

142,340 <sup>16.</sup>

○

# ТЕТРАМЕТИЛ-ЭТИЛЕНЪ

II

## ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.

ДИССЕРТАЦІЯ

на степень

### МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

Лейба Левитеса.

Изъ лабораторіи Юрьевского Фармацевтическаго Института.

ОППОНЕНТЫ:

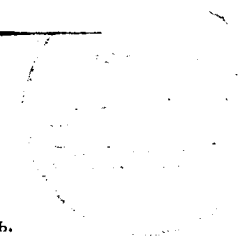
Проф. В. Курчинскій. — Проф. В. Афанасьевъ. — Проф. И. Кондаковъ.

---

ЮРЬЕВЪ.

Типографія А. Шнакенбургъ.

1899.



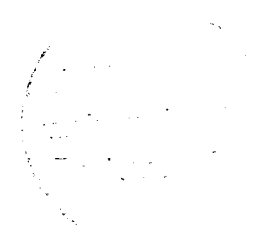
Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго Факультета ИМПЕРАТОР-  
СКАГО Юрьевскаго Университета.

ЮРЬЕВЪ, 18 Мая 1899 года.

№ 521.

Деканъ **Игнатовскій.**

*Дорогимъ родителямъ.*



2154924

Разставаясь со здѣшнимъ Университетомъ, считаю долгомъ выразить глубокую благодарность моимъ бывшимъ учителямъ — профессорамъ этого Университета, которымъ я обязанъ своей научной подготовкой.

Тема эта была мнѣ предложена многоуважаемымъ профессоромъ И. Л. Кондаковымъ, руководствомъ, совѣтами и указаніями котораго я пользовался во время исполненія этой работы. Поэтому, считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить профессору И. Л. Кондакову особенную искреннюю благодарность и признательность.

---

Настоящая работа занимается однимъ изъ трехъ соответствующихъ третичнымъ гексилowymъ спиртамъ гексиленовъ — тетраметил-этиленомъ. Цѣль этой работы заключается въ томъ, чтобы, съ одной стороны, прослѣдить и сравнить между собою извѣстные до сихъ поръ способы полученія этого гексилена, такъ какъ они представляютъ много неяснаго и даже запутаннаго, а съ другой, — изслѣдовать способность этого углеводорода къ полимеризации, равно какъ и получающіеся при этой полимеризации продукты.

Прежде чѣмъ приступить къ самому изслѣдованію, я позволю себѣ предпослать нѣсколько словъ о гексиленахъ вообще.

Теорія химическаго строенія, исходя изъ гипотезы о четырехатомности и равнозначности четырехъ сродствъ углерода, предполагаетъ для формулы  $C_6H_{12}$  13 изомерныхъ формъ.

До сихъ поръ гексилены были получаемы слѣдующими лицами:

1) Fremy'мъ — посредствомъ сухой перегонки гидролеиновой кислоты<sup>1)</sup>.

2) Williams'омъ — изъ Boghead'ваго угля<sup>2)</sup>.

---

1) Annal. chim. phys. (2) 65, 139.

2) An. 108, 384.

- 3) Pelouse и Cahours'омъ — изъ петролеваго гексана<sup>1)</sup>.  
 4) Erlenmeyer'омъ и Wanklyn'омъ — изъ  $\beta$  гексиловаго іодюра<sup>2)</sup>.  
 5) Carius'омъ — изъ бензола<sup>3)</sup>.  
 6) Würtz'омъ — изъ амиловаго спирта<sup>4)</sup>.  
 7) Würtz'омъ — изъ діаллила<sup>5)</sup>.  
 8) Geibel'омъ и Buff'омъ — изъ двухлористаго гексана<sup>6)</sup>.  
 9) Thorpe и Joung'омъ — изъ параффина<sup>7)</sup>.  
 10) Le Bel'омъ — изъ Пехельбронской каменной смолы<sup>8)</sup>.  
 11) Чайковскимъ — изъ іодюра диэтил-метил-карбинола<sup>9)</sup>.  
 12) Prunier'омъ — изъ пропилена<sup>10)</sup>.  
 13) Friedel'омъ и Silva — изъ третичнаго гексиловаго спирта, полученнаго возстановленіемъ пинаколина<sup>11)</sup>.  
 14) Silva — изъ хлористаго дізопропила<sup>12)</sup>.  
 15) Павловымъ — изъ іодюра диметил-изопропилъ карбинола<sup>13)</sup>.  
 16) Явейномъ — изъ іодюра диметил-пропил-карбинола<sup>14)</sup>.

1) Annal chim. phys. (4) 1, 27.

2) An. 135, 141.

3) An. 136, 71 и 333.

4) An. 128, 228.

5) An. 132, 306.

6) An. 145, 110.

7) An. 165, 8.

8) Bullet. soc. chim. 1872, 18, 147--165.

9) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 330.

10) Compt. rend. 76, 98.

11) Compt. rend. 76, 229.

12) Ber. 6, 147.

13) An. 196, 124.

14) An. 195, 254.

17) Baeyer'омъ и Thiele — изъ двубромистаго пинакона разложениемъ его цинкомъ въ уксуснокисломъ растворѣ<sup>1)</sup>.

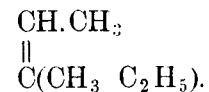
18) Эльтековымъ — изъ триметил-этилена и іодистаго метила при помощи окиси свинца<sup>2)</sup>.

19) Couturier — изъ двубромистаго пинакона разложениемъ послѣдняго спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия<sup>3)</sup>.

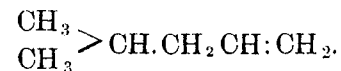
Изъ этихъ гексilenовъ тождественны между собою полученные Williams'омъ изъ богедскаго угля, Würtz'омъ изъ діаллила и Thorpe и Joung'омъ изъ параффина и представляютъ изъ себя нормальный или  $\alpha$  — гексилень  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

Тождественны также между собою и гексилены, полученные Erlenmeyer'омъ и Wanklyn'омъ изъ  $\beta$ -іодистаго гексила и Cahours'омъ и Pelouze — изъ петролеваго гексана; оба они представляютъ симметричный метил-пропил-этиленъ или  $\beta$ -гексилень  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} : \text{CHCH}_3$ .

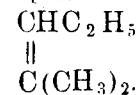
Полученный Le Bel'омъ изъ каменной смолы гексилень представляетъ изъ себя смѣсь двухъ только что упомянутыхъ изомеровъ: нормальнаго гексилена съ симметричнымъ метил-пропил-этиленомъ. Полученный Чайковскимъ гексилень есть  $\alpha$ -метил-этил-этиленъ



Гексилень, приготовленный Friedel'омъ и Sylva, есть псевдобутил-этиленъ



Гексилень Явейна представляетъ диметил-этил-этиленъ



1) Berl. Ber. 26, 2563; 27, 454.

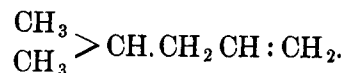
2) Ж. Р. Ф. Х. О. т. 14, 380.

3) Annal. de chim. et de phys. (6) XXVI, 446.

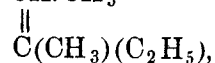
Гексилены, полученные Павловымъ, Ваеуег'омъ и Thiele, Эльтековымъ и Couturier, тождественны между собою и представляютъ тетраметил-этиленъ. — До сихъ поръ, слѣдовательно, извѣстны слѣдующіе изомеры:

I. Соотвѣтствующій первичному спирту —  $\alpha$  гексилень  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ .

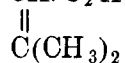
II. Соотвѣтствующіе вторичнымъ спиртамъ —  $\beta$  гексилень  $\text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}:\text{CHCH}_3$  и псевдобутил-этиленъ



III. Соотвѣтствующіе третичнымъ спиртамъ — диметил-этил-этиленъ  $\text{CH}:\text{CH}_3$



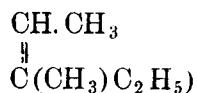
диметил-этил-этиленъ со строеніемъ  $\text{CH}:\text{C}_2\text{H}_5$



и тетраметил-этиленъ  $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3$

Изъ этихъ изомеровъ наибольшій интересъ для насъ представляютъ послѣдніе три, такъ какъ они способны къ полимеризаціи.

Относительно способности къ полимеризаціи болѣе подробно изслѣдованы только первые два изъ этихъ гексиленовъ. Явейномъ<sup>1)</sup> изъ углеводорода Чайковскаго



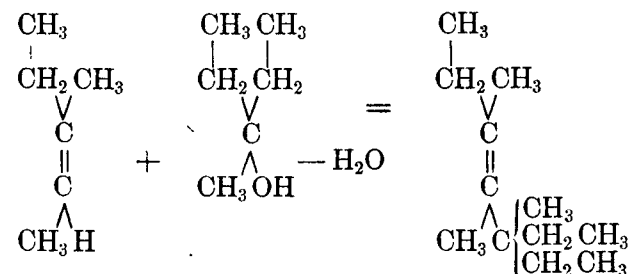
обрабатываніемъ послѣдняго сѣрной кислотой при охлажденіи былъ полученъ продуктъ, кипящій послѣ перегонки надъ металлическимъ натріемъ 196°—199°, а изъ своего

гексилена  $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ || \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$  тѣмъ-же способомъ продуктъ уплотненія

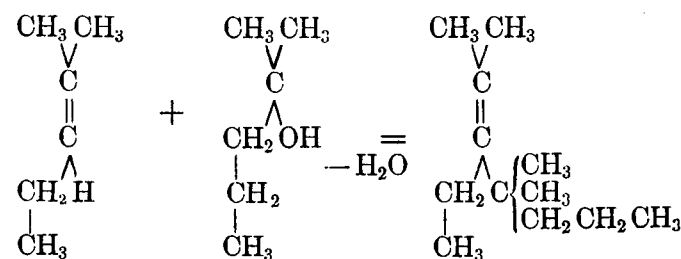
1) Ап. 195, 261.

съ точкой кипѣнія 193°—197°. Опираясь на гипотезу Буллера о механизмѣ полимеризаціи, высказанной имъ при изслѣдованіи полимеризаціи изобутилена въ диизобутиленъ, Явейнъ выражаетъ образованіе этихъ дигексиленовъ слѣдующими уравненіями:

Гексилень Чайковскаго



Гексилень Явейна



Слѣдовательно, оба эти дигексилены представляютъ, по его мнѣнію, этиленъ, въ которомъ два атома водорода замѣщены метильными группами, третій атомъ-этильной группой и четвертый-третичной гексильной группой. Отличаются же они другъ отъ друга тѣмъ, что въ продуктѣ, полученномъ изъ гексилена Чайковскаго, съ каждымъ углеродомъ этилена соединена только одна метильная группа, между тѣмъ какъ въ продуктѣ изъ его гексилена обѣ метильныя группы соединены съ однимъ и тѣмъ-же углеродомъ, кромѣ того строеніе третичной гексильной группы въ обоихъ этихъ случаяхъ-различно.

Что касается тетраметил-этилена, то полимеризація его до сихъ поръ еще очень мало изслѣдована: существуетъ

только краткое указание Павлова<sup>1)</sup>, что под влиянием серной кислоты из него получается продукт уплотнения, который, насколько можно судить по точке кипения, представляет из себя по всей вероятности дигексилень. Больше подробное исследование хода и продуктов полимеризации этого углеводорода, в особенности под влиянием хлористого цинка, и составляет задачу этой работы. Теперь же, прежде чем перейти к специальной части, мне остается еще сделать несколько общих замечаний относительно полимеризации олефинов.

Способностью к полимеризации, как известно, отличаются альдегиды, кетоны, терпены и, в особенности — углеводороды ацетиленового и этиленового ряда.

Последние переходят обыкновенно, уже под влиянием слабых реактивов, в полимерные формы, т. е. в высшие гомологи. Таковыми реактивами служат: серная кислота, хлористый цинк, галоидные соли алюминия и некоторые другие вещества, по словам Кондакова, одаренные сильным средством к водю.

Исследованием полимеризации олефинов до сих пор занимались Schneider, Berthelot, Butlerow, Lwow, Walz и другие. В последнее же время, как указывает Bischoff<sup>2)</sup>, разъяснением хода этой реакции в ряду олефинов экспериментальным путем особенно занимается И. Л. Кондаков.

Schneider исследовал полимеризацию амилена, Berthelot — пропилена; Бутлеров попытался полимеризовать этилен, что ему однако не удалось; кроме того, он особенно подробно исследовал полимеризацию изобутилена.

Явейн занимался исследованием продуктов полимеризации двух несимметричных третичных гексиленов;

1) An. 196, 128.

2) Jahrb. d. Chem. 1896, 153.

Кондаков исследовал полимеризацию изобутилена, амилена, несимметричного метил-этил-этилена и других олефинов. Настоящая работа, выполненная мною по любезному предложению и под руководством Проф. И. Л. Кондакова, тоже относится к только-что перечисленным, так как она, как уже выше указано, занимается полимеризацией тетраметил-этилена.

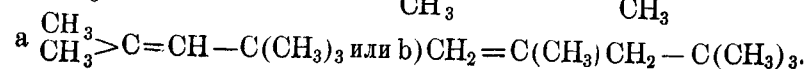
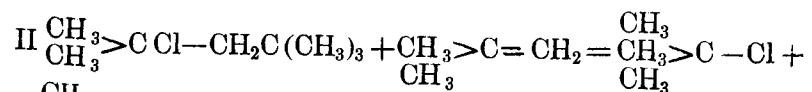
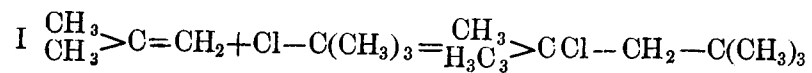
Обращаясь к обзору тех гипотез, которыми руководствовались различные исследователи при объяснении полимеризации олефинов, я должен отметить из них, главным образом, две, из которых самая распространенная была предложена Berthelot и принята была впоследствии Бутлеровым. При установлении этой гипотезы оба автора основывались на переход, при действии серной кислоты, амилена в диамилень. По мнению их, амилень, соединяясь с серной кислотой, дает первоначально амилосерную кислоту, которая, реагируя затем с другой частью амилена, дает диамилень и серную кислоту. Кроме серной кислоты, для полимеризации олефинов употребляли и окиси металлов. Роль, которую играют эти соединения при образовании полиолонов из олефинов и соответствующих им третичных галоидных алкилов, Бутлеров объясняет так: из олефина выделяется водород, а из галоидоалкила галоид, которые образуют галоидоводород; последний связывает окись металла, между тем как оба углеводородные остатка образуют полимерный олефин.

Вторая, менее известная гипотеза, была предложена Львовым. По его мнению, реакция полимеризации во втором случае протекает в двух фазах: в первой — олефин и галоидоалкиль дают полимерное предельное галоидосоединение, а во второй — это соединение распадается на галоидоводород и полимерный олефин. Самой важной опорой для этой гипотезы служило Львову то

обстоятельство, что Эльтековъ изъ триметил-этилена и йодистаго метила подъ вліяніемъ окиси свинца получилъ, кромѣ гексилена, и гептиленъ  $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ < \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$ , образованіе котораго противорѣчило бы представленію Бутлерова о ходѣ полимеризаціи, вполнѣ согласуясь въ то же время съ его собственнымъ представленіемъ.

Но доказательство это, какъ говоритъ Кондаковъ, потеряло всякое значеніе послѣ того, какъ Эльтекову удалось доказать въ исходномъ триметил-этиленѣ присутствіе несимметричнаго метил-этил-этилена. Такъ какъ Львову не удалось затѣмъ подтвердить свою гипотезу никакими другими фактами, то она не приобрѣла дальнѣйшаго распространенія.

Новѣйшая гипотеза о полимеризаціи олефиновъ, въ особенности подъ вліяніемъ хлористаго цинка, была предложена Кондаковымъ въ 1891 г.; по этой гипотезѣ реакція протекаетъ въ трехъ фазахъ. Въ первой — образуется соединеніе изъ олефина и хлористаго цинка, во второй — при дѣйствіи на это цинко-органическое соединеніе соответствующихъ хлорангидридовъ третичныхъ спиртовъ образуется хлоруръ полимернаго олефина и, наконецъ, въ третьей фазѣ — новое количество олефина дѣйствуетъ на этотъ хлоруръ, отнимая отъ него галоидоводородъ, такъ что остается смѣсь полимернаго олефина съ третичнымъ хлористымъ алкиломъ и съ хлоруромъ полимернаго олефина. Процессъ этотъ можетъ быть представленъ на специальномъ случаѣ, напр. — полимеризаціи изобутилена, слѣдующей схемой:



Какъ видно изъ этой схемы, изобутиленъ и третичный хлористый бутиль соединились, подъ вліяніемъ хлористаго цинка, сперва въ третичный хлористый октиль, а отъ послѣдняго уже слѣдующая частица изобутилена отняла хлористый водородъ, образовавъ третичный хлористый бутиль.

Такимъ образомъ, въ результатѣ получилась смѣсь октиленовъ съ третичнымъ хлористымъ бутиломъ. Строеніе полученнаго при этой реакціи октилена можетъ быть различное, смотря по тому, по какому направленію присоединяется третичный хлоруръ и въ какомъ направленіи отщепляется хлористый водородъ отъ хлористаго октила, выражаясь формулами а и в.

Въ заключеніе, я позволю себѣ привести здѣсь нѣкоторыя общія представленія Bischoff'a относительно полимеризаціи со стереохимической точки зрѣнія.

Авторъ этотъ говоритъ: „Не удивительно, что явленія полимеризаціи еще пока мало разъяснены и что въ особенности стереохимическія представленія не нашли еще къ нимъ примѣненія, если принимать во вниманіе, что, какъ величина молекулы, такъ и строеніе принадлежащихъ сюда различныхъ соединеній въ большинствѣ случаевъ — не извѣстны“. „Однако“, продолжаетъ онъ, „и тутъ уже положено начало. Такъ, напр., V. Meyer приводитъ (A. 180, 192) слѣдующее: то обстоятельство, что углеродъ содержитъ большое количество атомовъ въ частицѣ, можно принимать, какъ слѣдствіе обращенной къ угламъ тетраэдра главной притягательной силы, такъ какъ въ такомъ случаѣ можетъ произойти полное насыщеніе связанныхъ между собою углеродныхъ атомовъ и, такимъ образомъ, вызывается сильная конденсація.

Въ этихъ словахъ V. Meyer'a высказывается тотъ принципъ, что причину того, что реагирующие атомы иногда

не соединяются по два въ элементарную частицу, нужно искать въ геометрическихъ отношеніяхъ угловъ.

Если же сравнить, напр., углеродъ съ азотомъ, то нужно придти къ заключенію, что молекулы азота N<sub>2</sub> должны обладать большою упругостью, такъ какъ отклоненіе валентностей изъ угловъ 120°, которые можно установить для амміака, должно быть очень значительнымъ, что однако противорѣчитъ всѣмъ свойствамъ индифферентнаго азота. Кроме того, еще указали на то, что нѣкоторыя непредѣльные соединенія, какъ напр., окись углерода, совсѣмъ не обладаютъ способностью къ полимеризаціи<sup>1)</sup>.

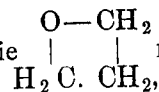
Изъ обзора тѣлъ, склонныхъ или, по крайней мѣрѣ, способныхъ къ полимеризаціи, можно пока вывести слѣдующее:

Полимеризація происходитъ:

1) При соединеніяхъ съ двойной связью. Въ этомъ случаѣ полимеризація объясняется стремленіемъ къ превращенію непредѣльныхъ соединеній въ предѣльные тѣла, такъ что эти явленія скорѣе относятся къ реакціямъ присоединенія.

2) Очень сильна склонность къ полимеризаціи у альдегидовъ. Но и здѣсь, повидимому, полимеризація объясняется стремленіемъ къ присоединенію двойной связи группы C=O.

3) Совершенно иначе нужно разсматривать тѣ случаи полимеризаціи, гдѣ атомы углерода связываются непосредственно. Такъ напр.: соединеніе

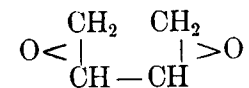


по указаніямъ Reboul'a<sup>2)</sup> полимеризуется, по большей части, при приготовленіи.

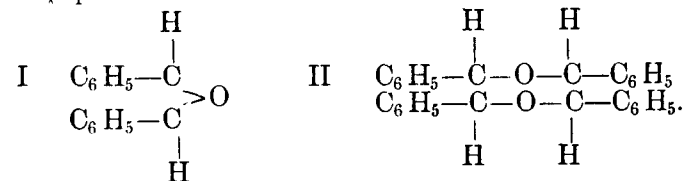
1) Ber. XXIV, 657.

2) An. chim. [6] 14, 491.

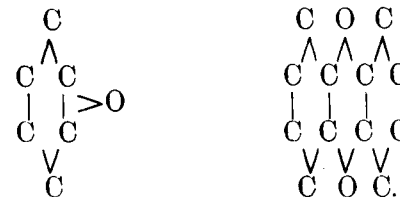
Въ полимерный продуктъ переходитъ и слѣдующее соединеніе:')



Въ слѣдующемъ примѣрѣ вмѣсто ангидрида I получается форма II

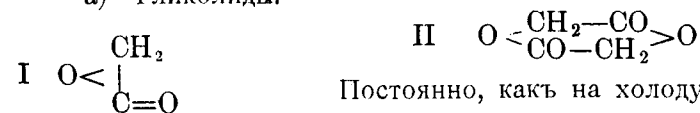


и окись фенилена существуетъ только въ бимерной формѣ.



Всѣ эти случаи, равно какъ и другіе аналогичные, здѣсь не приведенные, могутъ быть объяснены стремленіемъ уравнивать существующія въ 3-хъ и четырехчленныхъ кольцахъ напряженія. Въ двухъ послѣднихъ случаяхъ, повидимому, это уравненіе уже достигается въ шестичленномъ кольцѣ; но есть примѣры, гдѣ и послѣднее оказывается, при извѣстныхъ условіяхъ, непостояннымъ; поэтому, въ заключеніи слѣдуетъ указать еще и на эту группу соединеній, такъ какъ она оказывается единственно пригодной для систематической обработки вопроса о границахъ способности къ полимеризаціи.

а) Гликолиды.



не получено

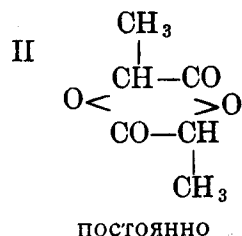
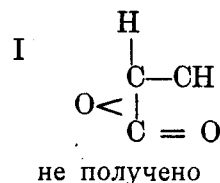
Постоянно, какъ на холоду, такъ и при высокой температурѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

1) Przibytek J. o G XIX 520.

III (O. CH<sub>2</sub> CO)<sub>m</sub>.

Получается при известной температурѣ и давленіи изъ формы II и переходитъ въ нее обратно при перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

b) Лактиды.

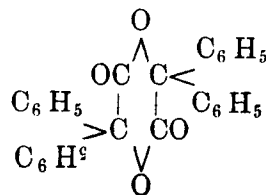
III (O. CH. (CH<sub>3</sub>). CO)<sub>n</sub>

не получено.

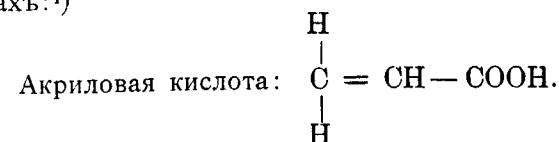
c) Производныя изомасляной кислоты еще до сихъ поръ не получены тѣми реакціями, которыя вели къ образованію описанныхъ выше тѣлъ.

Здѣсь, слѣдовательно, проявляются слѣдующія дѣйствія и противоѣйствія. Кислородъ способствуетъ образованію по возможности богатаго членами кольца; метиловыя группы въ лактидѣ допускаютъ присутствіе шести членовъ, диметиловыя же группы изомасляной кислоты, при соблюденныхъ до сихъ поръ условіяхъ, вообще не допускаютъ образованія колець. Здѣсь можно съ пользою примѣнить понятія „напряженія“ и „столкновенія“ для объясненія процесса въ механическомъ смыслѣ.

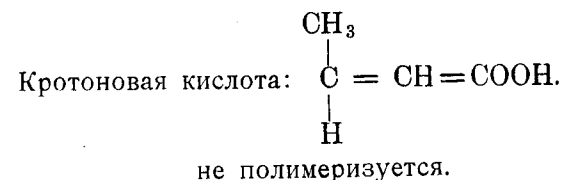
Дальнѣйшія изслѣдованія покажутъ, какъ относятся къ данному условіямъ фениловыя группы, и можно ли будетъ достигнуть образованія тетраметиловаго продукта аналогичнымъ путемъ, какъ соединеніе



Что на образованіе полимерныхъ продуктовъ влияетъ, кромѣ числа присоединяющихся атомовъ, и относительное ихъ положеніе, можетъ быть доказано на слѣдующихъ примѣрахъ:<sup>1)</sup>



можетъ полимеризоваться въ видѣ метиловаго эфира.



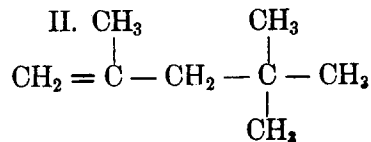
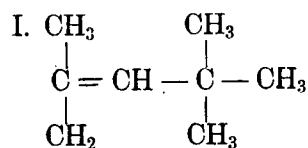
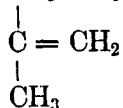
Пока не будетъ известна величина молекулъ полимеризованныхъ тѣлъ, невозможно будетъ разяснить вопросъ относительно строенія этихъ тѣлъ, а слѣдовательно, и относительно дѣйствія различныхъ группъ въ направленіи, неблагоприятномъ для полимеризаціи“.

Въ связи съ только что приведенными соображеніями Bischoff'a считаю нелишнимъ отмѣтить гипотезу, предложенную тѣмъ же авторомъ, имѣющую значеніе и для продуктовъ полимеризаціи. По этой гипотезѣ, названной имъ „гипотезой динамической изомеріи,“ изъ двухъ или болѣе изомерныхъ тѣлъ, предполагаемыхъ теоріей, въ результатѣ какой либо реакціи получается исключительно, или же

1) Слѣдуетъ отмѣтить, что на способность къ полимеризаціи, по мнѣнію проф. Кондакова, влияетъ и присутствіе электроотрицательныхъ группъ въ молекулѣ: тѣмъ больше такихъ группъ, тѣмъ легче и скорѣе происходитъ полимеризація.

преимущественно, то соединеніе, въ которомъ колебанія углеродныхъ атомовъ могутъ происходить наиболѣе свободно. Какъ примѣръ, онъ приводитъ, между прочимъ, полученный Проф. Кондаковымъ изъ изобутилена октиленъ.

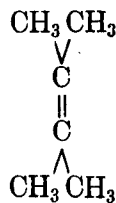
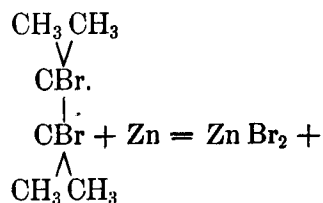
Изъ изобутилена  $\text{CH}_3$  могутъ образоваться



Кондаковъ отдаетъ предпочтеніе формулѣ II, исходя изъ соображеній, съ которыми соглашается и *Bischoff*, потому что, опираясь на динамическую гипотезу, послѣдній указываетъ, что въ соединеній со строеніемъ I столкновение колеблющихся углеродныхъ атомовъ (1, 1—5, 5) меньше, чѣмъ въ продуктѣ со строеніемъ II (1, 1, 1—5, 5).

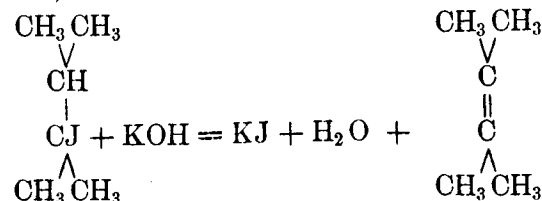
Обращаясь вслѣдъ за этимъ къ изложенію полученныхъ много фактическихъ данныхъ, я сначала подробно опишу приготовленіе тетраметил-этилена по различнымъ способамъ, а затѣмъ перейду къ описанію полученныхъ при полимеризаціи этого углеводорода продуктовъ.

Для полученія углеводорода я могъ бы воспользоваться, какъ уже отмѣчено выше, слѣдующими 4-мя извѣстными въ настоящее время методами: 1) По *Ваеуер* — *Thiele* — разложеніемъ дибромистаго пинакона посредствомъ цинковой пыли въ уксуснокисломъ растворѣ:<sup>1)</sup>



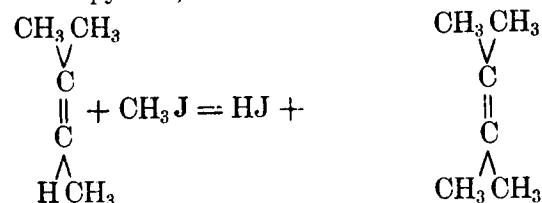
1) Berl. Ber. 26, 2563; 27, 454.

2) По Павлову — изъ диметил-изопропил-карбинола разложеніемъ его іодюра спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия<sup>1)</sup>.



3) По *Couturier* — разложеніемъ дибромпинакона спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия, при нагрѣваніи на масляной банѣ до 140°<sup>2)</sup>.

4) По *Эльтекову* — изъ триметил-этилена и іодистаго метила, при нагрѣваніи въ присутствіи окиси свинца въ запаянной трубкѣ<sup>3)</sup>:



Такъ какъ первые три способа были мною примѣнены на практикѣ, то я дальше опишу полученные при этомъ данныя. Послѣднимъ же способомъ — *Эльтековскимъ* я не воспользовался, поэтому, я здѣсь приведу то, что о немъ сообщилъ самъ *Эльтековъ* и, кромѣ того, нѣкоторыя критическія замѣтки относительно этого способа, извлеченныя изъ неопубликованнаго еще до сихъ поръ реферата Профессора И. Л. Кондакова, любезно предоставленнаго мнѣ авторомъ. Требуемый для реакціи амилень *Эльтековъ* приготовилъ изъ продажнаго амилена, обработавъ его сѣрной кислотой (2 об.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 об.  $\text{H}_2\text{O}$ ) на

1) Annal. 196, 124.

2) Annal. de chim. et phys. (6) XXVI, 446.

3) Ж. Р. Х. Ф. О. т. XIV. 382.

холоду, причемъ растворилась только часть углеводорода, между тѣмъ какъ другая часть остается нерастворенной. Отношеніе между количествомъ раствореннаго амилена къ нерастворенному оказалось различнымъ для амиленовъ различной поковки. Такъ, напр. отъ амилена, приобретеннаго отъ „Русскаго общества торговли аптекарскими товарами“ растворилось только  $\frac{2}{3}$ , между тѣмъ какъ амиленъ, полученный отъ Кальбаума, растворился въ количествѣ  $\frac{5}{6}$ . При этой реакціи Эльтековъ получилъ изъ 558,0 gr. продажнаго амилена продуктъ, который состоялъ по большей части (450,0 gr.) изъ амилена, къ которому были примѣшаны 100,0 gr. третичнаго амиловаго спирта и очень незначительное количество діамилена.

Амиловый спиртъ былъ также переведенъ въ амиленъ посредствомъ нагрѣванія съ сѣрной кислотой ( $H_2SO_4$  1 ч.  $H_2O$  1 ч.) при  $100^\circ$ . Амиленъ, приготовленный такимъ образомъ, послѣ высушиванія сначала на  $CaCl_2$ , а затѣмъ на металлическомъ  $Na$ , перегонялся при температурѣ  $37^\circ-38^\circ$ .

Съ цѣлью полученія тетраметил-этилена этотъ углеводородъ, представляющій, по мнѣнію Эльтекова, чистый триметил-этиленъ, нагрѣвался съ эквивалентнымъ количествомъ іодистаго метила и съ нѣкоторымъ избыткомъ окиси свинца въ запаенныхъ трубкахъ. Въ каждую трубку вошло не болѣе 10—12 gr. амилена и соответствующее количество іодистаго метила. Нагрѣваніе производилось часовъ 7—8 при температурѣ  $220^\circ-230^\circ$ . При открытіи трубокъ замѣчалось давленіе отъ образовавшагося метиловаго эфира, въ силу взаимодействія между  $CN_3J$  и  $PbO$ . По окончаніи реакціи и послѣ выдѣленія метиловаго эфира, изъ трубокъ слабымъ нагрѣваніемъ удалялись всѣ летучіе продукты реакціи и собирались въ хорошо охлажденномъ приемникѣ. Легкій слой, отдѣленный отъ воды, послѣ высушиванія сначала на  $CaCl_2$ , а затѣмъ на металлическомъ  $Na$ , былъ подвергнутъ перегонкѣ, причемъ онъ перегонялся

между  $30^\circ-90^\circ$ . При дробной перегонкѣ получились слѣдующія фракціи I.  $30^\circ-45^\circ$ , II.  $45^\circ-60^\circ$  III.,  $60^\circ-85^\circ$ .

Первая фракція, состоящая почти исключительно изъ амилена, не вошедшаго въ реакцію, вновь запаивалась съ іодистымъ метиломъ и  $PbO$ . Фракція отъ  $45^\circ-60^\circ$  при послѣдовательныхъ перегонкахъ разбивалась на фракцію, кипящую ниже  $45^\circ$ , которая прибавлялась къ первой фракціи и на фракцію, кипящую выше  $60^\circ$ , которая прибавлялась къ третьей фракціи.

Эта послѣдняя фракція послѣ нѣсколькихъ перегонокъ кипѣла при  $65^\circ-85^\circ$ . Количество продукта, кипящаго между указанными темпер., составляетъ около  $\frac{1}{3}$  взятаго амилена.

Для опредѣленія природы полученнаго углеводорода были опредѣлены плотности пара трехъ образцовъ, взятыхъ въ разное время перегонки. Плотность пара образца, взятаго при  $70^\circ$  равнялась — 3,00.

Плотность пара образца, взятаго при  $73^\circ = 3,08$ , а плотность пара образца, взятаго при  $78^\circ = 3,26$ . Такъ какъ теоретическія плотности пара гексилена = 2,90 а гептилена = 3,39, то Эльтековъ, на основаніи полученныхъ имъ данныхъ, считаетъ себя въ правѣ предполагать въ полученномъ продуктѣ смѣсь этихъ обоихъ углеводородовъ, но прибавляетъ при этомъ, что „на основаніи только этихъ чиселъ можно дѣлать и другія предположенія“. Чтобы убѣдиться, вѣрно-ли его предположеніе, Эльтековъ подвергнулъ полученный углеводородъ обработкѣ, во первыхъ, — бромомъ, во вторыхъ, — сѣрной кислотой. Чтобы доказать присутствіе гептилена, къ 3-мъ gr. углеводорода, раствореннаго въ водородистомъ амилѣ, при охлажденіи было прибавлено брома до появленія не исчезающаго окрашиванія. Послѣ испаренія растворителя, осталось смѣсь жидкаго и твердаго бромюра.

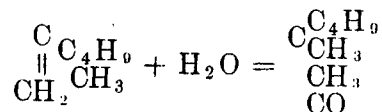
Количество послѣдняго, прожатаго между пропускной бумагой, оказалось около 3-хъ gr. Какъ температура плав-

ленія (140°) и анализъ этого бромюра, приводящій къ формулѣ  $C_6H_{12}Br_2$ , такъ и превращеніе его въ пинаколинь, указываетъ на то, что это есть бромюръ тетраметил-этилена, чѣмъ доказано присутствіе послѣдняго въ синтетически полученномъ углеводородѣ. Для опредѣленія природы гептилена было взято 5 гр. углеводорода и при охлажденіи растворено въ сѣрной кислотѣ (2 объема  $H_2SO_4$  и 1 объемъ  $H_2O$ ). При разведеніи кислаго раствора большимъ количествомъ воды, получился кристаллическій продуктъ, который, будучи отдѣленъ отъ жидкаго вещества, оказался по всѣмъ своимъ свойствамъ гидратомъ пентаметил-этола. Анализъ его приводилъ къ формулѣ  $(C_7H_{16}O_2)H_2O$ .

Плавится онъ при 83°. Количество полученнаго при этомъ опытѣ гидрата составляло около 1 грамма. Изъ образованія гидрата пентаметил-этола, при указанныхъ условіяхъ, Эльтековъ заключаетъ, что онъ имѣетъ дѣло

съ гептиленомъ Бутлерова —  $\begin{matrix} C \\ | \\ C_4H_9 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ , такъ какъ, по

его мнѣнію, только гептиленъ такого строенія можетъ перейти при дѣйствіи сѣрной кислоты, вслѣдствіе присоединенія воды, въ гидратъ пентаметил-этола, согласно уравненію:



Такъ какъ точки кипѣнія обоихъ углеводородовъ слишкомъ мало разнятся между собою, то, чтобы отдѣлить ихъ другъ отъ друга посредствомъ дробной перегонки, смѣсь эта была обработана дымящей соляной кислотой для переведенія ее въ хлорюръ. Промытое и высушенное хлористоводородное соединеніе углеводорода было подвергнуто перегонкѣ, причемъ оно перегонялось при 108°—132°. Когда температура достигла до 118°, то вмѣстѣ съ жидкимъ хло-

рюромъ начало переходить и твердое соединеніе, которое осаждалось въ холодильникѣ. Фракція, перешедшая до 118°, была собрана отдѣльно. Оставшійся хлорюръ, послѣ отгонки ниже кипящей фракціи, представляется въ видѣ твердой массы, слегка пропитанной жидкимъ хлорюромъ, отъ котораго онъ отдѣлялся прожиманіемъ между пропускной бумагой. Что касается отношенія между количествомъ твердаго хлорюра и жидкаго соединенія, кипящаго до 118°, то при этомъ опытѣ было получено 150,0 жидкаго хлорюра и около 45,0 твердаго соединенія. Послѣдній продуктъ по своей точкѣ плавленія (123°), точкѣ кипѣнія (128°—132°) и по содержанію хлора (26,84% Cl.) оказался чистымъ хлорюромъ пентаметил-этола.

Дѣйствіемъ спиртоваго раствора жидкаго калия при  $t^o$  120°—130° этотъ хлорюръ былъ переведенъ въ углеводородъ, который по своимъ свойствамъ оказался тождественнымъ съ гептиленомъ, полученнымъ Бутлеровымъ изъ іодюра пентаметил-этола. Точка кипѣнія его 78°—80°. Плотность пара = 3,33. Вычислено для  $C_7H_{14}$ —3,39. Выходъ гептилена, по словамъ Эльтекова, былъ почти теоретической, такъ какъ изъ 45 гр. хлорюра было получено около 25,0 гр. углеводорода. Жидкій хлорюръ, съ цѣлью очистки, былъ подвергнутъ перегонкѣ съ дефлегматоромъ. При перегонкѣ замѣчалось обильное выдѣленіе хлористаго водорода, и хлорюръ послѣ каждой перегонки начиналъ закипать раньше, что обусловливается образованіемъ свободного углеводорода, а потому, послѣ каждой перегонки продуктъ обрабатывался дымящей соляной кислотой, вслѣдствіе чего происходили потери.

Послѣ нѣсколькихъ перегонокъ, причемъ отбрасывались фракціи, кипящія ниже 108° и выше 118°, полученъ былъ хлорюръ, перегоняющійся отъ 108°—116°, главнымъ образомъ отъ 110°—114°.

Какъ изъ точки кипѣнія, такъ изъ приведенныхъ ниже опредѣлений хлора, Эльтековъ заключилъ, что онъ имѣетъ дѣло съ хлорюромъ гексиловаго спирта.

Для опредѣленія хлора были взяты три образца:

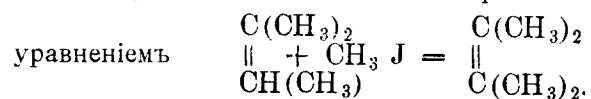
Образецъ, взятый при 108° далъ 28,88% Cl.

" " " 112° " 29,22% Cl.

" " " 116° " 28,99% Cl.

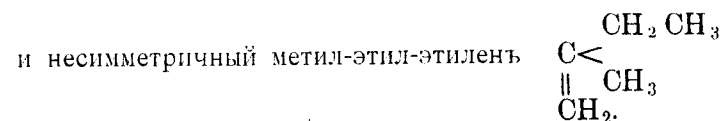
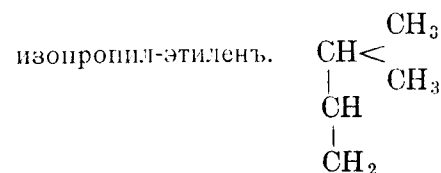
Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> Cl. — 29,46% Cl.

Гексилень, полученный изъ хлорюра разложениемъ послѣдняго спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия, оказался почти чистымъ тетраметил-этиленомъ. При перегонкѣ онъ началъ кипѣть при 70°, а главная порція перегонялась 72°—74°. Посредствомъ присоединенія брома изъ него былъ полученъ кристаллическій продуктъ съ точкой плавленія около 140°. Плотность пара его = 2,92. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>—2,90. Къ только что приведеннымъ даннымъ Эльтековъ прибавляетъ нѣкоторыя соображенія относительно природы и причинъ образованія полученныхъ имъ углеводовъ. На основаніи всего выше приведеннаго онъ приходитъ къ заключенію, что главнымъ продуктомъ реакціи между амиленомъ и іодистымъ метиломъ является тетраметил-этиленъ и гептиленъ Бутлерова. Углеводороды другого строенія, по его мнѣнію, хотя, можетъ быть, и найдутся въ синтезированномъ углеводородѣ, но во всякомъ случаѣ въ очень незначительномъ количествѣ. Образованіе при реакціи тетраметил-этилена объясняется, если признать, что употребленный амиленъ есть триметил-этиленъ, такимъ



Образованіе же гептилена, по его мнѣнію, невозможно объяснить простымъ уравненіемъ, такъ какъ гептиленъ, который получился бы изъ триметил-этилена замѣщеніемъ двухъ атомовъ водорода двумя метиловыми группами, дол-

женъ обладать совершенно инымъ строеніемъ. Поэтому, говорить онъ, для объясненія образованія гептилена съ указаннымъ строеніемъ нужно допустить: или, что при этой реакціи происходитъ особенный случай молекулярнаго перемѣщенія, аналогичныхъ которому до сихъ поръ не было наблюдаемо, или, что употребленный амиленъ не есть однородный триметил-этиленъ, но что въ составъ его входятъ амилены другого строенія, способные черезъ замѣщеніе двухъ водородовъ метиловыми группами образовывать метил-бутил-(трет.)-этиленъ. Изъ пяти изомерныхъ амиленовъ, по его мнѣнію, къ такой реакціи способны только



Но допускать присутствіе изопропил-этилена въ амиленѣ, употребляемомъ для реакціи, невозможно въ виду указанныхъ уже свойствъ этого амилена (растворимость его нацѣло въ сѣрной кислотѣ и превращеніе въ хлорюръ третичнаго спирта при дѣйствіи дымящаго хлористаго водорода). Слѣдовательно, оставалось только одно предположеніе, что въ амиленѣ, съ которымъ производились работы, кромѣ триметил-этилена, была значительная примѣсь его изомера несимметрическаго метил-этил-этилена. Чтобы убѣдиться въ возможности своего предположенія, Эльтековъ рѣшилъ перевести употребляемый имъ амиленъ въ бромюръ, а послѣдніи обработать водой въ присутствіи PbO, такъ какъ бромюръ-триметил-этилена долженъ при этомъ перейти въ метил-изопропил-кетонъ, а бромистый несимметричный метил-этил-этиленъ въ альдегидъ валеріановой (метил-этил-

уксусной) кислоты. Отдѣленіе альдегида отъ кетона можно потомъ производить влажною окисью серебра. Для вышесказанной цѣли 50,0 гр. амилена были превращены въ бромюръ, причемъ получились 120,0 гр. послѣдняго. Бромюръ былъ разложенъ посредствомъ воды въ присутствіи окиси свинца, получилось 40,0 гр. сырого продукта. Этотъ продуктъ, послѣ сушенія на хлористомъ кальціѣ, былъ разбитъ на 2 фракціи: I 85°—94° (около 6,0 гр). II 94°—95° (все остальное кол.). Послѣдняя фракція оказалась чистымъ метил-изопропил-кетонемъ, который образовался изъ триметил-этилена. Фракція, кипящая 85°—94°, состояла по большей части изъ альдегида валеріановой кислоты, что видно изъ того, что изъ нея при обработкѣ влажною окисью серебра получилась серебряная соль, сходная по даннымъ анализа съ серебряною солью метил-этил-уксусной кислоты.

Эльтековъ, на основаніи приведенныхъ данныхъ, приходитъ къ тому заключенію, что въ употребленномъ имъ амиленѣ, безъ сомнѣнія, находился несимметричный метил-этил-этиленъ, но что количество его слишкомъ незначительно, чтобы можно было объяснить этимъ образованіе такихъ значительныхъ количествъ гептилена Бутлерова, каковыя получились при его опытахъ. Такимъ образомъ, онъ оставляетъ этотъ вопросъ пока еще открытымъ. — Въ предоставленномъ мнѣ рефератѣ проф. Кондаковъ доказываетъ, что заключеніе Эльтекова, будто количество несимметричнаго метил-этил-этилена, находящагося въ этиленѣ, слишкомъ незначительно для объясненія образованія гептилена Бутлерова, объясняется неточностями при выполнении работы и при наблюденіи. Во первыхъ, Эльтековъ изъ 50,0 гр. амилена получилъ вмѣсто 164,0 гр. бромюра только 120,0 его. Во вторыхъ, изъ этихъ 120,0 гр. имъ получены, при обработкѣ водою въ присутствіи PbO, только 40,0 гр. сырого продукта, вмѣсто 45,0 гр.; слѣдова-

тельно, нельзя назвать результатъ этомъ вполне точнымъ, а тѣмъ болѣе количественнымъ, если принимать во вниманіе эти потери. А такъ какъ неизвѣстно, насчетъ котораго изъ изомерныхъ амиленовъ произошли указанная выше потери, то и выводы о количествѣ (около 7%) содержащагося несимметричнаго метил-этил-этилена въ исходномъ амиленѣ, по меньшей мѣрѣ, надо считать сомнительными. Слѣдовательно, говоритъ авторъ, основные опыты Эльтекова о количествѣ въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена страдаютъ очень существенными пробѣлами и, понятно, не могли дать Эльтекову удовлетворительнаго отвѣта на поставленный имъ вопросъ. Далѣе, нужно отнести къ неточностямъ приведенныя Эльтековымъ данныя о количествѣ образовавшагося при синтезѣ гексилена, а въ особенности гептилена.

Къ числу существенныхъ упущеній, сдѣланныхъ Эльтековымъ при изслѣдованіи синтезированнаго углеводорода, слѣдуетъ отнести кромѣ того то, что онъ не изслѣдовалъ, изъ какого амилена состоялъ невошедшій въ реакцію остатокъ, а остающагося амилена бывало, по собственнымъ словамъ Эльтекова,  $\frac{2}{3}$  и, слѣдовательно, только  $\frac{1}{3}$  превращалась въ гексиленъ и гептиленъ. Далѣе Эльтековъ приводитъ, что изъ 3,0 гр. смѣси гексилена съ гептиленомъ онъ получилъ 3,0 гр. бромистаго гексила. Если сдѣлать соответствующія вычисленія, то оказывается, что въ синтезированномъ углеводородѣ было всего 33% гексилена, а остальная часть его, слѣдовательно (67%), должна была состоять изъ гептилена.

Въ дѣйствительности же оказывается совсѣмъ не то, если судить о количествѣ послѣдняго по слѣдующимъ даннымъ опытовъ самаго Эльтекова. Изъ 5,0 гр. углеводорода онъ получилъ около 1,0 гр. гидрата пентаметил-этола, что соответствуетъ 0,8 г. гептилена или 16% всего углеводорода, а остатокъ долженъ былъ представлять гексиленъ.

Въ несогласіи съ этими данными стоятъ количественныя отношенія хлористо-водороднаго гексилена къ количеству хлористо-водороднаго гептилена, выведенныя Эльтековымъ и другимъ путемъ. Нѣкоторое количество (не указанное) углеводорода, состоящаго изъ гексилена и гептилена, Эльтековъ обработалъ хлористымъ водородомъ и получилъ 150,0 гр. хлористаго третичнаго гексила и 45,0 гр. хлористаго третичнаго гептила, что соотвѣтствуетъ 115,0 гр. гексилена и 38,0 гр. гептилена, т. е. во взятомъ углеводородѣ гептилена оказалось приблизительно 21%. Можно указать еще и на другія неточности. Такъ напр., не сказано, сколько амилена было израсходовано на синтеза гексилена и гептилена, сколько трубокъ разорвало при первомъ запаиваніи амилена и сколько при послѣдующихъ вторичныхъ запаиваніяхъ оставшагося отъ реакціи амилена. Особенно важно было бы знать, сколько трубокъ потерялось при вторичныхъ запаиваніяхъ оставшагося амилена.

Не принявъ во вниманіе этихъ упущеній, говорить Кондаковъ, Эльтековъ былъ пораженъ несоотвѣтствіемъ количества образовавшагося гептилена количеству содержащагося въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена. Если бы онъ изслѣдовалъ подробно остающійся отъ синтеза амиленъ, то, вѣроятно, скорѣе рѣшилъ бы вопросъ о томъ, обѣдняется ли амиленъ постепенно несимметричнымъ метил-этил-этиленомъ, идущимъ на образование гептилена, и обогащается затѣмъ триметил-этиленомъ или происходитъ это наоборотъ.

Въ заключеніе Кондаковъ дѣлаетъ вычисленія количества образовавшагося гептилена по отношенію ко всему взятому для синтеза амилена, пользуясь данными самого же Эльтекова и принявъ за болѣе вѣрныя тѣ изъ нихъ, которыя выведены имъ изъ изслѣдованія хлористо-водородныхъ соединений. Если допустить, что Эльтековъ получилъ 150,0 гр. хлористо-водороднаго гексилена и 45,0 гр. хлористо-водороднаго гептилена изъ той  $\frac{1}{3}$  амилена, которая пошла на образованіе гексилена и гептилена, то перечисливъ эти хлорюры на углеводороды, оказывается, что гексилена было 115,0, а гептилена 32,0 гр. Эти 115,0 гр. гексилена образовались изъ 97,0 амилена, а 32,0 гр. гептилена изъ 23,0 гр. амилена, т. е. въ суммѣ амилена было 120,0 гр., что и составляетъ ту  $\frac{1}{3}$  амилена, которая вошла въ реакцію. Всего, слѣдовательно, амилена было въ реакціи 360,0 гр., изъ которыхъ  $\frac{2}{3}$  т. е. 240,0 гр. осталось послѣ нея. Изъ этихъ 360,0 гр. амилена на образованіе гептилена пошло 23,0 гр. или около 6,5%, т. е. столько, сколько было въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена, если судить объ этомъ на основаніи опытовъ Эльтекова. Итакъ, предложеніе Эльтекова объ образованіи гептилена на счетъ находящагося въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена въ дѣйствительности оправдывается. Остальные три способа полученія тетраметил-этилена я опишу въ томъ порядкѣ, въ которомъ они были мною примѣнены.

ристо-водороднаго гептилена изъ той  $\frac{1}{3}$  амилена, которая пошла на образованіе гексилена и гептилена, то перечисливъ эти хлорюры на углеводороды, оказывается, что гексилена было 115,0, а гептилена 32,0 гр. Эти 115,0 гр. гексилена образовались изъ 97,0 амилена, а 32,0 гр. гептилена изъ 23,0 гр. амилена, т. е. въ суммѣ амилена было 120,0 гр., что и составляетъ ту  $\frac{1}{3}$  амилена, которая вошла въ реакцію. Всего, слѣдовательно, амилена было въ реакціи 360,0 гр., изъ которыхъ  $\frac{2}{3}$  т. е. 240,0 гр. осталось послѣ нея. Изъ этихъ 360,0 гр. амилена на образованіе гептилена пошло 23,0 гр. или около 6,5%, т. е. столько, сколько было въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена, если судить объ этомъ на основаніи опытовъ Эльтекова. Итакъ, предложеніе Эльтекова объ образованіи гептилена на счетъ находящагося въ исходномъ амиленѣ несимметричнаго метил-этил-этилена въ дѣйствительности оправдывается. Остальные три способа полученія тетраметил-этилена я опишу въ томъ порядкѣ, въ которомъ они были мною примѣнены.

### Полученіе тетраметил-этилена по Baeyer-Thiele.

Исходнымъ матеріаломъ, какъ указано выше, мнѣ служилъ пинаконъ, а поэтому, прежде чѣмъ приступить къ описанію способа приготовленія углеводорода, мнѣ кажется нелишнимъ сказать нѣсколько словъ о пинаконѣ.

#### О пинаконѣ.

Подъ пинаконами подразумѣваютъ рядъ гликоловыхъ веществъ, которыя между прочимъ получаютъ, какъ побочный продуктъ, при возстановленіи жирныхъ и ароматическихъ кетоновъ во вторичные спирты. Названіе, которое теперь носить весь рядъ этихъ веществъ, дано было

первоначально Städelер'омъ<sup>1)</sup> продукту, полученному имъ изъ ацетона, вслѣдствіе его табличкообразной формы. Впервые, совершенно неожиданно пинаконъ былъ полученъ Fittig'омъ<sup>2)</sup>. Намѣреніе Fittig'a было — вести въ ацетонъ второй алкогольный радикалъ въ томъ предположеніи, что, приготовивъ натріевое соединеніе ацетона, ему удастся дѣйствіемъ іодистаго алкила замѣнить натрій алкиломъ. Намѣреніе Fittig'a не увѣнчалось успѣхомъ, а именно: когда онъ послѣ дѣйствія натрія къ полученному имъ продукту прибавилъ іодистаго этила, то при перегонкѣ сперва перешли неизмѣненные ацетонъ и іодистый этиль, а потомъ зеленовато-желтаго цвѣта масло, превратившееся по прошествіи 24-хъ часовъ въ кристаллическую массу.

Такъ какъ Fittig предполагалъ, что іодистый этиль при образованіи этого продукта не имѣетъ никакого дѣйствія, то онъ попробовалъ получить его лишь дѣйствіемъ натрія на ацетонъ, что ему вполне и удалось. На основаніи анализа для соединенія имъ полученъ слѣдующій составъ:  $C_8H_8O_2 + 6H_2O$ . Считая это соединеніе полимерной модификаціей ацетона съ шестью молекулами воды, онъ назвалъ его „параацетономъ“. Затѣмъ оно было изслѣдовано Städelер'омъ, который придалъ ему иную формулу:  $C_{12}H_{12}O_2 + 14H_2O$  и назвалъ его пинакономъ. Friedel<sup>3)</sup> первый высказалъ предположеніе, что пинаконъ есть гликоль; но такъ какъ ему не удалось получить соответствующаго эфира съ уксусной кислотой, то это предположеніе онъ и не могъ считать достовѣрнымъ.

Павлову<sup>4)</sup> впервые удалось доказать, что пинаконъ есть дѣйствительно гликоль, въ которомъ находятся четыре

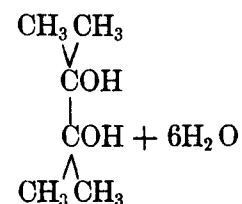
1) Ап. 111, 277.

2) Ап. 110, 25; 114, 54.

3) Ап. 124, 324.

4) Ап. 196, 127.

метильныя группы. Для доказательства онъ приготовилъ изъ диметил-изопропил-карбинола тетраметил-этиленъ и получилъ изъ послѣдняго двубромистое соединеніе, которое при помощи серебряной соли уксусной кислоты перевелъ въ уксуснокислый эфиръ. Омыленіемъ послѣдняго былъ полученъ кристаллическій продуктъ, по формѣ кристалловъ и другимъ физическимъ и химическимъ свойствамъ, а также и на основаніи данныхъ анализа, оказавшійся гидратомъ пинакона, съ формулой:



Отсюда очевидно, что пинаконъ есть четырехметилованный этиленгликоль. Методъ Ваеуег-Thiele, которымъ я воспользовался для приготовленія тетраметил-этилена, основанъ на томъ, чтобы обратнымъ путемъ получить изъ двубромистаго пинакона этотъ гексилень, отщепляя оба атома брома помощью цинковой пыли въ растворѣ уксусной кислоты.

Пинаконъ, нужный для моихъ цѣлей, или готовился мною самимъ, или выписывался отъ Кальбаума. При приготовленіи пинакона я, согласно рецепту Ваеуег'a, поступилъ слѣдующимъ образомъ: одинъ литръ ацетона съ т. к. 56°—58° (полученнаго отъ Кальбаума) я разливалъ въ 20 колбъ; въ каждую изъ нихъ затѣмъ прибавлялось по 75,0 гр. 33%-наго раствора ѣдкаго кали, такъ что ацетонъ плавалъ на поверхности этой жидкости, не растворяясь въ ней. Затѣмъ въ каждую колбу прибавлялись мало-по-малу 14,0 гр. металлическаго натрія. По прибавленіи всего количества натрія, верхняя часть жидкости была отдѣлена отъ нижней водной, высушена надъ поташемъ и

перегнана, причѣмъ были получены слѣдующія фракціи: 1) 56°—100°, состоявшая изъ ацетона и изопропилового спирта 2) 100°—140° ничтожное количество (окись мезитила?) 3) 140°—180°, состоявшая изъ пинакона 4) выше 180°; эта часть мною не была изслѣдована. Фракція съ т. к. 140°—180° была смѣшана съ водой, послѣ чего она закристаллизовалась въ табличкообразной формы кристаллы — это образовался гидратъ пинакона. Съ цѣлью очистки продуктъ этотъ сперва перегонялся съ водяными парами для удаленія послѣднихъ частей примѣшанной высококипящей фракціи — выше 180°, а потомъ нѣсколько разъ былъ перекристаллизованъ изъ горячаго воднаго раствора.

#### Полученіе двубромистаго пинакона<sup>1)</sup>.

Для полученія изъ пинакона его двубромистаго соединенія 40,0 гр. гидрата пинакона, предварительно сплавленного и помѣщенного въ толстостѣнные банки съ притертыми пробками, были облиты 200,0 к. с. насыщеннаго при 0° бромистаго водорода<sup>2)</sup>, и смѣсь эта оставлена въ покоѣ на 48 часовъ.

По истеченіи этого времени двубромистое соединеніе выдѣлялось на днѣ банокъ въ формѣ компактныхъ массъ. Считаю нелишнимъ отмѣтить, что слѣдуетъ употреблять лучше сильно дымящій бромистый водородъ, насыщенный при — 20°. Въ противномъ случаѣ, образуется только малое количество двубромистаго соединенія, и вмѣсто него получается жидкое вещество, состоящее, судя по запаху и по точкѣ кипѣнія, изъ пинаколина. Компактный осадокъ былъ отдѣленъ отъ жидкости и промывался до тѣхъ поръ водой, пока стекающая вода перестала давать муть съ азотнокислымъ серебромъ; затѣмъ онъ былъ высушенъ между филь-

1) Berl. Ber. 28, 454.

2) Относительно приготовленія бромистаго водорода мною приведены нѣкоторыя замѣчанія въ приложеніи.

травальной бумагой и выкристаллизованъ изъ петролейнаго эфира въ формѣ длинныхъ иголь. Количество полученнаго дибромида далеко не соотвѣтствуетъ теоріи, въ доказательство чего я здѣсь приведу добытые мною выходы:

I.	Изъ 440,0 гидрата пинакона	205,0 дибромида	= 45%
II.	„ 600,0 „ „	362,0 „ „	= 58,5%
III.	„ 190,0 „ „	115,0 „ „	= 58,5%
IV.	„ 800,0 „ „	510,0 „ „	= 61,6%
V.	„ 1500,0 „ „	878,0 „ „	= 56,6%

Какъ видно изъ этихъ данныхъ, самый большой выходъ двубромистаго соединенія равняется 61,6% по отношенію къ требуемому теоріей количеству, если принимать согласно указаніямъ Байера, что въ 100,0 гр. гидрата пинакона имѣется 50, ч. чистаго пинакона и 50 ч. воды. Этотъ, на первый взглядъ странный фактъ, зависитъ отъ образованія при этой реакціи другихъ продуктовъ и объясняется, пожалуй, слѣдующимъ сдѣланнымъ мною, наблюденіемъ. Бромистоводородную кислоту по выдѣленіи двубромистаго соединенія я обыкновенно употреблялъ опять въ дѣло, насытивъ ее предварительно вторично газообразнымъ бромистымъ водородомъ. По насыщеніи одной такой, уже бывшей въ употребленіи бромистоводородной кислоты, изъ нея выдѣлились по истеченіи одной ночи длинныя, тонкіе игольчатые кристаллы. Сперва я думалъ, что это тетраметил-этилен-дибромидъ, который могъ бы образоваться изъ оставшагося раствореннымъ въ бромистоводородной кислотѣ пинакона подъ влияніемъ газообразнаго бромистаго водорода. Но уже сама форма выдѣлившихся кристалловъ заставила меня усомниться въ томъ, что это — обыкновенный дибромидъ пинакона, такъ какъ этотъ послѣдній, какъ уже было замѣчено, выдѣляется въ компактныхъ хлопьяхъ, а полученное соединеніе выдѣлилось въ хорошо образованныхъ кристаллахъ. Свойства этихъ кристалловъ я сейчасъ подробнѣе опишу.

**Кристаллы двубромпинаколина, выдѣлившіеся при вторичномъ насыщеніи служившаго уже для обработки пинакона бромистаго водорода <sup>1)</sup>.**

Чтобы ближе изучить это соединеніе, я отдѣлил его отъ бромистоводородной кислоты и промывалъ водой, въ которой оно не растворяется, до тѣхъ поръ, пока стекающая вода не перестала давать муть съ растворомъ азотнокислаго серебра; затѣмъ высушилъ между фильтровальной бумагой и выкристаллизовалъ изъ петролейнаго эфира. Оказалось, что выдѣлившіеся кристаллы на самомъ дѣлѣ во многомъ отличаются отъ двубромистаго пинакона. Во-первыхъ, это соединеніе выдѣляется изъ раствора въ петролейномъ эфирѣ въ видѣ совершенно безцвѣтныхъ, хорошо образованныхъ отдѣльныхъ кристалловъ, между тѣмъ какъ дибромпинаконъ выкристаллизовывается въ видѣ сгруппированныхъ кристалловъ. Во-вторыхъ, кристаллы эти неперекристаллизованные плавятся при 69°—71°, послѣ перекристаллизации изъ петролейнаго эфира 73,5°—74,5°, безъ измѣненія, тогда какъ обыкновенный двубромистый пинаконъ плавится, по указаніямъ Павлова <sup>2)</sup>, Эльтекова <sup>3)</sup> при 140° и Каширскаго <sup>4)</sup> при 170° въ открытой трубкѣ, а по Couturier — въ закрытой при 171° <sup>5)</sup>. Въ-третьихъ, кристаллы диброммида пинакона легко измѣняются при храненіи и послѣ долгаго стоянія расплываются въ бурюю массу съ выдѣленіемъ бромистаго водорода, тогда какъ описываемое мною новое соединеніе даже послѣ двухлѣтняго храненія осталось неизмѣненнымъ. Точно также почти безъ измѣненія осталось оно и при температурѣ, далеко превышающей его точку плавленія, и лишь при 180° оно слегка окрасилось

1) Cf. Journal f. pract. Chem. 54, 429 и Chemiker Zeit. 1899 г.

2) An. 196, 124.

3) Ж. Р. Ф. Х. О. т. 14, 382.

4) Ж. т. 13, 84.

5) Ann. d. chim. et phys. (6) XXVI, 446.

въ буроватый цвѣтъ. Въ особенности же прочность ихъ доказывается тѣмъ, что изъ нихъ не выдѣлилось бромистаго серебра при дѣйствіи азотной кислоты и азотнокислаго серебра при обыкновенной температурѣ. Опредѣленіе содержания въ нихъ брома было сдѣлано по Carius'у при 150°.

0,150 gr. вещ. дали 0,2178 Ag. Br.

Найдено	Вычислено для
	$C_6H_{12}Br_2$
Br.—61,78 %	65,56 %

Такъ какъ это найденное слишкомъ малое содержаніе брома могло произойти отъ того, что при температурѣ 150° вещество не вполне разложилось, то и было предпринято вторичное опредѣленіе брома при 220°:

0,1725 вещества дали 0,2540 Ag. Br.

Найдено	Вычислено для
	$C_6H_{12}Br_2$
Br.—62,65 %	65,56 %

Затѣмъ, вещество это было подвергнуто элементарному анализу въ трубкѣ, открытой съ обѣихъ сторонъ, при доступѣ воздуха и кислорода; получены слѣдующія данныя:

	$CO_2$	$H_2O$
I 0,2545 вещества дали	0,2647	0,1013
II 0,2387 „ „	0,2483	0,093
III 0,2130 „ „	0,2245	0,0795

Четвертый анализъ былъ сдѣланъ въ закрытой трубкѣ:

0,187 вещества дали  $CO_2$  0,1953  $H_2O$  0,074. Итакъ, на основаніи элементарнаго анализа и опредѣленія брома, слѣдуетъ такой процентный составъ кристалловъ:

Найдено	Вычислено для $C_6H_{10}Br_2O$			
	I	II	III	IV
C 28,74 %	28,36 %	28,73 %	28,39 %	29,5 %
H 4,47 %	4,32 %	4,13 %	4,38 %	4,91 %
Br 61,78 %	62,65 %			62,01 %

Изъ данныхъ анализовъ видно, что полученные для брома, водорода и углерода числа не соотвѣтствуютъ составу

двубромистаго тетраметил-этилена а скорѣе подходят къ составу двубромистаго соединенія состава  $C_6H_{10}Br_2O$ . Такое соединеніе могло получиться только изъ пинаколина, замѣщеніемъ въ немъ двухъ атомовъ водорода двумя атомами брома, такъ какъ, какъ уже выше указано, при употребленіи недостаточно насыщенной бромисто-водородной кислоты кромѣ двубромистаго пинакона образуется и пинаколинъ, то я предполагалъ, что эти кристаллы получились дѣйствіемъ примѣшаннаго къ бромистому водороду свободнаго брома на находящійся въ растворѣ пинаколинъ. Чтобы установить вѣрно ли предположеніе, что названные кристаллы представляютъ собою, именно, дибромпинаколинъ, я старался получить послѣднее соединеніе синтетически, съ цѣлью сравненія его свойствъ со свойствами полученныхъ мною кристалловъ. Для этой цѣли къ пинаколину съ т. к.  $106^0-107^{01}$ ), растворенному въ обыкновенномъ эфирѣ, я прибавлялъ при охлажденіи до  $0^0$  брома до тѣхъ поръ, пока окрашиваніе при этой температурѣ больше не исчезало<sup>2)</sup>. Сначала выдѣлилось какое-то кристаллическое соединеніе безъ замѣтнаго выдѣленія бромистаго водорода (продуктъ присоединенія брома?). По мѣрѣ того, какъ количество образующихся кристалловъ увеличивалось, началось усиленное выдѣленіе бромистаго водорода. Вслѣдъ за тѣмъ наступилъ моментъ полного растворенія сначала выдѣлившихся кристалловъ и черезъ непродолжительное время снова началось выдѣленіе кристалловъ, но уже иного вида, чѣмъ первые — кристалловъ двубромистаго пинаколина. Полученные такимъ образомъ кристаллы были отдѣлены отъ маточнаго раствора, промыты водой для удаленія бромистаго водорода, прожаты между пропускной бумагой и перекристаллизованы изъ петролейнаго эфира. Оказалось, что

1) Пинаколинъ мнѣ любезно былъ предоставленъ Е. А. Лучиннымъ.

2) При комнатной температурѣ это окрашиваніе черезъ нѣсколько минутъ исчезло.

свойства этого вещества: форма кристалловъ, запахъ и точка плавленія  $73,5^0-74^0$  вполне тождественны со свойствами кристалловъ, описанныхъ выше. Здѣсь слѣдуетъ еще указать, что послѣ насъ это соединеніе недавно получено R. Scholl'омъ и O. Weil'омъ<sup>1)</sup> при изслѣдованіи таутомеріи пинаколин-нитримина; въ сообщеніи объ этомъ изслѣдованіи, между прочимъ, упоминается, что пинаколин-нитриминъ даетъ съ бромомъ тотъ же самый двубромистый пинаколинъ  $C_6H_{10}Br_2O$  (т. п. 74,5), который можно получить и изъ самага пинаколина.

Чтобы доказать кетонный характеръ полученныхъ мною при обработкѣ пинакона бромистымъ водородомъ кристалловъ, я старался получить изъ него оксимъ, что мнѣ и удалось. Съ этой цѣлью къ растворенному въ спиртѣ веществу прибавлялось требуемое количество углекислаго натрія и хлористоводороднаго гидроксилamina. По истеченіи приблизительно одной недѣли запахъ смѣси измѣнился: рѣзущій запахъ кристалловъ исчезъ. Послѣ отгонки спирта на водяной банѣ оставшійся водный растворъ выбалтывался 4 раза обыкновеннымъ эфиромъ. Отъ слитыхъ эфирныхъ вытяжекъ большая часть эфира была удалена отгонкой на водяной банѣ, а остатокъ оставленъ для кристаллизаціи при обыкновенной температурѣ. По испареніи эфира, получились мелкіе желтоватые кристаллы, пропитанные жидкостью. Для удаленія послѣдней я прожалъ ихъ между пропускной бумагой и перекристаллизовалъ еще разъ изъ спирта, но и къ такимъ образомъ полученнымъ кристалламъ все еще было примѣшано очень незначительное количество жидкаго продукта. Послѣ высушиванія между фарфоровыми пластинками кристаллы эти плавилась при  $83^0-84^0$ .

1) Chemiker Zeitung, 1899 № 18, 198.

### Переведеніе двубромистаго пинакона въ тетраметил-этиленъ по Baeyer-Thiele<sup>1)</sup>.

Чтобы перевести дибромпинаконъ въ тетраметил-этиленъ, онъ былъ перенесенъ въ уксусную кислоту, куда прибавлялось небольшими порціями нужное количество цинковой пыли, причемъ наблюдалось за тѣмъ, чтобы температура смѣси не поднималась выше 25°. На каждые 100,0 gr двубромистаго пинакона было взято 50,0 gr цинковой пыли и 500,0 к. с. концентрированной уксусной кислоты. По прибавленіи всего количества цинка, жидкость была разбавлена большимъ количествомъ воды, верхній слой отдѣленъ отъ нижняго, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ. Въмѣсто ожидаемаго тетраметил-этилена я получилъ углеводородъ, который началъ кипѣть при 75° и температура кипѣнія котораго безостановочно дошла до 300°. Выше этой температуры я не продолжалъ перегонки. Причину этой моей неудачи, какъ при первомъ, такъ и при второмъ опытѣ по этому способу, надо приписать слишкомъ неточнымъ указаніямъ Baeyer'a-Thiele. Они не указываютъ на одно весьма важное обстоятельство, именно: что смѣсь должна безостановочно и очень сильно взбалтываться во все время веденія указанной реакціи. При послѣдующихъ повтореніяхъ этой реакціи, при соблюденіи всѣхъ нужныхъ условій, мною дѣйствительно полученъ этимъ способомъ весьма хорошій выходъ гексилена. Чтобы и другіе изслѣдователи не впали въ ту-же ошибку, какъ я, и не тратили бы напрасно времени, труда и матеріала изъ-за неточныхъ данныхъ Baeyer-Thiele, я опишу по возможности точно производство этой операци. Двубромистый тетраметил-этиленъ, получаемый изъ пинакона дѣйствіемъ бромистаго водорода, помѣщается въ сравнительно большую толстостѣнную бутылку съ хорошо пригнанной пробкой и

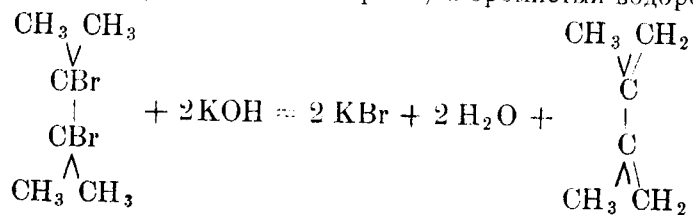
1) Berl. Ber. 28, 454.

обливается нужнымъ количествомъ концентрированной уксусной кислоты — 40,0 gr. дибромиды требуютъ 200 к. с. кислоты. Дибромидъ при этомъ не весь растворяется. Къ смѣси прибавляютъ мало-по-малу 20,0 gr. цинковой пыли при постоянномъ очень сильномъ взбалтываніи. На послѣднее обстоятельство нужно обращать особенно большое вниманіе, такъ какъ отъ этого зависитъ удача реакціи. Если же ограничиться лишь тѣмъ, что каждый разъ по прибавленіи цинковой пыли смѣсь взбалтывать не очень сильно, то цинкъ собирается въ круглой формы комки, которые, не растворяясь, скопляются на днѣ сосуда — и тогда реакція протекаетъ уже далеко не удовлетворительно. Въ то-же время надо обращать вниманіе и на температуру, при которой производится реакція: она не должна быть ниже 15° и выше 25°; въ первомъ случаѣ реакція будетъ идти весьма медленно, а во второмъ, подъ влияніемъ находящагося въ растворѣ бромистаго цинка, можетъ произойти полимеризація образующагося углеводорода. Поэтому, производящій реакцію долженъ имѣть всегда подъ рукой сосудъ съ холодной водой и по мѣрѣ надобности охлаждать бутылку. Впрочемъ, надо замѣтить, что при производствѣ этой реакціи происходитъ лишь слабое разогрѣваніе. Описаннымъ способомъ мною было получено изъ 280,0 двубромистаго пинакона 77,0 gr, изъ 240,0 gr—61,0 gr, изъ 205,0 gr—57,0 gr изъ 510,0—141,0 gr неочищеннаго углеводорода. Для очистки полученный углеводородъ былъ подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ. Получились всего двѣ фракціи: I 72°—100° II, кипящая выше 100°. Вторую фракцію я болѣе не фракціонировалъ, а первую раздѣлилъ опять на 2 части: I 72°—80° и II 80°—100°. При дальнѣйшей фракціонировкѣ часть, кипящая при 80°—100°, почти совершенно исчезла, — т. е. присоединилась частью къ фракціи выше 100°, большею же частью къ фракціи 72°—80°, такъ что въ концѣ концовъ, кромѣ высоко кипя-

щей фракции, получилась фракция, которая, послѣ неоднократной перегонки съ дефлегматоромъ надъ металлическимъ натріемъ, приняла постоянную точку кипѣнія 72,5°—74°. Въ колбѣ послѣ каждой перегонки оставался буро-желтый остатокъ. Собравъ эти остатки, я разложилъ ихъ водою, причемъ они перешли въ желтую маслянистую жидкость. Этотъ продуктъ мною ближе не изслѣдованъ (третичный спиртъ?) Въ связи съ синтезомъ Ваеуег'а я опишу контролируемый мною методъ Couturier, по которому также, какъ и по Ваеуег'у, тетраметил-этиленъ получается изъ двубромистаго пинакона, но немного инымъ способомъ.

### Тетраметил-этиленъ по Couturier<sup>1)</sup>.

Методъ этотъ сводится къ тому, что отъ двубромистаго пинакона отнимаютъ два атома брома посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали. По теоріи, собственно говоря, нужно ожидать, что получится не тетраметил-этиленъ, а дизопрпениль, такъ какъ спиртовый растворъ ѣдкаго кали, какъ извѣстно, отнимаетъ не бромъ, а бромистый водородъ:



По словамъ же Couturier, этотъ случай представляетъ исключеніе изъ общаго правила, такъ что ѣдкій кали здѣсь отщепляетъ только бромъ, и получается тетраметил-этиленъ. Тетраметил-этиленъ былъ приготовленъ въ данномъ случаѣ согласно съ указаніями Couturier разложеніемъ двубромистаго пинакона посредствомъ спиртоваго раствора ѣдкаго кали. Для производства этой реакціи къ спиртовому раствору, содержащему нѣсколько болѣе ѣд-

1) Annal. et chim. et d. phys. (6) XXVI. 446.

каго кали, нежели слѣдовало по вычисленію, при нагрѣваніи прибавлялось 120,0 дибромида. Колба, въ которой велась реакція, была соединена съ прямо поставленнымъ холодильникомъ, такъ что образующійся углеводородъ сейчасъ же отгонялся въ охлаждаемый приемникъ.

Реакція велась при нагрѣваніи на масляной банѣ при температурѣ 140°—150°. Перегонъ взбалтывался съ большимъ количествомъ воды, причемъ примѣшанный спиртъ въ ней весь растворялся, а углеводородъ собирался на ея поверхности. Онъ былъ промытъ, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и представлялъ изъ себя прозрачную, легко подвижную жидкость, легче воды, съ запахомъ, почти совсѣмъ не напоминающимъ запахъ тетраметил-этилена. Вещество это кипитъ непостоянно. При фракціонированной перегонкѣ изъ сырого продукта получились 3 фракціи:

1) 69°—74° II) 74°—130° III) 130°—140°.

послѣднія двѣ фракціи въ очень маломъ количествѣ и IV) остатокъ, который былъ перегнанъ въ разрѣженномъ пространствѣ, такъ какъ при перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ онъ значительно измѣняется. Когда при перегонкѣ этого остатка температура дошла до 60°, въ охлаждаемомъ приемникѣ началось выдѣленіе кристалловъ. Перегонка въ этотъ моментъ была прекращена, причемъ все оставшееся въ колбѣ количество вещества превратилось въ кристаллическую массу. Кристаллы эти получены мною два раза. При первомъ опытѣ изъ 115,0 gr., дибромпинакона получилось около 6,0 gr., а при второмъ—изъ такого же количества дибромида — около 5-ти gr.

При изслѣдованіи остальныхъ полученныхъ при разложеніи дибромпинакона спиртовымъ КОН фракцій, главное вниманіе было обращено на первую фракцію въ виду того, что она составляетъ почти  $\frac{1}{3}$  всего полученнаго продукта и въ этой именно фракціи долженъ былъ заключаться искомый гексилень. Эта фракція послѣ доказаннаго реакціей Бейльштейна отсутствія въ ней брома, перегонялась надъ

металлическимъ натріемъ до тѣхъ поръ, пока онъ не пересталъ окрашиваться въ буро-красный цвѣтъ. Послѣ такой обработки углеводородъ кипитъ при  $69^{\circ}$ — $74^{\circ}$  подь обыкновеннымъ давленіемъ (750 mm.), съ бромомъ реагируетъ съ сильнымъ трескомъ и моментально обезцвѣчиваетъ растворъ перманганата.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса при  $0^{\circ}$  и при  $18^{\circ}$  дало:  
 Вѣсъ воды при . . . . .  $0^{\circ}$  = 4,9984  
 Вѣсъ того же объема углеводорода при . . .  $0^{\circ}$  = 3,674  
 Вѣсъ воды при . . . . .  $18^{\circ}$  = 4,9855  
 Вѣсъ того же объема углеводорода при . . .  $18^{\circ}$  = 3,5780  
 Удѣльный вѣсъ углеводорода при . . . . .  $0^{\circ}$  = 0,7350  
 Удѣльный вѣсъ углеводорода при . . . . .  $18^{\circ}$  = 0,7177  
 Удѣльный вѣсъ тетраметил-этилена при  $0^{\circ}$  по Павлову<sup>1)</sup> = 0,712, а дипропенила по Couturier при  $0^{\circ}$  = 0,7565.  
 Определеніе лучепреломленія этого углеводорода въ аппаратъ Пульфриха при  $18^{\circ}$  дало: уголъ преломленія =  $49^{\circ}31'$ ,  $ND = 1,4248$ .

Отсюда по формулѣ Лоренцовъ вычисляется молекулярная рефракція = 29,32. Для соединенія  $C_6H_{12}$  съ одной двойной связью вычисляется — 29,40. и для  $C_6H_{10}$  (дизопропенила) съ двумя двойными связями — 28,930.

Для дальнѣйшей характеристики полученнаго углеводорода изучалось отношеніе его къ брому и хлористоводородной кислотѣ.

### Присоединеніе брома къ углеводороду Couturier<sup>2)</sup>

#### Опытъ I.

Реакція была произведена въ эфирномъ растворѣ при температурѣ —  $10^{\circ}$ . Полученные кристаллы обладаютъ рѣзкимъ запахомъ. Определеніе въ нихъ брома дало:

1) Ann. d. Chemie 196, 124.

2) Journal f. prakt Chemie 1899, 293.

0,1631 gr. дали 0,2541 gr. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_6H_{12}Br_2$
Br 66,21 %	65,56 %.

При обработкѣ петролейномъ эфиромъ большая часть кристалловъ растворяется и только небольшое количество остается нераствореннымъ. Остатокъ этотъ не растворяется ни въ эфирѣ, ни въ спиртѣ, ни въ бензолѣ. Растворимая же въ петролейномъ эфирѣ часть кристалловъ выдѣляется изъ раствора въ немъ въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ, очень сходныхъ съ кристаллами двубромистаго тетраметил-этилена. Плавятся они при  $133^{\circ}$ — $137^{\circ}$ . Определеніе брома въ нихъ дало:

0,1465 gr. вещ. дали 0,2248 gr. AgBr.

Найдено	Вычислено для $C_6H_{12}Br_2$
Br. 65,25 %	65,56 %.

Это бромистое соединеніе легко измѣняется при храненіи подобно бромистому тетраметил-этилену. Послѣ шестимѣсячнаго стоянія кристаллы эти сильно измѣнились и при опредѣніи брома:

0,0593 gr дали	0,0680 gr Ag Br
Найдено	Вычислено $C_6H_{11}Br$
Br 48,48 %	49,09 %

Какъ видно изъ этихъ чиселъ двубромистое соединеніе вслѣдствіе выдѣленія бромистаго водорода превратилось въ соединеніе съ составомъ монобромида.

#### Опытъ II.

При второмъ опытѣ бромированія реакція была произведена въ растворѣ петролейнаго эфира, причемъ опять получились два соединенія: одно — растворимое въ обыкновенныхъ растворителяхъ, а другое — нерастворимое въ нихъ. Определеніе брома въ нерастворимой части дало:

0,1495 gr дали —	0,2528 gr Ag Br
Найдено	Вычислено для $C_6H_{10}Br_4$
Br 71,90 %	79,60 %

Чтобы очистить этот последний продукт, я попытался отыскать для него растворитель, и действительно, мне удалось растворить его в нагретой почти до  $80^{\circ}$  концентрированной уксусной кислоты. По охлаждении из этого раствора выделяются хорошо образованные кристаллы призматической формы. Кристаллы плавятся в запаянной трубке при  $141^{\circ}$  без разложения и застывают при  $84^{\circ}$ . Сплавленное раз вещество при втором определении плавилось при  $139^{\circ}$ , а при третьем  $137,5^{\circ}$ , причем уже немного изменялось. Вещество это растворяется и в сероуглероде. Определение брома в этом веществе после перекристаллизации его из уксусной кислоты дало следующее:

0,1480 вещ. дали	0,273 Ag Br
Найдено	Вычислено для $C_6H_{10}Br_4$
Br. 78,55 %	79,60 %.

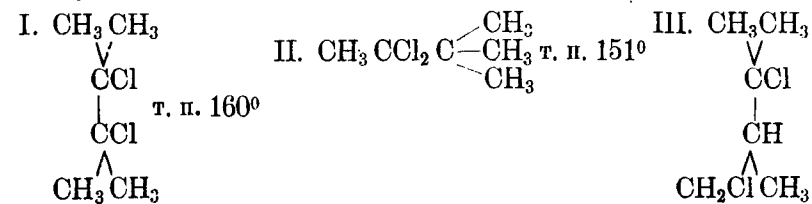
### Присоединение хлористого водорода к углеводороду Couturier<sup>1)</sup>.

Реакция была произведена при обыкновенной температуре. Получился хлоропродукт, который кипел  $115^{\circ}$ — $174^{\circ}$  с выделением, хотя и незначительным, хлористого водорода. Этот продукт хлористого водорода больше уже не присоединяет даже при обработке насыщенной при  $-20^{\circ}$  хлористоводородной кислотой в запаянной трубке при  $160^{\circ}$ . При перегонке в разреженном пространстве полученный хлорур не разлагается; под конец перегонки на стенках и особенно на шейке колбы выделяются звездчатые кристаллы, похожие на кристаллы снега. Так как полученный хлорур ни фракционированной перегонкой, ни замораживанием, совершенно невозможно было разделить на составные части, между тем как, судя по неосто-

1) Journal f. prakt. Chemie 1899, 296.

янтву точки кипения, он состоит из смеси различных хлоруров, то его обрабатывали водой при обыкновенной температуре в запаянной трубке. По истечении двух недель растворилась только часть его. Так как из этого водного раствора удалось выделить диметил-изопропилкарбиноль с точкой кипения  $117$ — $118^{\circ}$ , то очевидно, что растворимая в воде часть хлорура состояла из третичного хлористого гексила. Оставшаяся при обработке водой нерастворенная часть хлорура обрабатывалась при тех же условиях влажной окисью серебра, причем опять получилось небольшое количество указанного спирта. Остаток, полученный после ряда таких обработок, кипел под обыкновенным давлением при  $130^{\circ}$ — $174^{\circ}$  без разложения.

При перегонке под давлением  $17$  mm он кипит при  $50$ — $70^{\circ}$ ; как только температура доходит до  $60^{\circ}$ , выделяются такие же кристаллы, как выше указано. Кристаллы эти настолько летучи, что исчезают уже при прожимании между пропускной бумагой. Наскоро отжатые от жидкой части кристаллы плавятся в запаянной трубке при  $114^{\circ}$ . За чистоту этих кристаллов нельзя ручаться, так как вследствие необычайной их летучести о перекристаллизации и не могло быть речи. Надежда открыть в них одно из следующих двуххлористых соединений не оправдалась:



Что касается второй и третьей фракции веществ, полученных при перегонке продуктов разложения дибромпинакона спиртовым раствором ждкого кали, то я уже указал на то, что их получено недостаточное для подробного исследования количество. Основываясь на имью-

щихся данных, можно высказать предположение, что вторая фракция вещества состоит из смеси углеводорода первой фракции с третьей фракцией, состоящей главным образом из непредельного эфира с точкой кипения 130°—134°. Эфир этот по своим свойствам очень похож на этилвалерильный; он не представляет чистого продукта, так как в нем содержится еще некоторое количество бромсодержащего вещества, от которого по незначительности материала нельзя было освободить его.

### Кристаллы, полученные из высококипящей части углеводорода Couturier.

Точка плавления определялась три раза. Свеже полученный сырой продукт плавился при 152°. По истечении некоторого времени, приблизительно месяца, опять было сделано определение точки плавления; кристаллы тогда плавлись при 150°; через месяц было сделано третье определение, причем кристаллы плавлись при 146,5°.

Определение в них брома дало следующее:

I. В свеже приготовленном продукте:

0,2268 gr. вещества дали 0,3468 Ag. Br.

Найдено Вычислено для  $C_6H_{12}Br_2$

Br. 65,03% 65,56%

II. В продукте, стоявшем около месяца:

0,2068 gr. вещества дали 0,2624 Ag. Br.

Отсюда вычисляется 53,91% Br.

Определение C и H в свеже-приготовленном продукте:

I. 0,2328 gr. вещества дали 0,2627  $CO_2$  и 0,1062  $H_2O$

II. 0,2890 gr. „ „ 0,3276  $CO_2$  и 0,1345  $H_2O$

Найдено I II Вычислено для  $C_6H_{12}Br_2$

C 30,68% 30,83% 29,50%

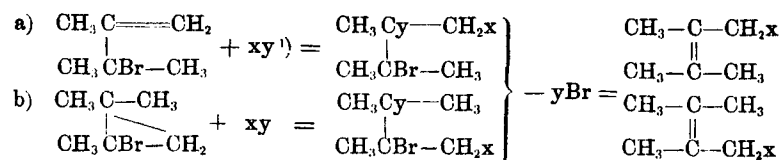
H 5,07% 5,15% 4,91%

Судя по данным определения брома, углерода и водорода, нужно полагать, что свеже-приготовленный продукт представляет собою дибром-тетраметил-этилен,

успевший улетучиться вместе с парами спирта, не вводя в реакцию. Тот же продукт выделяется также при замораживании свеже-приготовленного углеводорода. Если оставить отогнанный от жидкого кали и промытый водою продукт при низкой  $t^0$ , то выделяются маленькие игольчатые кристаллики, представляющие собою то же бромистое соединение. Из полученных данных можно вывести следующие заключения.

При разложении дибром-тетраметил-этилена спиртовым раствором жидкого кали получают несколько продуктов, между которыми преобладает углеводород первой фракции. Этот углеводород не представляет собою чистый тетраметил-этилен, как говорит Couturier, а смесь, по крайней мере, двух углеводородов: один из них тетраметил-этилен, а другой или диизопропилен, или же углеводород с замкнутой группировкой. На это указывает точка кипения углеводорода, удельный вес его, а главным образом, отношение углеводорода к брому и к хлористоводородной кислоте. Как уже сказано, образование тетраметил-этилена, несомненно, имеет место при этой реакции. Факт этот, впервые подмеченный Couturier, относится к редким и никак еще непредвиденным случаям изомеризации углеводородов ряда  $C_nH_{2n-2}$  в  $C_nH_{2n}$  и объяснение, данное им этому факту, требует тщательной проверки, так как оно не согласуется с общепринятыми представлениями о действии спиртовой щелочи на галоидангидриды спиртов различной атомности. Полученные данные могут быть истолкованы различным образом и, между прочим, согласно с предположениями проф. Кондакова, который склонен допустить здесь новый случай изомеризации. Кондаков объясняет образование тетраметил-этилена при разложении дибромистого тетра-





Если же тетраметил-этиленъ образуется вслѣдствіе превращенія углеводородовъ — дизопрпенила или триметиленныхъ, то это и будетъ новый случай изомеризаціи циклопараффиновъ, циклоолефиновъ или производныхъ дивинила въ олефины, случай никѣмъ еще не указанный и совершенно отличный отъ случаевъ изомеризаціи углеводородовъ ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  безъ перехода въ другой рядъ, изучаемыхъ въ Петербургской лабораторіи.

### Приготовленіе углеводорода Couturier на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ<sup>2)3)</sup>

168,0 гр. двубромистаго тетраметил-этилена нагрѣвались вмѣстѣ съ насыщеннымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи 5 ч., послѣ чего жидкость изъ колбы отгонялась до суха на водяной банѣ. Полученный перегонъ разбавлялся большимъ количествомъ воды, причѣмъ спиртъ

1)  $xy$  подлежатъ опредѣленію и можетъ быть водородомъ, если почти всегда выдѣляющійся изъ запаяныхъ трубокъ при разложеніи спиртовой щелочью въ нихъ галоидныхъ углеродистыхъ соединенийъ газъ — водородъ.

2) Образованіе триметил-этилена при полученіи изопрена по способу Вилліамса и Тильдена или при приготовленіи того же изопрена по способу Кондакова (Ж. 21,36) разложеніемъ спиртовой щелочью монохлорида  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3$  не есть ли случай изомеризаціи изопрена, подобный изомеризаціи дизопрпенила въ тетраметил-этиленъ.

Кстати нельзя не отмѣтить здѣсь, что Ппательевъ (Ж. 1897, 170), а затѣмъ и Мокіевскій совершенно неправильно освѣщаютъ вопросъ о строеніи изопрена, приписывая, повидимому, рѣшеніе его только себѣ и игнорируя изслѣдованія Гадзядскаго и Кондакова (Ж. 21,36; 24,513).

3) Опыты эти были произведены не мною, а Е. А. Лучининимъ, любезно сообщившимъ мнѣ его результаты.

растворился въ ней, между тѣмъ какъ образовавшійся углеводородъ всплылъ на поверхность. Всплывшій слой былъ промытъ водою, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ. Получились слѣдующія фракціи:

I 69°—73° II 74°—130° III 134°—144°.

Первая фракція состоитъ, по всей вѣроятности, изъ тетраметил-этилена + еще одинъ непредѣльный углеводородъ (дизопрпенилъ?). Вторая фракція, вѣроятно, представляетъ собою смѣсь фракціи I съ фракціей III.

Третья фракція кипитъ почти вполне при 134° и только при послѣднихъ капляхъ температура поднимается до 144°. Нужно полагать, что эта фракція состоитъ ихъ эфира съ примѣсью незначительнаго количества бромосодержащаго вещества; это послѣднее, должно быть, и обуславливаетъ поднятіе температуры при послѣднихъ частяхъ.

Такъ какъ въ моемъ распоряженіи все еще не было достаточнаго количества тетраметил-этилена, а методъ Couturier оказался негоднымъ для приготовленія этого гексилена, а равно какъ и методъ Байера-Тиле, давшіе не вполне удовлетворительные выходы гексилена по отношенію ко взятому пинакону, вслѣдствіе образованія побочныхъ продуктовъ, то я рѣшилъ на этотъ разъ воспользоваться способомъ Павлова. При этомъ у меня имѣлась цѣль установить, который изъ указанныхъ методовъ самый удобный и дастъ наилучшій препаратъ.

### Приготовленіе тетраметил-этилена по способу Павлова.<sup>1)</sup>

Павловъ, какъ уже было указано, приготовлялъ углеводородъ изъ іодюра диметил-изопропил-карбинола, разлагая его спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Чтобы приготовить нужный для этого спиртъ по способу Пряниш-

1) Ann. 196, 124.

никова<sup>1)</sup>, я прежде всего долженъ былъ имѣть цинкметиль. Для получения послѣдняго соединенія я воспользовался общепринятымъ способомъ для приготовления металлоорганическихъ соединеній, не представляющимъ при осторожномъ и аккуратномъ исполненіи никакой опасности. Вкратцѣ я опишу этотъ способъ.

### Полученіе цинкметила.

Цинкметиль получается изъ металлическаго цинка дѣйствіемъ іодистаго метила въ аппаратѣ, составленномъ по указаніямъ Ипатъева<sup>2)</sup>. Желѣзная бутылъ, употребляемая для отправки ртути, наполнялась прокаленными, затѣмъ вымытыми и высушенными цинковыми стружками (1400,0 gr) такъ, чтобы до верхней стѣнки бутылки оставалось около 5 с. незанятаго стружками пространства. Въ бутылъ затѣмъ было прибавлено 1500,0 іодистаго метила, и она была соединена съ обратнымъ холодильникомъ, внутренняя стеклянная трубка котораго была замѣнена мѣдной. Въ другой конецъ трубки холодильника была вставлена стеклянная трубка, согнутая подъ угломъ приблизительно въ 60° съ припаянной къ ней подъ прямымъ угломъ боковой трубкой; эта послѣдняя была соединена съ хлоркальціевымъ столбомъ и горѣлкой Бунзена, а первая была погружена въ ртутную ванну въ 18" высоты. Ванна имѣла двойную цѣль: закрыть аппаратъ отъ доступа воздуха и увеличить давленіе. Этотъ аппаратъ втеченіе двухъ недѣль держался при такой температурѣ, что изъ форштоса жидкость стекала обратно отдѣльными каплями. Уже черезъ шесть дней на форштосѣ можно было замѣтить бѣлый налетъ. Черезъ 12—14 дней аппаратъ, по охлажденіи, разбирался, а образовавшійся цинкметиль отгонялся съ прямымъ холодильни-

1) Ann. 162, 67.

2) Ж. Р. Ф. Х. О. т. XXVII, 364.

комъ. Приемникомъ служила круглодонная взвѣшенная колба, соединенная посредствомъ форштоса съ холодильникомъ. Черезъ пробку этой колбы, кромѣ того, проходила небольшая дѣлительная воронка и трубка, соединявшаяся съ большой бутылъю, служившей резервуаромъ для углекислаго газа; бутылъ была соединена съ аппаратомъ Киппа для получения углекислоты, пропускаемой при этомъ черезъ сѣрную кислоту и хлористый кальцій. Приемникъ постоянно охлаждался льдомъ. Выходъ цинкметила изъ вышеуказанныхъ количествъ реактивовъ равнялся 485,0 gr. Ипатъевъ получилъ слѣдующіе выходы:

$\text{CH}_3\text{I}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$
1400	390
1200	380
1400	412
1200	335
1100	324
1000	265
1100	300
1075	290
1075	311

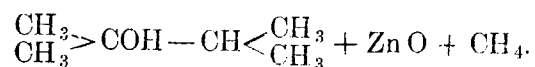
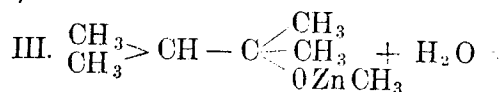
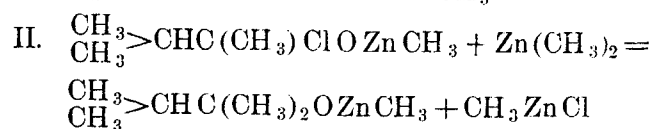
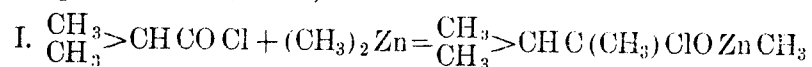
Этотъ способъ оказывается удобопримѣнимымъ и безопаснымъ.

### Приготовленіе диметил-изопропил-нарбинола.

Къ находящемуся въ приемникѣ цинкметилу черезъ дѣлительную воронку, при совмѣстномъ постоянномъ охлажденіи и взбалтываніи, прибавлялось по каплямъ нужное количество хлористаго изобутирила; реакція протекала при слабомъ шипѣннн. Употребляемый хлористый изобутирилъ частью былъ выписанъ отъ Kahlbaum'a, частью же былъ приготовленъ мною изъ изомасляной кислоты, изомасляно

кислого натрия и пятихлористаго фосфора<sup>1)</sup>. Какъ приготовленный мною, такъ и полученный отъ Kahlbaum'a, препараты содержали въ себѣ, хотя и незначительное количество, фосфора (0,126—0,246 %). Чтобы получить препаратъ совершенно чистый, я кипятилъ его съ сухой натрiевой солью изомасляной кислоты съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ.<sup>2)</sup> Послѣ полного очищенiя препаратъ кипѣлъ при 90"—92".

Смѣсь цинкметила съ хлористымъ изобутириломъ оставалась въ колбѣ въ продолженiе одной недѣли, причеиъ она закристаллизовалась. Изъ этой кристаллической массы спиртъ полученъ былъ разложениемъ ея ледяной водой съ примѣсью соляной кислоты для растворенiя выделяющагося гидрата окиси цинка.<sup>3)</sup>



Верхнiй слой былъ слить, а нижнiй водный подвергнуть перегонкѣ до тѣхъ поръ, пока съ водяными парами еще переходилъ спиртъ. Верхнiй слой дестиллата былъ опять слить и смѣшанъ съ первымъ. Водный же растворъ былъ снова перегнанъ, верхнiй маслянистый слой снова слить, и эта операцiя продолжалась такъ долго, пока водный слой уже содержалъ очень незначительное количество спирта,

1) По указанию Прянишникова А. 162, 68.

2) *ibid.*

3) Я воспользовался рецентомъ Прянишникова А. 162, 68.

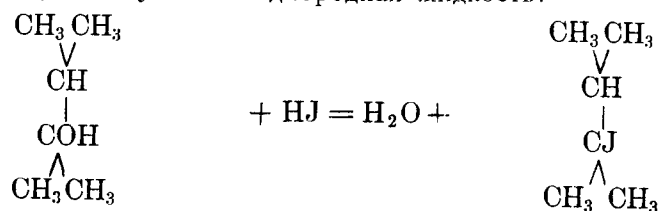
которое было выдѣлено поташемъ. Такимъ образомъ, изъ 485,0 gr. цинкметила + 270,0 gr. хлористаго изобутирила получились 226,0 gr. спирта = 86 % по отношенiю къ теоретическому выходу. Весь спиртъ былъ растворенъ въ большомъ количествѣ воды, причеиъ около 30,0 gr. остались нерастворенными. Эта нерастворимая часть по точкѣ кипѣнiя и другимъ физическимъ свойствамъ оказалась тетраметил-этиленомъ, который образовался прямо изъ спирта вслѣдствiе отщепленiя воды. Это явленiе уже часто наблюдалось при приготовленiи третичныхъ спиртовъ по способу Бутлерова: такъ напр. Jawein'омъ<sup>1)</sup> при полученiи диметил-пропил-карбинола. Изъ воднаго раствора спиртъ былъ выдѣленъ мною тѣмъ же, какъ и ранѣе, способомъ, высушенъ надъ сплавленнымъ поташемъ и подвергнутъ фракционированной перегонкѣ. Получены слѣдующiя фракцiи: 1.) до 100°; 2.) 110—117°; 3.) 117—118°; 4.) 118—125°. Изъ фракцiй наибольшей была между 117—118, а другiя были очень незначительны. Эта то фракцiя и представляетъ собою гексиловый спиртъ. Полученная мною для спирта точка кипѣнiя соотвѣтствуетъ найденной Павловымъ, между тѣмъ какъ Прянишниковъ для того же спирта нашелъ точку кипѣнiя 112°—113°, каковое обстоятельство Павловъ объясняетъ тѣмъ, что Прянишниковъ недостаточно фракционировалъ свой спиртъ. Дѣйствительно, въ началѣ фракционировки большая часть кипитъ при 110°—114°, при дальнѣйшей же фракционировкѣ эта часть становится все меньше и, наконецъ, количество ея дѣлается совсѣмъ незначительнымъ.

### Приготовление iодюра диметил-изопропил-карбинола.

Получивъ спиртъ, я занялся приготовленiемъ его iодюра. Для этого спиртъ насыщался при 0° газообразнымъ iодис-

1) А. 195, 254.

тымъ водородомъ<sup>1)</sup>. Изъ образовавшихся первоначально двухъ слоевъ, при дальнѣйшемъ насыщеніи, нижній слой исчезъ, и получилась однородная жидкость:



Съ цѣлью удаленія свободнаго іода жидкость была взболтана со слабымъ растворомъ ѣдкаго кали. Промывная вода была подвергнута перегонкѣ, причемъ съ водяными парами перешла трудно-растворимая въ водѣ жидкость, которая по своему характерному запаху походила на кетонъ. Эта жидкость была слита и высушена надъ хлористымъ кальціемъ. По всей вѣроятности, этотъ продуктъ представляетъ метил-изопропил-кетонъ, получившійся, какъ побочный продуктъ, при Бутлеровской реакціи. Чтобы установить, обладаетъ ли дѣйствительно это вещество кетоннымъ характеромъ, оно было обработано въ спиртовомъ растворѣ хлористоводороднымъ гидроксиламиномъ въ присутствіи двууглекислаго натра. По истеченіи довольно продолжительнаго времени отъ этой смѣси былъ отогнанъ спиртъ на водяной банѣ и остатокъ, раздѣлившійся послѣ удаленія спирта на 2 слоя, извлекался нѣсколько разъ эфиромъ. Послѣ удаленія изъ вытяжки эфира остатокъ, обладающій ароматическимъ запахомъ, перегонялся; онъ кипѣлъ при 158—160°<sup>2)</sup>. Изъ отогнаннаго спирта нѣсколькими повторными отгонками также удалось выдѣлить небольшое количество того же вещества. Промытый и высушенный надъ хлористымъ кальціемъ свѣтложелтый іодюръ былъ подвер-

1) По способу Павлова. *Annal.* 196, 125.

2) По Nageli этотъ оксимъ кипитъ 157—158° (*Ber.* XVI, 2984.).

нуть, фракціонированной перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи. Главная часть перешла при 139°. Но въ виду того, что іодюръ, перегоняясь при обыкновенномъ давленіи, частью разлагался, то я попробовалъ перегнать его въ разрѣженномъ пространствѣ. Къ сожалѣнію, опытъ этотъ не удался, такъ какъ перегонка сопровождалась толчками, и часть іодюра переходила въ пріемникъ, не превратившись въ пары. Вслѣдствіе этого перегонку пришлось прервать. Такъ какъ перегонкой нельзя было вполне очистить іодюръ, то приступлено было къ замораживанію послѣдняго, чтобы этимъ путемъ отдѣлнить его отъ части низкокипящей. Однако и этотъ опытъ оказался неудачнымъ, потому что застывшій іодюръ представлялъ собою рыхлую массу, трудно отдѣлимую отъ жидкой части. Мнѣ оставалось только перевести іодюръ въ углеводородъ и изслѣдовать этотъ послѣдній, очищая его при надобности фракціонировкой.

### Переведеніе іодюра въ углеводородъ.

Для разложенія іодюра было взято нѣсколько большее, нежели слѣдовало по вычисленію, количество ѣдкаго кали, растворено въ тройномъ количествѣ спирта и къ нагрѣтому до кипѣнія при обратномъ поставленномъ холодильнике на водяной банѣ раствору, понемногу прибавлялся черезъ дѣлительную воронку іодюръ. По окончаніи реакціи полученный продуктъ былъ отогнанъ и смѣшанъ съ большимъ количествомъ воды, причемъ примѣшанный спиртъ въ ней растворился, а углеводородъ плавалъ наверху. Этотъ верхній слой былъ промытъ водой, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ. При этомъ получились слѣдующія фракціи: 1) 44—55°. 2) 55—65°. 3) 65—70°. 4) 70—73°. 5) 73—74°. Низкокипящая фракція

1) Павловъ *Ann.* 196, 124.

я обработать дымящей соляной кислотой, изъ нихъ главнымъ образомъ получились хлористый амилъ и хлористый гексилъ, которые я уже могъ отдѣлать другъ отъ друга дробной перегонкой. Полученный такимъ образомъ хлористый гексилъ я прибавилъ къ полученному описаннымъ ниже способомъ изъ чистаго гексилена. Изъ полученныхъ фракцій количество послѣдней фракціи было самое большое; она-то и представляетъ собою тетраметил-этиленъ.

Описавъ подробно 3 употребленные мною для получения тетраметил-этилена способа, а такъ-же способъ Эльтекова, я позволю себѣ сказать нѣсколько словъ объ относительной ихъ годности. Что касается способа Павлова, то онъ сопряженъ, особенно если требуется приготовить сравнительно большія количества, съ большою затратой времени; кромѣ того, онъ представляетъ много неудобствъ, такъ какъ получение хлористаго изобутирила и, въ особенности, цинкметила представляютъ собою операции далеко не пріятныя. Чистота полученнаго этимъ способомъ препарата также не соответствуетъ всѣмъ требованіямъ въ виду того, что въ немъ содержится, хотя и очень незначительная, примѣсь амилена, удаляемаго только послѣ продолжительной дробной перегонки, и то не вполне. Примѣсь эта объясняется тѣмъ, что въ третичномъ гексильномъ спиртѣ содержится нѣкоторое количество третичнаго амилового спирта — диметил-этил-карбинола, а послѣднее обстоятельство Павловъ въ свою очередь объясняетъ постояннымъ присутствіемъ въ хлористомъ изобутирилѣ хлористаго пропиона. Причину же послѣдняго тотъ-же авторъ видитъ въ присутствіи пропилового спирта въ изобутиловомъ спиртѣ, служащемъ для получения хлористаго изобутирила. Изъ указанныхъ данныхъ видно, что гексилень, полученный способомъ Павлова, не годится для полимеризаціи, такъ

1) Ап. 196, 123.

какъ вслѣдствіе примѣси къ нему амилена, кромѣ дигексилена, получились бы и полимеры амилена.

О способѣ Couturier я уже высказался при описаніи этого способа и указалъ на то, что посредствомъ его, вопреки словамъ Couturier, получается продуктъ не однородный, а смѣсь, по крайней мѣрѣ, двухъ углеводородовъ, которыхъ нельзя отдѣлать другъ отъ друга фракціонированной перегонкой, такъ какъ ихъ точки кипѣнія слишкомъ мало разнятся между собою. Принимая во вниманіе выше сказанное мнѣ кажется, что способу Байера нужно отдать предпочтеніе передъ другими испробованными мною способами по слѣдующимъ причинамъ. Во-первыхъ, этимъ методомъ получается препаратъ, принимающій послѣ непродолжительной фракціонировки постоянную точку кипѣнія и дающій съ бромомъ и съ хлористоводородной кислотой однородные продукты присоединенія, составъ которыхъ соответствуетъ теоретическому составу двубромистаго гексилена и хлористаго гексила, что въ свою очередь указываетъ на полную чистоту препарата. Во-вторыхъ, способъ этотъ очень удобенъ и требуетъ, при соблюденіи указанныхъ условій, для исполненія сравнительно немного времени. Единственный недостатокъ этого способа состоитъ въ томъ, что получается большое количество побочнаго высококипящаго продукта, вслѣдствіе чего чистаго гексилена образуется только около 65% требуемаго по отношенію къ взятому дибромпинакону теоріей количества.

По отношенію же ко взятому гидрату пинакона получается только около 49,5%, требуемаго теоріей количества. Демьяновъ, который также воспользовался послѣ насъ этимъ способомъ, получилъ изъ 1500,0 гидрата пинакона 225,0 гг гексилена, что соответствуетъ только 42% теоретическаго количества<sup>1)</sup>.

1) Демьяновъ „О дѣйствіи азотнаго ангидрида и азотнавой окиси на этиленовые углеводороды.

Хотя я и не воспользовался способом Эльтекова, но изъ данныхъ самаго Эльтекова можно заключить, что методъ его еще менѣе пригоденъ для полученія гексилена, чѣмъ способъ Павлова, во отношеніи же практической примѣняемости стоитъ на одномъ и томъ же уровнѣ со способомъ Couturier.

Въ обоихъ случаяхъ получаютъ два углеводорода: по способу Couturier — тетраметил-этиленъ и еще одинъ неполнѣй опредѣленный съ точностью углеводородъ, а по способу Эльтекова — тетраметил-этиленъ и гептиленъ Бутлерова и амиленъ, точки кипѣнія которыхъ разнятся такъ мало, что нельзя ихъ отдѣлить другъ отъ друга дробной перегонкой. Чтобы отдѣлить гексиленъ отъ гептилена, Эльтековъ былъ принужденъ обработать полученную смѣсь соляной кислотой и потомъ уже отдѣлить полученные хлористыя соединенія другъ отъ друга, такъ какъ точки кипѣнія въ этомъ случаѣ уже болѣе разнятся между собою. Изъ полученнаго такимъ образомъ хлористаго гексила онъ разложеніемъ его спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали приготовилъ тетраметил-этиленъ. Какъ видно изъ этихъ данныхъ, и этотъ способъ не отличается простою, сопряженъ съ потерями труда и матеріала, а гексиленъ получить чистымъ нельзя. Выходъ гексилена изъ взятыхъ количествъ амилена и іодистаго метила Эльтековымъ не обозначенъ.

Для производства опытовъ полимеризаціи гексилена мнѣ еще нуженъ былъ третичный хлористый гексилъ, поэтому мнѣ пришлось его приготовить.

### Полученіе третичнаго хлористаго гексила.

Для полученія этого соединенія я обработалъ углеводородъ тройнымъ объемомъ насыщенной при 0° соляной кислотой. Хлористоводородная кислота въ продолженіе одной недѣли была въ соприкосновеніи съ углеводородомъ, послѣ

чего я слилъ кислоту, а верхній слой промылъ водой, высушилъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегонялъ. Чистый третичный хлористый гексилъ перешелъ при 112°—114° и застывалъ при температурѣ — 19°. Это послѣднее его свойство даетъ намъ возможность судить о его чистотѣ, такъ какъ опытъ показалъ, что хлористый гексилъ, къ которому было примѣшано около  $\frac{1}{10}$  хлористаго амила при вышеуказанной температурѣ не застываетъ, на что указано уже выше при способѣ Павлова.

Теперь, имѣя весь нужный матеріалъ, я могъ приступить къ синтезу дигексилена.

## Синтезъ дигексилена.

### Опытъ I.

Съ самаго начала опытъ полимеризаціи гексилена подъ вліяніемъ  $ZnCl_2$  производился при обыкновенномъ давленіи, такъ какъ амиленъ и изобутиленъ при тѣхъ-же условіяхъ полимеризовались вполне удовлетворительно.

Но какъ показалъ опытъ, гексиленъ при этихъ условіяхъ не полимеризовался: смѣсь изъ гексилена и третичнаго хлористаго гексила послѣ трехдневнаго стоянія въ присутствіи хлористаго цинка оказалась съ такою точкою кипѣнія, изъ которой можно было заключить, что вещества остались неизмѣненными. Точно также не удался синтезъ и при 60° при обыкновенномъ давленіи.

### Опытъ II.

Синтезъ послѣ того былъ произведенъ въ запаянной трубкѣ. Смѣсь, служившая для предыдущаго опыта, нагрѣвалась съ новымъ количествомъ хлористаго цинка въ запаянной трубкѣ въ продолженіе 5 часовъ на водяной банѣ при 60°. Послѣ охлажденія трубка была вскрыта, содержимое было вылито въ ледовую воду и оставшійся гидратъ окиси цинка отмытъ разведенной соляной кислотой. Легкій, пла-

вавший надъ водой слой, былъ снятъ, промытъ водой, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ перегонкѣ. Какъ оказалось, и въ данномъ случаѣ полимеризаціи почти совсѣмъ не произошло, такъ какъ продуктъ кипѣлъ почти весь при  $75^{\circ}$ — $120^{\circ}$  и только приблизительно двадцатая часть всего продукта имѣла высшую точку кипѣнія. Такъ какъ высококипящая часть была очень незначительна, то для фракціонированной перегонки ея пришлось ждать получения большихъ количествъ этого-же вещества.

### Опытъ III.

Сдѣланъ былъ опытъ произвести синтезъ безъ помощи хлористаго гексила, только дѣйствіемъ хлористаго цинка на гексилень. 7 гр. чистаго гексилена нагрѣвались вмѣстѣ съ нужнымъ количествомъ хлористаго цинка въ запаянной трубкѣ на водяной банѣ при  $60^{\circ}$  впродолженіе 5 часовъ. Трубка потомъ была вскрыта и съ содержимымъ ея было поступлено точно также, какъ и при предыдущемъ опытѣ. При перегонкѣ оказалось, что углеводородъ остался неизмѣненнымъ, такъ какъ онъ почти весь перешелъ при  $72^{\circ}$ — $75^{\circ}$ .

### Опытъ IV.

11,0 гр. гексилена нагрѣвались съ нужнымъ количествомъ хлористаго цинка въ запаянной трубкѣ при  $100^{\circ}$  на водяной банѣ впродолженіе 5 часовъ. Послѣ этого трубка была вскрыта и содержимое обработано вышеуказаннымъ образомъ. Перегонка и въ этомъ случаѣ показала, что полимеризаціи не произошло, такъ какъ углеводородъ кипѣлъ, какъ и при предыдущемъ опытѣ, при  $72^{\circ}$ — $75^{\circ}$ .

### Опытъ V.

10,0 гр. гексилена нагрѣвались вмѣстѣ съ 13,0 гр. третичнаго хлористаго гексила и нужнымъ количествомъ хлористаго цинка въ запаянной трубкѣ впродолженіе 5 часовъ при  $100^{\circ}$  на водяной банѣ. Послѣ этого трубка была

вскрыта и содержимое ея обработано указаннымъ при предыдущихъ опытахъ образомъ. Промытый и высушенный надъ хлористымъ кальціемъ верхній слой при перегонкѣ распался на 2 фракціи:

I  $96^{\circ}$ — $120^{\circ}$

II  $120^{\circ}$ — $215^{\circ}$ .

### Опытъ VI.

12,0 гр. гексилена нагрѣвались съ 16,0 гр. хлористаго гексила и хлористымъ цинкомъ въ запаянной трубкѣ впродолженіе 8 часовъ при  $100^{\circ}$  на водяной банѣ. Промытый и высушенный продуктъ фракціонированной перегонкой былъ разбитъ на слѣдующія фракціи:

при обыкн. давл.  $\left\{ \begin{array}{l} \text{I } 87^{\circ}$ — $118^{\circ}$ — $40^{\circ}$ — $78^{\circ}$  \\ \text{II } 130^{\circ}— $160^{\circ}$ — $78^{\circ}$ — $100^{\circ}$  \\ \text{III выше } 160^{\circ}— $\text{выше } 100^{\circ}$  \end{array} \right\} при 14 mm.

Послѣдняя фракція перегонялась подъ давленіемъ 15 mm., при-чемъ получились двѣ фракціи:

I  $42^{\circ}$ — $92^{\circ}$

II  $101^{\circ}$ — $172^{\circ}$ .

Весь полученный продуктъ оказался содержащимъ хлоръ. Обѣ послѣднія фракціи,  $40^{\circ}$ — $92^{\circ}$  и  $109^{\circ}$ — $172^{\circ}$ , нагрѣвались втеченіе 4-хъ часовъ съ насыщенной при  $0^{\circ}$  соляной кислотой въ запаянной стеклянной трубкѣ, чтобы перевести ихъ сполна въ хлоропродуктъ. Затѣмъ трубка была открыта, продуктъ реакціи промытъ, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и фракціонированъ при 15 mm. давленія. Получились опять двѣ фракціи: I  $41^{\circ}$ — $80^{\circ}$  II  $80^{\circ}$ — $125^{\circ}$  (главнымъ образомъ  $100^{\circ}$ — $115^{\circ}$ ). Фракція  $80^{\circ}$ — $125^{\circ}$  была снова нагрѣта въ запаянной трубкѣ съ насыщенной при  $0^{\circ}$  соляной кислотой втеченіе 4-хъ часовъ. Промытый и высушенный надъ хлористымъ кальціемъ продуктъ былъ перегнанъ въ аппаратъ Брюля при 17 mm. давленія. Вещество начало кипѣть ниже  $85^{\circ}$ , но главная часть его пере-

шла при  $105^{\circ}$ — $110^{\circ}$ , а подь конецъ температура повысилась до  $115^{\circ}$ . Такъ какъ въ этомъ продуктѣ предполагалось присутствіе третичнаго хлористаго гексила, то для доказательства этого предположенія весь продуктъ былъ обработанъ влажною окисью серебра и потомъ отогнанъ съ водяными парами. При этомъ получились два слоя: нижній водный и верхній, состоящій изъ хлоросодержащаго продукта. Этотъ послѣдній опять былъ запаянъ съ насыщенной при  $0^{\circ}$  соляной кислотой и оставленъ на продолжительное время. Изъ водной же жидкости мнѣ удалось перегонкой выдѣлить продуктъ съ запахомъ и съ точкой кипѣнія третичнаго гексилового спирта, который могъ образоваться только на счетъ третичнаго хлористаго гексила, чѣмъ и доказано присутствіе его въ синтезированномъ дигексиленѣ; этимъ обстоятельствомъ и объясняется низкая точка кипѣнія.

### Опытъ VII.

17,0 gr. гексилена нагрѣвались вмѣстѣ съ 10,0 gr. полученной при предыдущемъ опытѣ низко-кипящей фракціи:  $87^{\circ}$ — $118^{\circ}$ , съ 14,0 gr. третичнаго хлористаго гексила и хлористымъ цинкомъ въ запаянной трубкѣ въ продолженіе 5-ти часовъ при  $100^{\circ}$  на водяной банѣ. Продуктъ реакціи былъ хорошо промытъ, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и перегнанъ при 18 mm. давленія.

Почти  $\frac{3}{4}$  всего количества перешли при  $40^{\circ}$ — $73^{\circ}$ , а остальное количество при  $75^{\circ}$ — $140^{\circ}$  (главнымъ образомъ при  $125^{\circ}$ ), причемъ остался еще небольшой вышекипящій остатокъ.

Къ этимъ двумъ частямъ перегона я прибавилъ фракцію  $130^{\circ}$ — $160^{\circ}$  (при обыкновенномъ давленіи), полученную при предыдущемъ опытѣ, и перегналъ эту смѣсь въ аппаратъ Брюля при давленіи 14 mm. Получены слѣдующія двѣ фракціи:

I  $40^{\circ}$ — $80^{\circ}$  (главнымъ образомъ  $72^{\circ}$ — $80^{\circ}$ )

II  $85^{\circ}$ — $125^{\circ}$

Въ послѣднемъ продуктѣ опредѣлялось количество содержащагося хлора:

0,1835 вещества дали 0,0844 gr. Ag Cl.

Найдено	Требуется для $C_{12}H_{25}Cl$
Cl 11,40 %	17,6 %.

### Опытъ VIII.

#### Присоединеніе хлористаго водорода къ неочищенному дигексилену.

Для этого опыта я употреблялъ фракцію  $85^{\circ}$ — $125^{\circ}$  при 14 mm., полученную при предыдущемъ опытѣ. Продуктъ этотъ нагрѣвался съ насыщенной при  $0^{\circ}$  хлористоводородной кислотой въ запаянной трубкѣ при  $150^{\circ}$  въ продолженіе 4-хъ часовъ, чтобы перевести его въ хлористый дигексилъ. Послѣ этого промытый и высушенный продуктъ перегонялся подь давленіемъ 15 mm. при  $88^{\circ}$ — $125^{\circ}$ .

Опредѣленіе хлора въ этомъ продуктѣ дало слѣдующее:

0,2605 gr. вещества дали 0,1303 Ag Cl

Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{25}Cl$
Cl 12,36 %	17,6 %

Какъ видно изъ анализа, продуктъ не состоитъ изъ хлористаго дигексилена, а, по всей вѣроятности, изъ смѣси послѣдняго съ дигексиленомъ и съ третичнымъ хлористымъ гексиломъ.

#### Очистка и изслѣдованіе полученныхъ продуктовъ полимеризаціи.

Какъ показала реакція Бейльштейна, всѣ полученные продукты содержали хлоръ. Съ цѣлью освободить ихъ отъ хлора, я кипятилъ фракціи:  $120^{\circ}$ — $215^{\circ}$  (опытъ V) и  $88^{\circ}$ — $125^{\circ}$  при 14 mm. (оп. VIII) со спиртовымъ раство-

ромъ ѣдкаго кали съ обратнымъ холодильникомъ. Однако, не смотря на то, что это кипяченіе было произведено два раза: — сперва впродолженіе двухъ часовъ, а потомъ впродолженіе шести часовъ, мнѣ все-таки не удалось отнять этимъ путемъ хлоръ. Продуктъ этотъ послѣ очищенія отгонкой съ водяными парами отъ ѣдкаго кали, промыванія водой и сушенія надъ хлористымъ кальціемъ, перегонялся при 170°—270°. Затѣмъ я попробовалъ перегонять этотъ продуктъ надъ металлическимъ натріемъ. Послѣ четырехъ такихъ перегонокъ, хлоръ все-таки не былъ вполне отщепленъ, но нужно полагать, что часть его была удалена, такъ какъ при каждой перегонкѣ точка кипѣнія продукта значительно понижалась: при первой перегонкѣ онъ кипѣлъ при 165°—234°, при второй 165°—216°, при третьей 166°—198°, а при послѣдней при 165°—190°. При дальнѣйшихъ же перегонкахъ точка кипѣнія уже болѣе не измѣнялась, а хлоръ, все-таки такъ и не удалось удалить вполне этимъ путемъ.

#### Обработка спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ запаянной трубкѣ.

Чтобы окончательно освободить вышеуказанный продуктъ отъ хлора, я попробовалъ обрабатывать его ѣдкимъ кали въ запаянной трубкѣ. Для этой цѣли онъ нагрѣвался съ насыщеннымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали въ запаянной трубкѣ впродолженіе 8-ми часовъ при 180°. Трубка была вскрыта, содержимое ея разбавлено большимъ количествомъ воды и подвергнуто перегонкѣ съ водяными парами. Плававший надъ водой слой отгона былъ промытъ, высушенъ надъ хлористымъ кальціемъ и подвергнутъ перегонкѣ; кипѣлъ онъ 100°—268°. Послѣ нѣсколькихъ перегонокъ онъ распался на двѣ фракціи: I 100°—174° и II 174°—254°. Послѣдняя фракція была нѣсколько разъ перегнана надъ металлическимъ натріемъ и распалась при этомъ на

слѣдующія фракціи: I. 174°—180, II. 180°—190° и III. 190°—200°; въ колбѣ остался незначительный высококипящій остатокъ. Послѣднія три фракціи, при дальнѣйшихъ перегонкахъ, точки кипѣнія не измѣнили, и, какъ показала реакція Бейльштейна, были вполне свободны отъ хлора. Всѣ онѣ представляли собою, какъ показали анализы, опредѣленіе плотности пара и лучепреломленія, дигексилень съ очень незначительной примѣсью гексилена.

#### Анализы.

Анализъ фракціи 174°—180°.

I	0,1502	вещества дали	0,4694	CO <sub>2</sub>	и	0,1914	H <sub>2</sub> O	
II	0,2160	"	"	0,6778	CO <sub>2</sub>	и	0,2694	H <sub>2</sub> O
Найдено						Вычислено для	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	
	I.		II.					
	C	85,219 %	85,55 %			85,71 %		
	H	14,11 %	13,84 %			14,29 %		

Анализъ фракціи 180°—190°.

I	0,2396	gr. вещества дали	0,7463	CO <sub>2</sub>	и	0,3065	H <sub>2</sub> O	
II	0,1756	"	"	0,5497	CO <sub>2</sub>	и	0,2225	H <sub>2</sub> O
Найдено						Вычислено для	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	
	I.		II.					
	C	84,87 %	85,25 %			85,71 %		
	H	14,62 %	14,06 %			14,29 %		

Анализъ фракціи 190°—200°.

	0,1704	gr. вещества дали	0,537	CO <sub>2</sub>	и	0,2144	H <sub>2</sub> O
Найдено						Вычислено для	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
	C	85,91 %				85,71 %	
	H	13,96 %				14,29 %	

#### Опредѣленіе лучепреломленія.

Всѣ эти опредѣленія произведены въ аппаратѣ Пульфриха, теоретическая молекулярная рефракція вычислена по числамъ Conrady.



брома было прекращено и растворъ оставленъ при обыкновенной температурѣ. По истеченіи нѣсколькихъ часовъ цвѣтъ превратился въ темно малиновый.

Такъ какъ присоединеніе брома, какъ видно изъ этого опыта, не удалось, то сдѣланъ былъ опытъ присоединенія бромистаго водорода. Для этого дигексилень нагрѣвался съ насыщенной при 0° бромистоводородной кислотой впродолженіи 6 часовъ въ запаянной трубкѣ при 180°. Послеъ этого трубка была вскрыта, содержимое ея послеъ удаленія бромистоводородной кислоты промыто водой, высушено на хлористомъ кальціи и перегнано въ разрѣженномъ пространствѣ. При первой перегонкѣ продуктъ этотъ кипѣлъ подъ давлен. 10 мм. при 80°--107°. Определеніе брома въ этомъ продуктѣ дало слѣдующее:

0,2763 gr. вещества дали	0,1953 Ag. Br.
Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{25}Br$ .
Br. 30,2 %	32,28 %

Определеніе лучепреломленія этого продукта въ аппаратѣ Пульфриха дало:

Уголъ преломленія при 19° . . .	42°50
$n_D$ . . . . .	1,46504
Удельный вѣсъ при 19° . . . .	1,0312

Отсюда вычисляется по формулѣ Лоренцовъ молекулярная рефракція = 66,732 Вычисляется для  $C_{12}H_{25}Br$  съ одной двойной связью 65,214.

Такъ какъ, судя по непостоянной точкѣ кипѣнія и по даннымъ определенія брома и лучепреломленія, продуктъ этотъ оказался нечистымъ, то я подвергнулъ его дальнѣйшей фракціонировкѣ подъ давл. 10 мм; причемъ онъ распался на двѣ фракціи; I 80°—100° II 100°—106°. Послеъ дня фракція кипѣла постоянно при означенной температурѣ. Определеніе брома въ ней дало слѣдующее:

0,173 gr вещества дали	0,1291 Ag Br
Найдено	Вычислено для $C_{12}H_{25}Br$
Br 31,73 %	32,28 %

При определеніи лучепреломленія въ аппаратѣ Пульфриха получилось слѣдующее:

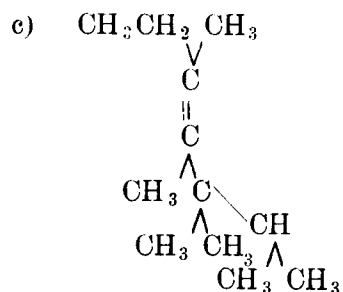
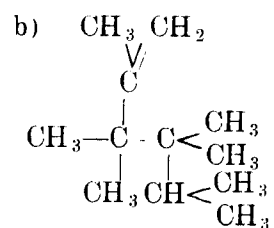
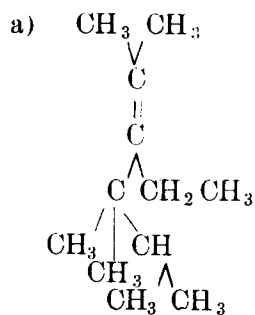
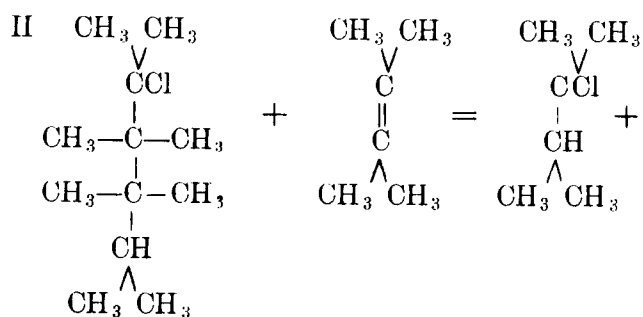
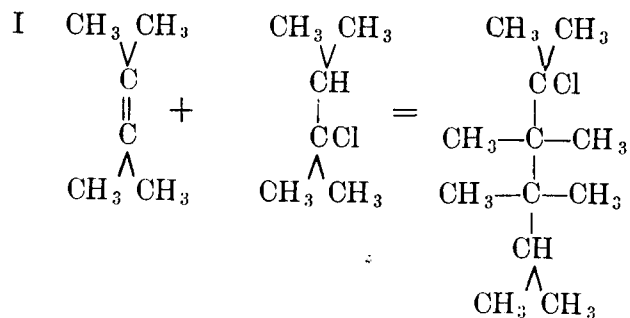
Уголъ преломленія при 19,5° . . .	42°12'
$n_D$ . . . . .	1,46881
Удельный вѣсъ при 19,5° . . . .	1,06

Отсюда вычисляется по формулѣ Лоренцовъ молекулярная рефракція. = 65,238. Вычислено для  $C_{12}H_{25}Br$  съ одной двойной связью 65,214.

Данныя определенія брома и лучепреломленія показываютъ, что дѣйствіемъ бромистаго водорода на дигексилень дѣйствительно былъ полученъ продуктъ присоединенія съ составомъ  $C_{12}H_{25}Br$ , а этимъ въ свою очередь доказывается неуредьбный характеръ дигексилена.

### Строеніе дигексилена, полученнаго мною по способу проф. Кондакова.

Имѣя въ виду то представленіе о механизмѣ полимеризаціи, которое было изложено въ введеніи къ этой работѣ, а именно, что изъ гексилена и хлористаго гексила подъ вліяніемъ хлористаго цинка сперва образуется хлористый дигексилъ и что на этотъ послѣдній дѣйствуетъ дальнѣйшая частица гексилена, отщепляя отъ него хлористый водородъ такъ что въ результатѣ получается смѣсь дигексилена съ третичнымъ хлористымъ гексиломъ и съ хлористымъ дигексиломъ, этотъ процессъ можно изобразить слѣдующей схемой:



Строение может соответствовать формулам а), в) или с), смотря по тому, в каком направлении произошло отщепление хлористого водорода. В формуле а) как видно, с одним углеродом этилена связаны 2 метиловых группы, а с другим одна этиловая и третично гексиловая. В формуле в) с одним углеродом связаны одна метиловая и одна метиленовая группа, с другим же 2 метильные и одна третично гексиловая. В формуле с), наконец, с одним углеродом связаны одна этиловая и одна метиловая группы, а с другим одна метиловая и одна третично гексиловая. На присутствие трех изомеров в полученном мною дигексиле указывает получение трех различных фракций с постоянной точкой кипения, одинаковым составом и с одинаковым почти частичным весом.

### Полимеризация гексилена под влиянием сѣрной кислоты по способу Бутлерова и рецепту Павлова<sup>1)</sup>.

Чтобы сравнить полимеризованный тетраметил-этилен при помощи хлористого цинка с таковым же, полученным действием сѣрной кислоты, мною предпринят следующий опыт: 13,0 гр. тетраметил-этилена взбалтывались при охлаждении в запаянной стеклянной трубке с двумя объемными частями сѣрной кислоты (2 ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 ч. H<sub>2</sub>O) до тех пор, пока не получился прозрачный раствор. Раствор этот был разбавлен водой, причем образовались 2 слоя. Верхний слой, плавающий на нижнем водном, был снят и промыт водой. Промытый и высушенный продукт был перегнан. Большая часть перешла от 120°—200° (главным образом 175°—200°), и осталось еще немного вынекипящего вещества. Часть, переходящую 120°—200°, я перегнал над металлическим натрием, причем получились: 1 небольшая часть, переходящая до 175°

1) Annal. 196, 128.

II — 175° — 197° (главн. обр. 175°—185°). Полученный при этом остатокъ я присоединилъ къ раньше полученному и подвергнулъ перегонкѣ надъ металлическимъ натріемъ, приче́мъ этотъ продуктъ кипѣлъ при 198°—270°. Часть, кипящую при 175°—197°, еще 2 раза перегналъ надъ металлическимъ натріемъ. Въ первый разъ кипѣніе началось при 164°; я присоединилъ сюда часть, переходящую — 175°, и послѣ нѣсколькихъ дробныхъ перегонокъ, получилъ слѣдующія фракціи:

I 95°—150°

II 150°—175°

III 175°—180° (самая большая фракція)

IV 195°—210°

V 210°—235°

Фракціи II и III я обработалъ насыщенно́й при 0° хлористоводородной кислотой въ запаянной трубкѣ при 150° впродолженіе 4-хъ часовъ. Промытый и высушенный продуктъ перегонялся въ аппаратъ Брюля при давленіи 18 mm., приче́мъ онъ перешелъ 90°—115° (большая часть 105°—115°). Послѣ этого вещество это я обработалъ влажною окисью серебра впродолженіе 24-хъ часовъ и перегналъ съ водяными парами. Получилась жидкость съ запахомъ, похожимъ на запахъ третичнаго спирта, содержащая, кѣкъ показала реакція Бейльштейна, еще хлоръ. Вещество это при перегонкѣ въ аппаратъ Брюля подъ давл. 19 mm., начало кипѣть ниже 85°, но температура скоро повысилась до 100°, большая часть перешла 100°—105°, и послѣднія капли при 108°.

Какъ видно и при этомъ способѣ не весь употребляемый гексиле́нъ идетъ на образованіе дигексилена, такъ какъ съ одной стороны часть гексилена не входитъ въ реакцію, что доказываетъ присутствіе низкокипящихъ фракцій, а съ другой стороны часть его превращается во всей вѣроятности въ высшіе изомеры (тригексиле́нъ?).

## Приложеніе.

Примѣчанія къ приготовленію бромистаго водорода.

Такъ какъ мнѣ понадобилось большое количество бромистаго водорода и приходилось нѣсколько разъ повторять эту операцію, считаю нелишнимъ привести нѣкоторыя сдѣланныя мною наблюденія. Я воспользовался способомъ Balard'a и приготавливалъ бромистый водородъ изъ краснаго фосфора, размѣшаннаго съ двойнымъ количествомъ воды, приливая къ этой смѣси требуемое количество брома.

Прежде всего слѣдуетъ освободить фосфоръ отъ всегда почти примѣшаннаго къ нему сѣроуглерода тщательнымъ высушиваніемъ на воздухѣ, такъ какъ, при употребленіи содержащаго сѣро-углеродъ фосфора, мнѣ нѣсколько разъ приходилось наблюдать, что при этомъ происходитъ болѣе сильное выдѣленіе искръ, иногда даже взрывъ.

Далѣе нужно обратить вниманіе на то, чтобы содержимое колбы, въ которой происходитъ реакція, взбалтывалось, особенно пока взятая для реакціи вода еще не вполне насыщена, но крайней мѣрѣ, черезъ каждыя 5 минутъ. Это условіе очень важно, такъ какъ при упущеніи этой предосторожности на днѣ колбы скопляется слой брома, который потомъ реагируетъ сразу, и реакція протекаетъ такъ бурно, что, или все содержимое колбы выбрасывается, или разрывается колба.

Бромъ слѣдуетъ приливать, пока еще вода въ колбѣ не насыщена бромистымъ водородомъ, не слишкомъ скоро, не больше 30—35 капель въ теченіе минуты. Нужно еще указать на то, что нераціонально прерывать реакцію и оставлять ее до слѣдующаго дня. Реакція тогда не идетъ, какъ слѣдуетъ: происходитъ сильное выдѣленіе искръ и неравномѣрный прерывистый токъ газа. Причину этого явленія нужно вѣроятно искать въ охлажденіи реактивной смѣси.

## Положенія.

1. Законности отщепленія бромистаго водорода отъ двугалоидныхъ соединеній подъ вліяніемъ спиртовой ѣдкой щелочи, выведенныя на основаніи прежнихъ изслѣдованій этихъ соединеній, въ настоящее время нуждаются еще въ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ.
2. Полимеризація этиленныхъ углеводородовъ подъ вліяніемъ сѣрной кислоты, хлористаго цинка и другихъ реактивовъ протекаетъ у различныхъ углеводородовъ не съ одинаковой скоростью, что, по всей вѣроятности, зависитъ отъ различнаго строенія этихъ углеводородовъ.
3. Способу полученія тетраметил-этилена Байера нужно отдать предпочтеніе передъ способами Павлова, Couturier и Эльтекова.
4. Бромистый водородъ, полученный по способу Balard'a, всегда содержитъ примѣсь фосфористаго водорода.
5. Третичный хлористый гексилъ, содержащій примѣсь хлористаго амила, не застываетъ при  $-19^{\circ}$ ,

между тѣмъ какъ чистый хлористый гексилъ  
вполнѣ застываетъ при этой температурѣ.

6. При присоединеніи брома къ углеводороду,  
полученному по способу Couurier, образу-  
ются два продукта вслѣдствіе того, что этотъ  
углеводородъ состоитъ собственно изъ двухъ  
углеводородовъ.
  7. Успѣшное прохожденіе фармацевтами курса фар-  
макологіи немислимо безъ соотвѣтствующихъ  
знаній по анатоміи и физиологіи.
  8. Въ программу испытаній на званіе аптекарскаго  
помощника желательно было бы включить пер-  
вую помощь въ несчастныхъ случаяхъ.
  9. Распространеніе „патентованныхъ средствъ“ вре-  
дитъ народному здравію.
  10. Было-бы желательно избѣгать, по возможности,  
прописыванія сильнодѣйствующихъ веществъ въ  
формѣ капель.
-