тоже удалось получить основаніе того-же состава. Вотъ что сообщаетъ по этому поводу названный авторъ 2):

„При дѣйствіи воднаго раствора формалдегидсѣрнистокислаго натра на пиперидинъ на поверхности жидкости собирается, какъ масло, метилдипиперидинъ. Остатокъ можетъ быть добытъ путемъ взбалтыванія съ эфиромъ. Большая часть метилдипиперидина перегоняется между 234° — $235,5^{\circ}$; небольшое количество продуктовъ, кипящихъ выше и ниже указанной температуры, указываетъ на происходящее при дистиляціи частичное разложеніе“.

Элементарный анализъ далъ желательный результатъ: „итакъ тѣло образовалось изъ 2 частицъ пиперидина и 1 частицы формалдегида и образованіе сопровождалось выдѣленіемъ одной частицы воды“.

Что касается физическихъ свойствъ этого основанія, полученнаго тремя различными способами, то всѣ три изслѣдо-

1) A. Ehrenberg—*Journal für praktische Chemie*. 1887 стр. 126.

2) K. Kraut—*Annal. d. Chemie* 258, 1890 стр. 109.

вателя приводять по этому поводу почти тождественныя данныя.

Такъ, удѣльный вѣсъ его при 15° С. равняется, по *O. Trebst* у 0,920, *K. Kraut* получилъ почти такія-же цифры: 0,9132 при 24° и 0,918 при $16,5^{\circ}$. *Ehrenberg* не приводитъ величины удѣльнаго вѣса, но по нашимъ опредѣленіямъ, произведеннымъ при повтореніи опыта названнаго автора, удѣльный вѣсъ выразился цифрой 0,9201 при 50° С.

Точно также почти совпадаютъ и данныя о точкѣ кипѣнія. *Kraut* сообщаетъ, что полученное имъ основаніе кипѣло при 234° — 235° ; но мы для сравненія сдѣлали испытаніе препарата, приготовленнаго по предложенному имъ методу, и температура кипѣнія выразилась у насъ 230° — $230,5^{\circ}$ (безъ поправокъ) *Ehrenberg* и *Trebst* приводятъ точно такую-же цифру (230°).

Далѣе *Ehrenberg* и *Trebst* сходятся и въ описаніи внѣшняго вида интересующаго насъ основанія (*Kraut* не приводитъ никакихъ данныхъ по этому поводу); оба отмѣчаютъ, что метиленипиперидинъ есть жидкость „съ острымъ перечнымъ запахомъ, напоминающимъ запахъ спермы“.

II, какъ это ни странно, несмотря на такую видимую тождественность, описанныя три основанія обнаружили различныя химическія свойства.

Въ самомъ дѣлѣ, *Kraut* сообщаетъ, что соляная кислота разлагаетъ полученный имъ метиленипиперидинъ на пиперидинъ и муравьиный алдегидъ.

Равнымъ образомъ, и основаніе, добытое *Ehrenberg*’омъ, отъ дѣйствія разведенныхъ кислотъ „тотчасъ“ распадается, по его сообщенію, на триоксиметиленъ и пиперидинъ.

Однако послѣднему изслѣдователю удалось при особыхъ условіяхъ получить и соли этого основанія, хотя и въ нечистомъ видѣ.

А именно онъ бралъ для опыта абсолютно сухое основаніе, растворенное въ петролейномъ эфирѣ, и подвергалъ его въ теченіе короткаго времени дѣйствію сухого хлористоводороднаго газа; тогда выдѣлялась соль, въ которой было обнаружено анализомъ содержаніе 21,666% Cl.

Но въ соединеніи одной частицы метиленипиперидина съ

двумя частицами хлористоводородной кислоты должно заключаться 27,806% Cl, а въ соединеніи 1 частицы основанія съ одной частицей кислоты—16,220% Cl. Слѣдовательно, полученный результатъ представляетъ нѣчто среднее. Однако есть обстоятельство, говорящее въ пользу предположенія, что въ полученной массѣ находится соль метилендипиперидина: послѣ обработки этой массы ѣдкимъ натромъ снова получается трудно растворимый въ водѣ метилендипиперидинъ.

Въ противоположность приведеннымъ сообщеніямъ, *Trebst* утверждаетъ, что ему удалось получить цѣлый рядъ хорошо выраженныхъ солей какъ неорганическихъ, такъ и органическихъ кислотъ.

Вотъ это именно противорѣчіе въ данныхъ о химическихъ свойствахъ метилендипиперидина и побудило насъ, какъ уже упомянуто выше, предпринять настоящее изслѣдованіе, чтобы по возможности выяснитъ сущность вопроса.

А. О метилендипиперидинѣ, полученномъ по Ehrenberg'у изъ тріоксиметилена и пиперидина.

Согласно указанію *Ehrenberg'a*, были смѣшаны въ фракціонной колбочкѣ 25 gr. пиперидина съ 4,5 gr. тріоксиметилена; тотчасъ послѣ этого можно было замѣтить энергичное развитіе тепла.

Дальнѣйшее теченіе перегонки вполнѣ соотвѣтствовало описанію *Ehrenberg'a*.

Слѣдуетъ только отмѣтить неудобство этой операціи въ одномъ отношеніи: во время перегонки воды и пиперидина жидкость такъ стремительно подымалась въ колбѣ, что не разъ можно было опасаться, какъ-бы она не вылилась. Операція теряла свой бурный характеръ, послѣ того какъ термометръ показывалъ выше 110° и, слѣдовательно, вся вода и весь пиперидинъ были удалены.

Фракція 230°—231° была нами собрана.

Для того чтобы растворить по этому способу тріоксиметилень и перегнать пиперидинъ, нужно было довольно долго нагрѣвать жидкость; поэтому полученный продуктъ бурѣлъ

и частью разлагался; дестиллять представлялся также слегка окрашеннымъ въ бурый цвѣтъ и могъ быть обезцвѣченъ лишь послѣ повторной дестилляціи, да и то съ большимъ трудомъ. Удѣльный вѣсъ дестиллята, какъ уже сказано, при $15^{\circ}\text{C} = 0,9201$. Температура кипѣнія — $230^{\circ} - 231^{\circ}\text{C}$.

В. 1. 0 метилдипиперидинѣ, полученномъ изъ формалдегидсѣрнистокислаго натра и пиперидина.

По указанію *K. Kraut'a*, было взято 16 гр. формалдегидсѣрнистокислаго натра (количество это не вполне соотвѣтствуетъ частичному вѣсу вещества, а нѣсколько превышаетъ его) въ концентрированномъ водномъ растворѣ и смѣшано съ 17 гр. пиперидина (2 частицы).

Соприкосновеніе тѣлъ сопровождалось выдѣленіемъ тепла, вмѣстѣ съ тѣмъ смѣсь мутилась и оставалась мутной до тѣхъ поръ, пока спустя нѣкоторое время на поверхность ея не всплыла прозрачная маслянистая жидкость. Мы собирали эту жидкость по способу, предложенному *Kraut'омъ*, и ректифицировали ее. Мы уже упоминали выше, что температура кипѣнія полученной жидкости — $230^{\circ} - 231^{\circ}$, а не $234^{\circ} - 235,5^{\circ}$, какъ сообщаетъ *Kraut*. Удѣльный вѣсъ при $15^{\circ}\text{C} = 0,9204$.

В. 2. 0 метилдипиперидинѣ, полученномъ изъ раствора формалдегида и пиперидина.

Если удалось получить метилдипиперидинъ изъ твердаго тріоксиметилена и пиперидина, то можно было ожидать такого-же результата и отъ дѣйствія на послѣдній 35-процентнаго воднаго раствора продажнаго формалдегида; при томъ, въ виду бѣльшей способности формалдегида къ реакціи, отщепленіе воды и образованіе метилдипиперидина должно было происходить уже при обыкновенной температурѣ, подобно тому, что мы наблюдали при дѣйствіи на пиперидинъ формалдегидсѣрнистокислаго натра.

Послѣ нѣсколькихъ предварительныхъ опытовъ мы приняли такой образъ дѣйствій: 25,0 гр. пиперидина мы смѣши-

вали съ 13,0 гр. 35% воднаго раствора формалдегида; количество первого вещества соотвѣтствуетъ 2 частицамъ его, количество второго — 1 частицѣ съ избыткомъ. Тотчасъ можно было замѣтить очень сильное нагрѣваніе, жидкость мутилась и поверхъ ея всплывалъ маслянистый слой. Мы оставляли смѣсь въ покоѣ на цѣлую ночь для полного раздѣленія слоевъ, затѣмъ снимали верхній слой, а нижній — водный — взбалтывали съ эфиромъ и добытое такимъ путемъ прибавляли къ маслянистой жидкости. Высушивъ смѣсь при помощи свѣже-прокаленнаго поташа, мы на водяной банѣ отгоняли эфиръ и оставшееся вещество нагрѣвали на проволоочной сѣткѣ. Фракція 230°—231° была нами собрана.

Этотъ методъ, а равно и методъ, описанный *Kraut*'омъ, обнаружили по сравненію со способомъ *Ehrenberg*'а слѣдующія два преимущества: во-первыхъ, весь пиперидинъ могъ вступить въ реакцію и, во-вторыхъ, полученная жидкость легко поддавалась ректификаціи.

Ниже 230° не перешло ни одного стоящаго упоминанія продукта и жидкость кипѣла безъ особенно сильныхъ толчковъ; когда-же, наконецъ, ртуть въ термометрѣ поднялась до указанной температуры, то стала переходить совершенно безцвѣтный продуктъ. Только въ самомъ концѣ опыта содержимое колбы стало бурѣть и тогда перегонка была прекращена. Удѣльный вѣсъ полученнаго такимъ образомъ основанія = 0,9210 при 15°C.

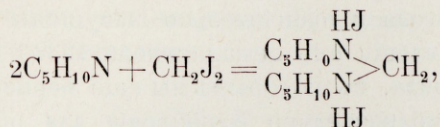
С. О метиленипиперидинѣ, полученномъ изъ пиперидина и іодистаго метилена.

Мы уже неоднократно упоминали о томъ, что *Trebs* получилъ изслѣдуемое нами основаніе изъ хлористаго метилена и пиперидина.

Можно было-бы ожидать подобнаго-же результата и послѣ замѣны хлористаго метилена іодистымъ.

Но такъ какъ іодистый метилень настолько энергично дѣйствуетъ на пиперидинъ, что сопряженіе обоихъ тѣлъ очень скоро вызываетъ взрывъ, то пришлось вести реакцію въ индифферентномъ растворѣ.

Исходя изъ того предположенія, что при взаимодействіи пиперидина съ іодистымъ метиленомъ должна образоваться путемъ прямого присоединенія, согласно приведенному ниже равенству, іодистоводородная соль метилдипиперидина:



мы поступали слѣдующимъ образомъ: вѣсовое количество пиперидина, соотвѣтствующее двумъ частицамъ его, растворенное въ пятерномъ количествѣ абсолютнаго алкоголя, смѣшивалось съ іодистымъ метиленомъ въ количествѣ одной частицы (по вѣсу); смѣсь хорошо закупоривалась и оставалась на 24 часа въ покоѣ. По истеченіи этого времени жидкость принимала бурый цвѣтъ. Тогда мы переносили ее въ кристаллизаціонную чашку, чтобы дать алкоголю улетучиться при обыкновенной температурѣ. Спустя нѣсколько дней испареніе достигало такой степени, что въ чашкѣ оставалась сиропообразная масса; однако въ это время еще нельзя было замѣтить слѣдовъ кристаллизаціи.

Поэтому мы переносили массу въ эксиккаторъ и оставляли въ немъ на нѣсколько дней; тогда только выдѣлялись группы лучеобразно-расположенныхъ кристалловъ. Собравъ эти кристаллы, мы подвергали ихъ отсасыванію, промывали небольшими порціями абсолютнаго алкоголя, отжимали между листами пропускной бумаги и, наконецъ, высушивали въ эксиккаторѣ. Точка плавленія полученныхъ кристалловъ лежала около $128^\circ - 129^\circ$.

Параллельно съ описаннымъ опытомъ былъ предпринятъ еще одинъ. Пиперидинъ, алкоголь и іодистый метиленъ были смѣшаны въ такомъ-же отношеніи, какъ и при первомъ опытѣ, сосудомъ для этой манипуляціи, а также и для послѣдовавшаго за ней нагрѣванія на паровой банѣ служила колба, снабженная изъ предосторожности стеклянной трубкой.

Нагрѣваніе продолжалось часъ, послѣ чего содержимое колбы принимало темнобурый цвѣтъ, значительно темнѣе чѣмъ при параллельномъ опытѣ.

Эта жидкость послѣ охлажденія также была перелита въ

кристаллизационную чашку и оставлена въ покоѣ. Когда алкоголь улетучился, изъ нея выдѣлились красивые, лучеобразно расположенные кристаллы.

Кристаллы эти были собраны, промыты небольшимъ количествомъ алкоголя и окончательно высушены въ эксиккаторѣ. Точка плавленія ихъ лежала около 123° — 125° .

Данныя анализа, къ которымъ мы еще вернемся впослѣдствіи, были приблизительно одинаковы для обѣихъ пробъ кристалловъ независимо отъ способа ихъ полученія; поэтому мы отказались отъ перваго способа и въ дальнѣйшемъ изслѣдованіи пользовались вторымъ, который скорѣе приводитъ къ желанной цѣли.

Послѣ перваго извлеченія кристалловъ изъ маточнаго раствора кристаллизациа продолжалась. Вновь полученныя порціи плавилась тоже при 123° — 125° . Когда-же при дальнѣйшемъ стояніи раствора на воздухъ изъ него не выдѣлялось больше кристалловъ, то мы помѣщали его въ эксиккаторъ.

Теперь намъ предстояло рѣшить вопросъ, дѣйствительно-ли полученные кристаллы представляютъ собой соль метиленди-пиперидина, или нѣтъ. Съ этой цѣлью нами было произведено испытаніе по способу *Ehrenberg*'а (сравн. выше), а именно часть кристалловъ помѣщалась на часовомъ стеклышкѣ и обрабатывалась растворомъ углекислаго натра или разведенной натровой щелочью. Кристаллы тотчасъ растворялись, жидкость принимала молочный видъ, который скоро исчезалъ, а на поверхности раствора появлялись тѣмъ временемъ замѣтныя маслянистыя капли.

Вмѣстѣ съ тѣмъ распространялся сильный запахъ, который вполне соответствовалъ описанію, сдѣланному *Ehrenberg*'омъ и *Trebst*'омъ для полученныхъ ими оснований.

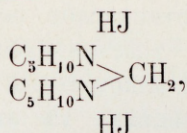
Изъ всего этого можно было вывести заключеніе, что добытые нами кристаллы суть не что иное, какъ соль метиленди-пиперидина.

Опредѣленіе іода дало слѣдующіе результаты:

а) въ высушенной въ эксиккаторѣ непрерывно кристаллизованной пробѣ на 0,3394 gr. вещества приходилось 0,2563 gr. $AgJ = 0,138511$ gr. $J = 40,81\%$ J.

в) въ пробѣ, перекристаллизованной изъ раствора въ абсолютномъ спиртѣ и высушенной въ эксиккаторѣ, въ 0,2192 гр. вещества содержалось 0,1649 гр. $\text{AgJ} = 0,089116$ гр. $\text{J} = 40,65\%$ J.

Слѣдовательно, мы получили не нормальную іодистоводородную соль съ составомъ



такъ какъ въ ней содержаніе іода достигаетъ 57,98%.

Но за то полученныя цифры вполне соответствуютъ такому соединенію, въ которомъ на одну частицу метиленидипиперидина приходится только одна молекула іодистоводородной кислоты и которое вполне аналогично упомянутымъ уже на стр. (28 и 29) основнымъ солямъ жидкаго метиленидипаратолуидина и жидкаго-же метиленидиортотолуидина.

Элементарный анализъ вполне подтвердилъ приведенное соображеніе.

Въ 0,2168 гр. вещества содержалось 0,1436 гр. $\text{H}_2\text{O} = 0,011955$ гр. $\text{H} = 7,35\%$ H и 0,3408 гр. $\text{CO}_2 = 0,92945$ гр. $\text{C} = 42,86\%$ C.

Процентное содержаніе составныхъ элементовъ:

По даннымъ анализа.	Соответствующее формуль.
	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} > \text{CH}_2 \cdot \text{HJ}.$
J { 40,81%	
40,65%	40,96%
C 42,86%	42,58%
H 7,35%	7,41%

Полученный нами одноіодистоводородный метиленидипиперидинъ легко растворяется въ абсолютномъ спиртѣ и выкристаллизовывается изъ него безъ разложенія; послѣднее свойство доказывается совпаденіемъ данныхъ 2 анализовъ перекристаллизованной и неперекристаллизованной порцій, а также и постоянствомъ точки плавленія обѣихъ порцій. Кромѣ того полученная соль растворима въ уксусномъ эфирѣ и нѣсколько труднѣе—въ эфирѣ.

Въ водѣ іодистоводородный метиленипиперидинъ также легко растворяется, но раствореніе сопровождается немедленнымъ разложеніемъ его; развивающійся при этомъ сильный запахъ муравьиного алдегида наблюдается и въ томъ случаѣ, когда въ алкогольномъ растворѣ соли содержатся хотя-бы ничтожные слѣды воды.

При дѣйствіи на азотнокислое серебро въ водномъ растворѣ металлъ тотчасъ восстанавливается; восстановление не происходитъ, если взять алкогольный растворъ азотнокислаго серебра, но стоитъ прибавить къ этому раствору немного воды, чтобы получить редуцію.

Анализъ соли, полученной при дѣйствіи іодистаго метилена на пиперидинъ на холоду, далъ слѣдующіе результаты: въ 0,2329 gr. высушенной въ эксиккаторѣ соли заключается 0,1721 gr. $\text{AgJ} = 0,0930072$ gr. $\text{J} = 39,93\%$ J и въ 0,2017 gr. вещества -- 0,1998 gr. $\text{AgJ} = 0,107977$ gr. $\text{J} = 40,06\%$ J .

Эти, очевидно, нѣсколько низкія цифры, а равно и болѣе высокая температура плавленія, даютъ право заключить, что мы и здѣсь имѣемъ дѣло съ тѣмъ-же веществомъ, — но не совсѣмъ чистымъ, тѣмъ болѣе что оно относится къ углекислому натру, водѣ и азотнокислому серебру точно такъ-же, какъ и продуктъ, полученный при высокой температурѣ.

Чтобы выдѣлить изъ полученной соли свободное основаніе, мы поступали слѣдующимъ образомъ: мы помѣщали іодистый метиленипиперидинъ въ раздѣлительную воронку, наливали сверху слой эфира, затѣмъ смѣшивали съ взятымъ въ избыткѣ растворомъ соды и встряхивали воронку до тѣхъ поръ, пока вся соль переходила въ растворъ.

Освобождающееся при этомъ основаніе гораздо труднѣе растворимо въ водѣ, чѣмъ въ эфирѣ, а потому оно и растворялось въ послѣднемъ. — Мы сливали эфиръ, затѣмъ еще нѣсколько разъ взбалтывали водную жидкость съ новыми порціями эфира, высушивали эфирный растворъ свѣжепрокаленнымъ поташемъ и, наконецъ, выпаривали эфиръ.

Въ результатѣ у насъ получалась безцвѣтная маслянистая жидкость.

Жидкость эта подвергалась фракціонированной перегонкѣ, при чемъ термометръ безстановочно поднимался до 230° ;

фракции, переходившія между 230° — 231° , были нами собираемы. Подъ конецъ масса бурѣла и мы прекращали перегонку.

Въ колбѣ оставалась бурая, смолистая масса. Удѣльный вѣсъ полученной жидкости = 0,9196 при 15°C ; точка кипѣнія, какъ видно изъ предыдущаго = 230° ,— 231° .

Элементарный анализъ этого основанія далъ слѣдующіе результаты:

0,2220 gr. вещества дали 0,2490 gr. H_2O = 0,027666 gr. H = 12,46% H и 0,5912 gr. CO_2 = 0,161236 gr. C = 72,62% C .

	По теоретическому расчету для формулы
По даннымъ нашего анализа.	$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{CH}_2$
	должно быть:
C 72,62%	72,52%
H 12,46%	12,08%.

Однако количество полученнаго нами одноіодистоводороднаго метилдипиперидина было очень незначительно по сравненію со вѣсѣмъ взятымъ пиперидиномъ; слѣдовательно, остальная часть послѣдняго должна была заключаться въ той или иной формѣ въ маточномъ растворѣ. Съ другой стороны, по видимому, только одинъ атомъ іода іодистаго метилена участвовалъ въ образованіи полученнаго соединенія.

Въ виду всего этого можно было предположить, что второй атомъ іода соединился съ избыткомъ пиперидина и съ атомомъ водорода, отщепившимся отъ пиперидина, въ виду присоединенія къ послѣднему метилена; такимъ путемъ должно было произойти образованіе іодистоводороднаго пиперидина.

Дѣйствительно, послѣ довольно продолжительнаго стоянія въ эксиккаторѣ маточнаго раствора, уже освобожденнаго отъ одноіодистаго метилдипиперидина, намъ удалось выдѣлить буро-окрашенные кристаллы и мы занялись изслѣдованіемъ ихъ химическихъ свойствъ.

Кристаллы были подвергнуты отсасыванію и высушены пропускной бумагой; промыть ихъ алкоголемъ оказалось невозможнымъ, такъ какъ они легко растворялись въ немъ. При реакціи съ растворомъ соды на поверхности жидкости показалось сравнительно очень небольшое количество масляныхъ капель; отсюда можно было заключить, что добытые кристаллы

не представляют собой соединенія метиленипиперидина, но что въ нихъ заключается, пожалуй, незначительное количество іодистоводородной соли послѣдняго въ качествѣ посторонней примѣси.

Чтобы освободить соль отъ примѣси, мы обработали ее уксуснымъ эфиромъ: одноіодистый метиленипиперидинъ легко растворяется въ немъ, а кристаллы, выдѣленные изъ маточнаго раствора, гораздо труднѣе. Параллельно съ этимъ другая порція соли была перекристаллизована изъ алкоголя.

Очищенные описаннымъ путемъ безцвѣтные кристаллы не образовывали больше масляныхъ капель съ воднымъ растворомъ соды, не возстановляли азотнокислаго серебра и при раствореніи ихъ въ водѣ не развивался запахъ муравьиного алдегида. Точка плавленія ихъ лежала около 181° — 183° .

Содержаніе іода выразилось слѣдующими цифрами:

а) порція, промытая уксуснымъ эфиромъ и высушенная при 100° , при чемъ не было обнаружено потери въ вѣсѣ; въ 0,2256 gr. соли заключалось 0,2485 gr. AgJ = 0,13429 gr. J = 59,52% J;

б) порція, перекристаллизованная изъ алкоголя и высушенная въ эксиккаторѣ:

въ 0,3388 gr. соли заключалось 0,3737 gr. AgJ = 0,20193 gr. J = 59,60% J.

Эти данныя говорятъ за іодистоводородный пиперидинъ:

	По теоретическому расчету
	для формулы
	$C_5H_{10}NH \cdot HJ$
Найдено:	должно быть:
J 59,52%	59,62%.
J 59,60%	

Чтобы удостовѣриться въ томъ, что полученные кристаллы, дѣйствительно, представляли собой іодистый пиперидинъ, мы, растворивъ ихъ предварительно въ водѣ, переводили посредствомъ свѣже-осажденнаго хлористаго серебра въ соответствующую хлористую соль, затѣмъ фильтровали растворъ и обрабатывали фильтратъ четырехлористой платиной.

Послѣ выпариванія жидкости при умѣренной температурѣ выдѣлялись красные игольчатые кристаллы. Уже по точкѣ ихъ плавленія, которая лежала при $196,5^{\circ}$, а также и по

вышнему виду можно было принять полученные кристаллы за двойную платиновую соль хлористаго пиперидина; предположеніе это было подтверждено анализомъ.

Въ 0,2204 gr. вещества содержалось 0,0736 gr. Pt=33,39% Pt.

	По теоретическому расчету для
	$(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2 + PtCl_4$.
Найдено:	должно быть:
Pt 33,39%	33,60%.

Такимъ же точно образомъ была получена золотая соль. При выпариваніи раствора выдѣлялись красивыя, золотисто-желтые перистые кристаллы. Точка плавленія ихъ, какъ и слѣдовало ожидать, лежала около 204°—206°.

Данныя анализа согласовались съ приведенными выше физическими свойствами:

въ 0,1851 gr. вещества содержалось 0,0856 gr. Au = 46,24% Au.

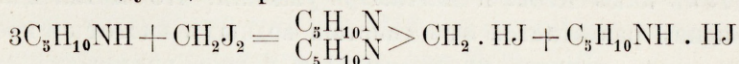
	По теоретическому расчету для
	$C_5H_{10}NH \cdot HCl + AuCl_3$
Найдено:	должно быть:
Au 46,24%	46,31%.

Итакъ не могло быть больше никакихъ сомнѣній въ томъ, что на ряду съ одноіодистымъ метиленипиперидиномъ образовался еще іодистоводородный пиперидинъ.

Послѣднія порціи маточнаго раствора совершенно отвердѣли. Онѣ представляли собой бурья, чуть влажныя массы. Намъ не удалось сдѣлать эти массы пригодными для анализа, такъ какъ онѣ не освобождались отъ постороннихъ примѣсей, несмотря на повторное промываніе уксуснымъ эфиромъ.

Однако при реакціи съ углекислымъ натромъ масляныя капли болѣе не выдѣлялись и поэтому мы сочли возможнымъ предположить, что эти массы состояли, главнымъ образомъ, изъ іодистаго пиперидина.

Итакъ при дѣйствіи пиперидина на іодистый метилень получились только іодистоводородныя соли метиленипиперидина и пиперидина и, слѣдовательно, мы можемъ пояснить ходъ реакціи слѣдующимъ равенствомъ:



Далѣ мы занялись выясненіемъ вопроса, насколько сходны химически эти три основанія, полученные тремя различными способами и обнаружившія при этомъ совершенно тождественныя физическія свойства; съ этой цѣлью мы изслѣдовали всѣ три тѣла параллельно и при совершенно одинаковыхъ условіяхъ.

Для краткости въ дальнѣйшемъ описаніи произведенныхъ опытовъ мы будемъ называть изслѣдуемая основанія буквами А, В и С; А будетъ у насъ обозначать метилендишперинъ, полученный изъ тріоксиметилена и пиперидина, В—продуктъ, полученный изъ формалдегидеѣрнистокислаго натра и пиперидина и С—результатъ взаимодействія іодистаго метилена и пиперидина.

Какъ уже было упомянуто выше, намъ удалось установить, что основная іодистоводородная соль метилендишперидина возстановляетъ азотнокислое серебро въ водномъ растворѣ, тогда какъ въ алкогольномъ растворѣ осадокъ получается лишь отъ дѣйствія іодистоводородной кислоты; поэтому мы стали изслѣдовать отношеніе основаній А, В и С къ азотнокислому серебру. Всѣ три препарата обнаружили при этомъ совершенно такія же свойства, какъ и іодистоводородная соль: въ водномъ растворѣ возстановленіе наступаетъ тотчасъ, въ алкогольномъ-же можно было замѣтить его лишь въ незначительной степени, да и то послѣ продолжительнаго стоянія на воздухѣ.

Явленіе это можно объяснить такимъ образомъ, что основаніе отчасти распадается въ присутствіи воды и освобождающійся при этомъ муравьиный алдегидъ возстановляетъ азотнокислое серебро, такъ какъ подъ вліяніемъ основанія *resp.* образовавшагося при распаденіи пиперидина растворъ приобретаетъ щелочную реакцію.

Затѣмъ мы попытались получить нѣкоторыя соли изслѣдуемыхъ 3 основаній.

Такъ какъ *Kraut* и *Ehrenberg* указали, что метилендишперидинъ разлагается отъ дѣйствія водныхъ кислотъ и кромѣ того намъ удалось наблюдать, что и вода разлагаетъ какъ

іодистоводородный метиленидиперидинъ, такъ равно и самое основаніе, то мы старались избѣгать по возможности влаги при добываніи солянокислой соли, тѣмъ болѣе, что именно при такихъ условіяхъ *Ehrenberg* получилъ соль метиленидиперидина, хотя и не вполнѣ въ чистомъ видѣ.

Въ виду этого, хлористоводородный газъ, предварительно высушенный сѣрной кислотой, былъ пропущенъ въ абсолютный алкоголь, основанія А, В и С, тоже растворенныя въ абсолютномъ алкогольѣ, были нейтрализованы полученной кислотой жидкостью и смѣсь немедленно помѣщена въ эксиккаторъ.

При улетучиваніи алкоголя показались сперва довольно крупныя игольчатые кристаллы, которые впрочемъ скоро покрылись очень тонкими иглами и, наконецъ, выдѣлился еще бѣлый порошокъ. Однако прошло довольно много времени, прежде чѣмъ эта уже почти твердая масса окончательно отвердѣла.

Полученныя безцвѣтныя массы оказались во всѣхъ 3 случаяхъ очень гигроскопичными. Пробы, оставленныя на воздухѣ, очень скоро расплывались. Тотчасъ, послѣ обработки растворомъ соды солей всѣхъ 3 основаній, выдѣлились масляныя капли.

Такъ какъ можно было предполагать, что полученныя соли представляютъ очень малостойкія соединенія, то мы и не перекристаллизовывали ихъ, а непосредственно приступили къ анализу.

Но въ виду того, что послѣ высушиванія кристаллы немного пахли соляной кислотой, мы неоднократно промывали ихъ вполнѣ свободнымъ отъ воды эфиромъ, въ которомъ они оказались почти нерастворимыми, а въ промежуткахъ между отдѣльными промываніями высушивали въ эксиккаторѣ. Мы повторяли эту операцію до тѣхъ поръ, пока слитый эфиръ обнаружилъ нейтральную реакцію.

Намъ не удалось установить точку плавленія солей, очищенныхъ описаннымъ способомъ, такъ какъ уже въ моментъ помѣщенія ихъ въ плавильную трубку кристаллы жадно притягивали воду; кромѣ того при 110° они начинали сплавляться, а окончательно плавилась лишь при 200° — 210° .

Уже на основаніи этого можно было предположить, что кристаллы, полученные изъ 3 основаній при помощи раство-

ренной въ абсолютномъ алкогoлѣ соляной кислоты вовсе не представляютъ однородныхъ веществъ.

Данныя анализы подтвердили наше предположеніе.

Для анализа мы высушивали наши 3 соли въ эксиккаторѣ до постояннаго вѣса, помѣстивъ ихъ предварительно въ трубку для взвѣшивания.

Опредѣленіе хлора дало слѣдующія цифры:

A. въ 0,1857 gr. вещества содержалось 0,1981 gr. AgCl = 0,048993 gr. Cl = 26,38% Cl.

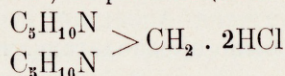
B. въ 0,1805 gr. вещества содержалось 0,1890 gr. AgCl = 0,046756 gr. Cl = 25,90% Cl.

C. въ 0,2094 gr. вещества содержалось 0,2145 gr. AgCl = 0,053162 gr. Cl = 25,38% Cl.

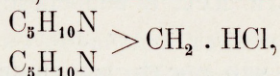
Не только различіе данныхъ 3 анализовъ, но и несоотвѣтствіе ихъ цифрамъ, возможнымъ теоретически, позволяли заключить, что мы имѣли дѣло не съ однороднымъ продуктомъ.

Выше упомянуто, что при обработкѣ кристалловъ растворомъ соды появлялись масляныя капли. Слѣдовательно, здѣсь образовалась какая-то соль метилendiпиперина.

Но нормальная соль, выражающаяся формулой:



содержитъ 27,80 % Cl, а основная соль —



которая должна быть противопоставлена одноіодистоводородному метилendiпиперидину, полученному изъ іодистаго метилена и пиперидина, заключающаго въ своемъ составѣ 16,22% Cl.

Итакъ, полученная соль во всѣхъ трехъ случаяхъ должна была представлять изъ себя приблизительно одинаковую смѣсь обѣихъ только-что упомянутыхъ солей; быть можетъ, въ этой смѣси заключалось еще небольшое количество хлористоводороднаго пиперидина, содержащаго 29,21% Cl.

Несмотря на нѣкоторое различіе аналитическихъ данныхъ, которое, пожалуй, можетъ быть объяснено неодинаковымъ во всѣхъ 3 случаяхъ количествомъ полученныхъ веществъ и присутствіемъ слѣдовъ не вполне удаленной соляной кислоты,

можно все-таки принять, что при дѣйствиі алкогольной кислоты на всѣ 3 основанія былъ полученъ одинаковый продуктъ.

Чтобы окончательно выяснитъ, заключались ли въ этомъ продуктѣ всѣ 3 названныя соединенія, или только 2 изъ нихъ, а именно: однохлористоводородный и двухлористоводородный метилдипиперидины, или же солянокислый пиперидинъ и однохлористоводородный метилдипиперидинъ, мы поступили слѣдующимъ образомъ.

Около 0,5 гр. соли А, растворенной въ небольшомъ количествѣ воды, было смѣшано съ избыткомъ раствора хлористаго золота. Тотчасъ выдѣлился при этомъ хлопчатый осадокъ.

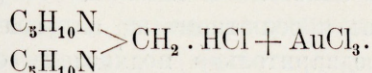
Уже этотъ фактъ говоритъ за то, что въ изучаемой солянокислой соли могъ заключаться хлористоводородный метилдипиперидинъ, такъ какъ двойная золотая соль этого соединенія, о чемъ еще будетъ рѣчь впереди, трудно растворима въ водѣ, тогда какъ двойная хлористая соль золота и пиперидина, легко растворяется въ ней.

Цифры, полученныя при опредѣленіи золота, отчасти говорили за метилдипиперидинъ.

Въ 0,1134 гр. вещества заключалось 0,0512 гр. Au = 45,16%.

	По теоретическому расчету для
	$(C_5H_{10}N)_2CH_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$
Найдено:	должно быть:
Au 45,16%	45,67%.

Нѣсколько низкое содержаніе золота въ связи съ низкой же и не точно установленной точкой плавленія, которая лежала между 179°—189°, тогда какъ двойная хлористая соль золота и метилдипиперидина плавится при 210°—215°, все это давало поводъ заключить, что названная соль была получена не въ чистомъ видѣ, а съ примѣсью другой золотой соли состава:



Маточный растворъ описаннаго хлопчатого осадка былъ сгущенъ при умѣренной температурѣ на паровой банѣ, при чемъ обнаружился чрезвычайно сильный запахъ муравьиного алдегида.

Изъ маточнаго раствора выкристаллизовалась золотая соль,

которая по своей точкѣ плавленія, лежавшей при 206° — 207° , а равно и по содержанію золота должна была быть принята за двойную хлористую соль золота и пиперидина.

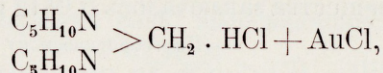
Въ 0,2156 гр. вещества заключалось 0,1006 гр. $\text{Au} = 46,61\%$.

	По теоретическому расчету для
Найдено:	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl} + \text{AuCl}_3$
	должно быть:
46,61%.	46,31%.

При дальнѣйшей кристаллизациі выдѣлялась все та же соль.

Осадокъ двойной хлористой соли метилдипиперидина и золота былъ незначителенъ по сравненію съ взятымъ для опыта количествомъ солянокислой соли, тогда какъ изъ маточнаго раствора выкристаллизовалось порядочное количество золотой соли хлористаго пиперидина.

Запахъ муравьиного алдегида, развивавшійся при сгущеніи раствора, могъ служить указаніемъ на распаденіе находившейся въ растворѣ легко растворимой и легко разлагающейся соли золота съ составомъ



такъ какъ нормальная золотая соль хлористаго метилдипиперидина разлагается лишь при повторномъ выпариваніи.

Основываясь на приведенныхъ данныхъ, позволительно заключить, что въ испытуемой солянокислой соли заключались всѣ 3 упомянутыя соединенія и, главнымъ образомъ, хлористоводородный метилдипиперидинъ.

Затѣмъ было изслѣдовано отношеніе основаній А, В и С къ хлористой платинѣ. Съ этой цѣлью они были растворены въ абсолютномъ спиртѣ и смѣшаны съ растворомъ хлористой платины въ абсолютномъ же спиртѣ, послѣдній растворъ былъ предварительно подкисленъ соляной кислотой, приготовленной описаннымъ выше способомъ. Во всѣхъ трехъ случаяхъ тотчасъ же появлялся осадокъ, состоявшій изъ вполне хорошо выраженныхъ очень мелкихъ кристалловъ оранжево-краснаго цвѣта; осадокъ былъ собранъ, промытъ абсолютнымъ спиртомъ и высушенъ пропускной бумагой.

Тогда была опредѣлена точка плавленія солей, обработанныхъ вышеописаннымъ способомъ. Для А она лежала при 184° , для В—при 185° и для С—при $184,5^{\circ}$.

Опредѣленіе платины дало слѣдующіе результаты:

А. 0,2274 gr. высушеннаго на воздухѣ вещества дали послѣ высушиванія при 100° до постоянного вѣса 0,2256 gr.; потеря въ вѣсѣ равнялась 0,0018 gr. = 0,79%.

Въ 0,2256 gr. высушенной соли заключалось 0,0706 gr. Pt = 31,29%.

В. 0,1432 gr. дали послѣ высушиванія 0,1418 gr. = 0,0014 gr. resp. 0,98% убыли въ вѣсѣ.

Въ 0,1418 gr. сухого вещества содержалось 0,0441 gr. Pt = 31,10%.

С. 0,2194 gr. вещества дали послѣ высушиванія 0,2176 gr. Потеря въ вѣсѣ = 0,0018 gr. = 0,82%.

Въ 0,2176 gr. сухого вещества заключалось 0,0678 gr. Pt = 31,11%.

Эти цифры, почти совпадающія между собой, не соответствовали однако искомой платиновой соли метиленидиперидина, которая должна заключать въ своемъ составѣ 32,70% Pt.

Такъ какъ при нашихъ опытахъ не было исключено вѣроятное вліяніе кристаллизаціоннаго алкоголя, который, быть можетъ, находился въ прочной связи съ солью и не могъ быть окончательно удаленъ при 100° , то одна проба соли была высушена при 110° . Однако убыль въ вѣсѣ оказалась такою же, какъ и въ предыдущихъ случаяхъ:

0,1760 gr. дали 0,1744 gr. = 0,0016 gr. resp. 0,90% убыли въ вѣсѣ.

Мы нашли въ литературѣ указаніе относительно того, что двойная хлористая соль пиперидина и платины кристаллизуется изъ абсолютнаго алкоголя съ одной частицей кристаллизаціоннаго алкоголя, которую также не удается вполне удалить при высушиваніи ¹⁾.

Это давало намъ смѣлость предположить, что и въ нашемъ случаѣ имѣло мѣсто образованіе подобнаго соединенія.

Для рѣшенія вопроса о томъ, насколько справедливо вы-

¹⁾ Wallach und Lehmann, Annal. der Chemie Bd. 237, стр. 241.

сказанное предположеніе, порція соли, высушенной въ эксиккаторѣ была, согласно относящимся сюда указаніямъ *Wallach'a* и *Lehmann'a*, помѣщена въ реторту, облита водой и разбавленной сѣрной кислотой и затѣмъ часть этого раствора была отогнана. Подщелоченный дистиллатъ былъ обработанъ растворомъ іодіодкалія и осторожно нагрѣтъ. Тотчасъ появился характерный запахъ іодоформа, а спустя нѣкоторое время выдѣлились и кристаллы его. Такимъ образомъ было доказано, что изслѣдуемая соль платины содержитъ связанный съ ней алкоголь.

Дистиллатъ былъ еще изслѣдованъ на муравьиный альдегидъ, такъ какъ въ интересующей насъ соли, пожалуй, могла заключаться легко отпадающая группа CH_2 . Но такъ какъ въ немъ нельзя было замѣтить столь характернаго запаха, свойственнаго формалдегиду, то можно было предположить, что онъ уже окислился въ муравьиную кислоту. Въ виду этого часть дистиллата была смѣшана съ растворомъ хлористой ртути и нагрѣта; однако даже послѣ долгаго стоянія смѣси нельзя было отмѣтить реакціи возстановленія.

Слѣдовательно, въ дистиллатѣ или вовсе не заключалось муравьиного альдегида, или же онъ находился тамъ лишь въ самомъ ничтожномъ количествѣ и улетучился при перегонкѣ, несмотря на присутствіе *Liebig'*овскаго холодильника. Оставшійся въ ретортѣ растворъ былъ выпаренъ до кристаллизаціи и полученная соль повторно перекристаллизована съ прибавленіемъ незначительнаго количества соляной кислоты и хлористой платины. Въ результатъ получилась соль съ точкой плавленія при 198° , соответствующей двойной хлористой соли пиперидина и платины; опредѣленіе платины также дало цифру, соответствующую этому соединенію.

Высушенная на воздухѣ соль ничего не потеряла въ своемъ вѣсѣ послѣ высушиванія въ теченіе одного часа при температурѣ въ 100° .

Въ 0,1164 gr. вещества заключалось 0,0395 gr. Pt=33,93%.

	По теоретическому расчету для
	$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$.
Найдено:	должно быть:
Pt 33,93%	33,60%.

Другая порція алкоголь содержащей платиновой соли была

растворена въ водѣ и растворъ былъ сгущенъ. Тогда выдѣлились совершенно такіе же кристаллы, какъ и въ предыдущемъ случаѣ. И эти кристаллы ничего не потеряли въ вѣсъ послѣ высушиванія при 100°; въ 0,2218 гр. вещества заключалось 0,0750 гр. Pt = 33,81%.

Изъ предыдущаго ясно, что и при перекристаллизовываніи изъ воды изслѣдуемая платиновая соль превратилась въ двойную хлористую соль пиперидина и платины.

Примѣчаніе: Такъ какъ въ изслѣдованіи *Wallack'a* и *Lehmann'a* не указано, теряетъ-ли алкоголь содержащая двойная хлористая соль пиперидина и платины весь свой алкоголь при выкристаллизовываніи изъ воды, то мы и занялись рѣшеніемъ этого вопроса и съ этой цѣлью приготовили названную соль по способу, предложенному упомянутыми изслѣдователями. Точка плавленія ея, согласно указанію *W.* и *L.*, лежала при 191° и вещество очень сильно разлагалось при этой температурѣ. Опредѣленіе платины въ порціи, высушенной на воздухѣ, дало на 0,2110 гр. соли 0,0652 гр. Pt = 30,81%.

По теоретическому расчету для
 $(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2 + PtCl_4 + C_2H_5 \cdot OH.$

Найдено:	должно быть:
30,81%	31,09%.

Эта соль была перекристаллизована изъ воды. Опредѣленіе платины въ полученныхъ игольчатыхъ кристаллахъ дало на 0,1698 гр. вещества 0,0568 гр. Pt = 33,45%.

По теоретическому расчету для
 $(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2 + PtCl_4$

Найдено:	должно быть:
33,45%	33,60%.

Такимъ образомъ благодаря перекристаллизовыванію изъ воды алкоголь содержащая соль потеряла весь свой алкоголь и перешла въ нормальную.

Итакъ всѣ свойства добытыхъ солей, а равно и цифры, полученные при опредѣленіи платины, говорили за алкоголь содержащую двойную хлористую соль пиперидина и платины; только точка плавленія, выразившаяся числомъ 184°—185°, была слишкомъ низка, а именно приблизительно на 7° ниже той температуры, какой слѣдовало бы ожидать.

Въ виду этого нами былъ предпринятъ элементарный анализъ, который далъ слѣдующіе результаты:

I. 0,2285 гр. высушеннаго въ эксиккаторѣ вещества содержали 0,1998 гр. $\text{CO}_2 = 0,0544909$ гр. $\text{C} = 23,84\%$ C и 0,1042 гр. $\text{H}_2\text{O} = 0,011577$ гр. $\text{H} = 5,06\%$ H.

II. 0,2030 гр. вещества дали 0,1760 гр. $\text{CO}_2 = 0,048$ гр. $\text{C} = 23,64\%$ и 0,0896 гр. $\text{H}_2\text{O} = 0,009955$ гр. $\text{H} = 4,90\%$ H.

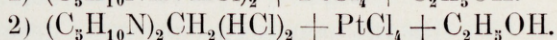
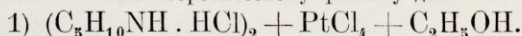
По теоретическому расчету для
 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} \cdot \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4 + \text{C}_2\text{N}_5 \cdot \text{OH}.$

Найдено:		должно быть:
Pt	A 31,29%	31,09%
	B 31,10%	
	C 31,11%	
C	23,84%	23,02%
	23,64%	
H	5,06%	4,79%
	4,90%	

Данныя эти какъ и точка плавленія не соответствовали алкоголь содержащей двойной хлористой соли пиперидина и платины; кромѣ того, исходя изъ этихъ цифръ и изъ цифръ, полученныхъ при опредѣленіи платины, нельзя построить никакой формулы.

Поэтому скорѣе всего слѣдовало принять продуктъ, полученный при дѣйствіи метилендипиперидина на алкогольный растворъ хлористой платины за смѣсь алкоголь содержащей двойной хлористой соли пиперидина и платины съ нормальной платиновой солью хлористаго метилендипиперидина.

По теоретическому расчету для



Найдено:		должно быть:	
Pt	31,29%	1) 31,09%	2) 30,50%
	31,10%		
	31,11%		
C	23,84%	23,02%	24,47%
	23,64%		
H	5,06%	4,79%	4,70%
	4,90%		

Такимъ образомъ нельзя сказать ничего опредѣленнаго о полученной нами двойной платиновой соли; несомнѣнно лишь то, что двойная хлористая соль метилендипиперидина и платины могла быть получена въ очень небольшомъ количествѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ въ упомянутомъ выше алкоголь содержащемъ дистиллатѣ неизбѣжно должна была-бы обнаружиться муравьиная кислота или формалдегидъ.

Кромѣ того при раствореніи соли въ содѣ нельзя было замѣтить образованія масляныхъ капель, которое, конечно, имѣло бы мѣсто, если бы количество двойной хлористой соли метилендипиперидина и платины было хоть нѣсколько большее.

Во всякомъ случаѣ на основаніи цифръ, выражающихъ содержаніе платины и опредѣленной нами точки плавленія можно считать установленнымъ, что всякій разъ при дѣйствіи алкогольнаго раствора хлористой платины на любое изъ 3 основаній А, В и С получился одинъ и тотъ-же продуктъ; тоже самое можно было констатировать, подвергая эти основанія дѣйствію алкогольной соляной кислоты.

Принимая, кромѣ того, во вниманіе, одинаковое отношеніе А, В и С къ алкогольному и водному растворамъ азотнокислаго серебра, намъ кажется возможнымъ, несмотря на отрицательные результаты описанныхъ опытовъ, сдѣлать изъ нихъ слѣдующій выводъ: *все 3 основанія, полученные различными путями, представляютъ собой по своимъ химическимъ свойствамъ одинъ и тотъ же метилендипиперидинъ*, что подтверждается также ихъ равнымъ удѣльнымъ вѣсомъ и совпадениемъ точекъ кипѣнія.

О солях метилендипиперидина.

Въ виду того что всѣ 3 основанія, какъ явствуетъ изъ предыдущаго, обнаружили совершенно одинаковые химическіе характеры, для послѣдующаго изслѣдованія мы пользовались произвольно любымъ изъ нихъ. Прежде всего мы попытались получить соли метилендипиперидина, но большинство нашихъ попытокъ не увѣнчалось успѣхомъ. Мы получали или соотвѣтствующія соли пиперидина, или же нечистыя соединенія метилендипиперидина.

Точно также неудачнымъ оказался предпринятый нами опытъ переведенія полученнаго изъ іодистаго метилена и и пиперидина одноіодистоводороднаго метилендипиперидина въ соотвѣтствующую хлористую соль.

Намъ удалось получить только золотую соль, мало растворимую въ водѣ, и при томъ двумя способами: изъ свободного основанія и изъ іодистой соли его.

1. Опыты съ полученіемъ солянокислой соли.

Послѣ того какъ вышеописанные опыты полученія солянокислой соли не привели ни къ какимъ результатамъ, мы приняли въ дальнѣйшемъ слѣдующій образъ дѣйствій.

Метилендипиперидинъ, растворенный въ абсолютномъ алкогольѣ, былъ нейтрализованъ растворомъ концентрированной соляной кислоты въ абсолютномъ же алкогольѣ и жидкость выпарена при комнатной температурѣ.

Тогда выдѣлились длинные, безцвѣтные кристаллы, но одновременно съ этимъ появился запахъ муравьиного алдегида.

Густой маточный растворъ, заключавшій въ себѣ кристаллы, давалъ съ растворомъ соды масляныя пятна, наоборотъ самыя кристаллы, послѣ высушиванія ихъ пропускной бумагой, не обнаруживали присутствія метилендипиперидина.

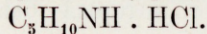
Послѣ продолжительнаго стоянія въ умѣренно теплому мѣстѣ, маточный растворъ, наконецъ, тоже отвердѣлъ.

Добытые кристаллы были собраны, выжаты и высушены между листами пропускной бумаги. Точка плавленія ихъ лежала при $239,5^{\circ}$.

Уже эта цифра, а также и то обстоятельство, что отъ дѣйствія раствора соды изъ кристалловъ больше не выдѣлялся метилендипиперидинъ, говорили за то, что у насъ образовалась солянокислая соль пиперидина; образованіе ея непосредственно связано съ разложеніемъ взятаго метилендипиперидина на пиперидинъ и муравьиный альдегидъ, чѣмъ объясняется и появленіе запаха послѣдняго. Это предположеніе было подтверждено данными, полученными при опредѣленіи хлора, которое было произведено посредствомъ объемнаго анализа, при чемъ индикаторомъ служилъ хромовокислый калий.

Для осажденія 0,1466 gr. вещества было употреблено 12,125 ccm. $\frac{1}{10}$ нормальнаго раствора азотнокислаго серебра = 0,04304375 gr. Cl = 29.36% Cl.

По теоретическому расчету для



Найдено:	должно быть:
Cl 29,36%	29,21%

Другая проба, приготовленная точно такимъ же способомъ, какъ и первая, была высушена въ эксиккаторѣ. Изъ нея выдѣлились при этомъ безцвѣтные кристаллы съ точкой плавленія 239° , что давало право признать ихъ за хлористоводородный метилендипиперидинъ.

Третья порція, обработанная вначалѣ точно такъ же, какъ и двѣ предыдущія, выдѣлила такіе же игольчатые кристаллы, при чемъ маточный растворъ превратился въ густую массу.

Кристаллы были собраны, по обыкновенію, выжаты между листами пропускной бумаги и обнаружили свойства хлористоводороднаго пиперидина.

Тогда для удаленія солянокислаго пиперидина, вся масса была растворена въ небольшомъ количествѣ абсолютнаго алкоголя, а затѣмъ поверхъ полученнаго раствора былъ налить эфиръ.

Нерастворимый въ послѣднемъ, хлористоводородный пиперидинъ черезъ нѣкоторое время сталъ выдѣляться въ формѣ крупныхъ, характерныхъ игольчатыхъ кристалловъ; въ предполагаемой природѣ ихъ можно было убѣдиться также по точкѣ плавленія, лежавшей при 238° — 239° , и по реакціи ихъ съ углекислымъ натромъ. Одновременно съ появленіемъ кристалловъ подъ слоемъ эфира собралась густая масса. Послѣ того какъ выдѣленіе кристалловъ прекратилось, масса эта вмѣстѣ съ эфиромъ была отдѣлена отъ нихъ, эфиръ выпаренъ на воздухѣ, а твердый остатокъ высушенъ въ эксиккаторѣ. Въ результатъ получилась безцвѣтная, плотная масса, которая по своему внѣшнему виду и остальнымъ свойствамъ обнаружила большое сходство съ солеобразнымъ веществомъ, добытымъ при дѣйствиіи раствора соляной кислоты въ абсолютномъ алкогольѣ на метиленипиперидинъ.

Подобно упомянутому веществу, соль эта была очень гигроскопична и, подвергнутая дѣйствию раствора соды, выдѣляла масляныя капли.

Анализъ соли, освобожденной отъ соляной кислоты при помощи свободнаго отъ воды эфира, далъ цифры, совпадающія съ тѣми, которыя были получены при упомянутомъ опытѣ.

Слѣдовательно и въ этомъ случаѣ мы имѣли дѣло со смѣсью 2, resp. 3 соединеній.

I. Въ 0,2236 gr. вещества заключалось 0,2273 gr. AgCl = 0,0562311 gr. Cl = 25,14% Cl .

II. Въ 0,2198 gr. вещества содержалось 0,2237 gr. AgCl = 0,0560372 gr. Cl = 25,49% Cl .

Такъ какъ описаннымъ путемъ намъ не удалось получить солянокислую соль непосредственно изъ метиленипиперидина, то мы направили наши усилія къ тому, чтобы получить ее изъ одноіодистоводороднаго метиленипиперидина.

Съ этой цѣлью порція іодистоводородной соли была растворена въ водѣ и въ этомъ состояніи переведена при помощи

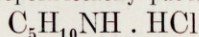
влажного хлористаго серебра въ хлористую. При раствореніи одноіодистоводороднаго метилендипиперидина въ водѣ, по обыкновенію, появился запахъ муравьиного алдегида; слѣдовательно часть соли разложилась уже во время самаго растворенія.

Послѣ того какъ фильтратъ, полученный по отдѣленіи образовавшагося іодистаго серебра, былъ сгущенъ въ эксиккаторѣ, изъ него выдѣлились игольчатые кристаллы, которые были собраны и выжаты. Точка плавленія ихъ лежала при 238° — 239° .

На 0,1322 гр. этихъ кристалловъ было употреблено при титрованіи (индикаторомъ служилъ хромовокислый калий) 10,8 см. $\frac{1}{10}$ нормального раствора азотнокислаго серебра = 0.038340 гр. $\text{Cl} = 29,00\%$ Cl .

Слѣдовательно и въ этомъ случаѣ образовался солянокислый пиперидинъ.

По теоретическому расчету для



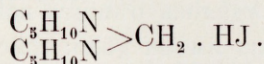
должно быть:

29,21%.

Найдено:
 $\text{Cl} \ 29,00\%$

2. Опыты съ полученіемъ іодистоводородной соли.

Какъ уже было упомянуто, отъ дѣйствія іодистаго метилена на пиперидинъ была получена основная соль метилендипиперидина съ составомъ



Мы задались цѣлью получить непосредственно изъ самаго основанія нормальную соль его.

Для этого растворъ метилендипиперидина въ абсолютномъ алкоголѣ былъ нейтрализованъ свѣже-перегнанной іодистоводородной кислотой съ точкой кипѣнія 127° , также растворенной въ абсолютномъ алкоголѣ. Полученная жидкость была помѣщена въ эксиккаторъ. Послѣ испаренія алкоголя осталась бурая, маркая, гигроскопичная масса, въ которой можно было отличить небольшое количество кристалловъ. Лишь послѣ 2-хъ недѣльнаго стоянія масса эта стала настолько тверда, что ее можно было выжать между листами пропуск-

ной бумаги. Послѣ этой операціи получился буро-окрашенный порошокъ, который не давалъ масляныхъ капель съ углекислымъ натромъ и плавился при 175° — 176° , т.-е. при температурѣ очень близкой къ точкѣ плавленія іодистоводороднаго пиперидина. Поэтому намъ кажется возможнымъ предположить, что въ данномъ случаѣ образовалась именно эта соль, такъ какъ соответствующая соль метилендипиперидина непрерывно дала бы съ растворомъ соды масляныя капли.

Послѣ описанной неудачи мы надѣялись получить нормальную соль изъ основного іодистоводороднаго метилендипиперидина.

Съ этой цѣлью послѣднее соединеніе было растворено въ абсолютномъ алкоголѣ и смѣшано съ небольшимъ количествомъ іодистоводородной кислоты.

И въ этомъ опытѣ оставшаяся послѣ испаренія алкоголя бурая масса затвердѣла лишь послѣ продолжительнаго стоянія въ эксиккаторѣ, но, придя въ соприкосновеніе съ воздухомъ, она расплылась.

При раствореніи ея въ водѣ выдѣлился іодъ, который былъ удаленъ; растворъ, обнаружившій послѣ этого среднюю реакцію, былъ смѣшанъ съ содой и тотчасъ на поверхности его появились масляныя капли; слѣдовательно въ растворѣ заключалась еще какая-то соль метилендипиперидина.

Въ виду того, что полученная масса оказалась въ высокой степени гигроскопичной и совершенно непригодной для анализа, намъ и не удалось рѣшить вопросъ о томъ, съ какимъ соединеніемъ мы имѣли дѣло: дѣйствительно-ли то была нормальная соль, которая отъ дѣйствія воды распалась съ выдѣленіемъ іода и образованіемъ основной соли, или же просто неизмѣненная основная соль.

По совокупности обнаруженныхъ свойствъ первое предположеніе казалось намъ болѣе вѣроятнымъ.

3. Опыты съ полученіемъ двойной платиновой соли.

Метилендипиперидинъ былъ нейтрализованъ слабымъ воднымъ растворомъ соляной кислоты, полученная жидкость смѣшана съ избыткомъ раствора хлористой платины и, наконецъ, перенесена въ эксиккаторъ для медленной кристаллизаціи.

Выдѣлившіяся длинныя красныя иглы чрезвычайно напоминали двойную хлористую соль пиперидина и платины.

Эти очень легко растворимые кристаллы были собраны, высушены пропускной бумагой и измельчены. Послѣ стоянія въ эксиккаторѣ они не обнаружили никакой убыли въ вѣсѣ.

Къ сожалѣнію намъ не удалось точно установить точку плавленія полученной соли; при 120° кристаллы начинали сплавляться, между 160° — 165° можно было замѣтить расплавленныя части и лишь при 190° вся масса переходила въ жидкое состояніе.

Опредѣленіе платины дало слѣдующіе результаты: въ 0,2504 gr. вещества заключалось 0,0690 gr. Pt=27,55% Pt.

Такъ какъ при раствореніи изслѣдуемой соли въ углекисломъ натрѣ выдѣлялись масляныя капли, то можно было бы принять ее за соль метилендипиперидина, но данныя анализа не соответствовали такому соединенію.

Вѣроятно и въ этомъ случаѣ мы имѣли дѣло со смѣсью разныхъ платиновыхъ солей, а именно съ нормальной и основной двойными хлористыми солями метилендипиперидина и платины; быть можетъ, къ нимъ было еще примѣшано нѣкоторое количество двойной хлористой соли пиперидина и платины.

По теоретическому разчету для

- 1) $(C_5H_{10}N)_2CH_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$
- 2) $[(C_5H_{10}N)_2CH_2 \cdot HCl]_2 + PtCl_4$
- 3) $(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2 + PtCl_4$

Найдено:

Pt 27,55% 1) 32,70% 2) 25,14% 3) 33,60%

Въ другомъ опытѣ къ раствору, полученному отъ смѣшенія одноіодистоводороднаго метилендипиперидина съ хлористымъ серебромъ, была прибавлена хлористая платина и затѣмъ растворъ былъ сгущенъ при умѣренной температурѣ до кристаллизаціи.

Уже на холоду можно было замѣтить начало разложенія, выразившееся въ отщепленіи муравьиного алдегида; при дальнѣйшемъ сгущеніи раствора, онъ окончательно распался на муравьиный алдегидъ и двойную хлористую соль пиперидина и платины.

Дѣйствительно полученныя длинныя красныя иглы плавились при 196° — 198° ; анализъ далъ слѣдующія цифры:

0,1921 gr. вещества, послѣ высушиванія въ теченіе 1 часа при температурѣ въ 100° , не обнаружили никакой потери вѣса.

При накаливаніи этого же количества соли получилось 0,0640 gr. Pt = 33,31% Pt.

Такимъ образомъ, полученная соль по своему составу оказалась двойной хлористой солью пиперидина и платины:

	По теоретическому расчету для	
	$(C_5H_{10}NH \cdot HCl)_2 + PtCl_4$	
Найдено:	должно быть:	
Pt 33,31%	33,60%	

4. Опыты съ полученіемъ золотой соли.

Одноіодистый метиленипиперидинъ былъ смѣшанъ съ хлористымъ серебромъ; послѣ взбалтыванія жидкость была отфильтрована и къ полученному фильтрату прибавлено хлористое золото, а затѣмъ растворъ былъ сгущенъ.

При этомъ произошло разложеніе, какъ можно было ожидать по аналогіи съ соответствующими опытами надъ солянокислой и двойной платиновой солями. Спустя нѣкоторое время выкристаллизовалась соль, которая была высушена сперва на воздухѣ, затѣмъ при 100° и при этомъ ничего не потеряла въ своемъ вѣсѣ. Анализъ далъ слѣдующія цифры: 0,1461 gr. вещества = 0,0672 gr. Au = 45,99% Au.

Данное это занимаетъ среднее мѣсто между цифрами, соответствующими по теоретическому расчету двойнымъ золотымъ солямъ хлористаго пиперидина и хлористаго метиленипиперидина:

	По теоретическому расчету для	
	$1C_5H_{10}NH \cdot HCl + AuCl_3$	
	$2(C_5H_{10}N)_2CH_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$	
Найдено:	должно быть:	
Au 45,99%	146,31%	245,67%

Въ виду этого новое количество одноіодистаго метиленипиперидина было смѣшано съ хлористымъ серебромъ и къ

раствору было прибавлено немного соляной кислоты; можно было отмѣтить, что въ присутствіи послѣдней не развивался запахъ муравьиного алдегида. Образовавшаяся при этомъ хлористая соль, а также и приготовленная впоследствии изъ нея золотая соль должны были быть нормальными, хотя для реакціи была взята основная соль.

Фильтратъ, полученный по отдѣленіи галоиднаго серебра, былъ тотчасъ подвергнутъ дѣйствию раствора хлористаго золота, при чемъ моментально выпалъ аморфный желтый осадокъ. Осадокъ былъ собранъ, промытъ и высушенъ пропускной бумагой. Точка плавленія соли лежала между 210° — 215° и не могла быть установлена точнѣе; вѣроятно, при болѣе высокой температурѣ наступало частичное разложеніе. Послѣ высушиванія при 100° соль ничего не потеряла въ вѣсѣ.

Анализъ далъ слѣдующія цифры: въ 0,2217 гр. вещества содержалось 0,1008 гр. Au=45,46%; въ 0,2216 гр. вещества содержалось 0,1284 гр. CO₂=0,35018 C=15,80% C и 0,0610 гр. H₂O=0,006777 гр. H—3,05% H.

По теоретическому расчету для
 $(C_5H_{10}N)_2 \cdot CH_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3$

Найдено:	должно быть:
Au 45,46%	45,67%
C 15,80%	15,43%
H 3,05%	2,78%

Слѣдовательно въ данномъ случаѣ образовалась двойная хлористая соль метилендипиперидина и золота.

При дальнѣйшемъ сгущеніи маточнаго раствора на паровой банѣ (растворъ былъ предварительно отфильтрованъ отъ упомянутой выше соли) снова выдѣлились свѣтложелтыя массы; точка плавленія ихъ лежала при 208° — 210° .

Содержаніе золота выразилось на основаніи произведеннаго анализа 45,99% Au.

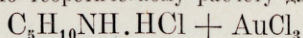
0,1474 гр. вещества дали 0,0678 гр. Au=45,99% Au.

И эта цифра говорила, пожалуй, за смѣсь солей пиперидина и метилендипиперидина, которая, вѣроятно, образовалась при нагрѣваніи. Остатокъ маточнаго раствора былъ вновь выпаренъ, выдѣлившіеся кристаллы, были собраны и повторно перекристаллизованы при нагрѣваніи.

Получились красивые, желтые кристаллы, которые плавилась при 204°—205.5°. Точка плавления вмѣстѣ съ опредѣленіемъ золота показали, что при нагрѣваніи произошло полное распаденіе двойной золотой соли хлористаго метилендипиперидина на муравьиный альдегидъ и двойную хлористую соль пиперидина и золота.

0,1449 gr. вещества дали 0,0670 gr. Au = 46,23% Au.

По теоретическому расчету для



Найдено:	должно быть:
Au 46,23%	46,31%

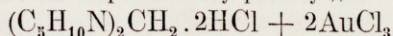
Совершенно такіе же результаты были получены при раствореніи метилендипиперидина въ разбавленной соляной кислотѣ и осажденіи раствора хлористымъ золотомъ.

И въ этомъ случаѣ тотчасъ выпалъ объемистый желтый осадокъ, который обнаружилъ свойства золотой соли метилендипиперидина. Точка плавления его лежала между 210°—214°.

I. 0,2229 gr. вещества дали 0,1011 gr. Au = 45,35% Au.

II. 0,1246 gr. вещества дали 0,0568 gr. Au = 45,58% Au.

По теоретическому расчету для



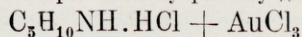
Найдено:	должно быть:
Au { 45,35%	45,67%
45,58%	

Наконецъ при выпариваніи остатка маточнаго раствора и повторной перекристаллизаціи полученной массы, намъ снова удалось выдѣлить двойную хлористую соль пиперидина и золота.

0,3298 gr. вещества дали 0,1532 gr. Au = 46,45% Au.

Точка плавления соли лежала при 205.5°.

По теоретическому расчету для



Найдено:	должно быть:
Au 46,45%	46,31%

На основаніи всѣхъ приведенныхъ данныхъ можно, какъ намъ кажется, построить слѣдующій выводъ: соли метилендипиперидина представляютъ чрезвычайно мало стойкія соединенія и

потому онѣ не могутъ быть получены обыкновеннымъ путемъ, т.-е. посредствомъ нейтрализаціи основанія кислотой и выкристаллизовыванія изъ этой жидкости. Этимъ способомъ удается добыть только мало растворимую въ содѣ золотую соль: послѣднее обстоятельство даетъ право предположить, что соли метилендипиперидина, пожалуй, находятся въ растворѣ, но не могутъ быть выдѣлены изъ него путемъ кристаллизаціи. Если же все-таки подвергнуть растворъ кристаллизаціи, то или получается смѣсь изъ основной и нейтральной солей метилендипиперидина, быть можетъ, еще съ прибавленіемъ соли пиперидина, или же тѣла, находящіяся въ растворѣ, превращаются путемъ отщепленія муравьиного алдегида въ соотвѣтствующія соединенія пиперидина. Послѣднее всегда имѣетъ мѣсто при сгущеніи раствора нагрѣваніемъ.

Въ виду того, что *Kraut* и *Ehrenberg* пришли къ результатамъ, сходнымъ съ нашими, намъ кажется не совсѣмъ понятнымъ, какимъ образомъ *Trebst* могъ получить тагъ хорошо выраженные соли, которыя можно было нагрѣвать иногда даже безъ разложенія, изъ метилендипиперидина, вполне тождественнаго съ употребленными нами основаніями. *Trebst*у была извѣстна работа *Ehrenberg*'а—въ одномъ мѣстѣ своего изслѣдованія онъ упоминаетъ о ней,—но, къ сожалѣнію, онъ не сообщаетъ, воспользовался ли онъ предложеннымъ *Ehrenberg*'омъ чрезвычайно простымъ и удобнымъ способомъ опредѣленія природы солей метилендипиперидина при помощи натровой щелочи.

Точно также не совсѣмъ точно указаніе *Ehrenberg*'а, что основаніе „*тогда*“ разлагается отъ прибавленія водныхъ кислотъ; явленіе это имѣетъ мѣсто лишь въ томъ случаѣ, когда полученные растворы предварительно были сгущены какимъ-нибудь способомъ.

Противъ этого сообщенія *Ehrenberg*'а говорятъ свойства полученныхъ нами золотой и платиновой солей; правда, послѣдняя изъ нихъ была получена не совсѣмъ въ чистомъ видѣ.

Итакъ, не считая золотой соли, одинъ только методъ далъ возможность получить соли метилендипиперидина въ чистомъ видѣ,—это именно методъ, описанный при выдѣленіи основанія изъ іодистаго метилена и пиперидина: когда оба тѣла,

взяты въ алкогольномъ растворѣ, были нагрѣты на паровой банѣ, то изъ нихъ образовался одноіодистый метиленипиперидинъ. Въ виду этого мы надѣялись, пользуясь этимъ способомъ и замѣнивъ іодистый метилень *хлористымъ*, добиться полученія соотвѣтствующей хлористой соли.

Правда *Trebst* указалъ, что при взаимодействіи хлористаго метилена и пиперидина получаютъ лишь хлористоводородный пиперидинъ и свободный метиленипиперидинъ; но онъ велъ опытъ въ запаянныхъ трубкахъ и притомъ реагирующія тѣла непосредственно дѣйствовали другъ на друга, мы же надѣялись добиться полученія основной соли метиленипиперидина при такихъ условіяхъ, какими мы уже пользовались при опытѣ надъ іодистымъ метиленомъ.

Съ этой цѣлью пиперидинъ въ количествѣ, соотвѣтствующемъ по вѣсу 3 частицамъ, былъ растворенъ въ двойномъ количествѣ абсолютнаго алкоголя и къ раствору прибавлено молекулярное количество хлористаго метилена. Такъ какъ хлористые олефины реагируютъ менѣе энергично, чѣмъ іодистые, то смѣсь эта нагрѣвалась на паровой банѣ (сосудъ былъ снабженъ холодильникомъ) въ теченіе 2 часовъ, т.-е. въ 2 раза дольше, чѣмъ соотвѣтствующая смѣсь іодистаго метилена и пиперидина. На этомъ же основаніи растворъ былъ взятъ гуще, именно 1 часть пиперидина была растворена въ 2 частяхъ алкоголя, тогда какъ въ опытѣ съ іодистымъ метиленомъ 1 часть пиперидина была смѣшана съ 5 частями алкоголя.

Уже по истеченіи приблизительно $\frac{1}{4}$ часа нагрѣванія на стѣнкахъ колбы, на уровнѣ, соотвѣтствовавшемъ свободной поверхности жидкости, стали осѣдать бѣлыя кристаллическія иглы; число ихъ лишь нѣсколько увеличилось послѣ двухчасоваго нагрѣванія. По истеченіи этого времени колба была снята съ паровой бани, кристаллы, приставшіе къ стѣнкамъ ея, были переведены въ растворъ посредствомъ взбалтыванія жидкости и затѣмъ хорошо закупоренная колба была оставлена на ночь въ покоѣ.

На слѣдующее утро изъ раствора выдѣлились красивые игльчатые кристаллы.

Какъ внѣшній видъ ихъ, такъ и отрицательный результатъ реакціи на метиленипиперидинъ (съ растворомъ соды)

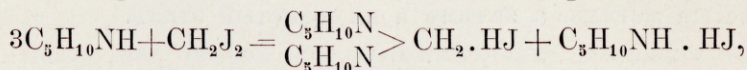
заставляли думать, что мы имѣли дѣло съ хлористоводороднымъ пиперидиномъ. Опредѣленіе точки плавленія, которая оказалась лежащей при 238°, подтвердило это предположеніе.

Для предохраненія отъ влаги маточный растворъ былъ помѣщенъ въ эксиккаторъ. Послѣ этого еще неоднократно выдѣлялись кристаллы, которые всегда обнаруживали перечисленные признаки солянокислаго пиперидина.

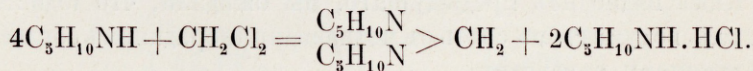
Наконецъ, въ сосудѣ осталась маслянистая жидкость, которая по всѣмъ своимъ свойствамъ: точкѣ кипѣнія при 230°, запаху, нерастворимости въ водѣ, легкой растворимости въ алкогольѣ и эфирѣ и способности возстановлять растворъ азотнокислаго серебра—должна была быть принята за метилендипиперидинъ.

Слѣдовательно и при такихъ измѣненныхъ условіяхъ реакція между хлористымъ метиленомъ и пиперидиномъ протекала такъ, какъ было описано *Trebsl'*омъ: образовались лишь солянокислый пиперидинъ и метилендипиперидинъ, а не основной солянокислый метилендипиперидинъ, какъ можно было ожидать по аналогіи съ реакціей между іодистымъ метиленомъ и пиперидиномъ.

Такимъ образомъ реакція пиперидина съ іодистымъ метиленомъ протекаетъ согласно слѣдующему равенству:



тогда какъ дѣйствіе хлористаго метилена на пиперидинъ можетъ быть иллюстрировано такъ:



О дѣйствиі метилендипиперидина на іодистыя соединенія предѣльнаго ряда.

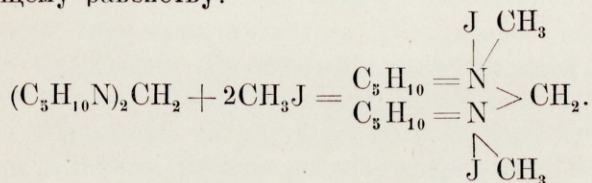
Такъ какъ метилендипиперидинъ обнаружилъ по отношенію къ кислотамъ всѣ свойства непостояннаго тѣла, то намъ казалось не лишеннымъ интереса выяснитъ, какъ онъ относится къ іодозамѣщеннымъ предѣльнаго ряда.

Можно было ожидать, что метилендипиперидинъ, какъ третичный аминъ, окажется способнымъ присоединить къ свободнымъ 2 единицамъ сродства своего азота одну частицу іодистаго параффина съ образованіемъ іодистаго четырехзамѣщеннаго аммонія.

Принявъ это предположеніе за исходную точку, мы приступили къ изслѣдованію дѣйствиі метилендипиперидина на іодистый метиль, а затѣмъ и на іодистый этиль.

А. О дѣйствиі іодистаго метила на метилендипиперидинъ.

Какъ видно изъ предыдущаго, мы ожидали, что іодистый метиль вступитъ въ связь съ метилендипиперидиномъ согласно слѣдующему равенству:



Поэтому іодистый метиль былъ смѣшанъ съ метилендипиперидиномъ въ отношеніи 2 частицъ къ одной, при чемъ основаніе было предварительно растворено въ небольшомъ количествѣ абсолютнаго алкоголя.

Вначалѣ въ этой жидкости, которую мы оберегали отъ дѣйствія свѣта, нельзя было замѣтить никакой реакціи; но спустя нѣкоторое время изъ нея стали выдѣляться кристаллы и въ то же время жидкость выбрызнула изъ посуды.

Поэтому нами былъ предпринятъ новый опытъ, для котораго дѣйствующія вещества были взяты въ томъ же отношеніи, какъ и въ первомъ, только растворъ былъ разбавленъ бѣльшимъ количествомъ алкоголя (на 1 часть метиленадициперидина 5 частей алкоголя); смѣсь была подвергнута тщательному охлажденію при отсутствіи свѣта.

Опять по истеченіи нѣкотораго времени выдѣлились перистые, безцвѣтные кристаллы, которые были собраны и промыты небольшимъ количествомъ алкоголя. Кристаллы эти мало растворялись въ холодномъ абсолютномъ алкогольѣ и, наоборотъ, легко растворялись въ подогрѣтомъ или разбавленномъ алкогольѣ, а также и въ водѣ. При 280° они еще не плавилась.

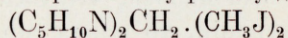
Послѣ продолжительнаго стоянія въ сушильнѣ при 100° кристаллы, предварительно высушенные на воздухѣ, ничего не теряли въ своемъ вѣсѣ.

Опредѣленіе іода дало слѣдующія цифры:

0,2438 gr. вещества содержали 0,2322 gr. $\text{AgJ} = 0,12548 \text{ gr. J} = 51,46\%$ J.

Цифра эта однако не соответствовала искомому тѣлу, такъ какъ послѣднее должно содержать 54,50% J:

по теоретическому расчету для



Найдено:

J 51,46%

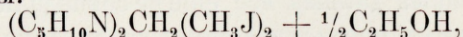
должно быть:

54,50%.

Чтобы выяснитъ, весь-ли іодъ былъ связанъ съ азотомъ, или часть его стояла при углеродѣ, мы произвели опредѣленіе по *Carius*'у, но и оно дало такой же результатъ, какъ и предыдущее:

0,2086 gr. вещества дали послѣ шестичасоваго нагрѣванія до 200° 0,1975 gr. $\text{AgJ} = 0,106737 \text{ gr. J} = 51,16\%$ J.

Все это наводило на мысль объ алкоголь содержащей соли формулы:



которая заключаетъ въ своемъ составѣ 51,94% іода, но пред-

положеніе это оказалось не основательнымъ: порція полученной соли была растворена, подкислена разбавленной сѣрной кислотой и перегнана, но въ дистиллатѣ не удалось обнаружить присутствіе алкоголя.

Мы увидимъ ниже, что изъ маточнаго раствора выдѣлялся еще одноіодистоводородный метилендипиперидинъ, слѣдовательно можно было предположить, что къ изслѣдуемымъ кристалламъ было примѣшано небольшое количество упомянутого соединенія, въ которомъ іодъ заключается въ количествѣ 40,96%; въ такомъ случаѣ становится понятнымъ пониженное содержаніе іода.

Одноіодистоводородный метилендипиперидинъ легко растворимъ въ алкогольѣ, наоборотъ, полученное нами соединеніе трудно растворяется въ немъ; поэтому мы выкристаллизовали порцію его изъ нагрѣтаго алкоголя, чтобы рѣшить, подвергается ли при этомъ интересующая насъ соль разложенію. Выдѣлившіяся маленькія компактыя призмы значительно отличались по своей формѣ отъ полученныхъ первоначально вѣжныхъ кристалловъ. При 280° онѣ еще не плавилась. Содержаніе іода выразилось слѣдующими цифрами:

0,1784 gr. вещества заключали 0,1689 gr. AgJ=0,091237 gr. J=51,13%.

найдево теперь:
J 51,13%.

найдево прежде:
51,46%.
51,16%.

Когда выяснилось, что соль не разлагается при перекристаллизовываніи, то новая проба была повторно перекристаллизована изъ абсолютнаго алкоголя и промыта съ цѣлью по возможности удалить едва замѣтные слѣды одноіодистоводороднаго метилендипиперидина.

Полученный препаратъ содержалъ 52,34% J.

0,3206 gr. вещества дали 0,3105 gr. AgJ=0,1678021 gr. J=52,34% J.

Такимъ образомъ приобрѣло большую степень вѣроятности предположеніе о томъ, что къ полученнымъ кристалламъ была примѣшана соль съ меньшимъ содержаніемъ іода; однако полученные данныя все еще не совпадали съ цифрами, соответствующими предполагаемому соединенію.

При элементарномъ анализѣ мы получили слѣдующія данныя:

I. 0,2969 гр. вещества дали 0,1822 гр. $H_2O = 0,020244$ гр.
 $H = 6,82\%$ H и 0,3816 гр. $CO_2 = 0,104072$ гр. $C = 35,05\%$ C.

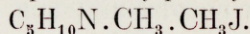
II. 0,2542 гр. вещества дали 0,1450 гр. $H_2O = 0,016111$ гр.
 $H = 6,33\%$ H и 0,3242 гр. $CO_2 = 0,0884,181$ гр. $C = 34,77\%$ C.

На основаніи этихъ цифръ можно было построить формулу: $C_7H_{10}NJ$, которая можетъ быть представлена въ такомъ видѣ:



слѣдовательно, мы имѣли дѣло съ іодметил-метилпиперидиномъ.

По теоретическому расчету для



Найдено:		
J	52,34%	52,69%
C	35,05%	34,85%
	34,77%	
H	6,82%	6,63%
	6,33%	

Іодметил-метилпиперидинъ былъ полученъ *Hofmann*'омъ при осторожномъ смѣшиваніи пиперидина съ іодистымъ метиломъ ¹⁾.

Согласно сообщенію этого автора, іодметил-метилпиперидинъ легко растворяется въ водѣ, а также и въ горячемъ алкоголѣ и почти нерастворимъ въ абсолютномъ алкоголѣ на холоду; всѣ эти свойства присущи и полученному нами соединенію.

Такъ какъ *Hofmann* ничего не сообщаетъ о точкѣ плавленія іодметил-метилпиперидина, то мы для сравненія произвели испытаніе этого соединенія, для полученія котораго мы смѣшали пиперидинъ съ іодистымъ метиломъ при такихъ же условіяхъ, при какихъ мы изслѣдовали дѣйствіе метиленипиперидина на іодистый метиль, т.-е. въ алкогольномъ растворѣ при охлажденіи.

Спустя нѣкоторое время выдѣлились призматическіе кри-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14 стр. 660.

сталлы, которые по своему ви́шнему виду обнаружили большое сходство съ тѣми, которые были нами получены при перекристаллизациі изъ горячаго алкоголя.

Кристаллы, полученные изъ пиперидина и іодистаго метила, тоже не плавилсь еще при 280°. Слѣдовательно и въ этомъ отношеніи они были вполне тождественны съ продуктомъ взаимодействія метиленипиперидина и іодистаго метила.

Для дальнѣйшаго изученія кристаллы были растворены въ водѣ, затѣмъ переведены посредствомъ хлористаго серебра въ соответствующее хлористое соединеніе и, наконецъ, эта послѣдняя была смѣшана съ растворомъ хлористаго золота. Тотчасъ выпалъ объемистый осадокъ, который растворился при нагрѣваніи; при охлажденіи жидкости онъ снова выдѣлился въ формѣ очень мелкихъ, длинныхъ, шелковистыхъ, желтыхъ кристалловъ.

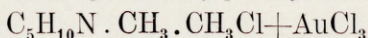
Точка плавленія ихъ лежала при 276°—277°.

Высушенные на воздухѣ кристаллы ничего не потеряли въ вѣсъ послѣ высушиванія при 100°.

При опредѣленіи золота и элементарномъ анализѣ мы получили слѣдующія цифры:

- 1) 0,1155 гр. вещества дали 0,0505 гр. Au=43,72% Au.
- 2) 0,2496 гр. вещества дали 0,1092 гр. Au=43,75% Au.
- 3) 0,2413 гр. вещества = 0,0822 гр. H₂O = 0,009135 гр. H = 3,78% H и 0,1668 гр. CO₂=0,045490 гр. C=18,85% C.

По теоретическому расчету для



Найдено:	должно быть:
Au {	
43,72%	43,43%
43,75%	
C 18,85%	18,55%
H 3,78%	3,53%.

Нѣсколько высокое содержаніе золота находитъ себѣ объясненіе въ томъ фактѣ, что эта соль легко выдѣляетъ при нагрѣваніи металлическое золото ¹⁾.

¹⁾ Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14, стр. 660.

Для сравненія соединеніе, полученное непосредственно изъ пиперидина и іодистаго метила, также было смѣшано съ хлористымъ серебромъ и затѣмъ осаждено хлористымъ золотомъ. Въ результатѣ получился объемистый осадокъ, который перекристаллизовался совершенно такъ же, какъ и описанный выше. Однако кристаллы, имѣвшіе совершенно такой же внѣшній видъ, какъ и первые, плавилась на 1—2° ниже ихъ; впрочемъ при столь высокой температурѣ эта маленькая разница не можетъ имѣть серьезнаго значенія.

При анализѣ 0,1702 gr. золотой соли дали 0,0740 gr. золота = 43,42% Au.

По теоретическому расчету для
 $C_3H_{10}N \cdot CH_3 \cdot CH_2Cl + AuCl_3$

Найдено:	должно быть:
Au 43,42%	43,43%

Hofmann'у, какъ онъ сообщаетъ объ этомъ ¹⁾, не удалось получить платиновую соль. Мы тоже безуспѣшно пытались выдѣлить ее изъ воднаго раствора. Кристаллы не выдѣлялись даже послѣ того, какъ жидкость продолжительное время стояла въ эксиккаторѣ и приобрѣла сиропообразную консистенцію, и лишь послѣ прибавленія алкоголя выпалъ аморфный осадокъ песочнаго цвѣта; хотя слишкомъ высокія цифры, полученныя при опредѣленіи платины, исключали всякую мысль о какомъ-нибудь чистомъ соединеніи, все же, принимая во вниманіе аморфное состояніе соли и способъ ея получения, можно принять, что данныя эти довольно близко подходят къ цифрамъ, выражающимъ содержаніе платины въ предполагаемой платиновой соли.

Полученная соль плавится между 225°—230° съ сильнымъ разложеніемъ.

0,1254 gr. ея дали 0,0392 gr. Pt = 31,25% Pt и

0,1970 gr. — 0,0614 gr. Pt = 31,16% Pt.

По теоретическому расчету для
 $[C_3H_{10}N \cdot CH_3 \cdot CH_2Cl]_2 + PtCl_4$

Найдено:	должно быть:
Pt { 31,25%	30,60%
{ 31,16%	

¹⁾ Hofmann, Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14, стр. 660 и далѣе.

Всѣ остальные аналитическія данныя, безъ сомнѣнія, указываютъ на іодметил-метилпиперидинъ; къ тому же при сравненіи нашихъ кристалловъ съ соединеніемъ, приготовленнымъ для контроля согласно указаніямъ *Hofmann'a*, было обнаружено полное тождество ихъ.

Маточный растворъ, оставшійся послѣ выдѣленія этой соли, былъ предоставленъ медленному испаренію на холоду; реакція его была сильно щелочная.

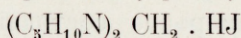
Спустя нѣкоторое время, изъ маточнаго раствора стали выдѣляться безцвѣтные, лучеобразно-расположенные кристаллы, которые были собраны, промыты небольшими количествами абсолютнаго алкоголя, выжаты и, наконецъ, помѣщены въ эксиккаторъ для высушиванія.

Точка плавленія ихъ лежала при 125° . При раствореніи въ водѣ развивался характерный запахъ муравьиного альдегида; азотнокислое серебро возстановлялось отъ дѣйствія этого раствора. Послѣ прибавленія раствора соды кристаллы выдѣляли большое количество масляныхъ пятенъ.

Уже эти данныя говорили за то, что мы имѣли дѣло съ одноіодистоводороднымъ метилдипиперидиномъ, и опредѣленіе іода подтвердило это предположеніе.

0,1853 gr. вещества дали 0,1395 gr. $\text{AgJ} = 0,075389$ gr. $\text{J} = 40,69\%$ J.

По теоретическому расчету для



Найдено: должно быть:

J 40,69%

40,96%

Теперь становится понятнымъ появленіе щелочной реакціи въ маточномъ растворѣ: образовавшійся первоначально одноіодистоводородный метилдипиперидинъ при стояніи на воздухѣ отъ дѣйствія влаги отчасти подвергся разложенію съ образованіемъ іодистоводороднаго пиперидина и пиперидина; послѣдній и сообщилъ жидкости щелочную реакцію.

Вновь полученный маточный растворъ былъ помѣщенъ въ эксиккаторъ. Послѣ продолжительнаго стоянія изъ него выдѣлились бѣлые кристаллы, которые однако не могли быть отдѣлены отъ маточнаго раствора, такъ какъ онъ превратился за это время въ сиропообразную массу. Поэтому кристаллы

вмѣстѣ съ заключавшими ихъ частями маточнаго раствора были помѣщены между двумя глиняными черепками и снова перенесены въ эксиккаторъ. Спустя нѣкоторое время на глиняныхъ пластинкахъ осѣли безцвѣтные кристаллы; они оказались настолько гигроскопичными, что расплывались, будучи вынуты изъ эксиккатора, поэтому они были совершенно непригодны для анализа.

Однако можно было выяснитъ, имѣемъ-ли мы въ маточномъ растворѣ дѣло съ солью метилendiпиперидина, или пиперидина, или же съ іодистымъ четырехзамѣщеннымъ аммоніемъ. Для этого слѣдовало обработать его растворомъ соды, при чемъ изъ долей метилendiпиперидина и пиперидина должны были высѣлиться свободныя основанія, которыя и могли бы быть удалены, какъ таковыя; наоборотъ, іодистый четырехзамѣщенный аммоній остался бы при этихъ условіяхъ неизмѣненнымъ.

Итакъ маточный растворъ былъ помѣщенъ въ раздѣлительную воронку, смѣшанъ съ концентрированнымъ растворомъ соды, затѣмъ облитъ эфиромъ и, наконецъ, вся смѣсь была подвергнута энергичному встряхиванію. Затѣмъ эфиръ былъ удаленъ и жидкость повторно встряхивается съ новыми порціями его. Эфирныя вытяжки были обезвожены посредствомъ поташа и перегнаны.

Осталось небольшое количество маслянистаго продукта, который по своему запаху, способности возстановлять азотно-кислое серебро, наконецъ, по высокой точкѣ кипѣнія (230°) былъ признанъ нами за метилendiпиперидинъ.

Далѣе жидкость, оставшаяся въ воронкѣ послѣ удаленія эфира, была подвергнута дистилляціи, чтобы изолировать присутствовавшій въ ней въ небольшомъ количествѣ пиперидинъ. Но при этомъ жидкость кипѣла съ очень сильными толчками и для устраненія этого неудобства пришлось прибѣгнуть къ впусканію водяныхъ паровъ. Дистилляція продолжалась до тѣхъ поръ, пока перегоняемая жидкость обнаруживала щелочную реакцію.

Дистиллятъ, обладавшій запахомъ пиперидина, былъ нейтрализованъ соляной кислотой и выпаренъ при умѣренномъ нагрѣваніи. Сухой остатокъ былъ растворенъ въ алкогольѣ. Послѣ удаленія послѣдняго выдѣлились длинныя, безцвѣтныя

иглы—форма столь характерная для солянокислаго пиперидина; такъ какъ и точка плавленія кристалловъ лежала при 238° , то мы сочли возможнымъ принять ихъ за солянокислый пиперидинъ.

Итакъ намъ удалось констатировать присутствіе одноіодистоводороднаго метиленипиперидина и пиперидина въ маточномъ растворѣ, оставшемся послѣ удаленія іодметил-метилпиперидина; но мы вынуждены были оставить открытымъ вопросъ о томъ, присутствовалъ-ли здѣсь пиперидинъ въ свободномъ состояніи, или же въ видѣ какой-нибудь соли; во всякомъ случаѣ маточный растворъ временно содержалъ свободный пиперидинъ, на что указывала щелочная реакція его.

Теперь нужно было рѣшить, не заключался-ли какой-нибудь іодистый четырехзамѣщенный аммоній въ жидкости, освобожденной отъ метиленипиперидина и пиперидина.

Съ этой цѣлью жидкость, получившая отъ прибавленія избытка раствора соды сильно щелочную реакцію, была нейтрализована соляной кислотой, затѣмъ смѣшана съ хлористымъ серебромъ, подвергнута встряхиванію и профильтрована. Фильтратъ былъ нѣсколько сгущенъ.

Къ одной порціи этой жидкости была прибавлена хлористая платина. Очень скоро выпалъ кристаллическій осадокъ, который растворялся въ горячей водѣ и вновь появлялся при охлажденіи раствора.

Другая порція была смѣшана съ хлористымъ золотомъ. Тотчасъ выпалъ хлопчатый осадокъ, который тоже растворялся въ горячей водѣ, но не могъ быть выкристаллизованъ такъ хорошо, какъ первый, потому что при нагрѣваніи раствора кристаллы частью плавилась и сливались въ глыбки.

Въ виду этого свойства золотой соли вся собранная жидкость была переведена въ платиновую соль, такъ какъ, съ одной стороны, почти всѣ полученныя нами до сихъ поръ платиновыя соли оказывались легко растворимыми въ водѣ, а, съ другой стороны, трудно растворимую платиновую соль удобно можно отдѣлить отъ хлористаго натра, еще находящагося въ жидкости. Платиновая соль была выкристаллизована изъ горячей воды въ формѣ красныхъ группъ, имѣвшихъ видъ папоротника.

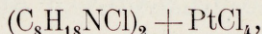
При опредѣленіи точки плавленія кристаллы при 230° стали чернѣть и около 240° плавилась съ сильнымъ разложеніемъ.

Анализъ далъ слѣдующія цифры:

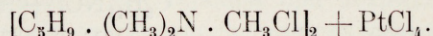
1) 0,1978 gr. вещества (высушеннаго при 100° безъ потери въ вѣсѣ) дали 0,0576 gr. Pt = 29,12% Pt.

2) 0,2220 gr. вещества дали 0,1081 gr. H₂O = 0,012011 gr. H = 5,41% H и 0,2338 CO₂ = 0,0637636 gr. C = 28,72% C.

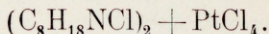
На основаніи этихъ цифръ можно построить формулу:



которая можетъ быть прочитана такъ: двойная хлористая соль метил-диметилпиперидина и платины и въ такомъ случаѣ можетъ быть представлена нѣсколько въ иномъ видѣ:



По теоретическому расчету для



Найдено:	должно быть:
Pt 29,12%	29,31%
C 28,72%	28,93%
H 5,41%	5,42%

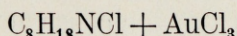
Для дальнѣйшаго изученія этого соединенія, оно было растворено въ горячей водѣ, а изъ раствора платина была осаждена сѣроводородомъ и растворъ отфильтрованъ; избытокъ сѣроводорода былъ удаленъ изъ фильтрата нагрѣваніемъ и затѣмъ къ части полученной описаннымъ образомъ жидкости было прибавлено хлористое золото. Тотчасъ же выпалъ хлопчатый, свѣтло-желтый осадокъ, который при выкристаллизованіи изъ горячей воды, какъ уже было упомянуто выше, отчасти плавился. Однако при болѣе продолжительномъ нагрѣваніи можно было почти всю соль перевести въ растворъ. При охлажденіи послѣдняго, она выдѣлилась въ формѣ очень мелкихъ, короткихъ, свѣтло-желтыхъ кристалловъ.

Намъ не удалось съ точностью установить точку плавленія этихъ кристалловъ, такъ какъ плавленіе ихъ началось уже при 83°, затѣмъ въ трубкѣ появились маленькія, прозрачныя капли и лишь при 190° вся масса перешла въ жидкое состояніе.

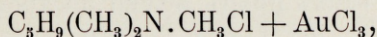
Анализъ далъ слѣдующія цифры:

- 1) 0,1500 gr. вещества дали 0,0626 gr. Au = 41,73% Au.
- 2) 0,2251 gr. вещества дали 0,0805 gr. H₂O = 0,0089444 gr. H = 3,97% H и 0,1733 gr. CO₂ = 0,4726363 gr. C = 20,99% C.

Данныя эти приблизительно подходят къ золотой соли, аналогичной описанной выше платиновой; формула ея можетъ быть изображена такъ:

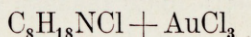


или



слѣдовательно она представляетъ изъ себя двойную хлористую соль метил-диметилпиперидина и золота.

По теоретическому расчету для

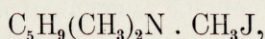


Найдено:	должно быть:
Au 41,73%	42,13%
C 20,99%	20,55%
H 3,97%	3,85%.

Въ виду полученія этихъ солей, какъ платиновой, такъ и золотой, можно предположить, что въ маточномъ растворѣ содержался іодистый метил-диметилпиперидинъ.

Объ этомъ соединеніи въ литературѣ имѣется указаніе *A. W. Hofmann*'а ¹⁾.

Дѣйствуя іодистымъ метиломъ на диметилпиперидинъ, названный авторъ получилъ тѣло состава:



которое онъ назвалъ іодистымъ триметилпипериламмоніемъ.

Это тѣло растворяется въ алкогольѣ легче, чѣмъ іодметилметилпиперидинъ, и при охлажденіи выкристаллизовывается изъ раствора, насыщеннаго при нагрѣваніи.

О точкѣ плавленія полученныхъ кристалловъ *Hofmann* говоритъ дословно слѣдующее: „schon bei mässigem Erwärmen — auf beiläufig 200° — schmelzen die Krystalle, ehe sie sublimiren, zu einem klaren Oele“.

Изъ этихъ словъ нельзя понять, идетъ-ли здѣсь рѣчь о точномъ опредѣленіи точки плавленія, или нѣтъ.

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 14, стр. 663.

Подвергая названное іодистое соединеніе дѣйствию влажной окиси серебра, *Hofmann* получилъ соотвѣтствующую гидрокись аммонія, которая при перегонкѣ разложилась съ образованіемъ, главнымъ образомъ, пиперилена, триметиламина и воды, а также диметилпиперидина и метиловаго алкоголя.

Золотая или платиновая соли этого соединенія *Hofmann*'омъ не описаны.

Интересно было рѣшить, аналогично-ли іодистому триметилпипериламмонію то іодистое соединеніе, которое первоначально заключалось въ маточномъ растворѣ и послужило для образованія полученныхъ нами золотой и платиновой солей; съ этой цѣлью остатокъ хлорида, образовавшагося послѣ обработки платиновой соли сѣроводородомъ, былъ подвергнутъ дѣйствию влажной окиси серебра при встряхиваніи. Посредствомъ подкисленія полученнаго такимъ образомъ аммоніева основанія была добыта соотвѣтствующая іодистая соль. Затѣмъ растворъ былъ выпаренъ при умѣренномъ нагрѣваніи, а твердый остатокъ перекристаллизованъ изъ абсолютнаго алкоголя.

Въ результатѣ получились безцвѣтные игольчатые кристаллы, которые однако, въ противоположность указанію *Hofmann*'а, не плавилась при 200°: они не обнаруживали наклонности къ плавленію даже тогда, когда термометръ показывалъ 270°.

Выше уже было упомянуто, что замѣчаніе *Hofmann*'а о точкѣ плавленія полученныхъ имъ кристалловъ звучитъ неопредѣленно, такъ что въ данномъ случаѣ, судя по точкѣ плавленія, нельзя было съ увѣренностью высказаться за тождество нашихъ кристалловъ съ кристаллами *Hofmann*'а.

Далѣе *Hofmann* указываетъ, что свободное основаніе, полученное изъ іодистаго триметилпипериламмонія, разлагается при перегонкѣ преимущественно на пиперилень и триметиламинъ.

Поэтому мы, подѣйствовавъ на полученную нами іодистую соль влажной окисью серебра, снова выдѣлили изъ нея основаніе и прозрачный растворъ послѣдняго подвергли перегонкѣ.

Прежде всего переходила вода, которая довольно скоро пріобрѣла своеобразный запахъ.

Вторую фракцію составила жидкость щелочной реакціи,

которая обнаружила раньше замѣченный запахъ и кромѣ того пахла триметиламиномъ.

Указанный своеобразный запахъ оставался послѣ подкисленія жидкости соляной кислотой и исчезалъ лишь послѣ нагрѣванія ея.

Изъ солянокислаго раствора намъ удалось получить золотую соль, которая плавилась при 218° . Эта цифра близко подходит къ точкѣ плавленія двойной хлористой соли триметилamina и золота, которая лежитъ при 220° ; свободное основаніе, выдѣленное изъ золотой соли, обладало ѣдкимъ амміачнымъ запахомъ, который напоминалъ о триметиламинѣ.

Итакъ изученіе дистиллата привело насъ къ заключенію, что въ немъ во всякомъ случаѣ заключалось какое то аминовое основаніе, а запахъ дистиллата и свойства добытой изъ него золотой соли говорили за то, что это основаніе есть не что иное, какъ триметиламинъ. Но при всемъ томъ пока еще нельзя считать вполне доказаннымъ, что соединеніе, оставшееся въ маточномъ растворѣ, тождественно съ іодистымъ триметилпипериламмоніемъ, описаннымъ *Hofmann*'омъ.

Мы позволимъ себѣ вкратцѣ припомнить, въ чемъ выразилось дѣйствіе іодистаго метила на метилендипиперидинъ.

Прежде всего бѣльшая часть метилендипиперидина разложилась на свои компоненты. Затѣмъ освободившійся при этомъ пиперидинъ соединился съ іодистымъ метиломъ въ іодметил-метилпиперидинъ и на ряду съ этимъ, повидимому, образовался еще іодметил-диметилпиперидинъ. Наконецъ, освободившаяся во время реакціи іодистоводородная кислота вступила въ соединеніе съ пиперидиномъ respective съ неразложившимся еще метилендипиперидиномъ съ образованіемъ одноіодистоводородныхъ пиперидина и метилендипиперидина.

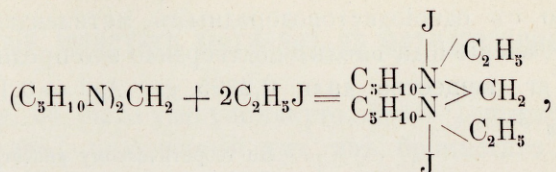
Истиннаго продукта прямого присоединенія метилендипиперидина и іодистаго метила выдѣлить не удалось.

В. О ДѢЙСТВІИ ІОДИСТАГО ЭТИЛА НА МЕТИЛЕНДИПИПЕРИДИНЪ.

Такъ какъ дѣйствіе іодистаго метила на метилендипиперидинъ оказалось несоотвѣтствующимъ возможнымъ ожиданіямъ, то уже а priori можно было предположить, что и іо-

дистый этиль дастъ съ метилендипиперидиномъ не такія соединенія, какихъ можно было бы ожидать теоретически. Дѣйствительно, теченіе реакціи оказалось своеобразнымъ и, кромѣ того, при ней не образовалось тѣлъ, отвѣчающихъ тѣмъ соединеніямъ, образованіе которыхъ мы наблюдали при дѣйствіи іодистаго метила на метилендипиперидинъ.

Предполагая, что теченіе реакціи будетъ соответствовать слѣдующему равенству:



мы выбрали совершенно такія же условія, какъ и въ опытѣ съ іодистымъ метиломъ: іодистый этиль былъ смѣшанъ съ метилендипиперидиномъ въ отношеніи 2 частицъ къ одной, при чемъ послѣдній былъ предварительно растворенъ въ пятерномъ количествѣ абсолютнаго алкоголя.

Приготовленный такимъ образомъ растворъ сохранялся въ темнотѣ сперва при охлажденіи, а затѣмъ при обыкновенной температурѣ; въ немъ нельзя было замѣтить никакихъ признаковъ выдѣленія, только цвѣтъ раствора довольно скоро измѣнился въ бурый.

По истеченіи 24 часовъ жидкость была перелита въ кристаллизаціонную чашку, чтобы дать возможность улетучиться избытку алкоголя.

Тогда стали выдѣляться безцвѣтные кристаллы и одновременно съ этимъ жидкость пріобрѣла щелочную реакцію и слабый запахъ муравьиного алдегида.

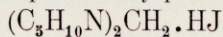
Наконецъ вся жидкость превратилась въ твердую кристаллическую массу. Кристаллы были высушены пропускной бумагой и затѣмъ мы приступили къ опредѣленію ихъ точки плавленія, которая лежала для различныхъ пробъ между 125° и 128°.

Такъ какъ можно было думать, что кристаллы еще недостаточно чисты, то они были подвергнуты повторной кристаллизаціи изъ абсолютнаго алкоголя, отдѣлены отъ маточ-

наго раствора, который обнаружилъ щелочную реакцію, выжаты и высушены. Теперь точка плавленія ихъ лежала при 125° — 126° . Они легко растворялись въ алкогольъ, а также и въ водѣ, но при этомъ тотчасъ-же развивался запахъ муравьиного алдегида. Съ азотнокислымъ серебромъ кристаллы давали реакцію возстановленія, а при раствореніи ихъ въ растворѣ соды на поверхности жидкости появлялись масляныя капли. Итакъ можно было предположить, что мы имѣли дѣло съ одноіодистоводороднымъ метилендипиперидиномъ; опредѣленіе іода вполне подтвердило это предположеніе.

0,3150 gr. вещества дали 0,2395 gr. $\text{AgJ} = 0,129431$ gr. $\text{J} = 41,08\%$ J.

По теоретическому расчету для



должно быть:

Найдено:

J 41,08%

40,96%

Теперь стали понятны и наблюдавшееся появленіе щелочной реакціи и происхожденіе запаха муравьиного алдегида. Подобно тому, что мы уже неоднократно имѣли возможность констатировать, одноіодистоводородный метилендипиперидинъ подъ вліяніемъ влаги воздуха частью разложился на іодистоводородный пиперидинъ и пиперидинъ; разложеніе сопровождалось одновременнымъ образованіемъ муравьиного алдегида.

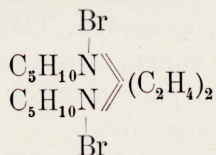
При перекристаллизовываніи пиперидинъ и іодистоводородный пиперидинъ остались въ маточномъ растворѣ.

Во время перваго опредѣленія точки плавленія обнаружилось вліяніе іодистоводороднаго пиперидина, выразившееся въ повышеніи точки плавленія до 128° .

Итакъ реакція между метилендипиперидиномъ и іодистымъ этиломъ протекала съ разложеніемъ перваго и съ образованіемъ одноіодистоводороднаго метилендипиперидина.

О дѣйствиі іодистаго метилена на метилендипиперидинъ.

На стр. 35 было уже упомянуто, *Brühl* ¹⁾ подвергъ этилендипиперидинъ, полученный имъ изъ бромистаго этилена и пиперидина, вторичному дѣйствию бромистаго этилена. Въ результатъ онъ получилъ кристаллическое соединеніе—четырезамѣщенный бромистый аммоній съ составомъ:



Другими изслѣдователями былъ произведенъ еще цѣлый рядъ подобныхъ опытовъ надъ другими соотвѣтствующими основаніями.

Такъ *Trebst* пытался добыть соединеніе, аналогичное бромистому аммонію, полученному *Brühl* емъ.

Съ этой цѣлью онъ подвергалъ пиперидинъ продолжительному—до 60 часовъ—дѣйствию хлористаго метилена въ запаянной трубкѣ при температурѣ въ 100°.

При такихъ условіяхъ избытокъ хлористаго метилена долженъ былъ соединиться съ образовавшимся во время реакціи метилендипиперидиномъ, образуя въ свою очередь хлористый четырехзамѣщенный аммоній.

Trebst получилъ желтую, аморфную, не кристаллизующуюся массу, которая была трудно растворима въ водѣ и эфирѣ и, наоборотъ, легко растворялась въ алкогольѣ и разведенныхъ кислотахъ. Но такъ какъ *Trebst* у не удалось получить это

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4 стр. 739.

тѣло въ чистомъ видѣ, то онъ и не могъ съ точностью опредѣлить составъ его; однако онъ принимаетъ, что имѣлъ дѣло съ хлористымъ четырехзамѣщеннымъ аммоніемъ, который образовался путемъ прямого присоединенія хлористаго метилена къ метиленидиперидину.

Мы задались цѣлью продолжить изслѣдованіе этого вопроса и для этого подѣйствовали іодистымъ метиломъ на метиленидиперидинъ. Обѣ жидкости смѣшались одна съ другою, не образуя осадка. Но послѣ того какъ смѣсь простояла нѣкоторое время въ темнотѣ, въ ней появились два слоя: верхній—бесцвѣтный, и нижній—бурый. По истеченіи нѣсколькихъ дней нижній слой превратился въ твердую массу. Жидкость, распредѣлившаяся надъ этой массой обладала еще замѣтнымъ запахомъ взятаго въ избыткѣ іодистаго метилена и несмотря на это обнаруживала сильно щелочную реакцію.

Добытая твердая масса была промыта уксуcнымъ эфиромъ и высушена въ эксиккаторѣ. Тогда она получила видъ твердой, темно-желтой корки, которая не растворялась въ водѣ на холоду, но легко растворялась въ горячей водѣ, разведенныхъ кислотахъ и алкогольѣ.

Въ другомъ опытѣ іодистый метиленъ опять былъ смѣшанъ съ метиленидиперидиномъ и затѣмъ къ смѣси былъ прибавленъ алкоголь: сосудъ былъ снабженъ холодильной трубкой и подвергнутъ нагрѣванію на водяной банѣ въ теченіе 1 часа.

Сначала образовалась прозрачная, бурая жидкость, которая при охлажденіи превратилась въ твердыя, бурья массы. Массы эти оказались растворимыми въ водѣ, содержащей алкоголь и мало растворимыми въ чистой водѣ и въ абсолютномъ алкогольѣ.

Жидкость, собравшаяся надъ этой массой, обладала сильно щелочной реакціей и вмѣстѣ съ тѣмъ пахла іодистымъ метиломъ.

Третій опытъ былъ произведенъ безъ прибавленія алкоголя, при чемъ смѣсь нагрѣвалась на водяной банѣ въ теченіе 2 часовъ.

Послѣ охлажденія получилась прозрачная, смолистая, клейкая масса, которая опять, не смотря на обнаруженный ею

сильный запах іодистаго метилена, обладала щелочной реакціей.

Масса эта была мало растворима въ алкогольѣ и водѣ, но хорошо растворилась въ подогрѣтой смѣси обѣихъ жидкостей, изъ которой она вновь выпадала послѣ прибавленія большаго количества воды въ формѣ желтыхъ хлопьевъ. Въ разбавленной соляной кислотѣ масса эта также легко растворялась.

Массы, полученныя во всѣхъ трехъ случаяхъ, оказались непригодными для анализа.

Однако отмѣченная во всѣхъ трехъ случаяхъ щелочная реакція, равно какъ и запахъ іодистаго метилена позволяли заключить, что или и въ этомъ случаѣ реакція уклонилась въ своемъ теченіи отъ ожидаемаго типа, или-же, если она и соотвѣтствовала ему, то была замаскирована другими побочными процессами.

Положенія.

1) Нельзя считать вполне установленнымъ взглядъ *G. Kleine* ¹⁾, что галоидопроизводныя этиленнаго ряда непосредственно присоединяются къ аминамъ въ отношеніи одной частицы къ двумъ лишь въ томъ случаѣ, когда галоидъ связанъ съ двумя группами CH_2 .

2) Три тѣла, полученныя по способамъ *Kraut'a*, *Ehrenberg'a* и *Trebs't'a*, представляютъ изъ себя одинъ и тотъ-же метилендипиперидинъ.

3) Изъ описанныхъ нами способовъ полученія метилендипиперидина слѣдуетъ отдать предпочтеніе добыванію этого тѣла изъ формалдегидсѣрнистокислорода натра (способъ *Kraut'a*), или же изъ раствора формалдегида и пиперидина.

4) Въ противоположность указаніямъ *Kraut'a* и *Ehrenberg'a*, соли метилендипиперидина въ водномъ растворѣ постоянны, но не могутъ быть получены изъ этого раствора въ чистомъ видѣ, что не согласуется съ утвержденіемъ *Trebs't'a*.

5) При кристаллизаціи нормальныхъ солей метилендипиперидина изъ воднаго или алкогольнаго растворовъ, названныя соединенія частью переходятъ въ постоянныя основныя соли, частью разлагаются на соли пиперидина и муравьиный алдегидъ.

6) Дѣйствіе алкогольнаго раствора метилендипиперидина на галоидозамѣщенныя предѣльнаго жирнаго ряда сходно съ дѣйствіемъ алкогольнаго ѣдкаго калия.

7) При количественномъ опредѣленіи алколоидовъ въ сырыхъ лѣкарственныхъ веществахъ и галеновыхъ препаратахъ объемному методу слѣдуетъ отдать предпочтеніе передъ вѣсовымъ.

¹⁾ Dissert. Marburg 1893 стр. 70.