

С. С. Жаметкинъ.

**Къ вопросу
о дѣйстви азотной кислоты
на углеводороды предѣльнаго
характера.**



Москва 1911.



Положенія

къ диссертации С. С. Наметкина „Къ вопросу о дѣйстви азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера“, представленной въ Физико-математическій факультетъ Императорскаго С.-Петербургскаго Университета для соисканія степени магистра химии.

1. При дѣйстви азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера существенное значеніе имѣеть относительная масса реагирующихъ веществъ: чѣмъ больше относительная масса азотной кислоты, тѣмъ меньше выходы на нитросоединенія и больше выходы на кислоты; наоборотъ, чѣмъ меньше масса азотной кислоты, тѣмъ больше выходы на нитросоединенія и тѣмъ меньше выходы на кислоты.

2. Всѣ нитросоединенія являются по отношенію къ азотной кислотѣ веществами чрезвычайно стойкими. Окисленіе ихъ идетъ значительно медленнѣе, чѣмъ окисленіе углеводородовъ. Въ виду этого нитросоединенія не могутъ быть промежуточными продуктами при окисленіи азотной кислотой углеводородовъ предѣльнаго характера.

3. Если при окисленіи углеводородовъ азотной кислотой дѣйстви окислителя направлено на группы CH_2 (или CH_3), то первымъ продуктомъ реакціи являются соответствующія аци—или изонитросоединенія.

4. Образуюсь въ первую фазу реакціи, изонитросоединеній, тотчасъ же превращаются въ устойчивыя формы нитросоединеній, или же разлагаются по схемѣ Нефа.

5. Въ вещества, которыхъ можно ожидать на основаніи того механизма реакціи, дѣйствительно обнаруживаются въ продуктахъ дѣйствія азотной кислоты на гексаметиленъ.

6. Въ дальнѣйшемъ процессъ окисленія углеводовъ предѣльнаго характера сводится къ окисленію соответствующихъ кетоновъ или альдегидовъ.

7. Въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣйствіе азотной кислоты направляется на третичный водородъ, первымъ продуктомъ реакціи являются третичныя нитросоединенія.

8. Дальнѣйшее окисленіе третичныхъ нитросоединеній приводитъ къ продуктамъ глубокаго распада частицы. Въ частности изъ алициклическихъ третичныхъ нитросоединеній при этомъ получаютъ лишь низшія двусосновныя кислоты.

9. При окисленіи азотной кислотой предѣльныхъ алициклическихъ углеводовъ по мѣсту группъ CH_2 , главнымъ конечнымъ продуктомъ реакціи является двусосновная кислота съ тѣмъ же числомъ атомовъ угля въ частицѣ, какъ было въ исходномъ углеводородѣ; на ряду съ этимъ получаютъ однако также низшія двусосновныя кислоты.

10. Если наконецъ дѣйствіе азотной кислоты направлено на метильную группу, то конечнымъ продуктомъ реакціи окисленія предѣльныхъ алициклическихъ углеводовъ оказывается также двусосновная кислота; однако число атомовъ угля въ ея частицѣ, на единицу меньше чѣмъ было въ исходномъ углеводородѣ.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Настоящій трудъ посвященъ вопросу, надъ которымъ втеченіе послѣднихъ 17 лѣтъ своей жизни работаль бывшій приватъ-доцентъ Московскаго Университета и профессоръ Московскаго Сельско-Хозяйственнаго Института, а затѣмъ—Кіевскаго Политехникума М. И. Коноваловъ. Преждевременная смерть прервала его выдающуюся научную дѣятельность въ самомъ разгарѣ, и многое въ его изслѣдованіяхъ, что безспорно стояло уже на очереди, осталось невыполненнымъ. Такъ какъ никто изъ ближайшихъ сотрудниковъ М. И. не продолжалъ его работъ въ области нитрованія предѣльныхъ соединеній, я счелъ себя въ правѣ затронуть въ своихъ изслѣдованіяхъ эту область, рисковавшую остаться безъ дальнѣйшей разработки.

Позднѣе въ своихъ выводахъ я разошелся съ М. И. Коноваловымъ по одному изъ самыхъ кардинальныхъ вопросовъ—вопросу о механизмѣ реакціи нитрованія и окисленія. Тѣмъ не менѣе я вполне сознаю, что какъ сама возможность появленія этой работы, такъ и возникновеніе нѣкоторыхъ руководящихъ идей обязаны тому громадному опытному матеріалу, который былъ собранъ по данному вопросу М. И. Коноваловымъ.

Моя работа распадается на двѣ части.

Въ первой—общей части я даю прежде всего очеркъ работъ, имѣющихъ наиболѣе близкое отношеніе къ моей темѣ. Затѣмъ я перехожу къ краткому обзору своихъ

собственныхъ изслѣдованій и излагаю въ общихъ чертахъ свою точку зрѣнія на механизмъ реакціи.

Вторая, экспериментальная часть состоитъ изъ 5 главъ.

Въ I главѣ я описываю опыты, которые привели къ открытію вліянія массы азотной кислоты при дѣйствіи ея на углеводороды предѣльнаго характера.

II глава содержитъ подробное изложеніе наблюденій надъ дѣйствіемъ азотной кислоты на гексаметиленъ и его нитро—и изонитросоединенія. Въ этой главѣ механизмъ дѣйствія азотной кислоты на группу $>CН_2$ подвергнуть всестороннему разсмотрѣнію какъ съ критической, такъ и съ экспериментальной сторонъ.

III глава посвящена опытамъ, направленнымъ къ выясненію состава газовъ, получающихся при дѣйствіи HNO_3 на гексаметиленъ и циклогексанонъ.

Въ IV главѣ, на примѣрѣ метилциклогексана, выясняется механизмъ дѣйствія азотной кислоты по мѣсту первичнаго и третичнаго водорода, и устанавливаются схемы для этихъ процессовъ.

Наконецъ въ V главѣ, на новыхъ примѣрахъ пентаметилена и метилциклопентана, подвергнуты экспериментальной провѣркѣ правильности и схемы, установленныя во II и IV главахъ. Здѣсь же, въ заключеніе, я излагаю собранный мною матеріалъ по вопросу о дѣйствіи азотной кислоты на другіе углеводороды предѣльнаго характера, которыхъ я успѣлъ коснуться въ своихъ опытныхъ изслѣдованіяхъ, а именно на 1,3 диметил- и 1,3,5 триметилциклогексанъ. Работы эти еще не вполне закончены и дѣятельно продолжаются.

Экспериментальная часть настоящаго труда была выполнена главнымъ образомъ въ лабораторіи органической и аналитической химіи Московскаго Университета. Считаю долгомъ выразить мою глубокую благодарность Физико-Математическому Факультету этого Университета за предоставленіе мнѣ возможности научно

работать и за матеріальную поддержку, которая была оказана мнѣ въ самомъ началѣ моей научной дѣятельности.

По мѣрѣ накопленія опытнаго матеріала, онъ опубликовывался на страницахъ Журнала Русскаго Химическаго Общества. Первые три статьи, содержаніе которыхъ вошло въ составъ трехъ первыхъ главъ экспериментальной части настоящаго труда, были удостоены малой Бутлеровской преміи. За столь высокую оцѣнку моей работы приношу Совѣту Общества мою сердечную благодарность.

Наконецъ я считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить глубокую, искреннюю признательность моему дорогому учителю, бывшему профессору Московскаго Университета Николаю Дмитриевичу Зелинскому. Подъ его руководствомъ начались мои первые научныя изслѣдованія; онъ ввелъ меня въ богатѣйшую область алициклическихъ соединеній, которая позднѣе дала мнѣ матеріаль для настоящей работы; наконецъ я обязанъ ему многочисленными совѣтами, предоставленіемъ цѣнныхъ препаратовъ, а, главное, постояннымъ и заразительнымъ примѣромъ неутомимой научной работы.

Общая часть.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Какъ извѣстно, азотная кислота можетъ дѣйствовать на углеводороды предѣльнаго характера двоякимъ образомъ—окисляющимъ и нитрующимъ. Можно сказать, что обѣ реакціи всегда сопровождаютъ другъ друга, а между тѣмъ онѣ были изучены впервые далеко не одновременно.

Попытки примѣненія азотной кислоты къ углеводородамъ предѣльнаго характера въ качествѣ окислителя, вѣрнѣе пробы на стойкость вещества, производились для характеристики параффиновъ одновременно съ полученіемъ отдѣльныхъ представителей этого класса. Первое болѣе подробное изслѣдованіе этой реакціи принадлежитъ Шорлеммеру¹⁾. На примѣрѣ гексана, октана и диамила авторъ пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ. Дымящая азотная на холоду вовсе не дѣйствуетъ на эти углеводороды даже при продолжительномъ встряхиваніи; но уже при слабомъ нагрѣваніи наступаетъ бурная реакція, сопровождающаяся обильнымъ выдѣленіемъ углекислоты и окисловъ азота. Кислота уд. в. 1,4 дѣйствуетъ менѣе энергично. При кипяченіи съ ней тѣхъ же углеводородовъ наблюдалось образованіе летучихъ жирныхъ и янтарной ки-

¹⁾ Lieb. Ann. 147,214 (1868).

слоть, а также небольшого количества нитриловъ и густого нелетучаго масла, содержащаго азотъ. Эти немногія данныя долгое время служили образцомъ для характеристики отношенія параффиновъ къ азотной кислотѣ.

Значительно позднѣе тотъ же вопросъ затронули одни изъ первыхъ изслѣдователей кавказской нефти Бейльштейнъ и Курбатовъ ¹⁾. При кипяченіи фр. 95—100° бакинской нефти съ 4 объемами азотной кислоты уд. вѣса 1,38 эти изслѣдователи кромѣ продуктовъ окисленія получили вещество состава $C_6H_{11}NO_2$, которое при возстановленіи дало аминъ; изъ той же фракціи американскаго лигроина было получено довольно большое количество высоко кипящаго продукта, изъ котораго была выдѣлена порція 193—197° приближительнаго состава $C_7H_{15}NO_2$. Эти данныя съ несомнѣнностью указываютъ на способность нефтяныхъ углеводородовъ образовывать при кипяченіи съ азотной кислотой нитросоединенія. Сами авторы однако не придали имъ серьезнаго значенія, и наблюденія эти прошли совершенно незамѣтно.

Гораздо подробнѣе было изучено отношеніе къ азотной кислотѣ ароматическихъ углеводородовъ. Съ тѣхъ поръ какъ Митчерлихъ при дѣйствіи концентрированной азотной кислоты на бензолъ получилъ нитробензолъ (1835 г.), а Фиттигъ и Кёнигъ примѣнили разбавленную азотную кислоту для окисленія этилбензола ²⁾ въ боковой цѣпи (1867 г.), по этимъ вопросамъ накопилась огромная литература. Все ея содержаніе однако, если не вдаваться въ детали, можно свести къ двумъ общезвѣстнымъ положеніямъ: крѣпкая азотная кислота дѣйствуетъ нитрующимъ образомъ, замѣщая одинъ или нѣсколько водородовъ въ бензольномъ ядрѣ группою нитро; слабая же кислота окисляетъ у гомологовъ

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 15.5 (1883).

²⁾ Lieb. Ann. 144, 280.

бензола боковыя группы, превращая послѣднія, независимо отъ ихъ длины, въ карбоксилы.

Вотъ въ какомъ положеніи находился вопросъ о дѣйствіи азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера, когда М. И. Коноваловъ воспользовался этой реакціей (1888 г.) при изслѣдованіи фракціи 135—137° кавказской нефти (нононафтенъ). По аналогіи съ гомологами бензола авторъ рассчитывалъ получить монокарбоновыя кислоты своего нафтена и примѣнить слабую кислоту: онъ нагрѣвалъ свой углеводородъ въ запаянныхъ трубкахъ съ кислотой уд. вѣса 1,155 до 120—130°. При этомъ дѣйствительно получилось довольно много кислотъ, но одновременно было констатировано образованіе предѣльнаго нитросоединенія, которое при возстановленіи дало аминъ.

Первыя данныя Коновалова относительно этихъ веществъ не отличались точностью и дали поводъ къ невѣрному предположенію, что при нитрованіи нононафтена происходитъ отпаденіе метильной группы, на мѣсто которой и становится группа нитро¹⁾. Впрочемъ скоро Коноваловъ самъ убѣдился въ этой своей ошибкѣ и въ дальнѣйшей, образцово проведенной работѣ²⁾ показать, что при дѣйствіи слабой азотной кислоты на самые разнообразныя углеводороды получаютъ нитросоединенія предѣльнаго характера съ тѣмъ же числомъ атомовъ углерода въ частицѣ, какъ было въ исходномъ углеводородѣ.

Изслѣдованіе распадается на 4 части. Въ I главѣ описаны опыты нитрованія нононафтена, II глава посвящена параффинамъ, III—ароматическимъ углеводородамъ и наконецъ IV—выводамъ изъ собраннаго матеріала.—Прежде всего надлежало найти наиболѣе

1) М. И. Коноваловъ. Нафтены, гексагидробензолы и ихъ производныя. Тверь. 1889. стр. 29.

2) М. И. Коноваловъ. Нитрующее дѣйствіе азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера. Москва. 1893. Или Ж. Р. Х. О. 25,359,472,509 (1893).

выгодныя условія для полученія нитросоединеній. Эта часть работы была выполнена главнымъ образомъ съ ноноафтенемъ. Приходилось варіировать крѣпость кислоты, а также температуру и время нагрѣванія. Такъ какъ работа велась въ запаянныхъ трубкахъ, при чемъ въ каждую трубку бралось не болѣе 5 куб. сант. углеводорода, то, несомнѣнно, она потребовала громаднаго труда и терпѣнія ¹⁾).

Оказалось, что нитрованіе ноноафтена наиболѣе выгодно вести съ кислотой уд. в. 1,075 при 120—130°. Съ кислотой болѣе слабой (напр. уд. в. 1,036) реакція шла слишкомъ медленно, болѣе же крѣпкая кислота (напр. уд. в. 1,155) дѣйствовала черезчуръ энергично: развивалась такая масса газовъ, что трубки часто не выдерживали давленія, въ уцѣлѣвшихъ же содержалось довольно значительное количество ди—и полинитросоединеній.

Для другихъ углеводородовъ температуру нагрѣванія приходилось нѣсколько видоизмѣнять; такъ напр. нормальный гексанъ нитровался только при 140°, тогда какъ этилбензолъ—уже при 105—110°. Что касается остальныхъ условій, то во всѣхъ изслѣдованныхъ случаяхъ они оставались приблизительно одни и тѣ же. Въ каждую трубку запаивалось 4—5 куб. сант. углеводорода и 20—25 куб. сант. кислоты (уд. в. 1,075). Нагрѣваніе продолжалось 4—6 часовъ. Средній выходъ нитросоединеній, считая на углеводородъ, вошедшій въ реакцію, достигалъ 50%.

По отношенію къ отдѣльнымъ углеводородамъ, затронутымъ въ этой работѣ, Коноваловъ пришелъ къ слѣдующимъ результатамъ.

Изъ ноноафтена была получена смѣсь нитропродуктовъ, которая легко раздѣлилась при дѣйствіи ѣдкаго кали на третичное и вторичное нитросоединенія.

¹⁾ Для одного только ноноафтена пришлось запаять около 300 трубокъ.

При восстановленіи эти нитросоединенія дали соотвѣтствующіе амины и нейтральные продукты кетоннаго характера. Вопросъ о строеніи этихъ соединеній не могъ, очевидно, быть выясненъ съ достаточной степенью вѣроятности, догадки же автора по этому вопросу уже не имѣютъ въ настоящее время значенія, такъ какъ составъ фр. 135—137° кавказской нефти понимается въ настоящее время совершенно иначе, чѣмъ это было 20 лѣтъ назадъ.

Изъ параффиновъ на первыхъ порахъ были подвергнуты нитрованію нормальные гексанъ, гептанъ и октанъ, а также были сдѣланы предварительные опыты съ диизопропиломъ и диизобутиломъ. Всѣ углеводороды нормальнаго строенія дали вторичныя нитросоединенія съ нитрогруппой въ β —положеніи, доказательствомъ чему послужили свойства аминовъ и кетонновъ, которые были получены при восстановленіи этихъ нитросоединеній.

Наконецъ изъ ароматическаго ряда въ кругъ первыхъ изслѣдованій Коновалова вошли слѣдующіе углеводороды: бензолъ, толуолъ, этилбензолъ пропилбензолъ, псевдокумоль, изопропилбензолъ, цимоль (предв. оп.) и дифенилметанъ. Оказалось, что на бензолъ азотная кислота уд. в. 1,075 почти вовсе не дѣйствуетъ въ указанныхъ выше условіяхъ. Въ тѣхъ же условіяхъ толуолъ замѣтно нитруется, хотя выходы на фенилнитрометанъ получались настолько ничтожны, что автору не удалось очистить это вещество даже для анализа. Только на примѣрѣ этилбензола Коновалову удалось наконецъ получить ожидаемые результаты: показать, что ароматическіе углеводороды способны нитроваться въ боковой цѣпи и найти способъ для полученія новыхъ нитросоединеній.

Какъ этилбензолъ, такъ и остальные изслѣдованные гомологи бензола нитруются значительно легче параффиновъ; однако выходы на нитросоединенія здѣсь нѣ-

сколько ниже. Причина этого обстоятельства кроется въ томъ, что соединенія эти весьма не прочны. Такъ на примѣръ, фенилнитроэтанъ разлагается при перегонкѣ даже подъ уменьшеннымъ давленіемъ (40 мм.) съ выдѣленіемъ окисловъ азота и образованіемъ ацетофенона. Кетонъ этотъ, на ряду съ бензойной кислотой былъ обнаруженъ также въ продуктахъ, нитрованія этилбензола—важное обстоятельство, къ которому намъ еще придется вернуться.

Образованіе ацетофенона а также свойства амина, полученнаго изъ фенилнитроэтана, указываютъ, что при нитрованіи этилбензола въ боковой цѣпи нитрогруппа становится въ α —положеніе къ фенилу. Совершенно такое же положеніе занимала эта группа въ продуктахъ нитрованія пропилбензола (α —фенилнитропропанъ) и изопропилбензола (фенилдиметилнитрометанъ).

Остальные два углеводорода—псевдокумоль и дифенилметанъ также дали при дѣйствіи слабой азотной кислоты нитросоединенія предѣльнаго характера. Изъ псевдокумола получилась смѣсь двухъ первичныхъ нитропродуктовъ (ксилитилнитрометановъ); замѣчено также образованіе альдегидовъ и ароматическихъ кислотъ. Продуктами же нитрованія дифенилметана оказались дифенилнитрометанъ и бензофенонъ.

Итакъ вопреки общепринятому мнѣнію конца 80-хъ и начала 90-хъ годовъ оказалось, что азотная кислота способна непосредственно нитровать всѣ углеводороды предѣльнаго характера: она нитруетъ параффины, нафтенны и жирныя цѣпи ароматическихъ углеводородовъ. Въ этомъ отношеніи качественной разницы между жирнымъ и ароматическимъ рядомъ нѣтъ.

Выяснилось также что едва ли есть настолько слабая концентрація азотной кислоты, что съ ней уже не идетъ нитрованіе, по крайней мѣрѣ жирной цѣпи гомологовъ бензола. Какъ показали спеціальные опыты, не только кислота уд. в. 1,075 и 1,036, но еще бо-

лѣе слабая, напр. 0,25—0,14%, способна нитровать боковыя цѣпи этилбензола, пропилбензола и дифенилметана. Однако чѣмъ слабѣе концентрація кислоты, тѣмъ медленнѣе идетъ образованіе нитросоединеній и тѣмъ больше должны быть продолжительность и температура нагрѣванія.

Съ другой стороны небольшія количества нитросоединеній могутъ образоваться и при комнатной температурѣ, если углеводородъ находится въ соприкосновеніи съ азотной кислотой весьма продолжительное время (1—2 мѣсяца), особенно если взять болѣе крѣпкую кислоту, напр. уд. в. 1,3—1,4 (опыты съ гептаномъ и этилбензоломъ).

Важную роль въ образованіи нитросоединеній съ азотной кислотой Коноваловъ приписывалъ давленію, ближе однако не опредѣляя роль этого фактора. Впрочемъ авторъ вовсе не отрицалъ способности азотной кислоты нитровать при обыкновенномъ давленіи; онъ указывалъ только, что для лучшихъ выходовъ необходимо нагрѣваніе въ запаянныхъ сосудахъ.

Оцѣнивая значеніе своей работы, Коноваловъ совершенно основательно полагалъ, что новый методъ долженъ быть особенно важенъ въ примѣненіи къ предѣльнымъ углеводородамъ, этимъ мертвецамъ въ химическомъ смыслѣ. Авторъ указывалъ даже, что нитрованіе гораздо удобнѣе и выгоднѣе, чѣмъ галонированіе — единственный другой способъ перевести эти соединенія въ дѣятельное состояніе безъ разрушенія частицы. Позднѣйшія работы какъ самого автора, такъ и В. В. Марковникова, широко примѣнившаго методъ Коновалова къ изслѣдованію Кавказской нефти¹⁾, показали, что ожиданія Коновалова были нисколько не преувеличены.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 1895—1903 г.

Не менѣе важное значеніе имѣла работа Коновалова и въ чисто теоретическомъ отношеніи. Результаты нитрованія ароматическихъ углеводовъ находились въ полномъ соотвѣтствіи съ общеизвѣстными правилами окисленія боковыхъ цѣпей гомологовъ бензола. Какъ уже было указано, дѣйствию азотной кислоты подвергается сначала группа, непосредственно связанная съ фениломъ. Образуется α —нитросоединеніе, часто легко превращающееся въ альдегидъ или кетонъ, которые въ свою очередь должны давать при дальнѣйшемъ дѣйстви окислителя карбоновыя кислоты. Въмѣстѣ съ тѣмъ, такъ какъ метильная группа нитруется значительно труднѣе, чѣмъ группы CH и CH_2 (ср. опыты съ этилбензоломъ и изопропилбензоломъ), то дѣлается понятнымъ, почему при окисленіи углеводорода, содержащаго двѣ боковыя цѣпи, изъ которыхъ только одна метильная, получается кислота, содержащая группу CH_3 нетронутой.

Совпаденіе правильностей окисленія азотной кислотой боковыхъ цѣпей съ тѣмъ, что наблюдается при ихъ нитрованіи дало поводъ Коновалову высказать слѣдующее важное положеніе: „азотная кислота всегда, какой бы она концентраціи ни была, сначала нитруетъ, а явленія окисленія представляютъ вторичный, послѣдующій актъ“. Подтвержденіе этой мысли авторъ видѣлъ въ слѣдующихъ своихъ наблюденіяхъ:

1) Чѣмъ меньше получается нитросоединеній, тѣмъ больше образуется кислотъ и при томъ какъ разъ тѣхъ, которыя могутъ образоваться изъ нитросоединенія.

2) При перегонкахъ α —фенилнитроэтана получается бензойная кислота.

3) При восстановленіи и разложеніи кислотами смѣси ксиллилнитрометановъ получается смѣсь тѣхъ кислотъ, которыя прямо образуются при окисленіи азотной кислотой псевдокумола ¹⁾.

¹⁾ Болѣе точныхъ указаній по 2 и 3 пунктамъ авторъ не приводитъ; приходится воздержаться поэтому отъ ихъ обсужденія.

4) При окисленіи изомерныхъ ксилитнитрометановъ была получена та самая двуосновная кислота, которая образуется при непосредственномъ окисленіи псевдокумола.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ послѣднее наблюденіе, такъ какъ Коноваловъ вступилъ здѣсь на путь экспериментальной провѣрки высказаннаго имъ взгляда на механизмъ окисленія азотной кислотой. Мы остановимся на этомъ наблюденіи поподробнѣе.

Коноваловъ нагревалъ готовое нитросоединеніе съ азотной кислотой уд. в. 1,075 въ запаянныхъ трубкахъ. Оказалось, что ксилитнитрометанъ окисляется значительно труднѣе, чѣмъ самъ псевдокумоль. Въ тѣхъ условіяхъ, когда изъ углеводорода получалось много кристаллической кислоты, нитросоединеніе замѣтно не измѣнялось. „Вѣроятно“, говоритъ авторъ, „нитросоединеніе наиболѣе легко окисляется въ моментъ своего образованія при возвышенной температурѣ“. Чтобы окислить готовое нитросоединеніе, приходилось повышать температуру градусовъ на 20—25. При этомъ однако въ качествѣ продукта реакціи получилась не одноосновная кислота, а сразу двуосновная—метилтерефталевая,—т. е. какъ разъ та самая кислота, которая и должна образоваться если принять во вниманіе, что наиболѣе легко реагируютъ въ псевдокумоль метильныя группы, находящіяся въ пароположеніи.—Къ этому важному наблюденію намъ еще придется вернуться.

Почти всѣ упомянутыя выше нитросоединенія (за исключеніемъ финилнитрометана) и нѣкоторые амины были получены и подробно характеризованы впервые. Этимъ однако не ограничился матеріаль, которымъ Коноваловъ обогатилъ органическую химію. Разсмотрѣнная нами работа открыла собою цѣлый рядъ изслѣдованій того же автора въ области дѣйствія азотной кислоты на различныя органическія соедине-

нія. Кромѣ углеводовъ предѣльнаго характера изслѣдованіе коснулось непредѣльныхъ углеводовъ, галлоидныхъ соединений, спиртовъ и кетоновъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ удавалось констатировать образованіе нитросоединеній, а во многихъ — даже выдѣлить ихъ въ чистомъ видѣ. Въ дальнѣйшемъ изложеніи я вкратцѣ рассмотрю однако только тѣ изъ этихъ работъ, которыя касаются углеводовъ предѣльнаго характера. Но уже одинъ перечень классовъ соединений, способныхъ нитроваться по методу Коновалова, указываетъ на рѣдкую универсальность этой реакціи.

Вначалѣ главное вниманіе Коноваловъ удѣлялъ нитрованію ароматическихъ углеводовъ. Работы эти отчасти находились въ связи съ попытками автора найти техническое приложеніе методу нитрованія предѣльныхъ углеводовъ приготовленіемъ изъ фенилированныхъ нитрометановъ гомологовъ индиго. Съ этой цѣлью были выработаны способы нитрованія толуола, мета—и параксилола, мезитилена, третичнобутилтолуола ¹⁾ и позднѣе о-ксилола ²⁾. Но на ряду съ этими чисто практическими задачами, автора продолжали интересовать и теоретическіе вопросы, относящіеся къ его реакціи.

Съ цѣлью провѣрки положенія, что азотная кислота сначала нитруетъ, а затѣмъ уже окисляетъ, Коноваловъ окислил нѣкоторыя изъ полученныхъ имъ нитросоединеній. Существенное измѣненіе, допущенное здѣсь авторомъ, сравнительно съ прежними опытами окисленія ксилитлнитрометана, заключалось въ томъ, что въ качествѣ окислителя на этотъ разъ былъ взятъ хамелеонъ, и окисленію подвергалось не само нитросоединеніе, а водный растворъ его калийной соли, т. е. производное изонитросоединенія — обстоятельство, на которое, повидимому, не было обращено достаточнаго

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 31,254 (1899).

²⁾ Ж. Р. Х. О. 37,530 (1905).

вниманія. Окисленіе шло очень легко и дало ожидаемые результаты: при дѣйствиі хамелеона на водный растворъ калийной соли орто-толилнитрометана получилась орто-толуиловая кислота ¹⁾, а при окисленіи соли третично-бутилтолилнитрометана — кислота третично-бутилтолуиловая (1,3,5) ²⁾, т. е. какъ разъ тѣ же кислоты, которыя получаютъ при нитрованіи непосредственно изъ углеводовъ—ортоксилла и третичнобутилксилла.

Наконецъ чтобы опредѣлить, насколько широко применимы тѣ правильности, которыя были установлены Коноваловымъ для нитрованія гомологовъ бензола въ основной работѣ, предпринимается приготовленіе и нитрованіе бутилбензоловъ ³⁾. И здѣсь получилось главнымъ образомъ α —нитросоединеніе; въ случаѣ напр. изобутилбензола $C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$ образовалось главнымъ образомъ вторичное нитросоединеніе, хотя группа CH нитруется, вообще говоря, легче, чѣмъ всякая другая. Съ другой стороны способность нитроваться сразу сильно понижается, если при углѣ, находящемся въ α -положеніи къ фенилу, всѣ водороды замѣщены органическими остатками такъ что, напри- мѣръ, при нитрованіи третично-бутилбензола, пришлось повысить крѣпость кислоты до уд. в. 1,2, а температуру нагрѣванія—до 130°.

На ряду съ ароматическими углеводородами продолжалось изслѣдованіе дѣйствиія азотной кислоты какъ на алициклическіе углеводороды (камфанъ ⁴⁾, ментанъ ⁵⁾), такъ и на параффины. Къ этой послѣдней группѣ относится обширное изслѣдованіе „о нитрованіи предѣльныхъ углеводовъ съ двумя изопр-

1) Ж. Р. Х. О. 37,530 (1905).

2) Ж. Р. Х. О. 36,232 (1904).

3) Ж. Р. Х. О. 27,421 (1895).

4) Ж. Р. Х. О. 34,935 (1902).

5) Ж. Р. Х. О. 36,237 (1904) и 38,449 (1906).

пильными группами“¹⁾—работа, которой суждено было завершить земную дѣятельность М. И. Коновалова. Изслѣдованіе коснулось слѣдующихъ углеводовъ: диизопропила, изопропилизобутила, диизобутила, изобутилизоамила и диизоамила. Всѣ они нитровались значительно легче нормальныхъ параффиновъ и съ кислотой уд. в. 1,075 дали главнымъ образомъ третичное нитросоединеніе. Работа весьма богата матеріаломъ и цѣнными наблюденіями, къ нѣкоторымъ изъ которыхъ намъ еще предстоитъ вернуться.

По сравненію съ первоначальнымъ методомъ нитрованія (азотная кислота уд. в. 1,075 въ запаянныхъ трубкахъ) мы встрѣчаемся въ позднѣйшихъ работахъ М. И. Коновалова съ нѣкоторыми существенными дополненіями. Наиболѣе важнымъ изъ нихъ является, несомнѣнно, нитрованіе въ открытыхъ сосудахъ.

Первые опыты въ этомъ направленіи были сдѣланы еще въ основной работѣ, съ нононафтенемъ. Они не имѣли однако практическаго значенія: хотя образованіе нитросоединеній въ новыхъ условіяхъ и наблюдалось, однако выходы были слишкомъ незначительны. Работа Ворсталля дала новый толчекъ для опытовъ нитрованія въ открытыхъ сосудахъ.

Ворсталь показалъ²⁾, что азотная кислота уд. в. 1,42 прекрасно нитруетъ въ открытыхъ сосудахъ нормальные параффины: гексанъ, гептанъ, октанъ и нонанъ. При продолжительномъ кипяченіи, замѣняя переработанную кислоту свѣжей, удается ввести въ реакцію весь или почти весь углеводородъ, при чемъ легкость нитрованія возрастаетъ съ молекулярнымъ вѣсомъ, вѣрнѣе, конечно, съ температурой кипѣнія углеводорода. Кромѣ моонитросоединенія получается, напр. для гексана, до 50% динитропродуктовъ, кото-

1) Ж. Р. Х. О. 37,1119 (1905); 38,109,125,949 (1906).

2) Am. Ch. Journ. 20,202 и 664 (1898).

рые не перегоняются безъ разложенія даже въ вакуумѣ. Общие выходы на нитросоединія достигали 60—70% теоріи. Что касается характера полученныхъ этимъ путемъ, мононитросоединеній, то по Ворсталу они оказались первичными (реакція на нитроловую кислоту), тогда какъ, по методу Коновалова тѣ же углеводороды даютъ, какъ уже было указано, вторичныя нитросоединенія.

Подробно разбирая опыты Ворсталя, Коноваловъ¹⁾ утверждаетъ, что столь высокихъ выходовъ на нитросоединенія ему не удавалось получать ни въ запаянныхъ трубкахъ, ни въ открытыхъ сосудахъ. Онъ повторилъ нитрованіе гептана, октана и динзобутила въ открытомъ сосудѣ, снабженномъ мѣшалкой, и нашелъ что, только начиная съ кислоты уд. в. 1,38 и выше, реакція пріобрѣтаетъ достаточную скорость. При этомъ всетаки нитросоединенія получается немного сравнительно съ исчезающимъ углеводородомъ. Относительно характера нитропродуктовъ, Коноваловъ остался при своихъ прежнихъ данныхъ. Во всѣхъ случаяхъ (съ кислотой уд. в. 1,15—1,41) онъ получалъ рѣзкую реакцію на псевдонитроль, и только въ продуктахъ нитрованія динзобутила эта реакція была не отчетлива: здѣсь получилось главнымъ образомъ третичное нитро и немного первичнаго. Въ общемъ Коноваловъ отдаетъ преимущество своему старому методу — нитрованію слабой кислотой (уд. в. 1,075) въ запаянныхъ трубкахъ, хотя въ его позднѣйшихъ работахъ не разъ встрѣчается и нитрованіе въ открытыхъ сосудахъ съ мѣшалкой. Такъ напримѣръ, кипяченіе со слабой кислотой (уд. в. 1,075) примѣнялось для нитрованія метилбензоловъ и дифенилметана²⁾, причемъ выходы на дифенилнитрометанъ въ открытомъ сосудѣ и запаянныхъ трубкахъ получились очень близкіе; примѣ-

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 31,57 (1899).

²⁾ Ж. Р. Х. О. 31,254 и 61. (1899).

неніе же болѣе крѣпкой кислоты (уд. в. 1,4) оказалось весьма цѣннымъ для полученія первичныхъ нитросоединеній¹⁾, которыя образуются въ нѣкоторыхъ случаяхъ (диизобутиль, диизоамиль) почти совершенно безъ примѣси вторичнаго нитропродукта.

Два другихъ, менѣе важныхъ дополненія къ методикѣ нитрованія заключались 1) въ примѣненіи, вмѣсто свободной азотной кислоты, азотнокислыхъ солей и 2) въ замѣнѣ воды при разбавленіи азотной кислоты ледяной уксусной²⁾.—Послѣдній методъ—нитрованіе въ уксусно-кисломъ растворѣ—примѣнялся впрочемъ и до Коновалова для ослабленія дѣйствія азотной кислоты на ароматическое ядро. Копваловъ, совмѣстно съ Гуревичемъ, на цѣломъ рядѣ ароматическихъ углеводовъ показалъ, что уксусная кислота играетъ здѣсь въ общемъ такую же роль, какъ вода, и что при достаточномъ разбавленіи и здѣсь можно достигнуть хорошихъ выходовъ на боковыя нитросоединенія. Болѣе широкаго примѣненія методъ нитрованія въ уксусно-кисломъ растворѣ не успѣлъ получить.

Гораздо бѣльшее значеніе имѣеть въ нѣкоторыхъ случаяхъ нитрованіе азотнокислыми солями. Сущность метода заключается въ замѣнѣ азотной кислоты такими азотнокислыми солями, которыя при нагрѣваніи въ водномъ растворѣ способны гидролитически расщепляться. Сообразно съ этимъ, совершенно не пригодными для указанной цѣли оказались соли щелочныхъ металловъ и аммонія. Напротивъ при нагрѣваніи этилбензола и дифенилметана съ водными растворами солей тяжелыхъ металловъ (Bi, Ag, Hg^{II}, Pb.) и алюминія нитросоединеніе получалось и при томъ въ хорошихъ выходахъ. Ниже, въ экспериментальной части, въ связи съ выясненіемъ дѣйствія массы азот-

1) Ж. Р. Х. О. 33,393 (1901).

2) Ж. Р. Х. О. 38,115 и 134 (1906).

ной кислоты, намъ еще придется остановиться на этомъ интересномъ способѣ нитрованія.

Удѣльный вѣсъ азотной кислоты, примѣнявшейся во всѣхъ разсмотрѣнныхъ нами работахъ, не превышалъ 1,42. Для полноты мы должны, въ заключеніе, упомянуть о работѣ В. В. Марковникова¹⁾, который опредѣлилъ отношеніе параффиновъ и нафтенновъ къ азотной кислотѣ уд. в. 1,52 и сѣрно-азотной смѣси или, по Марковникову, нитросѣрной кислотѣ. Оказалось, что сѣрно-азотная смѣсь на нихъ совершенно не дѣйствуетъ при обыкновенной температурѣ, при слабomъ же нагреваніи—очень медленно. Также медленно дѣйствуетъ азотная уд. в. 1,52, если углеводородъ—нормальнаго строенія или типа R_nC , гдѣ R—метиль или нормальный радикаль CH_2 , $(CH_2)_n$. Въ случаяхъ же, когда частица содержитъ третичный водородъ, кислота уд. в. 1,52 дѣйствуетъ очень энергично даже при обыкновенной температурѣ; получается главнымъ образомъ углекислота, жирныя кислоты (также двu-основныя), незначительное количество полинитроуглеводородовъ и, вѣроятно, нитрокислотъ.—Почти къ такому же результату пришли въ этой области нѣсколько раньше Ф. Френсисъ и Сидней Юнгъ²⁾.

На этомъ я закончу обзоръ литературныхъ данныхъ по вопросу о дѣйстви азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера и перехожу къ краткому очерку своихъ собственныхъ изслѣдованій. Болѣе детальныя справки по отдѣльнымъ, частнымъ вопросамъ будутъ сдѣланы въ экспериментальной части.

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 31.47, 530 (1899).

²⁾ Journ. of. Ch. Soc. 73,928 (1898).

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Уже давно интересуясь составомъ кавказской нефти, я рѣшилъ воспользоваться методомъ нитрования для изслѣдованія нѣкоторыхъ нефтяныхъ фракцій (осень 1907 г.). Мнѣ казалось, что методъ этотъ, оставшійся послѣ смерти В. В. Марковникова и М. И. Коновалова безъ приложенія, можетъ дать въ настоящее время, въ примѣненіи къ изслѣдованію нефти, гораздо болѣе цѣнные результаты, чѣмъ раньше, такъ какъ благодаря синтезамъ полиметиленовыхъ углеводовъ (работы гл. образомъ Н. Д. Зелинскаго и его учениковъ), а также благодаря прекрасному методу Сабатье и Сендеренса мы имѣемъ въ настоящее время не только эталоны для отдѣльныхъ нефтяныхъ фракцій, но, что особенно важно, можемъ получать чистые алициклическіе углеводороды (по крайней мѣрѣ гексаметиленъ и его гомологи) въ любомъ количествѣ. Для изслѣдователя кавказской нефти открылся такимъ образомъ, единственно правильный путь: всесторонне изучивъ свойства и превращенія индивидуальнаго вещества, пытаться выдѣлить его въ возможно чистомъ видѣ изъ природнаго продукта.

Для начала я остановился на фракціи 142—144°. Съ тѣхъ поръ какъ Н. Д. Зелинскій и А. Н. Реформатскій синтезировали гексагидропсевдокумоль ¹⁾ (т. к.

¹⁾ Ber. 29,214 (1896).

142—144°), не оставалось никаких сомнѣній, что нононафтенъ Коновалова (т. к. 135—137°) въ главной своей массѣ не можетъ состоять изъ этого углеводорода. Однако съ другой стороны нѣкоторыя наблюденія Коновалова (хотя бы напр. полученіе изъ нононафтена трибромпсевдокумола ¹⁾ въ достаточной степени убѣдительно для доказательства присутствія въ кавказской нефти этого триметилгексаметиленна. Выдѣленіе его я и поставилъ себѣ первой задачей.

Углеводородъ былъ тщательно выфракціонированъ изъ кавказскаго керосина и подвергнутъ нитрованію. Чтобы облегчить себѣ работу, я поставилъ нѣсколько опытовъ нитрованія въ открытыхъ сосудахъ. Результатъ этихъ опытовъ, подробно описанныхъ въ слѣдующей главѣ, показался мнѣ настолько важнымъ, что совершенно заслонилъ отъ меня мою первоначальную задачу, и я до сихъ поръ еще не улучшилъ свободнаго времени для изслѣдованія полученныхъ мной нефтяныхъ нитросоединеній.

Мое главное вниманіе въ этихъ опытахъ было обращено на факторъ, вліяніе котораго ускользало отъ предыдущихъ изслѣдователей, а именно на относительную массу азотной кислоты, взятой въ реакцію. Систематическое изслѣдованіе показало, что вліяніе этого фактора на ходъ реакціи несомнѣнно: съ увеличеніемъ относительной массы азотной кислоты выходы на нитросоединенія падали и съ уменьшеніемъ ея—повышались. Эта правильность была констатирована сначала для нитрованія въ открытыхъ сосудахъ (фр. 142—144 керосина), а вскорѣ затѣмъ и для реакціи въ запаянныхъ трубкахъ (нефтяной и чистой гексаметиленъ).

Причина столь своеобразнаго дѣйствія массы азотной кислоты выяснилась тотчасъ же, какъ только на при-

¹⁾ М. И. Коноваловъ. Нафтенъ, гексагидродензолы и ихъ производныя. Тверь 1889 стр. 23.

мѣрѣ циклогексана были опредѣлены выходы на другой продуктъ реакціи—двуосновныя кислоты. Оказалось, что размѣры этихъ выходовъ также зависятъ отъ относительной массы азотной кислоты, но зависимость эта какъ разъ обратная, чѣмъ для нитросоединеній, такъ что съ увеличеніемъ массы азотной кислоты выходы на кислоты возрастаютъ, съ уменьшеніемъ же—падаютъ. Иначе говоря, съ увеличеніемъ массы азотной кислоты возрастаетъ энергія окислительныхъ процессовъ, выходы же на нитросоединенія вслѣдствіе этого уменьшаются.

Всѣ эти опыты выяснили одно изъ необходимыхъ условій успѣха реакціи нитрованія и вмѣстѣ съ тѣмъ снова выдвинули на очередь чисто практической вопросъ о нитрованіи въ открытыхъ сосудахъ. Результаты нитрованія фракціи 142—144° давали надежду, что вопросъ этотъ близокъ къ своему разрѣшенію. Дальнѣйшіе опыты однако оправдали эту надежду только отчасти. Приходится констатировать, что нитровать въ открытыхъ сосудахъ возможно далеко не всѣ предѣльные углеводороды.

Практическая примѣнимость этого метода, какъ и всякой другой реакціи, обусловлена, конечно, прежде всего скоростью реакціи. Скорость эта въ данномъ случаѣ зависитъ отъ массы и крѣпости кислоты, а также отъ температуры нагрѣванія. Такъ какъ относительная масса кислоты, взятой въ реакціи, должна быть всегда по возможности мала, то этотъ факторъ мы можемъ оставить теперь безъ разсмотрѣнія и остановиться только на двухъ послѣднихъ. Для всѣхъ предѣльныхъ углеводородовъ, подвергавшихся до сихъ поръ нитрованію, скорость этой реакціи со слабой кислотой достигаетъ практически достаточной величины только при температурахъ выше 100°. Отсюда понятно, что углеводороды, кипящіе до 100°, не могутъ нитроваться слабой кислотой въ открытыхъ сосудахъ; они легко однако

нитруются въ запаянныхъ трубкахъ, такъ какъ въ этихъ условіяхъ температура нагрѣванія можетъ быть повышена по желанію.

Чтобы ускорить реакцію въ открытомъ сосудѣ можно, конечно, повысить крѣпость кислоты, какъ это и сдѣлалъ съ успѣхомъ еще Ворсталь для параффиновъ. Однако, какъ показали многіе опыты (еще не вполне законченные) съ 1,3—диметилциклогексаномъ и 1,3,5—триметилциклогексаномъ, мы встрѣчаемъ при этомъ нѣсколько новыхъ осложнений. Оказалось во-первыхъ, что реакція въ этихъ случаяхъ даже съ кислотой уд. вѣса 1,3 идетъ слишкомъ далеко: получается довольно много полинитросоединеній. вмѣстѣ съ тѣмъ нельзя забывать, что съ повышеніемъ крѣпости азотной кислоты усиливается ея окисляющее дѣйствіе на готовые нитросоединенія. Наконецъ, что особенно важно, существенно измѣняется само направленіе реакціи. Какъ уже было упомянуто выше, при нитрованіи предѣльныхъ углеводовъ слабой кислотой (напр. уд. в. 1,075 по Коновалову) получаютъ вторичныя и третичныя нитросоединенія, раздѣленіе которыхъ чрезвычайно просто¹⁾. Если же брать крѣпкую кислоту, то въ лучшемъ случаѣ получаютъ первичныя и третичныя нитросоединенія, обыкновенно же продуктъ реакціи содержитъ смѣсь нитро всѣхъ трехъ родовъ (первичное, вторичное и третичное), т. е. такую смѣсь, полное раздѣленіе которой—задача, пока еще не разрѣшенная.

Итакъ методъ Коновалова (нитрованіе кислотой уд. в. 1,075 въ запаянныхъ трубкахъ) и въ настоящее время долженъ быть признанъ наилучшимъ и даже единственнымъ для полученія въ чистомъ видѣ вторичныхъ нитросоединеній, особенно если углеводородъ содержитъ одну или нѣсколько метильныхъ группъ, и

¹⁾ Первичныя нитросоединенія, если и получаютъ въ этихъ условіяхъ, то въ самомъ ничтожномъ количествѣ.

слѣдовательно возможно образованіе первичнаго нитропродукта. Только въ немногихъ, болѣе простыхъ случаяхъ (ср. напр. мои опыты съ гексаметиленомъ) лучше употреблять болѣе крѣпкую кислоту и еще лучше азотнокислый алюминій.

Первичные нитропродукты напротивъ получаются только съ крѣпкой кислотой, хотя далеко не всегда одинаково хорошо. Съ кислотой уд. вѣса 1,2 можно работать еще въ запаянныхъ трубкахъ; получаются, какъ оказалось на примѣрѣ метилциклогексана, нитросоединенія всѣхъ трехъ родовъ. Съ болѣе крѣпкой кислотой можно работать уже только въ открытыхъ сосудахъ, при чемъ реакція идетъ, повидимому, вполне успѣшно съ парафинами (оп. Ворсталя), но оставляетъ желать многого для алициклическихъ углеводородовъ. При этомъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ уже съ кислотой уд. в. 1,3 вторичнаго нитро вовсе не получается (1,3,5 триметилциклогексанъ).

Наконецъ, что касается третичныхъ нитросоединеній, то они получаются обыкновенно одинаково хорошо при нитрованіи какъ въ запаянныхъ трубкахъ, такъ и въ открытыхъ сосудахъ, если, конечно, въ послѣднемъ случаѣ температура нагрѣванія можетъ быть поднята до необходимой высоты.

Чтобы покончить съ методами нитрованія, намъ остается разсмотрѣть нитрованіе азотнокислыми солями. Область примѣненія этого способа значительно суживается тѣмъ неудобствомъ, что кромѣ вторичныхъ и третичныхъ нитросоединеній здѣсь образуются также и первичныя. За то въ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ случаяхъ (ср. опыты съ пента—и гексаметиленомъ) здѣсь получаются прекрасные результаты. Является возможнымъ значительно сократить число трубокъ и въ то же время замѣтно повысить выходы на нитросоединенія. Это объясняется, конечно, ослабленіемъ энергіи окислительныхъ процессовъ, что, какъ будетъ пока-

зано ниже, вполне понятно съ точки зрѣнія дѣйствія массы азотной кислоты.

Мы закончили оцѣнку значенія дѣйствія массы азотной кислоты для методики нитрованія; посмотримъ теперь, какъ отразилась та же работа на чисто теоретическомъ вопросѣ о механизмѣ дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера. Мнѣнiе М. И. Коновалова по этому вопросу уже было изложено, и нетрудно видѣть, что новые факты вполне укладываются въ его рамки. Въ самомъ дѣлѣ, если въ первую фазу реакцiи происходитъ нитрованiе углеводорода, то, очевидно, при недостаткѣ азотной кислоты реакцiя можетъ ограничиться только этой фазой; въ присутствii же избытка азотной кислоты реакцiя пойдетъ дальше, при чемъ окисленiю подвергнется, очевидно, тѣмъ большее количество промежуточнаго вещества, чѣмъ больше масса окислителя. Дѣйствiе массы азотной кислоты дѣлается такимъ образомъ совершенно понятнымъ.

Новые факты заставили однако вскорѣ совершенно отказаться отъ воззрѣнiя М. И. Коновалова и дать для объясненiя интересующей насъ реакцiи совершенно новую схему.

Могутъ ли въ самомъ дѣлѣ нитросоединенiя служить промежуточнымъ продуктомъ при окисленii предѣльныхъ углеводородовъ азотной кислотой? Чтобы отвѣтить на этотъ вопросъ необходимо выяснитъ, насколько легко реагируютъ съ азотной кислотой нитросоединенiя, и что получается при этой реакцiи. Какъ ни важны эти вопросы для выясненiя механизма окисленiя азотной кислотой, я нашель по поводу нихъ только слѣдующiя указанiя. М. И. Коноваловъ, какъ уже было указано, окисляль азотной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ ксилилнитрометанъ и получилъ не одноосновную кислоту, а сразу двуосновную—метилтерефталевую. Этотъ результатъ можетъ слу-

жить лишь указаніемъ, что въ первую стадію дѣйствіе окислителя направляется въ этомъ случаѣ не на группу CH_2NO_2 , а на метильную группу, находящуюся въ паразоложеніи къ первой. — Кромѣ того въ одной изъ своихъ работъ ¹⁾ В. В. Марковниковъ кратко упоминаетъ, что при окисленіи нитронафта (нефтяного нитрогексаметилен) вовсе не образуется адипиновой кислоты. А между тѣмъ какъ разь эта кислота должна была бы получиться, если бы въ первую фазу окисленія гексаметилен азотной кислотой дѣйствительно образовался нитрогексаметиленъ. Вскорѣ однако для меня стало ясно, что это послѣднее указаніе не можетъ имѣть рѣшающаго значенія, такъ какъ оказалось, что нитрогексаметиленъ В. В. Марковникова—препаратъ не вполне чистый.

Тогда были предприняты спеціальныя опыты окисленія различныхъ нитросоединеній и прежде всего чистаго нитрогексаметилен. Всѣ они по отношенію къ азотной кислотѣ оказались веществами чрезвычайно стойкими. Требуется нѣсколько часовъ кипяченія съ крѣпкой азотной кислотой, чтобы ввести въ реакцію 1—2 грамма какого-нибудь нитросоединенія. Изъ нитрогексаметилен при этомъ всетаки удалось получить немного адипиновой кислоты. Спеціально поставленный опытъ показалъ однако, что образованіе этой кислоты непосредственно изъ углеводорода идетъ значительно быстрѣе ²⁾. Уже одного этого факта вполне достаточно, чтобы показать, что образованіе нитрогексаметилен не можетъ быть промежуточной стадіей при окисленіи гексаметилен азотной кислотой. Но противъ

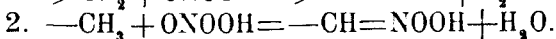
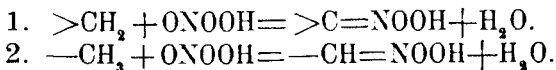
¹⁾ Ж. Р. Х. О. 30, 185. (1898).

²⁾ Къ такому же выводу пришелъ М. И. Коноваловъ изъ опытовъ окисленія псевдокумола и ксилдинитрометана (стр. 15). Авторъ предполагаетъ, что нитросоединеніе окисляется легче въ моментъ своего образованія. Предположеніе это ничего, очевидно, не объясняетъ.

подобной схемы реакціи можно привести еще одно соображеніе болѣе общаго характера.

По современнымъ воззрѣніямъ въ большинствѣ, если не во всѣхъ химическихъ реакціяхъ, окончательные продукты получаются не сразу, а путемъ послѣдовательныхъ превращеній тѣхъ или иныхъ неустойчивыхъ промежуточныхъ соединеній. Оствальдь, напри- мѣръ, формулируетъ это положеніе въ видѣ „закона постепенныхъ стадій реакціи“ слѣдующимъ образомъ: „при всѣхъ процессахъ не сразу достигается наиболѣе устойчивое состояніе, но сначала наступаетъ ближай- шее или изъ числа возможныхъ состояній наименѣе устойчивое“ ¹⁾. Если стать на такую точку зрѣнія, то ясно, что образованіе нитросоединеній не можетъ быть промежуточной стадіей реакціи окисленія, такъ какъ всѣ нитропродукты оказываются въ условіяхъ этой ре- акціи веществами чрезвычайно устойчивыми.

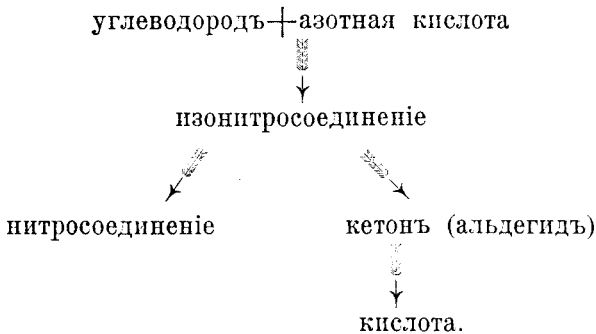
Какова же въ дѣйствительности эта неустойчивая промежуточная стадія при окисленіи азотной кислотой предѣльныхъ углеводовъ? Основное положеніе, про- ходящее черезъ всѣ мои работы въ этой области, за- ключается въ томъ, что этой стадіей является обра- зованіе аци—или изонитросоединеній. Оно можетъ быть выражено слѣдующими уравненіями:



Посмотримъ сначала насколько это положеніе согла- суется со всѣми вышеприведенными соображеніями. Прежде всего совершенно ясно, что оно вполне удо- влетворяетъ основному требованію неустойчивости про- межуточной фазы. Все, что извѣстно намъ объ изо- нитросоединеніяхъ, свидѣтельствуешь о томъ, что въ

¹⁾ В. Оствальдь. Основы неорганической химіи. Переводъ А. В. Ге- нерозова. Москва 1902 г. стр. 204.

условіяхъ нашей реакціи вещества эти должны быть крайне непостоянны. Подъ вліяніемъ кислой среды и высокой температуры они должны тотчасъ же претерпѣвать двоякаго рода превращенія: или изомеризоваться въ устойчивыя формы нитросоединеній ¹⁾, или разлагаться по реакціи Нефа ²⁾ на кетонъ (альдегидъ) и закись азота. Кетоны же и альдегиды окисляются азотной кислотой, какъ извѣстно, очень легко. Получается такимъ образомъ слѣдующая схема для нашей реакціи:



Итакъ, вслѣдъ за первой стадіей, реакція можетъ пойти по одному изъ двухъ направленій: или въ сторону распада изонитросоединенія и послѣдующаго окисленія, или въ сторону образованія нитросоединеній. Какое изъ этихъ направленій въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ будетъ преобладать, это зависитъ, вѣроятно, отъ нѣсколькихъ причинъ. Но однимъ изъ главныхъ факторовъ должна быть, несомнѣнно, масса азотной кислоты. Чѣмъ больше масса окислителя, тѣмъ энергичнѣе, конечно, пойдутъ процессы окисленія, и чѣмъ меньше она, тѣмъ больше должно образоваться нитро-

¹⁾ Голлеманъ *Rec. des tr. chim.* **14**,121, (1895); **15**,356 (1896). Ганчъ и Шульце, *Ber.* **29**,699,2251 (1896). Ганчъ и Фейтъ, *Ber.* **32**,607. (1899). и т. д.

²⁾ *Lieb. Ann.* **280**,263 (1894).

соединенія. Такимъ образомъ вліяніе массы азотной кислоты на выходы нитросоединеній, фактъ, нами уже разсмотрѣнный, вполне укладывается въ рамки вышеприведенной схемы.

Для иллюстраціи этихъ соображеній были поставлены слѣдующіе опыты. Нѣсколько граммъ нитрогексаметиленя растворялось въ фдкомъ кали, и растворъ приливался небольшими порціями къ нагрѣтой азотной кислотѣ. Происходитъ бурная реакція, но въ зависимости отъ массы азотной кислоты результатъ получается существенно различный. Если взять большой избытокъ азотной кислоты, то происходитъ полное разложеніе образовавшагося изъ своей соли изонитросоединенія, и продуктомъ реакціи являются кислоты, главнымъ образомъ адипиновая кислота. Съ уменьшеніемъ массы азотной кислоты, часть образовавшагося изъ своей соли изонитросоединенія изомеризуется и продуктомъ реакціи, совершенно какъ при дѣйствіи азотной кислоты на гексаметиленъ, оказывается кромѣ двусловныхъ кислотъ также и нитросоединеніе. Мы кажемся, что эти факты служатъ вѣскимъ доводомъ въ пользу вышеприведенной схемы, такъ какъ они обнаруживаютъ несомнѣнную связь между дѣйствіемъ азотной кислоты на углеводородъ и его изонитросоединеніе—два вещества, столь различныя по своей химической природѣ.

Посмотримъ теперь, какія слѣдствія вытекаютъ изъ той же схемы дѣйствія азотной кислоты на углеводородъ, и поскольку эти слѣдствія оправдываются въ дѣйствительности.

Если процессъ идетъ въ сторону окисленія, то слѣдующей стадіей за образованіемъ изонитросоединенія является реакція Нефа. Мы должны поэтому ожидать присутствія альдегида или кетона въ жидкихъ продуктахъ реакціи и—закиси азота—въ газообразныхъ. Всѣ эти вещества дѣйствительно обнаружены въ про-

дуктахъ дѣйствія азотной кислоты на различные углеводороды.

Случай образованія альдегида при этой реакціи былъ описанъ еще М. И. Коноваловымъ ¹⁾. А именно при нитрованіи крѣпкой азотной кислотой диизоамила онъ получилъ между прочими продуктами альдегидъ 1,6,6—триметилгептиловой кислоты. Мною также наблюдалось образованіе высокомолекулярнаго альдегида, (ближе пока не изученнаго), при нитрованіи фракціи 142—144° кавказской нефти.

Что касается кетоновъ, то одно время мнѣ казалось, что искать ихъ среди продуктовъ дѣйствія азотной кислоты на предѣльные углеводороды — задача совершенно безнадежная, такъ какъ всѣ такіе кетоны реагируютъ съ азотной кислотой слишкомъ энергично. Въ частности, напримѣръ для гексаметиленкетона, уже Байеръ указалъ ²⁾, что при нагрѣваніи его съ умѣренно разбавленной азотной кислотой реакція идетъ на подобіе взрыва. Однако, если взять вмѣсто азотной кислоты азотнокислый алюминій и этимъ, насколько возможно, ослабить энергію окислительныхъ процессовъ, то задача упрощается, и въ продуктахъ нитрованія по этому способу гексаметиленна, мнѣ удалось обнаружить присутствіе небольшого количества гексаметиленкетона. Ароматическіе кетоны, какъ извѣстно, гораздо болѣе стойки по отношенію къ азотной кислотѣ, и, какъ мы видѣли, Коноваловъ дѣйствительно наблюдалъ въ продуктахъ нитрованія этилбензола и дифенилметана присутствіе ацетофенона и бензофенона.

Наконецъ изслѣдованіе газообразныхъ продуктовъ, получающихся при дѣйствіи азотной кислоты на гексаметиленъ, подтвердило послѣднее изъ упомянутыхъ выше слѣдствій: въ этихъ газахъ было обнаружено

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 38,134 (1906).

²⁾ Lieb. Ann. 278,88 (1894).

присутствіе закиси азота и при томъ въ количествѣ, близкомъ къ теоріи. Не останавливаюсь на этомъ подробнѣе, такъ какъ этому предмету будетъ посвящена ниже отдѣльная глава.

Мои первыя изслѣдованія дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера были произведены почти исключительно надъ циклогексаномъ. Удачный выборъ исходнаго матеріала привелъ къ результатамъ, не оставлявшимъ желать ничего большаго въ смыслѣ ясности и опредѣленности. Предстояло далѣе провѣрить ту же схему реакціи на болѣе сложныхъ примѣрахъ, и мой выборъ остановился прежде всего на ближайшемъ гомологѣ гексаметилена, метилциклогексанѣ.

Вступленіе метильной группы въ частицу гексаметилена отражается на составѣ продуктовъ нашей реакціи двоякимъ образомъ. Во-первыхъ, вмѣсто одного моонитросоединенія, какъ это было съ гексаметиленомъ, здѣсь получается, въ зависимости отъ условій реакціи, три, или по крайней мѣрѣ два нитропродукта; и, во-вторыхъ, соотвѣтствующимъ образомъ усложняется составъ кислыхъ продуктовъ реакціи. Прослѣдить реакцію по всѣмъ тремъ направленіямъ и убѣдиться, дѣйствительно ли при окисленіи метилциклогексана получаютъ тѣ самыя кислоты, которыхъ можно ожидать теоретически, вотъ задача, поставленная мною при изслѣдованіи дѣйствія азотной кислоты на метилциклогексанъ.

Не трудно видѣть, что задача эта, на примѣрѣ гомологовъ гексаметилена, вообще можетъ быть разрѣшена и легче, и полнѣе, чѣмъ на примѣрѣ гомологовъ метана или бензола: легче—такъ какъ смѣсь двусловныхъ кислотъ, получающаяся при окисленіи углеводородовъ гексаметиленоваго ряда, можетъ быть раздѣлена быстрѣе и легче, чѣмъ смѣсь одноосновныхъ кислотъ, получающаяся при окисленіи углево-

дородовъ жирнаго ряда; полиѣе—такъ какъ окисленіе алициклическихъ системъ сопровождается обыкновенно разрывомъ кольца, и слѣдовательно превращеніе исходнаго вещества здѣсь гораздо глубже, чѣмъ при окисленіи гомологовъ бензола.

Методъ изслѣдованія заключался въ слѣдующемъ. Углеводородъ подвергался нитрованію кислотой уд. вѣса 1,2, и полученныя нитросоединенія выдѣлялись по возможности въ чистомъ видѣ. Затѣмъ нѣсколько граммъ чистаго нитропродукта растворялось въ ѣдкомъ кали, и растворъ подвергался дѣйствию азотной кислоты, какъ описано выше для нитрогексаметиленна. Третичное нитросоединеніе, нерастворимое въ ѣдкомъ кали, просто кипятилось нѣсколько часовъ съ азотной кислотой. Этимъ путемъ можно опредѣлить продукты окисленія изонитросоединеній и третичнаго нитропродукта метилциклогексана. Если вышеприведенная схема дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера справедлива, то полученныя въ этихъ опытахъ кислоты должны встрѣчаться также въ кислыхъ продуктахъ реакціи нитрованія метилциклогексана. Въ общемъ это и подтвердилось въ дѣйствительности; только для одного случая встрѣтилось затрудненіе, смѣю думать, чисто практическаго характера.

Дѣло заключается въ слѣдующемъ. Однимъ изъ продуктовъ дѣйствія азотной кислоты на метилциклогексанъ является 1,3-нитрометилциклогексанъ. При окисленіи этого нитропродукта въ щелочной средѣ перманганатомъ получилась, какъ и слѣдовало ожидать, β —метиладипиновая кислота (по В. В. Марковникову—въ смѣси съ α кислотой¹⁾). Однако до сихъ поръ не удалось обнаружить эту кислоту среди кислыхъ продуктовъ дѣйствія азотной кислоты на ме-

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 35,226 (1903).

тилциклогексанъ; получаются, повидимому, только продукты ея распада. Равнымъ образомъ опытъ окисленія азотной кислотой соотвѣтствующаго 1,3-нитрометилциклогексану изонитросоединенія, въ моментъ выдѣленія его изъ соли, также не далъ ожидаемаго результата.

Такъ какъ механизмъ окисленія углеводорода по мѣсту вторичнаго водорода уже достаточно выясненъ на примѣрѣ гексаметиленя, то, по моему мнѣнью, только что указанное несоотвѣтствіе съ теоріей объясняется вторичными процессами: очевидно, образующаяся β -метиладипиновая кислота претерпѣваетъ дальнѣйшее окисленіе или въ условіяхъ самой реакціи, или, что болѣе вѣроятно, при выпариваніи на водяной банѣ кислотнаго слоя. Опыты для окончательнаго выясненія этого вопроса продолжаются.

Болѣе опредѣленные результаты получены для двухъ другихъ направленій той же реакціи. Среди кислыхъ продуктовъ послѣ нитрованія метилциклогексана кислотой уд. вѣса 1,2 обнаружена адипиновая кислота; эта же кислота получается при окисленіи азотной кислотой щелочного раствора первичнаго нитросоединенія (гексагидрофенилнитрометана). Что адипиновая кислота образуется изъ метилциклогексана дѣйствительно путемъ дѣйствія азотной кислоты на боковую группу, а не какъ-нибудь иначе, доказывается слѣдующимъ опытомъ. Тотъ же углеводородъ былъ подвергнутъ нитрованію слабой азотной кислотой (уд. вѣса 1,075, по Коновалову). При этомъ, какъ и слѣдовало ожидать, первичнаго нитросоединенія вовсе не получилось. Въ мѣстѣ съ тѣмъ въ кислыхъ продуктахъ реакціи не было обнаружено и слѣдовъ адипиновой кислоты.

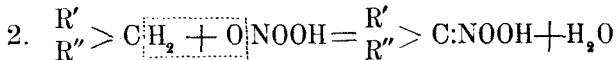
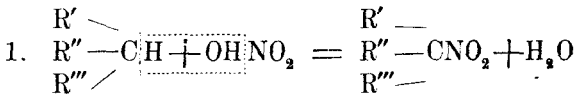
Наконецъ при кипяченіи съ азотной кислотой третичнаго нитрометилциклогексана получена главнымъ образомъ янтарная кислота; вещество это находится

также въ кислыхъ продуктахъ непосредственнаго дѣйствія азотной кислоты на метилциклогексанъ и при томъ въ преобладающемъ количествѣ, подобно тому какъ третичное нитросоединеніе составляетъ главную часть нейтральныхъ продуктовъ этой реакціи. Такимъ образомъ, если начальное дѣйствіе азотной кислоты направлено на третичный водородъ, то при дальнѣйшемъ дѣйствіи окислителя происходитъ полный распадъ цѣпи углеродныхъ атомовъ, входившихъ въ составъ цикла.

Все вышеизложенное въ корнѣ подрываетъ обычное представленіе о механизмѣ окисленія углеводовъ по мѣсту третичнаго водорода. Согласно этому представленію образованіе, на примѣръ, глутаровой кислоты изъ метилпентаметилена идетъ черезъ третичный нитрометилциклопентанъ; другими словами, при окисленіи предѣльныхъ алициклическихъ углеводовъ по мѣсту третичнаго водорода образуется двуосновная кислота съ тѣмъ же числомъ атомовъ угля въ частицѣ, какъ было въ циклѣ. На примѣрѣ образованія адипиновой кислоты изъ метилциклогексана мы уже видѣли, что этотъ результатъ получается при совершенно иномъ направленіи реакціи, а именно, когда дѣйствіе окислителя направлено не на третичный водородъ, а на боковую, въ данномъ случаѣ метильную, группу. Окисленіе же по мѣсту третичнаго водорода приводитъ къ продуктамъ болѣе глубокаго распада частицы углеводорода.

Мы разсмотрѣли всѣ три направленія, какія можетъ принять реакція азотной кислоты на предѣльный углеводородъ. Очевидно однако, что вышеприведенная схема этой реакціи примѣнима только къ двумъ изъ этихъ трехъ направленій и совершенно не примѣнима къ начальной стадіи реакціи по мѣсту третичнаго водорода. Мы должны принять, что въ этомъ послѣднемъ случаѣ сразу образуется нитросоединеніе (третичное),

тогда какъ въ первыхъ двухъ реакціа идетъ черезъ соотвѣтствующее изонитросоединеніе. Яснѣе всего это различіе процесса образованія третичныхъ нитропродуктовъ отъ процесса образованія вторичныхъ и первичныхъ сказывается на механизмѣ образованія воды въ этихъ реакціяхъ. Въ первомъ случаѣ она образуется насчетъ третичнаго водорода и гидроксильной группы азотной кислоты; во второмъ—отъ азотной кислоты берется только кислородъ, оба же водорода—отъ другого изъ реагирующихъ веществъ—углеводорода. Эти соотношенія можно выразить слѣдующимъ образомъ.



Насъ не должно смущать это требованіе теоріи, согласно которому первичныя и вторичныя нитросоединенія образуются изъ углеводорода совершенно инымъ путемъ по сравненію съ третичными. Нельзя забывать, что и по характеру своему третичные нитропродукты весьма существенно отличаются отъ первичныхъ и вторичныхъ. Достаточно вспомнить различное отношеніе тѣхъ и другихъ къ ѣдкимъ щелочамъ и протекающее отсюда различіе въ отношеніи къ галлоидамъ и азотистой кислотѣ; даже запахъ третичныхъ нитросоединеній не имѣетъ ничего общаго съ почти одинаковымъ запахомъ первичныхъ и вторичныхъ нитропродуктовъ. Что же удивительнаго, если столь различныя по своему химическому характеру соединенія образуются различными путями?

Въ заключеніе я долженъ коснуться вопроса, который самъ собою напрашивается изъ всего предыду-

шаго. Мы можем сказать: допустимъ, что въ первую стадію одного изъ направленій реакціи азотной кислоты на метилциклогексанъ дѣйствительно образуется третичное нитросоединеніе. Но вѣдь отъ этой стадіи еще очень далеко до образованія въ данномъ случаѣ янтарной кислоты. Какія же превращенія претерпѣваетъ третичное нитросоединеніе при своемъ дальнѣйшемъ окисленіи? Мы не можемъ пока отвѣтить на этотъ вопросъ съ достаточной опредѣленностью, подобно тому какъ другой аналогичный вопросъ—о механизмѣ окисленія альдегидовъ и кетонновъ, получающихся разложеніемъ соотвѣтствующихъ изонитросоединеній, также еще не можетъ считаться вполнѣ выясненнымъ. Для рѣшенія этихъ вопросовъ еще не хватаетъ экспериментальныхъ данныхъ, хотя въ этой области имѣются весьма солидныя работы (Филети и Понціо, Беренда и Триллера, Беренда и Шмитца и др.). Я не считаю однако возможнымъ касаться этихъ работъ, такъ какъ предметъ ихъ уже выходитъ изъ рамокъ настоящаго труда. Моя же задача—выясненіе механизма дѣйствія азотной кислоты на *углеводороды*—можетъ считаться исчерпанной. Впрочемъ въ своихъ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ я попытаюсь подойти къ вопросу объ окисленіи и другихъ органическихъ соединеній, а прежде всего третичныхъ нитросоединеній, альдегидовъ и кетонновъ. Возможно, что механизмъ окисленія ихъ не будетъ существенно отличаться отъ механизма окисленія углеводородовъ. Быть можетъ и здѣсь въ первую фазу образуются неустойчивыя формы нитросоединеній, которыя разлагаясь приводятъ къ продуктамъ, еще болѣе богатымъ кислородомъ. Вопросъ этотъ весьма интересенъ и въ дальнѣйшемъ изложеніи, на примѣрѣ гексаметиленкетона, мы еще вернемся къ нему. Но, конечно, только спеціальное изслѣдованіе можетъ рѣшить его окончательно въ ту или иную сторону.

Обзоръ важнѣйшихъ результатовъ настоящей работы законченъ. Само собой разумѣется, вышеприведенная схема дѣйствія азотной кислоты, провѣренная на гексаметиленъ и метилциклогексанъ, можетъ быть перенесена и на другіе углеводороды предѣльнаго характера. Изъ нихъ параффины и гомологи бензола были изслѣдованы по отношенію къ азотной кислотѣ, какъ, уже было изложено, главнымъ образомъ М. И. Коноваловымъ, и въ его изслѣдованіяхъ, а также въ работахъ другихъ авторовъ по этому вопросу я не встрѣтилъ ни одного факта, противорѣчащаго моему схемѣ. Мнѣ лично удалось прослѣдить ту же реакцію, (сколько позволила малая доступность матеріала), пока только на двухъ новыхъ примѣрахъ—пентаметиленъ и метилциклопентанъ; и здѣсь получились результаты, вполне согласные съ теоріей. Кромѣ того начаты, но еще не вполне закончены, работы съ нѣкоторыми высшими гомологами гексаметилена.

Помимо своей главной цѣли—провѣрки на новыхъ примѣрахъ развитыхъ выше представленій о механизмѣ дѣйствія азотной кислоты—изслѣдованія эти представляютъ особый интересъ, какъ фундаментъ для изслѣдованія природной нефти. По этому вопросу покойнымъ В. В. Марковниковымъ оставленъ громадный опытный матеріалъ. Онъ собирался однако въ то время, когда циклическіе углеводороды предѣльнаго характера и ихъ производныя въ чистомъ видѣ были почти неизвѣстны. Не мудрено поэтому, что, какъ въ составѣ отдѣльныхъ фракцій, такъ и въ опредѣленіи строенія получавшихся изъ нихъ продуктовъ приходилось ограничиваться лишь догадками, которыя позднѣе оказывались часто совершенно не состоятельными. Въ настоящее время, когда гексаметиленъ и его гомологи сдѣлались несравненно доступнѣе, настала пора подойти къ проблемѣ, надъ которой послѣднія 20 лѣтъ работалъ В. В. Марковниковъ, съ болѣе прочнымъ критеріемъ.

Въ настоящей работѣ я получилъ нѣсколько чистыхъ алициклическихъ нитросоединеній и сравнилъ ихъ съ нитропродуктами, приготовленными В. В. Марковниковымъ изъ нефтяныхъ углеводородовъ. Почти всѣ нефтяные препараты, судя по ихъ удѣльнымъ вѣсамъ, оказались веществами не вполне чистыми, что еще разъ подчеркиваетъ трудность полученія изъ кавказской нефти чистыхъ соединеній. Лучшимъ способомъ для этого окажется, вѣроятно, методъ кристаллизаціи: получивъ то или иное кристаллическое производное изъ нефтяного углеводорода подвергаютъ его дробной кристаллизаціи до тѣхъ поръ, пока температура плавленія его ни сдѣлается равной температурѣ плавленія чистаго вещества. Этотъ способъ я примѣнилъ для доказательства присутствія въ кавказской нефти метилциклогексана. Послѣ цѣлаго ряда кристаллизацій бензоильнаго производнаго третичнаго амина нефтяного метилциклогексана удалось получить препаратъ, и по внѣшнему виду, и по температурѣ плавленія тождественный съ соотвѣтствующимъ производнымъ чистаго метилциклогексана.

Не буду останавливаться на остальныхъ болѣе или менѣе интересныхъ моментахъ настоящей работы. Это будетъ сдѣлано ниже, въ экспериментальной части. Къ подробному изложенію полученныхъ мною опытныхъ данныхъ я и долженъ теперь перейти.

Экспериментальная часть.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Приступая къ экспериментальной части настоящаго труда, я опишу прежде всего опыты, которые дали толчекъ къ дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера. Моя первоначальная задача заключалась въ томъ, чтобы провести нитрование одной изъ нефтяныхъ фракцій въ открытомъ сосудѣ.

Какъ уже было упомянуто, первые опыты М. И. Ковалова въ этомъ направленіи кончилась полной неудачей; слабая азотная кислота совсѣмъ не дѣйствовала на нононафтенъ, крѣпкая же (уд. в. 1,32 и 1,38) дѣйствовала слишкомъ энергично: образовалось „много кислотъ и слишкомъ мало нитросоединенія“¹⁾.

Перечитывая эти старые опыты нитрованія въ запаянныхъ трубкахъ и открытыхъ сосудахъ, я обратилъ вниманіе на слѣдующее различіе между ними. Тогда какъ, въ запаянныя трубки азотной кислоты бралось лишь немного больше противъ теоріи ($C_9H_{18} + NO_2H = C_9H_{17}NO_2 + H_2O$), въ открытыхъ сосудахъ количество ея совершенно произвольно увеличивалось въ нѣсколько разъ. Если сравнить количества NO_2H , дѣйствовавшія

¹⁾ Ж. Р. Х. О. 25,397 (1893).

въ обоихъ случаяхъ на одно и то же количество углеводорода, то окажется, что въ открытыхъ сосудахъ, количество кислоты было въ 4—5 разъ больше, чѣмъ въ запаянныхъ трубкахъ. Вообще и въ дальнѣйшихъ работахъ главное вниманіе М. И. Коновалова было обращено, повидимому, на крѣпость кислоты, и совершенно не принимался въ расчетъ другой важный факторъ—ея масса. А между тѣмъ, уже а priori можно было утверждать, что дѣйствіе массы столь сильнаго реагента, какъ азотная кислота, должно оказать замѣтное вліяніе на результатъ реакціи. Опыты, поставленные мною въ этомъ направленіи, подтвердили это предположеніе.

Первые опыты были поставлены съ фракціей кавказской нефти, отвѣчающей гексагидропсевдокумолу (т. к. 142—144°). Азотная кислота уд. в. 1,38 дѣйствуетъ на этотъ углеводородъ при кипяченіи слишкомъ энергично. Съ кислотой уд. в. 1,3 реакція идетъ гораздо спокойнѣе. Этой кислотой я главнымъ образомъ и пользовался при своихъ опытахъ. Реакція велась въ литровой эрленмейеровской колбѣ съ пришлифованнымъ холодильникомъ; нагрѣваніе—на песчаной банѣ до слабого кипѣнія. Чтобы избѣжать перегрѣванія и толчковъ, я бросаю въ колбу кусочекъ алюминіевой проволоки въ 20—25 миллиграммовъ, или кусочекъ глиняной тарелочки. По окончаніи нагрѣванія нижній кислотной слой отдѣлялся, а верхній, содержащій смѣсь углеводорода и нитропродукта, промывался водой, растворомъ соды, снова водой, сушился CaCl_2 и подвергался фракціонировкѣ съ дефлегматоромъ. Выходы я вычислялъ сначала, какъ и М. И. Коноваловъ, на сырой нитро-продуктъ, т. е. на остатокъ послѣ отгонки углеводорода. Результаты этой серіи опытовъ сведены въ прилагаемой таблицѣ.

№№ опы- товъ.	Взято угле- водорода.	Взято NO_3H уд. в. 1,3, въ куб. сант.	Время на- грѣванія, въ часахъ.	Получено углеводоро- да и нитро- продукта.	Отпалось углеводоро- да, въ грам.	Вошло въ реакцію углеводо- рода.	Получено сырого нитро- продукта.	
							въ грам.	въ %
1	100 куб. сант. = с. 77 грам.	260	6	66	48	29	18	46%
2		250	6	66	49	28	17	45%
3		140	3	72	58	19	14	51%
4		140	6	72	52	25	20	59%
5		150	6	72	53	24	19	58%
6		75	6	74	56	21	18	63%
7		75	4	75	60	17	15	65%

Изъ этой таблицы прежде всего видно, что азотная кислота уд. в. 1,3 успѣшно нитруетъ нашъ углеводородъ въ указанныхъ выше условіяхъ. При этомъ оказывается, какъ и слѣдовало ожидать, что масса NO_3H имѣетъ весьма важное значеніе, замѣтно вліяя на выходы сырого нитропродукта. Такъ, напр., при кипяченіи 100 куб. сант. углеводорода съ 75 куб. сант. NO_3H уд. в. 1,3, (т. е. почти $\text{C}_9\text{H}_{18} + \text{NO}_3\text{H}$), я получаю 65% сырого нитропродукта, считая на вошедшій въ реакцію углеводородъ (оп. 7). При увеличеніи количества азотной кислоты вдвое выходъ на нитросоединеніе понижается до 58—59% (оп. 4 и 5); а если взять на то же количество углеводорода 250 с. ст. NO_3H , то получается уже только 45—46% нитропродукта, т. е. на 20% меньше, чѣмъ въ опытѣ съ 75 с. ст. азотной кислоты. При дальнѣйшемъ увеличеніи массы NO_3H и продолжительности нагрѣванія выходъ на нитросоединеніе еще болѣе понижается. Достаточно указать на цитированные выше опыты М. И. Коновалова нитрованія нононафтена въ открытомъ сосудѣ съ 4 объемами кислоты уд. в.

1,38 и 1,32. Максимальный выход на нитросоединение не превышалъ здѣсь 17%.

Чтобы вполне оцѣнить это различіе въ выходахъ на нитропродуктъ, слѣдуетъ принять во вниманіе слѣдующее. Чѣмъ меньше взято въ реакцію азотной кислоты, тѣмъ меньше, естественно, вступаетъ въ реакцію углеводорода (см. таблицу) и тѣмъ значительнѣе должно быть вліяніе на выходъ нитропродукта различныхъ потерь исходнаго матеріала, неизбежныхъ при столь сложной реакціи. Тѣмъ не менѣе съ уменьшеніемъ массы азотной кислоты выходъ на нитропродуктъ правильно возрастаетъ. Такимъ образомъ вліяніе массы NO_3H на результатъ нашей реакціи не подлежитъ никакому сомнѣнію.

Въ своихъ работахъ М. И. Коноваловъ не одинъ разъ указывалъ, что при нитрованіи крѣпкой азотной кислотой получаютъ болѣе значительныя количества тяжелыхъ нитропродуктовъ, вѣроятно, ди-и полинитросоединеній. Чтобы опредѣлить примѣнимость нашего метода нитрованія для полученія моонитросоединеній, предстояло изслѣдовать, хотя бы въ самыхъ общихъ чертахъ, на первое время, продуктъ реакціи. Для этого вполне достаточно перегнать послѣдній въ вакуумѣ, т. к. тяжелые азотистые продукты, получающіеся при реакціи, въ отличіе отъ моонитросоединеній, не перегоняются безъ разложенія даже при 40 мм. Было поставлено 3 пары опытовъ съ 75, 150 и 300 кб. см. NO_3H уд. в. 1,3 и 100 кб. см. углеводорода. Послѣ соотвѣтствующей обработки продуктовъ реакціи, большая часть углеводорода отгонялась съ дефлегматоромъ при обыкновенномъ давленіи, остатокъ же отъ 2 опытовъ, проведенныхъ съ одинаковымъ количествомъ кислоты, перегонялся въ вакуумѣ. Сначала отходили остатки углеводорода, затѣмъ при 140—145° (40 мм.) перегонялась смѣсь моонитропродуктовъ; къ концу перегонки температура посте-

ленно повышалась до 160° и, когда въ колбѣ оставалось совсѣмъ немного вещества, начиналось всучиваніе, толчки, и перегонку приходилось прекращать. Вотъ результаты этихъ опытовъ:

№№ опы- товъ.	Взято угле- водорода.	Взято NO_2H уд. в. 1,3, въ куб. сант.	Время на- грѣванія, въ часахъ.	Получ. смѣс. углеводор. и нитро прод.	Отгорѣлось углеводор., въ граммахъ.	Вошло въ реакц. угле- вод., въ грам.	Получено			
							Мононитро- соединеній.		Полинитро- соединеній.	
							въ грм.	%	въ грм.	%
1	100 куб. сант. = с. 77 грам.	300	6	67	105	49	23,0	34,5	4,5	16,4
2		300	6	68						
3		150	6	71	106	48	30,0	46,0	4,0	11,8
4		150	6	72						
5		75	4	74	120	34	24,5	53,0	3,0	10,9
6		75	4	75			47			

Такимъ образомъ, если на 100 куб. сант. углеводорода брать 150 куб. сант. NO_2H уд. в. 1,3—отношеніе практически, повидимому, наиболѣе выгодное,—то черезъ 6 часовъ входитъ въ реакцію около $\frac{1}{2}$ взятаго углеводорода. Остальныя $\frac{2}{3}$ получаются обратно и могутъ быть снова пущены въ оборотъ. Выходъ на мононитропродуктъ достигаетъ при этомъ 46%, противъ теоріи¹⁾). Количество тяжелыхъ азотистыхъ продуктовъ не превышаетъ 11—16%, считая на сырое нитросоединеніе, и мало зависитъ отъ массы азотной кислоты. Напротивъ, выходъ на мононитросоединеніе

¹⁾ Интересно, что выходы на мононитросоединеніе, полученные М. И. Коноваловымъ при нитрованіи нононафатена въ запаянныхъ трубкой кислотой 1,075, также достигаютъ 45% (максимумъ). Масса азотной кислоты въ нашихъ опытахъ была приблизительно одинакова. Въ дѣйствительности, однако, по методу Коновалова получаются выходы нѣсколько ниже 45%, такъ какъ, при работѣ съ такимъ колоссальнымъ числомъ трубокъ, часть ихъ неминуемо погибаетъ.

правильно возрастает вмѣстѣ съ уменьшеніемъ этой массы ¹⁾).

Условія, въ которыхъ велись эти опыты, не исключаютъ однако возможности другого объясненія полученныхъ мною данныхъ. Быть можетъ, алюминій, въ присутствіи котораго происходило нагрѣваніе углеводорода съ NO_3H , или азотнокислый алюминій, образующійся въ небольшомъ количествѣ во время хода реакціи, играютъ здѣсь роль катализатора? Если дѣйствительно я имѣлъ лишь новый случай катализа, то результаты, полученные мною объясняются очень просто: съ уменьшеніемъ массы азотной кислоты, взятой въ реакцію, концентрація катализатора возрастала, а слѣдовательно и вліяніе его на ходъ реакціи должно было усиливаться—выходы на нитропродуктъ увеличивались. Вопросъ этотъ рѣшается окончательно, если устранить вліяніе алюминія и варіировать только массу азотной кислоты.

Объектомъ изслѣдованія была выбрана на этотъ разъ сначала фракція 80° — 82° кавказской нефти, отвѣчающая гексаметилену. Ея удѣльный вѣсъ былъ 0,752 (при 18°). Еще В. В. Марковниковъ указывалъ, что фракція эта нитруется очень трудно. Опыты, поставленные мною въ условіяхъ, только что подробно описанныхъ, лишь подтвердили это указаніе. Черезъ 6 часовъ кипяченія въ открытомъ сосудѣ 100 куб. сант.

¹⁾ Считаю долгомъ еще разъ указать, что при нитрованіи дизоамила (Ж. Р. Х. О. 38,124, 1906) М. И. Коноваловымъ были получены хорошіе результаты и въ открытыхъ сосудахъ. Интересно, что дѣйствіе массы NO_3H можно подмѣтить и здѣсь. Такъ напр. въ одномъ изъ наиболѣе удачныхъ опытовъ (VII; см. стр. 126 l. c.) на 100 с. ст. углеводорода было взято по моему подсчету около 290 с. ст. NO_3H уд. в. 1,2, что составляетъ около 180 с. ст. NO_3H уд. в. 1,3. Изъ моихъ данныхъ также слѣдуетъ, что практически наиболѣе выгодно на 100 с. ст. углеводорода брать 150 с. ст. NO_3H уд. в. 1,3, т. е. число близкое, къ числу М. И. Коновалова. Однако указанный опытъ совершенно теряется среди обширнаго матеріала, приводимаго въ цитируемой статьѣ. Во всякомъ случаѣ о возможности вліянія массы NO_3H здѣсь вовсе не упоминается.

углеводорода (78 гр.) съ азотной кислотой уд. в. 1,3—1,4, взятыхъ въ отношеніи 1:1,5, получалось обратно 63—65 гр. углеводорода и не болѣе 1,5—2 гр. тяжелаго масла. Очевидно реакція идетъ здѣсь слишкомъ медленно. Для ускоренія ея слѣдовало бы повысить температуру, что возможно, конечно, только въ запаянныхъ сосудахъ.

Въ этихъ условіяхъ и велъ нитрованіе фракціи 80°—82° В. В. Марковниковъ въ своей обширной работѣ: „О нѣкоторыхъ производныхъ нафтена или гексанафтена“¹⁾. При этомъ было сдѣлано наблюденіе, что крѣпкой азотной кислотой (уд. в. 1,235) „можно, по видимому, пользоваться съ болѣшимъ удобствомъ“, такъ какъ получается больше нитропродукта. Въ каждую трубку бралось 5 куб. сант. углеводорода и 25 куб. сант. NO_2H (уд. в. 1,235). Нагрѣваніе въ общей сложности 9½ часовъ. Выходы—17,5%, считая на углеводородъ, взятый въ реакцію. Если приведенныя въ статьѣ цифры перечислить на углеводородъ, вошедшій въ реакцію, то будемъ имѣть: выходъ сырого нитро—27,7%; моонитропродукта—21,1%. Въ этомъ опытѣ В. В. Марковникова отношеніе взятаго въ реакцію углеводорода къ NO_2H равно 1:4. Если измѣнить это отношеніе въ пользу углеводорода, то по аналогіи съ данными, полученными для фракціи 142°—144° въ предыдущихъ опытахъ, можно ожидать: во 1-хъ, повышенія выходовъ на нитропродуктъ и во 2-хъ, ослабленія окислительныхъ процессовъ и уменьшенія вслѣдствіе этого давленія внутри сосуда, что въ свою очередь позволитъ увеличить общую массу реакціонной смѣси, которую можно взять въ одинъ запаянный сосудъ. Опытъ подтвердилъ эти предположенія.

50 куб. сант. углеводорода и 50 куб. сант. NO_2H (уд. в. 1,3) запаяны въ грушевидной колбѣ, вмѣсти-

1) Ж. Р. Х. О. 30,151. (1898).

мостью въ 600 куб. сант., и нагрѣты на водяной банѣ до кипѣнія 3 часа. При вскрытіи давленіе довольно сильное. Послѣ соответствующей обработки продукта реакціи и фракціонировки изъ 6 порцій (225 гр.) углеводорода получено обратно: 192 гр. углеводорода и около 30 гр. сырого нитропродукта, т. е. 58,8% теоріи. Изъ нихъ перешло въ вакуумъ до 125° при 40 мм. 20 гр. моонитропродукта, т. е. 39,4% теоріи, считая на вошедшій въ реакцію углеводородъ.

Такъ какъ составъ нефтяныхъ фракцій, несомнѣнно, колеблется въ зависимости отъ происхожденія нефти и тщательности фракціонировки, то для полученія вполне сравнимыхъ результатовъ было поставлено два опыта съ чистымъ гексаметиленомъ, который до тѣхъ поръ еще не подвергался нитрованію.

Гексаметиленъ былъ приготовленъ изъ чистаго бензола по способу Сабатье и Сендеренса. Его уд. вѣсъ былъ $d_4^{20} = 0,7791$, темп. плавленія 6°. Азотная кислота дѣйствуетъ на чистый углеводородъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ на нефтяную фракцію 80°—82°. Поэтому пришлось нѣсколько понизить крѣпость азотной кислоты (до уд. в. 1,2) и брать вмѣсто грушевидныхъ сосудовъ толстостѣнные трубки. 100 куб. сант. (78 гр.) гексаметилена въ каждомъ опытѣ равномерно распредѣлялись по трубкамъ, въ которыхъ находилось по 30 куб. сант. азотной кислоты (уд. в. 1,2). Число трубокъ въ I опытѣ было 5, во второмъ опытѣ 20. Такимъ образомъ одно и то же количество NO_2H (30 куб. сант.) приходилось въ I опытѣ на 20 куб. сант. углеводорода, во II—на 5. Трубки нагрѣвались въ желѣзныхъ печахъ въ теченіе 9 часовъ до 103°—105° въ I опытѣ и до 107°—110° во II-омъ¹⁾. Черезъ каждые

¹⁾ Первоначально температура нагрѣванія во II-омъ опытѣ была та же, что и въ I-омъ. Оказалось однако, что въ этихъ условіяхъ давленія въ трубкахъ II-го опыта почти не было. Тогда температура была повышена на 5°.

три часа трубки изъ предосторожности вскрывались, при чемъ давленіе оказывалось довольно сильное. По окончаніи нагрѣванія содержимое трубокъ переносилось въ дѣлительную воронку, трубки тщательно обмывались водой, и оба слоя изслѣдовались отдѣльно.

Верхній слой—смѣсь углеводорода съ нитропродуктомъ—послѣ соответствующей переработки, фракціонировался сначала при обыкновенномъ давленіи, потомъ въ вакуумѣ. Послѣ отгонки послѣднихъ слѣдовъ углеводорода температура поднималась до $109^{\circ},5$ при 40 мм. и держалась очень постоянно, пока въ колбѣ ни оставалось очень немного высококипящихъ ди- и полинитросоединеній.

Нижній слой—водный растворъ кислотъ—выпаривался на водяной банѣ приблизительно до половины начальнаго объема взятой въ реакцію кислоты. При охлажденіи до 0° выдѣлялась большая часть адипиновой кислоты. Кристаллы ея, промытые на воронкѣ холодной водой, сразу имѣли нормальную температуру плавленія (150° — 152°). При дальнѣйшемъ выпариваніи маточнаго раствора можно получить еще нѣкоторое количество этой кислоты, но уже съ примѣсью другихъ кислотъ, о которыхъ рѣчь будетъ въ слѣдующей главѣ.

Количественные результаты этихъ двухъ опытовъ сведены въ таблицѣ (стр. 50), при чемъ выходы рассчитывались какъ и раньше, конечно, на вошедшій въ реакцію углеводородъ.

Такимъ образомъ, мы видимъ, что и въ новыхъ условіяхъ реакціи, съ увеличеніемъ массы азотной кислоты выходы на нитропродуктъ понижаются. вмѣстѣ съ тѣмъ, какъ и слѣдовало ожидать, этому уменьшенію выходовъ на нитропродуктъ сопутствуетъ возрастаніе энергіи окислительныхъ процессовъ: общее количество органическихъ кислотъ полученныхъ во II опытѣ, больше чѣмъ въ 2 раза превышаетъ количество кислотъ, полученныхъ въ I опытѣ.

	I-й опытъ.	II-й опытъ.	
Взято гексаметиленя. . . .	100 куб. сант.	100 куб. сант.	
Взято NO_3H уд. вѣса 1,2. .	150 куб. сант.	600 куб. сант.	
Получено назадъ углеводор.	55,5 грм.	35,5 грм.	
Вошло въ реакцію углевод.	22,5 грм.	42,5 грм.	
Получено: {	сырого нитропродукта .	17 грм. т. е. 49,3%	23,5 грм., т. е. 35,9%
	мононитросоединенія. .	15 грм., т. е. 43,5%	19 грм., т. е. 29,1%
	адипиновой кислоты. .	6,7 грм.	17,5 грм.
	смѣси другихъ кислотъ.	6,0 грм.	12,3 грм.

Прекрасной иллюстраціей дѣйствія массы азотной кислоты при нашей реакціи могутъ служить результаты, получаемые при нитрованіи азотнокислыми солями.

М. И. Коноваловъ испробовалъ нитрующее дѣйствіе различныхъ солей азотной кислоты и показалъ ¹⁾, что для этой цѣли пригодны только такія соли, которыя сравнительно легко претерпѣваютъ гидролитическое распаденіе; таковы соли алюминія, висмута и т. п. Въ своихъ позднѣйшихъ работахъ М. И. Коноваловъ не разъ пользовался для нитрованія предѣльныхъ углеводородовъ азотнокислымъ алюминіемъ ²⁾.

Какъ извѣстно, соль эта ($\text{Al}[\text{NO}_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) плавится, не разлагаясь, при 73° . При болѣе высокой температурѣ начинается гидролизъ; при 140° —полный распадъ на гидратъ глинозема и азотную кислоту. При температурахъ выше 73° и ниже 140° мы будемъ имѣть, очевидно, нѣкоторое равновѣсіе между солью и продуктами ея гидролиза. Въ присутствіи углеводорода равновѣсіе это, вслѣдствіе вступленія азотной кислоты въ реакцію, будетъ постоянно нарушаться, и

¹⁾ Ж. Р. Х. О., 33,393 (1901).

²⁾ Ж. Р. Х. О. 38,131 (1906) и т. д.

для возстановленія его гидролизъ долженъ будетъ идти все дальше и дальше. Такимъ образомъ при нитрованіи азотнокислымъ алюминіемъ кислота дѣйствуетъ не сразу всей своей массой, а постепенно. Мы должны поэтому ожидать, что выходы на нитросоединенія въ этомъ случаѣ будутъ лучше, чѣмъ при нитрованіи азотной кислотой, если послѣднюю взять съ такимъ расчетомъ, чтобы относительная масса ея была равна массѣ кислоты, которая можетъ образоваться при полномъ гидролизѣ азотноалюминіевой соли, взятой для реакціи.

Опытъ подтвердилъ эти соображенія. 100 куб. сант. (78 гр.) гексаметиленъ и 240 гр. азотнокислаго алюминія ¹⁾ были распределены въ 4 трубки и нагрѣты въ первый день до 110°—115° и во второй день послѣ вскрытія до 115°—120° по 6 часовъ. Давленіе—сильное. Образуется два слоя, рѣзко разнящихся по удѣльному вѣсу. Послѣ отдѣленія и соотвѣтствующей обработки получено 82 гр. сырого продукта, изъ которыхъ отогналось съ дефлегматоромъ 47 гр. не вошедшаго въ реакцію углеводорода. При перегонкѣ остатка въ вакуумъ отогналось 27 гр. моонитропродукта, т. е. 56,7% теоріи. Столь высокаго выхода на нитрогексаметиленъ при нитрованіи азотной кислотой получить не удастся, и слѣдовательно этотъ способъ слѣдуетъ признать наилучшимъ для приготовленія этого препарата.

Подведемъ итоги. Вліяніе массы азотной кислоты при дѣйствіи ея на углеводороды предѣльнаго характера доказано съ несомнѣнностью на нѣсколькихъ примѣрахъ. Съ этимъ факторомъ необходимо считаться при всякомъ опытѣ нитрованія: всегда масса азотной кислоты должна быть по возможности не велика. Къ

¹⁾ Т. е. приблизительно въ 2 раза больше, чѣмъ слѣдуетъ по равенству $C_6H_{12} + NO_3H$, считая, что вся соль перейдетъ въ гидратъ глинозема.

этому правилу М. И. Коноваловъ долженъ былъ придти чисто эмпирическимъ путемъ при первыхъ же опытахъ нитрованія въ запаянныхъ трубкахъ, такъ какъ въ противномъ случаѣ трубки разрывало. Но и при нитрованіи въ открытыхъ сосудахъ, это условіе является, какъ мы видѣли, необходимымъ залогомъ успѣха. Такого практическаго значеніе вышеописанныхъ опытовъ.

Что касается ихъ теоретической интерпретаціи, то единственный выводъ, который можно сдѣлать изъ нихъ, заключается въ томъ, что нитрованіе и окисленіе азотной кислотой—двѣ реакціи, тѣсно между собой связанныя. М. И. Коноваловъ, какъ было указано, формулировалъ это положеніе болѣе опредѣленно, а именно, что всякая азотная кислота сначала нитруетъ, а потомъ уже окисляетъ, и съ этой точки зрѣнія результатъ только что описанныхъ опытовъ, очевидно, вполне понятенъ. Но отсюда еще далеко до вывода въ пользу справедливости воззрѣній М. И. Коновалова на механизмъ нашей реакціи. Мы видѣли, что результатъ опытовъ, описанныхъ въ этой главѣ, прекрасно укладывается также въ рамки другого воззрѣнія, согласно которому образованіе нитросоединеній съ одной стороны и окисленіе углеводорода черезъ альдегидъ или кетонъ—съ другой, являются двумя вѣтвями, на которыя разбивается процессъ, послѣ того какъ пройдена первая общая фаза реакціи—образованіе изонитросоединеній. Рѣшающимъ моментомъ въ выборѣ между этими воззрѣніями являются сравнительные опыты окисленія углеводорода и его нитро—и изонитросоединенія. Эти опыты описаны въ слѣдующей главѣ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Для получения нитрогексаметиленя удобнѣе всего нагрѣвать чистый гексаметиленъ съ азотнокислымъ алюминіемъ, какъ описано въ концѣ предыдущей главы. Послѣ отгонки съ дефлегматоромъ углеводорода, невошедшаго въ реакцію, остатокъ фракціонируется въ вакуумѣ. Достаточно одной-двухъ перегонокъ, чтобы получить совершенно чистый продуктъ.

Чистый нитрогексаметиленъ—безцвѣтная жидкость съ характернымъ запахомъ, напоминающимъ скорѣе высшія кислоты жирнаго ряда (напр. норм. капронову). Температура кипѣнія его $109,5^{\circ}$ при 40 мм.; при 742 мм. нитропродуктъ кипѣль 202° съ замѣтнымъ разложеніемъ.

Удѣльный вѣсъ $d_4^{20}=1,0853$; $d_4^{19}=1,0680$. Коэффициентъ рефракціи $n_{1,9}=1,4612$; Отсюда $MR=33,19$. Теорія для $C_6H_{11}NO_2$ требуетъ 33,287.

Анализъ нитрогексаметиленя:

I. Навѣска 0,1706 гр.: 0,4594 гр. CO_2 , 0,2260 гр. H_2O ;

II. Навѣска 0,2052 гр.: 20,3 куб. сант. N ($22^{\circ}, 748$ мм.).

$C_6H_{11}NO_2$ Вычисл. % C 55,81; H 8,52; N 10,85.

Найдено % „ 55,44; „ 8,39; „ 11,03.

В. В. Марковниковъ даетъ для нитронафтена изъ фр. 80° — 82° кавказской нефти (I. с.) слишкомъ низкій удѣльный вѣсъ ($d_4^{20}=1,0759$ и $d_4^{20}=1,0605$), указывающій на несомнѣнную примѣсь въ этомъ препа-

ратъ нитропараффиновъ. Этотъ фактъ, какъ нельзя лучше, иллюстрируетъ трудность выдѣленія изъ нефти чистаго вещества. Фракція 80° — 82° представляетъ для этой цѣли несомнѣнно одинъ изъ наиболѣе благопріятныхъ объектовъ, хотя бы потому, что примѣси, содержащія третичный водородъ, при нитрованіи слабой азотной кислотой даютъ преимущественно третичные нитропродукты, которые легко отдѣляются отъ главнаго продукта реакціи, нитронафта. Тѣмъ не менѣе, не смотря на всю тщательность и искусство, характеризующія работы покойнаго В. В. Марковникова, препаратъ его оказывается далеко не чистымъ.

Чистый нитрогексаметиленъ при подогрѣваніи растворяется безъ остатка въ крѣпкомъ растворѣ щелочей. Изъ такого раствора слабыя кислоты (CO_2) выдѣляютъ снова нитросоединеніе, сильныя же (напр. SO_4H_2) вызываютъ болѣе сложную реакцію, изученную впервые Нефомъ¹⁾: образующееся въ первую фазу изонитросоединеніе тотчасъ же разлагается съ выдѣленіемъ кетона и закиси азота. Впрочемъ, при хорошемъ охлажденіи все-таки удается получить характерную реакцію на изонитросоединеніе съ FeCl_3 : бензолъ окрашивается въ интенсивный краснооранжевый цвѣтъ, который однако быстро слабѣетъ.

При пропусканіи хлора въ щелочной растворъ нитрогексаметилена на холоду выдѣляется безцвѣтное масло съ пріятнымъ запахомъ—1,1-хлорнитрогексаметиленъ. Темп. кип. его 91° при 13 мм.

$$n_{20} = 1,4764; d_4^{20} = 1,2159.$$

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. Вычисл. $\text{MR} = 38,23$. Найдено $\text{MR} = 37,84$. Навѣска 0,3381 гр.; 0,2936 AgCl (по Каріусу).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. Вычисл. $\% \text{Cl} = 21,69$; Найдено 21,48.

При дѣйствіи брома на щелочной растворъ нитрогексаметилена получается 1,1-бромнитрогексаметиленъ.

¹⁾ Lieb. Ann. 280,263

Это—тяжелое, безцвѣтное масло пріятнаго запаха, съ темп. кипѣнія 116° при 20 мм.

$$n_{19} = 1,5055; d_4^{19} = 1,5148.$$

$C_6H_{10}BrNO_2$. Вычисл. $MR = 41,16$. Найдено $MR = 40,76$.
Навѣска 0,2675 гр.; 0,2425 гр. $AgBr$ (по Каріусу).
 $C_6H_{10}BrNO_2$. Вычисл. % Br 38,42. Найдено 38,58.

Если къ смѣси раствора нитрогексиметилена въ ѣдкомъ кали съ NO_2Na прибавить нѣсколько кусочковъ льда и затѣмъ слабой сѣрной кислоты, то сейчасъ же выдѣляется голубое масло, которое собирается на дниѣ сосуда. Спустя нѣкоторое время масло начинаетъ превращаться въ безцвѣтное кристаллическое вещество, поднимающееся на поверхность жидкости. При быстромъ отсасываніи сквозь фильтръ проходятъ капельки голубого масла, постепенно блѣднѣющія и переходящія въ то же кристаллическое вещество безъ остатка. Мы имѣемъ здѣсь, очевидно, двѣ модификаціи псевдонитрола: жидкую, голубую—мономолекулярную и безцвѣтную, твердую, которая, какъ показали на примѣрѣ пропилипсевдонитрола Ю. Шмидтъ ¹⁾, а также Пилоти и Штокъ ²⁾, димолекулярна.

Циклогексилпсевдонитроль легко растворяется въ хлороформѣ, окрашивая его въ синій цвѣтъ, труднѣе въ спирту, эфирѣ и лигроинѣ. Перекристаллизованный изъ хлороформа, онъ плавится при 70° — 71° съ разложеніемъ. Получается почти въ теоретическихъ выходахъ.

I. Навѣска 0,1708 гр.: 0,2858 гр. CO_2 , 0,1000 гр. H_2O . II. Навѣска 0,1517 гр.: 24,8 куб. сант. N (18° , 721 мм.).

$C_6H_{10}N_2O_3$. Вычисл. % C 45,57; H 6,33; N 17,72
Найдено „ „ 45,64; „ 6,50; „ 17,81.

¹⁾ Ber. 33,875 (1900).

²⁾ Ber. 35,3100 (1902).

При окисленіи псевдонитрола хромовой кислотой въ уксуснокисломъ растворѣ по Борну ¹⁾ полученъ 1,1 динитрогексаметиленъ—тяжелое, слегка желтоватое масло съ довольно пріятнымъ запахомъ.

Темп. кипѣнія его 142°—143° при 35 мм.

$$n_{21} = 1,4732, d_4^{21} = 1,2452.$$

$C_6H_{10}(NO_2)_2$. Вычисл. MR = 38,96; найдено MR = 39,21.

Опредѣленіе азота по Дюма:

Навѣска 0,1043 гр.: 14,9 куб. сант. N (20°, 743 мм.).

$C_6H_{10}N_2O_4$. Вычисл. % N 16,09; найдено 15,9.

При продолжительномъ стояніи динитропродуктъ застываетъ въ кристаллическую массу съ темп. пл. около 20°.

Для выясненія механизма дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера особую важность представляетъ дѣйствіе на нитросоединенія окислителей. Эти отношенія были изучены поэтому на примѣрѣ нитрогексаметилена подробнѣе.

Азотная кислота дѣйствуетъ на нитрогексаметиленъ весьма медленно. Такъ напр., въ одномъ изъ опытовъ черезъ 5 часовъ кипяченія 10 гр. $C_6H_{11}NO_2$ съ 50 куб. сант. NO_3H уд. в. 1,3 получено всего 0,5 гр. кристаллической кислоты. Послѣ двухъ перекристаллизаций получилось очень немного слегка окрашеннаго вещества, которое плавилось при 148°—151°. Въ другомъ опытѣ изъ 13 гр. $C_6H_{11}NO_2$ и 50 куб. сант. такой-же азотной кислоты черезъ 9 часовъ нагрѣванія на песчаной банѣ получено обратно 11 гр. сырого нитропродукта. Изъ нихъ 10 гр. перешло при 40 мм. до 115°; осталось около 1 гр. выше кипящихъ ди- и полинитросоединеній. Послѣ выпариванія кислотнаго слоя на водяной банѣ получилось около 2 гр. кри-

¹⁾ Ber. 29,93, (1896).

сталлической кислоты, которая, послѣ кристаллизаціи изъ воды, плавилась 150° — 152° . Анализъ ея серебряной соли подтвердилъ, что это адипиновая кислота, для которой В. В. Марковниковъ даетъ температуру плавленія 151° — 152° .

Взято 0,2587 гр. соли ; получено 0,1540 гр., серебра, т. е. 59,53% Ag ; теорія для $C_6H_8O_4Ag_2$.—59,97%.

Значительно быстрѣ идетъ окисленіе самого гексаметилена, какъ видно изъ слѣдующаго опыта. 100 куб. сант. гексаметилена кипятились въ теченіе 6 час. съ азотной кислотой уд. вѣса 1,4 (100 куб. сант.). При выпариваніи кислотнаго слоя получилось 4 гр. сырой кристаллической кислоты, т. е. въ два раза больше, чѣмъ въ предыдущемъ опытѣ.

Несравненно энергичнѣе дѣйствуютъ окислители на изонитрогексаметиленъ въ моментъ его выдѣленія, а также на его металлическія производныя. $\frac{1}{2}$ норм. растворъ MnO_4K почти мгновенно обезцвѣчивается при прибавленіи къ щелочному раствору нитросоединенія. Продуктомъ реакціи и здѣсь оказалась адипиновая кислота (темп. плавленія, анализъ серебряной соли). Та же кислота получается почти въ теоретическихъ выходахъ, если слабый щелочной растворъ нитропродукта вносить по каплямъ въ кипящую азотную кислоту (уд. в. 1,3).

Переработано 2,6 гр. нитросоединенія въ растворѣ NaOH. Окисленіе продолжалось 15 минутъ. Затѣмъ, послѣ выпариванія азотной кислоты, остатокъ былъ перекристаллизованъ изъ горячей воды. Кристаллы плавилась 150° — 152° . Для опредѣленія выходовъ на адипиновую кислоту водный растворъ былъ нейтрализованъ амміакомъ, и все осаждено избыткомъ $AgNO_3$. Получилось 6 гр. высушенной при 60° серебряной соли, т. е. 83,3% теоріи. Такъ какъ при сушеніи соль слегка потемнѣла, то для анализа она была раство-

рена въ слабой азотной кислотѣ, осаждена изъ раствора амміакомъ и высушена въ эксикаторѣ. Анализъ подтвердилъ, что это чистое адипиновокислосое серебро:

Взято 0,3255 гр. соли, получено 0,1947 гр. Ag., т. е. 59,82% Ag; теорія для $C_6H_8O_4Ag_2$ —59,97% Ag.

Итакъ при окисленіи азотной кислотой нитрогексаметиленя, а также при дѣйствии окислителей (NO_3H , MnO_4K) на изонитрогексаметиленъ главнымъ продуктомъ реакціи является адипиновая кислота. Этотъ результатъ слѣдуетъ отмѣтить особенно въ виду того, что В. В. Марковниковъ при окисленіи своего нитронафтаена вовсе не получилъ адипиновой кислоты. Хотя условія, въ которыхъ была проведена эта реакція, авторомъ не указаны, тѣмъ не менѣе по смыслу статьи можно думать, что В. В. Марковниковъ окислялъ нитросоединеніе азотной кислотой. Результатъ, полученный имъ, для насъ теперь понятенъ: во-первыхъ В. В. Марковниковъ располагалъ не вполне чистымъ исходнымъ матеріаломъ (ср. выше); во-вторыхъ методъ окисленія, какимъ, повидимому, онъ пользовался, приводитъ, какъ мы видѣли, къ мало удовлетворительнымъ результатамъ, даже если исходить изъ совершенно чистаго нитросоединенія.

При изученіи кислыхъ продуктовъ реакціи азотной кислоты на гексаметиленъ, кромѣ главнаго продукта реакціи—адипиновой кислоты—удалось замѣтить присутствіе также другихъ двуосновныхъ кислотъ.

Былъ изслѣдованъ кислотный слой послѣ опытовъ нитрованія гексаметиленя азотной кислотой уд. в. 1,2, описанныхъ въ предыдущей главѣ. Послѣдовательными кристаллизаціями маточнаго раствора, остающагося послѣ выпаденія большей части адипиновой кислоты, удалось выдѣлить прежде всего янтарную кислоту. Перекристаллизованная изъ воды и обработанная по Аншютцу ¹⁾ избыткомъ хлористаго ацетила,

¹⁾ Lieb. Ann. 226,8 (1884).

она дала кристаллическое вещество со свойствами янтарнаго ангидрида: изъ горячаго хлороформа—небольшія иглы съ темп. плав. 119° — 120° . Послѣ выдѣленія янтарной кислоты маточный растворъ былъ выпаренъ на водяной банѣ досуха и нѣсколько разъ извлеченъ кипящимъ бензоломъ. По охлажденіи бензольнаго раствора выдѣляется кислота съ темп. плавления ниже 100° . Она была нѣсколько разъ перекристаллизована и проанализирована въ видѣ серебряной соли.

Взято 0,0998 гр. соли; получено 0,0624 гр. серебра, т. е. 62,53% Ag; теорія для $C_5H_6O_4Ag_2$ —62,40%. 1,32 гр. кислоты растворены въ 200 куб. сант. воды. Титрованіе КОН показало, что растворъ—строго $\frac{1}{10}$ норм., какъ и должно быть, если кислота—глутаровая. Послѣ кристаллизаціи изъ воды она плавилась 91° — 94° .

Выходы на глутаровую кислоту довольно значительны; изъ 12,7 гр. сырой кислоты получено 1,6 гр. глутаровой, т. е. 12,5%. Выходы на янтарную, повидимому, нѣсколько меньше: на то же количество сырой кислоты, получено около 0,9 гр., т. е. 7%.

Покончивъ съ кислыми продуктами реакціи азотной кислоты на гексаметиленъ, возвращаемся къ нейтральнымъ. Кромѣ нитрогексаметилена здѣсь удалось констатировать присутствіе еще по крайней мѣрѣ трехъ веществъ.

При перегонкѣ сырого нитропродукта, особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда нитрованіе велось азотнокислымъ алюминіемъ, было замѣчено, что температура кипѣнія устанавливается нѣсколько медленно; это указывало на присутствіе какого то ниже кипящаго вещества. Теоретически можно было ожидать здѣсь присутствія гексаметиленкетона, который, по моимъ представленіямъ, является однимъ изъ промежуточныхъ продуктовъ при окисленіи гексаметилена въ адипиновую кислоту. Сырой нитропродуктъ былъ обработанъ поэтому

растворомъ NaHSO_3 . Водный слой промыть эфиромъ и обработанъ содой. Перегонкой съ водянымъ паромъ дѣйствительно было получено нѣсколько капель вещества, довольно хорошо растворимаго въ водѣ, съ характернымъ запахомъ гексаметиленкетона. Температура кипѣнія его могла быть опредѣлена только приблизительно и подходила къ темп. кип. гексаметиленкетона, а его семикарбазонъ плавился при 166° — 167° , вполне согласно съ данными Н. Д. Зелинскаго ¹⁾ для семикарбазона гексаметиленкетона.

Два другихъ нейтральныхъ продукта были обнаружены въ остаткѣ послѣ отгонки моонитросоединенія. Вещество это представляетъ изъ себя густое черное масло. Оно было обработано ѣдкимъ кали. Происходить сильное разогрѣваніе, щелочь окрашивается въ черный цвѣтъ и на поверхность жидкости всплываетъ кристаллическое вещество.

Присутствіе кристаллическаго продукта въ высшихъ фракціяхъ отъ нитрованія гексаметилен (нефтяного) было замѣчено уже В. В. Марковниковымъ ²⁾. Онъ далъ для него темп. плав. $208^\circ,5$ — 209° съ разложениемъ и составъ отвѣчающій приблизительно динитропродукту дициклогексила $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{NO}_2)_2$. По моимъ наблюденіямъ вещество это кристаллизуется изъ спирта въ мелкихъ иголочкахъ, которыя плавятся нѣсколько выше, а именно при $216^\circ,5$ — 217° съ небольшимъ разложениемъ. Опредѣленіе азота подтвердило, что мы имѣемъ дѣло съ веществомъ указаннаго выше состава. Навѣска 0,1089 гр.: 10,5 куб. сант. N ($17^\circ,753$ мм.). $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычисл. % N 10,94. Найдено % N 11,04.

Для выясненія вопроса о строеніи этого вещества было синтезировано двутретичное динитросоединеніе

¹⁾ Ber. **30**,1542 (1897).

²⁾ Ж. Р. X. O. **30**,165 (1898).

дициклогексила по Беваду ¹⁾. При встряхиваніи втечение недѣли 1,1-бромнитрогексаметиленъ въ растворѣ абсолютнаго эфира съ молекулярнымъ серебромъ полученъ синтетическій динитропродуктъ, по кристаллической формѣ, составу и температурѣ плавленія оказавшійся совершенно тождественнымъ съ вышеописаннымъ кристаллическимъ веществомъ. Анализъ его: Навѣска 0,1107 гр.: 10,9 куб. сант. N (20,° 747 мм.). $C_{12}H_{20}N_2O_4$. Вычисл. % N 10,94. Найдено % N 11,02.

Мы имѣемъ такимъ образомъ въ данномъ случаѣ при дѣйствіи азотной кислоты на гексаметиленъ побочную реакцію, которая приводитъ къ уплотненію двухъ гексаметиленовыхъ колець.

Послѣ отдѣленія динитродициклогексила, щелочной растворъ былъ нѣсколько разъ извлеченъ бензоломъ и насыщенъ угольной кислотой. Выдѣляется немного густого масла, но вмѣстѣ съ тѣмъ происходитъ и сильное осмоленіе. Послѣ перегонки масла въ вакуумѣ получено около одного грамма желтоватаго вещества съ темп. 145°—148° при 20 мм. При стояніи на воздухѣ окраска его дѣлается интенсивнѣе, медленно распространяясь отъ верхнихъ слоевъ къ нижнимъ. Вещество нерастворимо въ водѣ, но легко растворяется даже въ слабой щелочи (съ оранжевымъ цвѣтомъ) и даетъ ясную псевдонитроловую реакцію. При окисленіи щелочнаго раствора хамелеономъ получена адипиновая кислота (темп. плав. 149°—151°). Анализъ не далъ опредѣленныхъ результатовъ, но содержаніе азота съ несомнѣнностью показало присутствіе въ этомъ веществѣ только одной нитрогруппы.

Навѣска 0,1020 гр.; 8,9 куб. сант. N (21,° 762 мм.).

$C_6H_{11}NO_2$. Вычислено % N 10,85; Найдено 9,9
 $C_6H_{10}N_2O_4$. " " " 16,09;

1) Ж. Р. Х. О. 38,799 (1906).

Къ сожалѣнію недостатокъ вещества не позволилъ изслѣдовать его ближе и вполне установить его природу. Дальнѣйшіе опыты въ этомъ направленіи будутъ поставлены.

Изложеніе опытнаго матеріала, полученнаго мною при изученіи дѣйствія азотной кислоты на гексаметиленъ и его нитро- и изонитросоединенія, почти закончено.

Мы можемъ теперь, базируя на вышеизложенныхъ данныхъ, окончательно рѣшить вопросъ о механизмѣ нашей реакціи. Для простоты я остановлюсь пока только на главной реакціи даннаго случая—окисленіи гексаметилена въ адипиновую кислоту.

Разберемъ прежде всего схему М. И. Коновалова. Единственный доводъ, который можно привести въ пользу положенія, что образованіе въ нашемъ случаѣ адипиновой кислоты идетъ черезъ нитрогексаметиленъ, заключается въ томъ, что оба эти вещества всегда встрѣчаются вмѣстѣ, въ продуктѣ дѣйствія азотной кислоты на гексаметиленъ. Но совершенно ясно, что одного этого довода недостаточно, такъ какъ указанный фактъ прекрасно объясняется и съ моей точки зрѣнія. Никакихъ другихъ доводовъ въ пользу воззрѣній М. И. Коновалова на механизмъ дѣйствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера не имѣется. За то есть вѣскіе доводы противъ справедливости этихъ воззрѣній, причемъ доводы эти свидѣтельствуютъ какъ разъ въ пользу той схемы реакціи, которая предложена мною.

Опускаю на этотъ разъ соображенія чисто принципіальнаго характера и остановлюсь только на опытныхъ данныхъ.

Прежде всего какъ объяснить присутствіе циклогексанона въ продуктѣ нитрованія гексаметилена? Что явленіе это не единичное, свидѣтельствуютъ аналогичныя наблюденія самого М. И. Коновалова. Съ точки

зрѣнія М. И. Коновалова факты эти совершенно непонятны, а между тѣмъ они весьма просто объясняются, какъ мы видѣли въ общей части, моей схемой. То же можно сказать о присутствіи закиси азота въ газообразныхъ продуктахъ реакціи—вопросъ, которому посвящена слѣдующая глава. Наконецъ сравнительные опыты окисленія гексаметиленя и его нитросоединенія, описанные въ настоящей главѣ, не оставляютъ сомнѣнія, что нитрогексаметиленъ не можетъ быть промежуточнымъ продуктомъ при окисленіи гексаметиленя въ адипиновую кислоту.

По поводу этихъ опытовъ могутъ возникнуть сомнѣнія въ виду того, что окисленіе гексаметиленя и его нитросоединенія производилось въ разныхъ условіяхъ. Не трудно видѣть однако, что различіе это было вовсе не въ пользу углеводорода. Въ самомъ дѣлѣ, наиболѣе существенное различіе въ этихъ опытахъ—различіе въ температурахъ нагрѣванія; окисленіе нитрогексаметиленя велось при $108—110^{\circ}$ (начало кип. HNO_3 уд. в. 1,3), тогда какъ при окисленіи углеводорода температура не могла быть поднята выше 80° (темп. кипѣнія гексаметиленя). А между тѣмъ при повышеніи температуры нагрѣванія на $5—10^{\circ}$ скорость нашей реакціи часто такъ возрастаетъ, что становится уже невозможной работа въ запаянныхъ трубкахъ. Чтобы хоть сколько-нибудь компенсировать эту разницу въ температурахъ нагрѣванія, для углеводорода была взята болѣе крѣпкая кислота. Далѣе. Если бы окисленіе гексаметиленя шло дѣйствительно черезъ нитросоединеніе, то въ нашемъ опытѣ съ этимъ углеводородомъ должно бы было образоваться въ общей сложности maximum 6 гр. нитросоединенія: с. 4 гр. его—пошло на образованіе 4 граммъ кислоты и 1—2 гр. нитросоединенія остается въ растворѣ углеводорода. Въмѣсто этого я беру 13 гр. готоваго нитропродукта и при нагрѣваніи съ избыткомъ азотной кислоты полу-

чаю сырой адипиновой кислоты всего около 2 гр., т. е. въ два раза меньше чѣмъ въ опытѣ съ гексаметиленомъ, хотя время нагрѣванія въ I опытѣ было въ $1\frac{1}{2}$ раза больше, чѣмъ во II-мъ.

Можно было бы, конечно, подыскать такія условія, чтобы разница въ скоростяхъ окисленія гексаметилена и его нитросоединенія выступала еще болѣе рѣзко. Я полагаю однако, что для нашей цѣли вполне достаточно и только что описанныхъ опытовъ. Совершенно ясно, что гексаметиленъ окисляется быстрѣе нитрогексаметилена, и слѣдовательно, обобщая, мы можемъ сказать, что окисленіе углеродорода не можетъ идти черезъ нитросоединеніе.

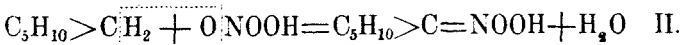
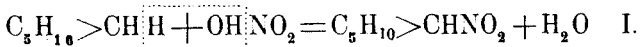
Иначе обстоитъ дѣло съ тѣмъ веществомъ, которое образуется въ первую очередь при дѣйствіи азотной кислоты на гексаметиленъ по моимъ возрѣніямъ. Вещество это — изонитросоединеніе, — въ высшей степени непрочное уже само по себѣ, въ условіяхъ нашей реакціи должно тотчасъ претерпѣвать превращенія, которыя, какъ мы уже видѣли на примѣрѣ гексаметилена и увидимъ ниже на другихъ примѣрахъ, приводятъ въ концѣ концовъ къ тѣмъ самымъ продуктамъ, которые получаются при непосредственномъ окисленіи исходнаго углеводорода.

Такимъ образомъ предложенная мною схема реакціи окисленія предѣльныхъ углеводородовъ удовлетворяетъ всѣмъ требованіямъ, которыя можно предъявить къ ней какъ со стороны фактовъ, такъ и со стороны соображеній общаго характера. Мы имѣемъ теперь право сказать, что схема эта дѣйствительно выражаетъ механизмъ окисленія предѣльныхъ углеводородовъ по мѣсту группъ CH_2 (и CH_3), такъ какъ намъ неизвѣстно ни одного факта, который не укладывался бы въ ея рамки.

Перехожу къ другому направленію реакціи—образованію нитросоединеній. Очевидно, и здѣсь могутъ

быть двѣ точки зрѣнія. Согласно моимъ представленіямъ первичные и вторичные нитропродукты получаются путемъ изомеризаціи образующагося въ первую стадію изонитросоединенія. Быть можетъ однако образованія нитросоединеній съ одной стороны и процессъ окисленія по принятой нами схемѣ съ другой — двѣ реакціи, съ самаго начала идущія параллельно и независимо другъ отъ друга? Можетъ быть первичныя и вторичныя нитросоединенія сразу образуются въ своихъ устойчивыхъ формахъ, подобно третичнымъ нитропродуктамъ? Вопросъ этотъ мы можемъ рѣшить на основаніи уже изложеннаго матеріала.

Допустимъ, что дѣйствительно первичныя и вторичныя нитросоединенія сразу образуются въ устойчивыхъ формахъ. Такое предположеніе равносильно тому, что азотная кислота, при дѣйствіи хотя бы на гексаметиленъ, реагируетъ по двумъ направленіямъ:



Первое изъ этихъ направленій ведетъ къ образованію нитросоединеній, второе — отвѣчаетъ окислительнымъ процессамъ. Но въ такомъ случаѣ какъ объяснить, что съ увеличеніемъ массы азотной кислоты выходы на нитросоединенія уменьшаются, а выходы на кислоты увеличиваются? Пришлось бы допустить, что способъ дѣйствія азотной кислоты зависитъ отъ ея массы, что, очевидно, совершенно невѣроятно. А между тѣмъ, если принять, что первая стадія нашей реакціи — общая (образованіе изонитросоединенія), и только затѣмъ процессъ развѣтвляется по двумъ направленіямъ, дѣйствіе массы азотной кислоты становится, какъ

мы уже видѣли въ общей части, совершенно понятнымъ.

Наконецъ можетъ возникнуть вопросъ, возможно ли вообще образование нитрогексаметиленна изъ соответствующаго изонитросоединенія въ условіяхъ нашей реакціи. Не будетъ ли это въ высшей степени неустойчивое вещество, по мѣрѣ образованія, тотчасъ же и начѣло разлагаться по схемѣ Нефа? Чтобы рѣшить этотъ вопросъ, я поставилъ опытъ, по возможности точно воспроизводящій тѣ условія, въ которыхъ, по моимъ соображеніямъ, происходитъ образование нитросоединенія изъ гексаметиленна. За образецъ я взялъ одинъ изъ выше описанныхъ опытовъ нитрованія гексаметиленна азотной кислотой уд. в. 1,2 (Гопытъ). Къ смѣси 37 куб. сант.¹⁾ азотной кислоты (1,2) и 20 куб. сант. гексаметиленна, нагрѣтой до кипѣнія въ колбѣ съ пришлифованнымъ холодильникомъ, я прибавлялъ по каплямъ растворъ 7 гр. нитрогексаметиленна въ 15 куб. сант. раствора ѣдкаго кали (с. 1 : 2). По окончаніи реакціи верхній маслянистый слой былъ отдѣленъ, промытъ, высушенъ и, послѣ отгонки углеводорода съ дефлегматоромъ, перегнанъ въ вакуумѣ. Получено с. 1 гр. вещества, оказавшагося чистымъ нитрогексаметиленомъ (темп. кип., уд. в., коэф. рефракціи, реакція на псевдонитроль). Послѣ этого въ колбочкѣ осталось около 0,5, гр. нелетучаго вещества, часть котораго втеченіе ночи застыла. Отжатые на пористой пластинкѣ и промытые метиловымъ спиртомъ кристаллы эти пла-

¹⁾ Расчетъ количества азотной кислоты производился слѣдующимъ образомъ. На каждые 4,5 гр. C_6H_{12} , вошедшаго въ реакцію, приходится въ этомъ опытѣ 30 куб. сант. HNO_3 (уд. в. 1,2). Если вмѣсто углеводорода взять эквивалентное количество (7 гр.) нитросоединенія, то азотной кислоты придется взять меньше на 9 куб. сант., которые какъ бы уже израсходованы на образованіе нитропродукта. Остается прибавить ту часть кислоты (16 куб. сант.), которая шла на нейтрализацию 15 куб. сант. раствора ѣдкаго кали.

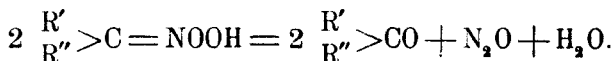
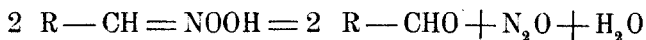
вились 216—217 съ разложеніемъ, т. е. представляли изъ себя описанный мною выше динитродициклогексилъ.

Мы видимъ такимъ образомъ, что при дѣйстви азотной кислоты на гексаметиленъ и его изонитро-соединеніе получаютъ не только совершенно одинаковые главные продукты, но даже побочныя реакціи имѣютъ въ обоихъ случаяхъ одно и то же направленіе.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Рядъ экспериментальныхъ данныхъ и соображеній, развитыхъ мною въ предыдущихъ главахъ, заставилъ меня высказать мнѣніе, что при дѣйствіи азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера, въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція направляется на группу CH_2 (или CH_3), въ первую фазу образуются изонитросоединенія. Эти промежуточные вещества, подъ вліяніемъ кислой среды и высокой температуры, тотчасъ же частью превращаются въ устойчивую форму нитросоединенія, частью же черезъ альдегидъ или кетонъ, смотря по характеру нитросоединенія, окисляются въ соответствующія карбоновыя кислоты.

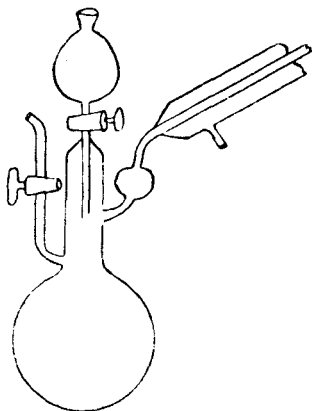
Однимъ изъ вѣскихъ доводовъ въ пользу такого механизма реакціи является, какъ уже было указано, фактъ образованія альдегидовъ и кетоновъ при нитрованіи предѣльныхъ углеводородовъ. Этотъ фактъ объясняется, очевидно, проще всего, если допустить, что образующіяся въ первую фазу изонитросоединенія претерпѣваютъ, между прочимъ, превращеніе изученное впервые Нефомъ, по слѣдующимъ уравненіямъ:



Уравненія эти указываютъ путь дальнѣйшей экспериментальной провѣрки предложенной мною схемы дѣй-

ствія азотной кислоты на углеводороды предѣльнаго характера. Необходимо изслѣдовать газообразные продукты, получающіеся при этой реакціи. Если бы въ этихъ продуктахъ удалось обнаружить присутствіе азота, это послужило бы новымъ подтвержденіемъ развиваемаго мною взгляда на интересующую насъ реакцію.

Приборъ, которымъ я пользуюсь для изслѣдованія газообразныхъ продуктовъ, получающихся при этой реакціи, состоитъ изъ толстостѣнной круглодонной колбы въ 300 куб. сант. съ припаянными: газопроводной трубкой съ краномъ, капательной воронкой и холодильникомъ (см. рис.). Верхній конецъ холодильника переходитъ въ изогнутую внизъ трубку, къ свободному концу которой я припаяваю на мѣстѣ первую промывную склянку съ крѣпкой сѣрной кислотой. Такъ какъ большая часть двуокиси азота, получающейся при реакціи, поглощается въ этой склянкѣ, то остальные можно присоединить къ прибору съ помощью толстостѣннаго каучука. Всего я беру 2 или 3 промывныхъ склянки: двѣ съ сѣрной кислотой и иногда одну съ параффиновымъ масломъ для удержанія паровъ углеводорода, уносимыхъ токомъ газа. Послѣдняя склянка соединялась съ приборомъ, употребляемымъ для собиранія газа при опредѣленіи азота по Дюма. Воздухъ изъ всего прибора предварительно вытѣснялся токомъ сухой углекислоты (изъ HNaCO_3), поступавшей черезъ газопроводную трубку. Затѣмъ черезъ капательную воронку вводилась азотная кислота; послѣ 10—15-ти минут-



наго кипяченія кислоты для удаленія растворенныхъ газовъ, по охлажденіи прибора, вводился тѣмъ же путемъ углеводородъ. Газопроводный кранъ запирался и снова начиналось нагрѣваніе. Въ тѣхъ случаяхъ, когда по ходу реакціи кипяченіе должно продолжаться слишкомъ долго, я, чтобы избѣжать перегрѣванія жидкости, прибавляю къ ней небольшой кусочекъ алюминіевой проволочки. По окончаніи нагрѣванія газы вытѣснялись токомъ CO_2 и, по мѣрѣ накопленія, переводились въ большую бюретку Бунте въ концентрированномъ растворѣ КОН.

Объектомъ изслѣдованія и на этотъ разъ былъ выбранъ гексаметиленъ, такъ какъ, въ виду полной симметріи строенія этого углеводорода, можно было рассчитывать, что и здѣсь получатся наиболѣе простые результаты. Предварительный опытъ показалъ, что дѣйствительно при кипяченіи гексаметилена съ азотной кислотой (уд. в. 1,4) однимъ изъ продуктовъ реакціи получается безцвѣтный газъ, не поглощавшійся концентрированной сѣрной кислотой, крѣпкими растворами желѣзнаго купороса и ѣдкаго кали, а также щелочнымъ растворомъ пирогаллола. Съ парами углеводорода газъ давалъ гремучую смѣсь; тлѣющая лучинка въ немъ вспыхивала. Словомъ, не оставалось никакого сомнѣнія, что это дѣйствительно закись азота.

Согласно приведенной выше схемѣ образованіе N_2O въ данныхъ условіяхъ слѣдуетъ разсматривать, какъ слѣдствіе распада изонитросоединенія. Другимъ продуктомъ этого распада долженъ явиться гексаметиленкетонъ, окисляющійся далѣе главнымъ образомъ въ адипиновую кислоту. Интересно было сопоставить количество этой кислоты съ объемомъ получающейся закиси азота. Для этого 50 куб. сант. гексаметилена кипятились со 100 куб. сант. NO_2H уд. вѣса 1,4 въ описанномъ выше приборѣ втеченіе 3 часовъ. Ёдкое кали, надъ которымъ собирался газъ, предварительно

насыщалось закисью азота. Жидкіе продукты реакціи по окончаніи нагрѣванія раздѣлялись, азотная кислота осторожно выпаривалась на водяной банѣ, а остатокъ сушился въ вакуумѣ и взвѣшивался.

Въ одномъ изъ подобныхъ опытовъ получено 254 куб. сант. безцвѣтнаго газа (при 0° и 760 мм.) и 1,75 гр. кристаллической кислоты.

Для анализа газа предполагалось воспользоваться методомъ Кнорре и Арндта¹⁾—сожженіе закиси азота съ избыткомъ водорода въ Дрешмидтовскомъ платиновомъ капиллярѣ. Оказалось однако, что газъ содержалъ нѣкоторую примѣсь паровъ углеводорода; кромѣ того реакція съ 1% растворомъ хлористаго палладія указала на присутствіе въ газѣ окиси углерода. Образование послѣдней будетъ разъяснено нѣсколько ниже. Полный анализъ такой газовой смѣси представляетъ значительныя трудности. Для нашей цѣли, однако, вполне достаточно опредѣлить въ ней процентное содержаніе закиси азота. Для этого всѣ органическія вещества, заключавшіяся въ газѣ, были сожжены, и въ остаткѣ, послѣ поглощенія углекислоты, былъ опредѣленъ азотъ. Такъ какъ нашъ газъ совершенно не содержалъ окиси азота (цвѣтъ раствора желѣзнаго купороса при пропусканіи черезъ него газа, совершенно не измѣнялся), а также другихъ окисловъ его, то объемъ полученнаго азота долженъ быть равенъ объему закиси азота, находившейся во взятомъ газѣ.—Всѣ операціи съ газомъ производились въ приборѣ Гемпеля, конечно, надъ ртутью.

Анализъ I. Взято 17,5 куб. сант. газа.

Послѣ двухъ пропусканій черезъ накаленный капилляръ Дрешмидта и обработки КОН прибавлено 8,8 куб. сант. кислорода. Послѣ новаго пропусканія черезъ капилляръ и обработки КОН получилось 21,6 куб. сант.

¹⁾ Ber. 21,2136 (1899).

газа. Прибавлено 16,7 куб. сант. Н. Снова смѣсь пропущена черезъ капилляръ, послѣ чего осталось 22,6 куб. сант. Сокращеніе объема = 15,7, что отвѣчаетъ 5,2 куб. сант. О. Слѣдовательно, остальные 21,6—5,2 = 16,4 куб. сант. приходятся на азотъ. Такимъ образомъ, въ 17,5 куб. сант. газа находится 16,4 куб. сант. N_2O , т. е. 93, 7%.

Анализъ II. Взято 17,8 куб. сант. газа.

Прибавлено 10,5 куб. сант. О. послѣ пропускания получилось 29,6 куб. сант., изъ которыхъ 6,2 поглотилось КОН. Прибавлено 37,8 куб. сант. Н; послѣ новаго пропускания получено 40,8. Слѣд., сокращеніе объема = 20,4, что отвѣчаетъ 6,8 куб. сант. О. Такимъ образомъ, газовая смѣсь содержала 23,4—6,8 = 16,6 куб. сант. N_2O , 93,3%.

Если на основаніи этихъ данныхъ, ввести поправку въ вышеприведенное количество газа, то окажется, что на 1,75 гр. сырой кристаллической кислоты получено 236 куб. сант. N_2O . Въ другомъ аналогичномъ опытѣ получено 1,65 гр. сырой кислоты и 221 куб. сант. N_2O . Считая молекулу N_2O на молекулу адипиновой кислоты, выходы эти, какъ можно вычислить изъ вышеприведенныхъ данныхъ, достигаютъ 88%. Въ дѣйствительности ихъ слѣдуетъ нѣсколько повысить, такъ какъ послѣдніе слѣды закиси азота чрезвычайно трудно удалить изъ промывной склянки съ параффиновымъ масломъ: N_2O прекрасно въ немъ растворяется.

Такъ какъ окисленіе гексаметиленкетона въ адипиновую кислоту идетъ молекула на молекулу, то не трудно видѣть, что выходы эти почти въ два раза больше ожидаемыхъ по уравненію Нефа: одна молекула N_2O по этому уравненію приходится на двѣ молекулы гексаметиленкетона. Приходится допустить, что окисленіе второй метиленовой группы въ карбоксильную идетъ тѣмъ же порядкомъ, что и первой группы, т. е., что и здѣсь въ первую стадію образуется группа $>C=NOOH$.

превращающаяся сначала въ карбонильную съ выдѣленіемъ закиси азота и наконецъ въ карбоксильную съ разрывомъ кольцевой связи. Допущеніе это находится, очевидно, въ полномъ соотвѣтствіи съ симметрией строенія частицы нашего углеводорода. Всѣ метиленовыя группы здѣсь равнозначны. Логическимъ слѣдствіемъ этого является полное тождество ихъ аналогичныхъ превращеній.

Вышеприведенные расчеты выходовъ на закись азота требуютъ, однако, существенной поправки. Въ основу ихъ было взято положеніе, высказанное В. В. Марковниковымъ, что „при благопріятныхъ условіяхъ, незамѣщенные циклическіе углеводороды даютъ (при дѣйствіи азотной кислоты) соотвѣтствующія имъ по количеству углерода двухосновныя кислоты“. Положеніе это было установлено на основаніи данныхъ, полученныхъ при окисленіи пентаметилена и нефтяного гексаметилена. Изслѣдованіе кислотъ, полученныхъ мною при нитрованіи въ запаянныхъ трубкахъ чистаго гексаметилена, заставляетъ внести нѣкоторую поправку въ положеніе В. В. Марковникова. Оказалось, что, на ряду съ главнымъ продуктомъ окисленія гексаметилена — адипиновой кислотой, получаютъ, какъ мы видѣли въ предыдущей главѣ, также глутаровая и янтарная кислоты.

Существеннымъ моментомъ въ рѣшеніи вопроса о механизмѣ образованія этихъ побочныхъ продуктовъ реакціи должно явиться изслѣдованіе динитропродуктовъ, получающихся при нитрованіи гексаметилена. Составъ газовъ, образующихся при реакціи, позволяетъ, однако, и теперь уже утверждать, что и здѣсь въ существенныхъ чертахъ мы будемъ имѣть ту же картину, какъ и при основной реакціи. А именно адипиновая кислота является конечнымъ продуктомъ реакціи если обѣ изонитрогруппы становятся въ ортоположеніе. Представимъ теперь себѣ, что вторая изонитрогруппа

станетъ не въ орто-, а въ мета- или параположеніе. Тогда при распадѣ кольца, очевидно, неизбежно образованіе въ первомъ случаѣ глутаровой и угольной кислотъ, во второмъ—янтарной и щавелевой. Буво и Локэнъ¹⁾ также констатировали въ продуктахъ распада гексаметиленоваго кольца (при дѣйствии крѣпкой NO_3H на гексаметиленовый спиртъ) всѣ четыре только что упомянутыя дикарбоновыя кислоты, т. е. щавелевую, янтарную, глутаровую и адипиновую. Правда, щавелевой кислоты они получили значительно меньше, чѣмъ янтарной²⁾, а не эквивалентныя количества, какъ требуютъ только что развитыя соображенія. Это однако вполне понятно, такъ какъ щавелевая кислота въ условіяхъ данной реакціи должна сравнительно легко разлагаться на CO , CO_2 и H_2O . Нахожденіе окиси углерода въ газообразныхъ продуктахъ, получающихся при дѣйствии азотной кислоты на гексаметиленъ, и, какъ увидимъ ниже, на гексаметиленкетонъ, дѣлается теперь вполне понятнымъ.

Не трудно выяснитъ, въ какой степени эти побочныя направленія реакціи должны отразиться на расчетѣ выходовъ закиси азота. Такъ какъ по аналогіи съ разобраннымъ уже случаемъ приходится допустить, что каждая метиленовая группа при дѣйствии на нее азотной кислоты претерпѣваетъ тѣ же превращенія, что и при образованіи адипиновой кислоты, то понятно, что при полученіи граммоллекулы янтарной и щавелевой кислоты должны выдѣляться двѣ граммоллекулы закиси азота, а при полученіи граммоллекулы

¹⁾ Bull. (4) 3—4, (1908).

²⁾ Послѣ выдѣленія большей части адипиновой кислоты, Буво и Локэнъ выпаривали маточный растворъ въ вакуумѣ, остатокъ этерифицировали и, раздѣляя фракціонировкой смѣсь эфировъ, опредѣляли количество каждаго компонента. Если данныя ихъ перечислить на соответствующія кислоты, то окажется, что на 1 гр.—молекулу гексаметиленоваго спирта (=100 гр.) получилось 112 гр. смѣси кислотъ, въ которой на долю адипиновой кислоты приходилось 71⁰/₁₀₀; на долю глутаровой—17,1⁰/₁₀₀; янтарной 9,6⁰/₁₀₀ и щавелевой—2,3⁰/₁₀₀.

глутаровой и угольной—1,5 гр. молекулы N_2O . На основаніи этого не трудно ввести поправку въ величину выходовъ закиси азота въ вышеприведенныхъ опытахъ съ гексаметиленомъ. Полагая, что сырая кислота, полученная послѣ выпариванія кислотнаго слоя, содержитъ въ круглыхъ цифрахъ 80% адипиновой кислоты, 13% глутаровой и 7% янтарной, мы найдемъ, что выходы эти достигаютъ 74,5% теоріи.

При оцѣнкѣ этой цифры необходимо принять въ расчетъ не только затрудненія чисто практическаго характера, возникающія при собираніи закиси азота, но также и слѣдующее обстоятельство. По всѣмъ признакамъ, реакція въ нашемъ приборѣ не заканчивается вмѣстѣ съ прекращеніемъ нагрѣванія. На это указываетъ какъ цвѣтъ кислотнаго слоя—интенсивно-желтый, — такъ и продолжающееся выдѣленіе окисловъ азота: не смотря на самое тщательное вытѣсненіе газа углекислотой, цвѣтъ газа въ реакціонной колбѣ на другой день послѣ нагрѣванія совершенно ясно обнаруживаетъ присутствіе въ ней двуокиси азота. Такъ какъ гексаметиленъ совершенно не реагируетъ съ азотной кислотой при обыкновенной температурѣ, а гексаметиленкетонъ въ условіяхъ опыта не обнаруживается, то приходится допустить, что реакція продолжается насчетъ изонитросоединеній. На это указываетъ и цвѣтъ кислотнаго слоя: какъ извѣстно, желтый цвѣтъ — характеренъ для изонитросоединеній въ диссоцірованномъ состояніи. Отсюда ясно, что реакція въ кислотномъ слоѣ заканчивается только при выпариваніи азотной кислоты, и слѣдовательно часть закиси азота неизбежно пропадаетъ: полученные нами выходы должны быть поэтому меньше истинныхъ.

Итакъ, при дѣйствіи азотной кислоты на гексаметиленъ дѣйствительно получается закись азота и при томъ въ количествѣ, вполне отвѣчающемъ предложенной мною схемѣ дѣйствія азотной кислоты на угле-

водорода предѣльнаго характера. Фактъ этотъ является новымъ и, думается мнѣ, окончательнымъ ея подтвержденіемъ.

Однимъ изъ промежуточныхъ продуктовъ этой реакціи является, какъ было уже въ достаточной степени выяснено, гексаметиленкетонъ. Было бы, однако, напрасной тратой времени искать хотя бы слѣдовъ этого вещества въ реакціонной смѣси, такъ какъ условія нашей реакціи слишкомъ неблагоприятны для того, чтобы это промежуточное вещество могло сохраниться хотя бы въ небольшомъ количествѣ. Значеніе его въ данномъ случаѣ можно однако установить другимъ путемъ, а именно изслѣдованіемъ газообразныхъ продуктовъ, получающихся при его окисленіи азотной кислотой. Въ самомъ дѣлѣ, если при окисленіи группы— $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ съ разрывомъ въ ея серединѣ выдѣляется одна гр.-молекула закиси азота, то при аналогичной реакціи для группы— $\text{CH}_2\text{—CO—}$ мы должны ожидать только $\frac{1}{2}$ гр.-молекулы этого газа.

Взять былъ чистый гексаметиленкетонъ, полученный какъ побочный продуктъ при гидрогенизаціи фенола по Сабатье и Сендеренсу. Переведенный черезъ соединеніе съ NaHSO_3 , онъ кипѣлъ нацѣло при 154° (740 мм.). Къ азотной кислотѣ (уд. в. 1,4), нагрѣтой до кипѣнія въ описанномъ выше приборѣ, прибавлялся по каплямъ растворъ гексаметиленкетона въ азотной кислотѣ той же крѣпости. Каждая капля вызываетъ бурную реакцію съ обильнымъ выдѣленіемъ газовъ, окрашенныхъ въ бурый цвѣтъ. При прохожденіи черезъ склянки съ SO_4H_2 газъ обезцвѣчивался и надъ КОН попрежнему собирался безцвѣтный газъ, дававший реакціи закиси азота (опытъ съ тлѣющей лучинкой) и окиси углерода (съ 1% растворомъ PdCl_2).

І опытъ. Взято 50 куб. сант. кислоты и 0,98 гр. $= \frac{1}{100}$ гр.—молекулы гексаметиленкетона. Послѣ прибавленія всего кетона нагрѣваніе около 10 минутъ. Получено

175 куб. сант. газа при 0° и 760 мм. Кислотный слой (безцвѣтный) послѣ выпариванія на водяной банѣ далъ 1,22 гр. кристаллической кислоты.

II опытъ. Взято 20 куб. сант. NO_3H и 0,98 гр. кетона. Условія реакціи тѣ же. Получено 190 куб. сант. газа при 0° и 760 мм. и 1,23 гр. сырой кислоты.

Анализъ газа съ капилляромъ Дреешмидта.

I. Взято 14 куб. сант. газа; прибавлено 13,5 куб. сант. Н. Послѣ пропусканія черезъ капилляръ получилось 15 куб. сант., изъ которыхъ 0,7 куб. сант. поглотилось KOH . Слѣдов. $15 - 0,7 = 14,3$ куб. сант. газа образовалось отъ сгоранія водорода въ закиси азота (теорія—13,5). Такимъ образомъ, смѣсь содержала 5% CO .

II. Взято 16,2 куб. сант. газа. Послѣ пропусканія черезъ капилляръ получено 20,2 куб. сант., изъ которыхъ 1,4 куб. сант. поглотилось KOH . Прибавлено 24 куб. сант. Н. Послѣ новаго пропусканія получено 25,8 куб. с.; изъ нихъ 1,4 куб. сант. Н образовалось отъ сгоранія CO . Остальные 24,4 куб. сант. отъ сгоранія водорода въ N_2O (теорія 24 куб. сант.). Слѣд. смѣсь содержала 8,6% CO .

Ни та, ни другая цифры, выражающія %-ое содержаніе окиси углерода, не отличаются особой точностью. Первая—слишкомъ мала, такъ какъ часть углекислоты могла возстановиться водородомъ обратно до окиси углерода; вторая — велика, такъ какъ часть закиси азота могла поглотиться ѣдкимъ кали. Мы будемъ не далеки отъ истины, если возьмемъ среднюю изъ этихъ величинъ, т. е. 6,8%. Если на основаніи этого ввести поправку на содержаніе CO въ общее количество газа, полученнаго въ послѣднихъ двухъ опытахъ, то будемъ имѣть окончательно:

I. На 1,22 гр. кислоты получено 163 куб. сант. N_2O (при 0° и 760 мм.).

II. На 1,23 гр. кислоты получено 175 куб. сант. N_2O (при 0° и 760 мм.).

Расчетъ выходовъ закиси азота можно произвести здѣсь точнѣе, чѣмъ для гексаметиленя, если принять во вниманіе не только количество полученной кислоты, но и количество взятаго въ реакцію кетона. Такъ какъ окисленіе его идетъ настолько энергично, что не можетъ быть и рѣчи о томъ, чтобы часть кетона не вошла въ реакцію, то необходимо допустить, что отклоненіе выходовъ на кислоту отъ теоріи обуславливается полнымъ сгораніемъ части исходнаго матеріала. Кромѣ того и здѣсь необходимо принять въ расчетъ, что помимо главнаго продукта реакціи—адипиновой кислоты—получаются также побочныя вещества—кислоты глутаровая, янтарная и щавелевая. Послѣдняя впрочемъ была констатирована здѣсь только по одному изъ продуктовъ ея распада—окиси углерода; первыя же двѣ — тѣмъ же способомъ, какъ при гексаметиленѣ. Выходы на нихъ также оказались близкими къ тѣмъ, которые даны выше для гексаметиленя. — При подсчетѣ мы и здѣсь примемъ, что въ сырой кислотѣ содержится 80% адипиновой кислоты, 13% глутаровой и 7% янтарной. Кромѣ того не трудно вычислить, что въ первомъ опытѣ сгорѣло около $13,7\%$ взятаго въ реакцію кетона (или 20 мгр. считая на адипиновую кислоту); во второмъ опытѣ—около 13% . Количество закиси азота, которое должно выдѣляться при полученіи всѣхъ этихъ кислотъ, будетъ здѣсь, очевидно, уже другое, чѣмъ при гексаметиленѣ: а именно на 1 гр.-молекулу адипиновой кислоты должно выдѣляться $\frac{1}{2}$ гр.-молекулы N_2O ; на 1 гр.-молекулу янтарной и щавелевой—1,5 гр.-молекулы N_2O и на 1 гр.-молекулу глутаровой и угольной кисл. — 1 гр.-молекула N_2O . Наконецъ, при полномъ сгораніи кетона ¹⁾

1) Аналогичной поправки для гексаметиленя сдѣлать, очевидно, невозможно.

должно по аналогіи выдѣляться 2,5 гр.-молекулы N_2O . Если на основаніи этихъ данныхъ вычислить выходы закиси азота въ опытахъ съ гексаметиленкетонѣмъ, то окажется, что они достигаютъ въ I опытѣ — 80,7% теоріи и во II-омъ — 88%¹⁾.

Не трудно видѣть, что и эти цифры нѣсколько ниже дѣйствительности. Въ самомъ дѣлѣ мы приняли при расчетѣ, что недостающіе до теоріи 18—20 мгр. адипиновой кислоты сгораютъ во время реакціи. А между тѣмъ ясно, что, несмотря на осторожность, съ которой производилось удаленіе азотной кислоты по окончаніи реакціи, часть ея продуктовъ могла сгорѣть и при этой операціи. Соответствующее количество закиси азота при этомъ, конечно, пропадаетъ, и выходы на газъ понижаются. Такимъ образомъ мы едва ли пригрѣшимъ противъ истины, если скажемъ, что при дѣйствіи крѣпкой NO_2H на гексаметиленкетонъ количество выдѣляющейся закиси азота вполне соответствуетъ теоріи.

Исслѣдованіе механизма дѣйствія азотной кислоты на углеводороды приводитъ насъ, какъ видно изъ предыдущаго, къ вопросу о дѣйствіи того же реагента на другія соединенія предѣльнаго характера. Въ будущемъ я надѣюсь еще не разъ коснуться этого вопроса, но данныя, полученныя мною для гексаметилена и его кетона, позволяютъ и теперь высказать нѣкоторыя соображенія. Прежде всего на приведенномъ примѣрѣ ясно, что механизмъ дѣйствія азотной кислоты

¹⁾ Возможно, что полученные мною для гексаметилена и его кетона выходы на различныя кислоты не вполне точны, такъ какъ при дѣломъ рядѣ кристаллизаций потери и неточности неизбежны. Поэтому можно ручаться не за величину полученныхъ мною цифръ, а только за ихъ порядокъ. Дѣйствительно данныя Буво и Локэна (см. примѣчаніе, стр. 74) для гексаметиленоваго спирта нѣсколько отличаются отъ моихъ данныхъ для гексаметилена. Если при подсчетѣ выходовъ на закись азота воспользоваться данными этихъ исслѣдователей, то получимъ, что въ I опытѣ было собрано 77,2% N_2O противъ теоріи и во II—83,8% N_2O .

на предѣльныя соединенія зависить не столько отъ ихъ характера, сколько отъ той группы, на которую это дѣйствіе направляется. Полученный мною опытный матеріаль позволяетъ пока утверждать это съ несомнѣнностью для группы CN_2 . Дѣйствіе на нее азотной кислоты, повидимому, совершенно одинаково какъ въ углеводородѣ, такъ и въ кетонѣ. Въ обоихъ случаяхъ въ первую стадію образуется изонитросоединеніе. Разница только та, что въ случаѣ углеводорода реакція можетъ идти дальше въ двухъ направленіяхъ: въ сторону изомеризаціи или въ сторону распада изонитросоединенія; въ случаѣ же кетона (а также и другихъ соединеній) получаетъ преобладаніе второе направленіе реакціи, приводящее къ продуктамъ окисленія. На примѣрѣ ментона и нѣкоторыхъ другихъ кетонѣвъ терпеноваго ряда Коноваловъ показалъ, однако, что азотная кислота можетъ дѣйствовать нитрующимъ образомъ и на кетоны безъ распада ихъ частицы¹⁾. Такимъ образомъ различіе въ конечныхъ результатахъ дѣйствія азотной кислоты на углеводороды и кетоны оказывается только количественнымъ. Съ другой стороны свойства немногихъ извѣстныхъ нитрокетонѣвъ вполне выясняютъ причину этого различія. Лукасъ на примѣрѣ нитроацетофенона и нитроацетона показалъ²⁾, что водные растворы этихъ веществъ весьма не прочны. Они разлагаются уже при температурахъ выше 30° . Однако въ противоположность нитропараффинамъ, стабильной формой является здѣсь изонитросоединеніе. Въ такой же формѣ существуютъ нитрокетоны въ водныхъ растворахъ, какъ показали Ганчъ и Фейтъ изученіемъ электропроводности нитроацетофенона³⁾. Во всемъ остальномъ изонитрокетоны вполне аналогичны изонитропараффинамъ.

1) Ж. Р. Х. О. 26,409 (1895); 35,953 (1903).

2) Ber. 32,600,3179 (1899) Ср. впрочемъ. L. Henry C. Bl. 1898 II. 887 и Ber. 32,865 (1899).

3) Ber. 32,607 (1899).

Полученный мною опытный материал дѣлаетъ также болѣе чѣмъ вѣроятнымъ полное тождество ихъ ролей при дѣйстви азотной кислоты на соотвѣтствующія предѣльные соединенія.

Въ заключеніе считаю необходимымъ еще разъ подчеркнуть, что всѣ сдѣланные мною въ этой главѣ расчеты выходовъ на закись азота не претендуютъ на большую точность. Сложность реакціи позволяетъ въ данномъ случаѣ ручаться не за полученныя величины, а только за ихъ порядокъ. Одна изъ ближайшихъ задачъ изслѣдованія вопроса въ этомъ направленіи заключается въ томъ, чтобы подыскать болѣе простые примѣры, на которыхъ всѣ указанныя соотношенія можно было бы выяснитъ съ большей точностью и простотой.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Двѣ послѣднія главы были посвящены выясненію механизма дѣйствія азотной кислоты на гексаметиленъ. Тѣ выводы, къ которымъ мы пришли при этомъ, можно, очевидно, распространить и на другіе углеводороды предѣльнаго характера въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣйствіе HNO_3 направляется на метиленовую группу. Намъ предстоитъ теперь рассмотретьъ одинъ изъ тѣхъ болѣе сложныхъ случаевъ, когда реакція направлена на группы CH и CH_2 . Тѣ соображенія, которыя заставили меня выбрать въ качествѣ матеріала для этой работы метилциклогексанъ, а равно и ближайшія задачи этого изслѣдованія уже были изложены въ общей части, и я прямо приступаю къ изложенію опытнаго матеріала.

Метилциклогексанъ былъ полученъ гидрогенизаціей толуола по Сабатье и Сендеренсу и обладалъ слѣдующими свойствами: темп. кип. $100-100^{\circ},5$ (corr.), $d_4^{20}=0,7694$, $n_{20}=1,4245$. Подобно гексаметилену углеводородъ нитруется въ открытыхъ сосудахъ слишкомъ медленно. Причина, очевидно, та же: слишкомъ низкая температура кипѣнія его не позволяетъ и здѣсь поднять температуру реакціонной смѣси до высоты, при которой скорость реакціи пріобрѣтаетъ сколько-нибудь значительную величину. Въ запаянныхъ трубкахъ метилциклогексанъ нитруется легко какъ азотной кислотой уд. в.

1,2¹⁾), такъ и сухимъ азотнокислымъ алюминіемъ. Въ обоихъ случаяхъ главнымъ продуктомъ реакціи является третичное нитросоединеніе. Вторичнаго и первичнаго нитросоединенія получается меньше; въ смѣси ихъ, легко отдѣляемой отъ третичнаго нитропродукта ѣдкой щелочью, при нитрованіи азотной кислотой (1,2) преобладаетъ вторичное нитросоединеніе, при нитрованіи азотнокислымъ алюминіемъ — первичное. Выходы на сырой нитропродуктъ достигаютъ въ первомъ случаѣ 58%, во второмъ — 72%, считая на углеводородъ, вошедшій въ реакцію.

Нитросоединенія. Смѣсь нитропродуктовъ послѣ одной перегонки въ вакуумѣ обработана нѣсколько разъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали (1 : 2) при нагрѣваніи. Большая часть первичнаго и вторичнаго нитросоединенія переходитъ въ растворъ; для окончательной очистки третичнаго нитропродукта слѣдуетъ еще разъ обработать его растворомъ алкоголята.

Третичное нитросоединеніе (1,1-нитрометилциклогексанъ) — безцвѣтная жидкость съ приятнымъ запахомъ. Темп. кипѣнія его 109—110° при 40 мм; $d_4^0 = 1,0547$; $d_4^{20} = 1,0384$; $n_{20} = 1,4580$; $C_7H_{13}NO_2$. Вычисл. $MR = 37,89$; найд. 37,58. Анализъ:

Навѣска 0,1482 гр.: 0,3200 гр. CO_2 0,1212 гр. H_2O . — Навѣска 0,1361 гр.: 11,7 куб. сант. N (21°, 764,4 мм.).

$C_7H_{13}NO_2$ Вычислено % С 58,74; Н 9,09; N 9,79
Найдено „ „ 58,89; „ 9,15; „ 9,80.

Азотная кислота дѣйствуетъ на 1,1-нитрометилциклогексанъ весьма медленно. Послѣ 9-ти часового кипяченія 4 гр. чистаго нитросоединенія съ 50 куб. сант. азотной кислоты уд. в. 1,2 получено обратно около

1) Условія реакціи тѣ же, что для гексаметиленя (опытъ 1), съ тою только разницей, что нагрѣваніе грубожъ можно производить здѣсь не въ 3, а въ 2 приѣма по 4¹/₂—5 час. каждый.

1,5 гр. неизмѣнившагося нитропродукта. При выпариваніи на водяной банѣ кислотнаго слоя выдѣлилось кристаллическое вещество, которое сразу, безъ перекристаллизаціи, плавилось 182° — 183° и при нагрѣваніи съ хлористымъ ацетиломъ дало ангидридъ съ темп. плав. 119° — 120° . Такимъ образомъ продуктомъ окисленія третичнаго нитрометилциклогексана является янтарная кислота. Всего этой кислоты собрано около 0,8 гр., при чемъ послѣднія порціи содержали замѣтную примѣсь щавелевой кислоты (кальціева соль).

Дѣйствиємъ олова и соляной кислоты третичное нитросоединеніе легко возстановляется въ соответствующій аминъ (1,1-аминометилциклогексанъ). По своимъ свойствамъ онъ оказался совершенно тождественнымъ съ аминомъ, полученнымъ И. Ф. Гуттомъ изъ соответствующаго уретана¹⁾ А именно, темп. кипѣнія его надъ Na— 143° (744 мм.); $d_4^{\circ}=0,8729$; $d_4^{19}=0,8568$; $n_{19}=1,4536$. $C_7H_{13}NH_2$. Вычисл. MR = 35,72; найд. MR = 35,69. Бензоильное производное плавилось $100^{\circ},5$ — 101° ; изъ воднаго спирта — бѣлыя иголки средней величины.

Вторичное нитросоединеніе (1,3-нитрометилциклогексанъ). Смѣсь вторичнаго нитросоединенія съ первичнымъ была выдѣлена изъ щелочнаго раствора угольной кислотой. Для раздѣленія ихъ можно пользоваться болѣе легкой растворимостью въ водной щелочи первичнаго нитропродукта. Обработка щелочью ведется при 0° нѣсколько разъ до тѣхъ поръ, пока свѣжая порція раствора ѣдкаго кали ни будетъ оставаться совершенно безцвѣтной. Большая часть первичнаго нитросоединенія переходитъ при этомъ въ растворъ, вторичное же — остается почти нетронутымъ. При перегонкѣ этого остатка въ вакуумъ (40 мм.) получены слѣдующія фракціи: до 118° — 1,5 гр.;

¹⁾ Ber. 40,2070, (1907).

118°—120°—24 гр.; 120°—122°—5 гр.; 122—124°—3,5 гр.; выше 124°—2 гр. Главная фракція (119°—120° при 40 мм.) — безцвѣтная жидкость — представляла изъ себя почти чистый вторичный нитропродуктъ. Запахъ ея совершенно такой же, какъ запахъ нитрогексаметилена. Легко растворяется въ ѣдкомъ кали, хотя для начала реакціи требуется подогреваніе. Получающійся растворъ совершенно безцвѣтенъ — важный признакъ чистоты препарата, т. к. примѣсь первичнаго нитросоединенія сообщаетъ щелочному раствору интенсивный желтый цвѣтъ. Вторичный нитрометилциклогексанъ имѣетъ $d_4^{20}=1,0547$; $d_4^{19}=1,0382$; $n_{19}=1,4618$. $C_7H_{13}NO_2$. Вычисл. $MR=37,89$; найд. 37,86. Анализъ:

I. Навѣска 0,1328 гр.: 0,2870 гр. CO_2 , 0,1066 гр. H_2O . II. Навѣска: 0,1256 гр.: 11,1 куб. сант. N (20°, 749 мм.).

$C_7H_{13}NO_2$. Вычислено % С 58,74; Н 9,09; N 9,79
Найдено % „ 58,94; „ 8,98; „ 9,92.

Для опредѣленія положенія нитрогруппы въ этомъ соединеніи предполагалось воспользоваться данными И. Ф. Гутта, который показалъ, что бензоильныя производныя изомерныхъ аминовъ метилциклогексана рѣзко разнятся между собой по температурѣ плавленія¹⁾. Вторичный аминъ полученъ изъ фр. 119°—120° (40 мм.) дѣйствіемъ олова и соляной кислоты. Онъ кипѣлъ надъ Na при 152°—153° (752 мм.) $d_4^{19}=0,8562$; $n_{19}=1,4558$. $C_7H_{13}NH_2$. Вычисл. $MR=35,72$; найд. 35,85. Анализъ:

I. Навѣска 0,1042 гр.: 0,2841 гр. CO_2 ; 0,1245 гр. H_2O . II. Навѣска 0,1204 гр.: 13,5 куб. сант. N (20°, 749 мм.).

$C_7H_{13}NH_2$. Вычислено % С 74,33; Н 13,27; N 12,40
Найдено % „ 74,36; „ 13,37; „ 12,58.

Бензоильное производное этого амина чрезвычайно легко растворимо въ спиртѣ; при испареніи раствори-

¹⁾ Ber. 40,2070, (1907).

теля оно застываетъ въ кристаллическую массу, которая, будучи отжата на пористой пластинкѣ и промыта петролейнымъ эфиромъ, плавилась при 95° — 97° . Эта температура плавленія не подходитъ ни къ одному изъ бензоильныхъ производныхъ изомерныхъ аминовъ метилциклогексана Гутта. Чѣмъ объяснить такое несоотвѣтствіе? Одинъ изъ аминовъ И. Ф. Гутта (1,3-аминo-метилциклогексанъ) былъ оптически дѣятельнымъ: его бензоильное производное плавилось при 163° . Если причина такого различія въ температурахъ плавленія кроется въ оптической изомеріи, то этимъ самымъ выясняется строеніе моего амина, а слѣдов. и вторичнаго нитросоединенія. Вопросъ дѣйствительно разрѣшился въ этомъ направленіи превращеніемъ нитропродукта въ соответствующій кетонъ, который оказался 3-метилциклогексанономъ. Переходъ этотъ былъ осуществленъ тремя путями.

1) Возстановленіемъ: изслѣдованъ кетонъ, образующійся въ качествѣ побочнаго продукта при полученіи амина ¹⁾).

2) Окисленіемъ щелочнаго раствора нитросоединенія 1% растворомъ марганцевокаліевой соли.

3) Дѣйствіемъ сѣрной кислоты на растворъ калийной соли нитросоединенія (реакція Нефа).

Во всѣхъ трехъ случаяхъ результатъ получился одинъ и тотъ же. Послѣ переведенія кетона черезъ соединеніе съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, онъ кипѣлъ 168° — 169° (согг.); его $d_4^{17} = 0,9179$; $n_{17} = 1,4453$. $C_7H_{12}O$. Вычисл. $MR = 32,51$; найдено: $MR = 32,49$. Анализъ:

Навѣска 0,1056 гр.: 0,2887 гр. CO_2 , 0,1056 гр. H_2O .

$C_7H_{12}O$. Вычислено % С 75,00; Н 10,71

Найдено % „ 75,56; „ 10,84.

¹⁾ Ср. М. И. Коноваловъ. Ж. Р. О., 30,960, (1898).

Семикарбазонъ, приготовленный изъ этого вещества, оказался однако не вполне однороднымъ. При кристаллизаціи его изъ метиловаго спирта сначала выдѣляется главная часть съ темп. пл. 179° — 180° ; температура эта при новой кристаллизаціи не мѣняется. Очевидно, это семикарбазонъ β -метилциклогексанона, для котораго Н. Д. Зелинскій даетъ темп. пл. 180° — 181° ¹⁾. Изъ маточнаго раствора выдѣляется семикарбазонъ съ болѣе низкой температурой плавленія, а именно послѣ кристаллизаціи изъ воднаго спирта 167° — 169° , что вполне совпадаетъ съ данными Валлаха для семикарбазона гексагидробензойнаго алдегида²⁾.

Послѣдній могъ образоваться въ нашемъ случаѣ, очевидно, только на счетъ примѣси первичнаго нитропродукта. Такимъ образомъ составъ описанной выше фракціи 119° — 120° (40 мм.) долженъ считаться окончательно установленнымъ: она состоитъ главнымъ образомъ изъ 1,3-нитрометилциклогексана съ небольшою примѣсью первичнаго нитросоединенія.

Въ полномъ согласіи съ этимъ выводомъ оказался результатъ изслѣдованія кислыхъ продуктовъ реакціи окисленія щелочнаго раствора нитросоединенія хамелеономъ (ср. выше). Какъ и слѣдовало ожидать, получилась кристаллическая кислота съ темп. пл. 84° — 86° , состава $C_7H_{12}O_4$, т. е. смѣсь α и β -метиладипиновыхъ кислотъ, которыя, какъ показали В. В. Марковниковъ³⁾, являются главнымъ продуктомъ окисленія β -метилциклогексанона. Анализъ ея:

Навѣска 0,0808 гр.: 0,1551 гр. CO_2 , 0,0556 гр. H_2O .
 $C_7H_{12}O_4$. Вычислено % С 52,50; Н 7,50
 Найдено % „ 52,35; „ 7,70.

¹⁾ Ber. 30,1542 (1897)

²⁾ Lieb. Ann., 347,333 (1906).

³⁾ Ж. Р. Х. О., 35,226, 381 (1903).

Первичное нитросоединение (гексагидрофенилнитрометанъ). Какъ уже было упомянуто, для отдѣленія первичнаго нитросоединенія отъ вторичнаго смѣсь нитропродуктовъ обрабатывается сначала воднымъ растворомъ ѣдкаго кали на холоду. Часть вторичнаго нитросоединенія при этомъ однако все-таки переходитъ въ растворъ. Дальнѣйшія операціи отдѣленія сводятся къ дѣйствию на щелочныя соли нитропродуктовъ уксусной или сѣрной кислоты. При этомъ вторичное изонитросоединеніе въ моментъ образованія разлагается на кетонъ, закись азота и воду, первичное же, какъ болѣе стойкое, выдѣляется въ свободномъ видѣ и можетъ быть легко отдѣлено отъ продуктовъ распада вторичнаго изонитросоединенія.

Такъ какъ небольшая часть послѣдняго все-таки превращается въ устойчивую форму нитросоединенія, то описанную операцію слѣдуетъ повторить еще разъ. Этимъ путемъ удается получить первичное нитросоединеніе, дающее лишь слабую псевдонитроловую реакцію, т. е. почти свободное отъ вторичнаго изомера. Свойства его оказались весьма близкими къ свойствамъ гексагидрофенилнитрометана, полученнаго недавно Н. Д. Зелинскимъ по способу В. Мейера¹⁾. А именно темп. кип. 123° — 124° при 40 мм. $d_4^{18} = 1,0459$; $n_{18} = 1,4684$.

Для выясненія вопроса о механизмѣ окисленія метилциклогексана азотной кислотой было важно установить продукты окисленія его первичнаго нитросоединенія. Чтобы получить послѣднее въ чистомъ видѣ, была повторена только что упомянутая работа Н. Д. Зелинскаго. Окисленіе велось въ тѣхъ же почти условіяхъ, какъ окисленіе нитрогексаметиленна²⁾: щелочной растворъ нитропродукта вносился по каплямъ въ нагрѣтую до кипѣнія азотную кислоту (1,2). Около трети

¹⁾ Ber. 41,2679 (1908).

²⁾ Ж. Р. Х. О., 40,1575 (1908).

взятаго въ реакцію нитропродукта получается при этомъ обратно, остальные двѣ трети окисляются. Продуктомъ окисленія оказалась кристаллическая кислота съ темп. пл. 149° — 151° . Титрованіе подтвердило, что это чистая адипиновая кислота; получено для молекулярнаго вѣса 146,7 вмѣсто 146. Интересно отмѣтить, что растворъ нитросоединенія, полученнаго обратно при этой реакціи, въ петролейномъ эфирѣ не даетъ окрашивания съ хлорнымъ желѣзомъ. Это указываетъ, что изонитросоединеніе, образующееся здѣсь въ первую фазу, въ данныхъ условіяхъ не можетъ существовать, а тотчасъ же частью разлагается, частью превращается въ устойчивую форму. Отсюда понятно, почему тѣ же изонитросоединенія не могутъ быть обнаружены въ сырыхъ продуктахъ нитрованія предѣльныхъ углеводовъ: образуясь въ первую фазу и при этой реакціи, они и здѣсь, очевидно, претерпѣваютъ нацѣло тѣ же превращенія.

Итакъ, при дѣйствіи азотной кислоты уд. в. 1,2 на метилциклогексанъ получаютъ третичное, вторичное и первичное нитросоединенія.

Во вторичномъ нитропродуктѣ группа NO_2 занимаетъ метаположеніе по отношенію къ метилу, тогда какъ при нитрованіи толуола образуются, какъ извѣстно, орто-и паранитропроизводныя. Нельзя не видѣть въ этомъ существеннаго различія между ароматическимъ и гексагидроароматическимъ рядомъ.

Кислоты. Для изслѣдованія продуктовъ окисленія метилциклогексана азотной кислотой уд. в. 1,2 кислотный слой изъ 26 трубокъ осторожно выпаривался на водяной банѣ. По мѣрѣ выдѣленія кристаллическихъ продуктовъ они отдѣлялись, а маточный растворъ выпаривался дальше при постоянномъ прибавленіи воды до полнаго почти удаленія азотной кислоты. Изучены были такимъ образомъ только нелетучія кислоты; констатированы:

1) Адипиновая кислота (5,8 гр.) — выдѣляется первой при сгущеніи кислотнаго слоя; темп. пл. 150° — 152° . Анализъ серебряной соли:

Навѣска 0,3751 гр.: 0,2246 гр. Ag.

$C_6H_8O_4Ag_2$. Вычис. % Ag 59,97; найд. 59,88.

2) Янтарная кислота (7,5 гр.), отдѣляется отъ адипиновой кристаллизацией изъ воды и бензола. Темп. пл. 180° — 182° ; ангидридъ (по Аншюцу) — иглы съ темп. плав. 119° — 121° .

3) Щавелевая кислота (около 1 гр.), темп. пл. 102° ; характерная кальціева соль.

4) Глутаровая кислота (около 3,5 гр.)—извлекается кипящимъ бензоломъ изъ остатковъ, послѣ выдѣленія предыдущихъ кислотъ. Послѣ кристаллизаціи изъ бензола получается продуктъ съ темп. плав. 80° — 90° , составъ котораго однако отвѣчаетъ формулѣ $C_7H_8O_4$:

Навѣска 0,1250 гр.: 0,2082 гр. CO_2 , 0,0682 гр. H_2O .

$C_7H_8O_4$. Вычислено % C 45,44; H 6,11

Найдено % „ 45,45; „ 6,06.

Титрованіе дало $M=132,3$; теорія 132.

Съ хлористымъ ацетиломъ (по Аншюцу) полученъ ангидридъ не вполне однородный: масло и кристаллическое вещество; изъ эфирнаго раствора—иглы съ темп. плав. 51° — 54° . При перегонкѣ въ вакуумѣ получается также масло и кристаллическое вещество, при чемъ все время замѣтно выдѣленіе воды. Послѣ новой кристаллизаціи изъ бензола тем. плав. кислоты повысилась до 90° — 92° , составъ же не измѣнился. Все это указываетъ на то, что кромѣ глутаровой кислоты въ продуктѣ извлеченія бензоломъ находится еще одна кислота, того же состава и молекулярнаго вѣса, а именно:

5. Пировинная кислота, имѣющая, какъ извѣстно, болѣе низкую температуру плавленія, чѣмъ глутаровая,

и ангидридъ, чрезвычайно трудно кристаллизующійся. Недостатокъ матеріала не позволилъ выдѣлить эту кислоту въ чистомъ видѣ.

Таковы результаты, полученные мною при дѣйствіи на метилциклогексанъ азотной кислоты уд. в. 1,2. Чтобы выяснитъ, какъ отразится на составѣ продуктовъ реакціи уменьшеніе крѣпости азотной кислоты, я пронитровалъ тотъ же углеводородъ, кислотой уд. в. 1,075.

Въ каждую трубку бралось 10 куб. см. углеводорода и 30 куб. см. кислоты. Нагрѣваніе—до 115—120° дважды по 6—7 часовъ. Изъ 24 трубокъ было получено 31 гр. смѣси нитропродуктовъ съ темп. кип. 105—125° при 40 мм. Остатокъ ди- и полинитросоединеній—ничтожный. Въ этой смѣси оказалось около $\frac{1}{3}$ чистаго вторичнаго нитропродукта безъ всякой примѣси первичнаго нитросоединенія (реакція В. Мейера).

Послѣ отдѣленія отъ первичнаго вторичное нитросоединеніе, чистый 1,3-нитро метилциклогексанъ, кипѣло очень постоянно при 118° (40 мм.) и обладало слѣдующими физическими константами.

$$d_4^{19} = 1,0355; n_{19} = 1,4605$$

$C_7N_{13}NO_2$ *MR.* Вычисл. 37,89; Найдено 38,04.

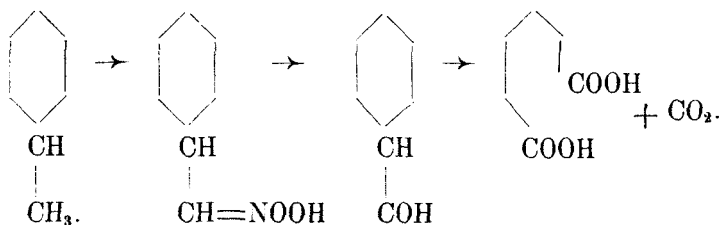
Такимъ образомъ свойства описаннаго выше вторичнаго нитросоединенія весьма мало отличаются отъ константъ чистаго 1,3 нитрометилциклогексана.

Чрезвычайно интересно было прослѣдить, какъ отразится на составѣ кислотнаго слоя исчезновеніе первичнаго нитросоединенія изъ нейтральныхъ продуктовъ реакціи. Кислотный слой былъ выпаренъ на водяной банѣ до начала кристаллизаціи. Кристаллы отдѣлены и еще разъ перекристаллизованы изъ воды. Они плавилась 181—182°, т. е. представляли изъ себя чистую янтарную кислоту. Адипиновой кислоты не оказалось и слѣда.

Изъ другихъ кислотъ удалось констатировать пока только щавелевую кислоту, но работа еще продолжается, при чемъ передъ выпариваніемъ кислотнаго слоя я предполагаю предварительно раскислить всю азотную кислоту и тѣмъ избѣжать вторичныхъ окислительныхъ процессовъ.

На основаніи всѣхъ этихъ данныхъ механизмъ окисленія метилциклогексана азотной кислотой выясняется въ слѣдующемъ видѣ.

I. Если дѣйствіе окислителя направляется на метильную группу, то конечными продуктами реакціи являются гексагидрофенилнитрометанъ и адипиновая кислота. Здѣсь же, вѣроятно, образуется (по крайней мѣрѣ отчасти) и глутаровая кислота, являющаяся, какъ показано мною, спутникомъ адипиновой при окисленіи гексаметиленна. Допуская, что въ первую фазу реакціи и здѣсь образуется первичное изонитросоединеніе мы должны такимъ образомъ констатировать, что полученіе адипиновой кислоты изъ метилциклогексана проходитъ черезъ стадію гексагидробензойнаго алдегида по слѣдующей схемѣ:



Присутствіе этого алдегида въ продуктахъ нитрования метилциклогексана надо было ожидать уже по аналогіи съ другими подобными случаями. Дѣйствительно, при перегонкѣ третичнаго нитросоединенія было замѣчено присутствіе болѣе низко кипящаго

вещества. Весь третичный нитропродуктъ послѣ одной перегонки въ вакуумѣ былъ поэтому обработанъ растворомъ хлористоводороднаго семикарбазида съ CH_3COOK . Осадка семикарбазона не получилось, но послѣ отгонки въ вакуумѣ третичнаго нитропродукта остатокъ застылъ. Послѣ кристаллизаціи изъ метиловаго спирта получились мелкія иглочки съ темп. плав. $160^\circ\text{—}160^\circ,5$.
Анализъ;

Навѣска 0,1100 гр.: 23,7 куб. сант. N (16° , 760 мм.).
 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено % N 24,85; найдено—24,99.

Другіе авторы даютъ для семикарбазона гексагидробензойнаго алдегида различныя температуры плавленія въ предѣлахъ отъ 167° до 176° ¹⁾. Одну изъ модификацій этого вещества и притомъ, конечно, стабильную представляетъ, очевидно, и полученный мною семикарбазонъ.

Дальнѣйшія превращенія гексагидробензойнаго алдегида въ адипиновую кислоту могутъ идти по слѣдующей схемѣ: алдегидъ окисляется въ соответствующую кислоту, которая затѣмъ нитруется по мѣсту третичнаго водорода; образующаяся 1,1 циклогексилкарбоновая кислота, какъ имѣющая нитрогруппу въ α -положеніи къ карбоксилу, тотчасъ же выдѣляетъ элементы угольной кислоты; дальше процессъ долженъ идти по той же схемѣ, какъ окисленіе гексаметиленна. Возможно однако, что первыя двѣ реакціи идутъ въ обратномъ порядкѣ, такъ что нитруется не кислота, а алдегидъ. Для окончательнаго рѣшенія этого вопроса, однако, еще недостаетъ экспериментальныхъ данныхъ.

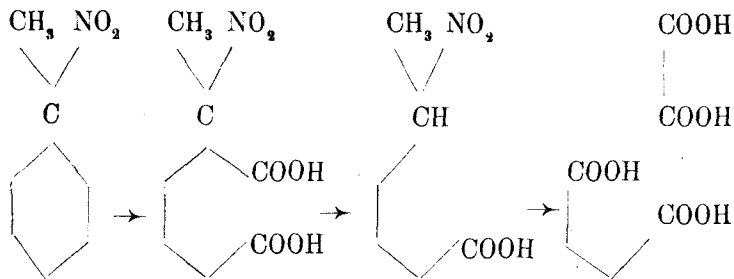
II. Если дѣйствіе азотной кислоты направляется на третичный водородъ, образуется третичное нитросоединеніе. На основаніи обычныхъ представленій объ аналогичныхъ случаяхъ (Марковниковъ ²⁾, Кижнеръ ³⁾) можно

¹⁾ См. Н. Д. Зеленскій и И. Ф. Гуттъ. Вер. 40.3051 (1907).

²⁾ Ж. Р. Х. О., 31,221 (1899).

³⁾ Докторская диссертация, стр. 111.

было ожидать, что при его окислении получится адипиновая кислота. Мы видѣли, однако, что подобное представлѣніе оказалось не отвѣчающимъ дѣйствительности: вмѣсто адипиновой кислоты получились янтарная и щавелевая кислоты. Схему окислѣнія метилциклогексана по мѣсту третичнаго водорода можно представить поэтому слѣдующимъ образомъ:



Промежуточные фазы между образованіемъ перваго продукта реакціи, третичнаго нитросоединенія, и послѣднихъ—янтарной и щавелевой кислоты, здѣсь еще не вполне выяснены. Очевидно однако, что, принимая разрывъ цѣпи сначала на мѣстѣ связи 2—3, а затѣмъ на мѣстѣ 1—6, мы получаемъ наиболѣе простую картину.

III. Наконецъ если дѣйствіе окислителя направлено на вторичный водородъ кольца, то получается 1,3-нитрометилциклогексанъ. По аналогіи съ окисленіемъ нитро- и изонитрогексаметилена¹⁾, мы ожидали найти здѣсь среди кислыхъ продуктовъ реакціи α - и β -метиладипиновыя кислоты, которыя, какъ мы видѣли, дѣйствительно получаютъ при окисленіи 1,3-нитрометилциклогексана хамелеономъ въ щелочной средѣ. Съ азотной кислотой реакція идетъ дальше и, вмѣсто метиладипиновыхъ кислотъ, мы получаемъ лишь про-

1) Ж. Р. Х. О. 40,1574—1575 (1908).

дукты дальнѣйшаго окисленія: пировинную кислоту и т. п.

Замѣтка о нефтяномъ метилциклогексанѣ. Изслѣдованіе нефтяной фракціи 100° — 102° (гептанафтенъ) не было закончено покойнымъ В. В. Марковниковымъ¹⁾. Въ частности еще въ 1900 году имъ былъ кратко описанъ рядъ третичныхъ производныхъ этого углеводорода, полученныхъ исходя изъ третичнаго нитропродукта²⁾. Сравненіе физическихъ свойствъ этого нитросоединенія (т. к. 109° — 110° при 40 мм. $d_4^{20} = 1,0367$; $d_4^{25} = 1,025$) со свойствами описаннаго выше 1,1-нитрометилциклогексана показываетъ однако, что препаратъ В. В. Марковникова былъ далеко не чистъ. Я повторилъ поэтому нитрованіе нефтяного гептанафтена въ надеждѣ выдѣлить какое либо производное, ближе подходящее по своимъ физическимъ свойствамъ къ производнымъ метилциклогексана. Въ работу была взята фр. кавказской нефти 100° — 102° , уд. вѣса $d_{20} = 0,7623$. Выдѣленный изъ смѣси нитросоединеній и тщательно выфракціонированный третичный нитропродуктъ имѣлъ тѣ же свойства, какъ препаратъ В. В. Марковникова, а именно т. к. 109° — 110° при 40 мм., $d_4^{20} = 1,0254$; $d_4^{25} = 1,0430$, $n_{20} = 1,4553$. Очевидно и мой препаратъ содержалъ примѣсь жирныхъ и пентаметиленовыхъ соединений. Возстановленіе оловомъ и соляной кислотой дало третичный аминъ, кипѣвшій отъ 141° и выше. Выдѣленная фр. 143° — 145° при 755 мм. имѣла слѣдующія свойства: $d_4^{20} = 0,8632$; $d_4^{17} = 0,8493$ $n_{17} = 1,4509$. Бензонильное производное этого амина плавилось 90° — 93° , но послѣ нѣсколькихъ кристаллизацій изъ воднаго спирта темп. плавленія повысилась до 99° — 100° , т. е. до температуры плавленія чистаго

1) Ж. Р. Х. О. 35,1023 (1903). Здѣсь же исторія вопроса.

2) Марковниковъ и Чердынцевъ. Ж. Р. Х. О., 32,302 (1900).

бензоильнаго производнаго 1,1-амидометилциклогексана. Вещество кристаллизовалось въ мелкихъ перламутровыхъ иголочкахъ, совершенно какъ синтетическое и имѣло составъ, отвѣчающій формулѣ $C_7H_{13}NH.CO.C_6H_5$.
Анализъ:

Навѣска 0,2112 гр.: 12,1 куб. сант. N (20° , 742,5 мм.).
 $C_7H_{13}NHCO.C_6H_5$. Вычисл. % N 6,45; найдено — 6,37.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

Въ предыдущихъ главахъ я прослѣдилъ дѣйствіе азотной кислоты на гексаметиленъ и метилгексаметиленъ и далъ схему, объясняющую механизмъ этой реакціи. Интересно было выяснитъ, насколько приложима эта схема къ другимъ углеводородамъ и, прежде всего, къ другимъ алициклическимъ системамъ. Я выбралъ для этой цѣли пентаметиленъ и метилциклопентанъ и въ настоящей главѣ изложу опытные данныя, полученныя мною при изученіи дѣйствія азотной кислоты на эти два углеводорода, а также разберу опытный матеріалъ по тому же вопросу другихъ изслѣдователей.

Пентаметиленъ. Еще въ 1897 году В. В. Марковниковъ¹⁾ изучая измѣненіе удѣльнаго вѣса для различныхъ погоновъ кавказской нефти, нашелъ, что для нѣкоторыхъ фракцій, и между прочимъ для фракцій 49—52°, наблюдается замѣтный подъемъ удѣльнаго вѣса. Подозрѣвая присутствіе въ этой фракціи пентаметилена, Марковниковъ подвергъ ее нитроваціи и получилъ вторичный нитропродуктъ, который при возстановленіи далъ аминъ. Бензоильное производное этого амина по свойствамъ своимъ оказалось вполне идентичнымъ съ бензоильнымъ производнымъ синтетическаго пентаметиленамина, полученнаго по

¹⁾ Ber. 30,974 (1897).

Вислиценусу. Никакихъ другихъ данныхъ о нитропентаметиленѣ, даже температуры его кипѣнія, авторъ не приводитъ, такъ какъ нитросоединенія получилось сравнительно немного, главнымъ же продуктомъ реакціи оказалась глутаровая кислота.

Въ своей работѣ я исходилъ изъ продажнаго адипинкетона отъ Бендеръ и Гобейнъ (Мюнхенъ)¹⁾. Изъ кетона обычнымъ путемъ былъ полученъ спиртъ; послѣдній переведенъ въ іодюръ; наконецъ дѣйствиємъ цинковой пыли въ водноспиртовой средѣ изъ іодюра былъ полученъ углеводородъ. Очищенный и выфракціонированный онъ кипѣлъ 49 – 50°. Удѣльный вѣсъ его $d_4^{20,5} = 0,7406$; $n_{20,5} = 1,4040$. Отсюда $MR = 23,12$; теорія для C_5H_{10} требуетъ 23,02²⁾.

Для полученія нитросоединенія я примѣнилъ въ данномъ случаѣ азотнокислый алюминій. Въ каждую трубку было взято 10 куб. сант. углеводорода и 20 гр. соли. Послѣ шестичасового нагрѣванія при 110—115° въ трубкахъ—два слоя. Давленіе—довольно сильное. Не вошедшій въ реакцію углеводородъ былъ отогнанъ съ дефлегматоромъ, остатокъ обработанъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали, и щелочной растворъ насыщенъ углекислотой. Выдѣлившееся масло было извлечено эфиромъ, послѣ отгонки котораго остатокъ кипѣлъ постоянно при 90—91° (40 мм.). Чистаго нитропентаметилена получено около 2 гр. изъ 3 трубокъ. Его константы: $d_4^{23} = 1,0776$; $n_{23} = 1,4518$.

$C_5H_9NO_2$. Вычисл. $MR = 28,684$; найд. $MR = 28,78$.

Опредѣленіе азота по Дюма:

Навѣска 0,1479 гр.: 16 куб. сант. N (24°, 754 мм.).

$C_5H_9NO_2$. Вычисл. % N 12,17; найдено 11,98.

¹⁾ Ср. Н. Д. Зелинскій Вег. 41,2627 (1908.).

²⁾ Вислиценусъ даетъ для своего пентаметилена (Lieb. Ann. 275, 327) $d_4^{20,5} = 0,7506$ и совершенно тотъ же коэффициентъ рефракціи $n_{20,5} = 1,4039$.

Нитропентаметиленъ — безцвѣтная жидкость съ характернымъ запахомъ вторичныхъ нитросоединеній. Въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали онъ легко растворяется, но для начала реакціи необходимо подогрѣваніе. 0,1 гр. нитросоединенія въ растворѣ ѣдкаго кали было при-
лито по каплямъ къ нагрѣтой азотной кислотѣ (20 куб. сант. уд. в. 1,3). Вся жидкость была затѣмъ выпарена на водяной банѣ, остатокъ — подкисленъ сѣрной кислотой и нѣсколько разъ извлеченъ бензоломъ. После отгонки растворителя, въ остаткѣ получилось кристаллическое вещество, которое, будучи предварительно отжато на пористой пластинкѣ, плавилось 91 — 94°. Несомнѣнно это была глутаровая кислота, т.-е. та же кислота, которая является продуктомъ окисленія циклопентана.

Метилциклопентанъ. Изслѣдованіе дѣйствія азотной кислоты на метилциклопентанъ было начато въ совмѣстной работѣ Марковниковымъ и Коноваловымъ еще въ 1895 году¹⁾. Черезъ нѣсколько лѣтъ работа была закончена и опубликована однимъ В. В. Марковниковымъ въ обширной статьѣ о метилпентаметиленѣ²⁾. Не входя въ подробный разборъ этихъ работъ, замѣтимъ только, что здѣсь впервые съ несомнѣнностью было констатировано присутствіе метилциклопентана въ кавказской нефти (фр. 70 — 72°). Съ нефтянымъ углеводородомъ и была проведена вся работа, синтетическій же былъ полученъ только для сравненія.

Какъ указываетъ самъ В. В. Марковниковъ въ этой работѣ, получить вполне чистый метилпентаметиленъ изъ кавказской нефти невозможно, въ виду близости температуры кипѣнія его (71 — 72°) къ темп. кипѣнія другой составной части бензина — нормального гексана

1) Ж. Р. Х. О. 27,(2),179 (1895). Вер. 28,1234 (1895). Ж. Р. Х. О. 28,(2)125 (1896).

2) Ж. Р. Х. О. 31,214 (1899).

(т. к. 68—69°). Отсюда заранѣе можно сказать, какъ должна отразиться эта примѣсь на чистотѣ производныхъ, полученныхъ изъ нефтяного метилциклопентана. Очевидно, въ чистомъ видѣ будутъ получаться только третичныя производныя; первичныя же и вторичныя будутъ содержать примѣсь производныхъ нормальнаго гексана. Опытъ, какъ увидимъ ниже, подтверждаетъ это предположеніе.

Кислоты, получающіяся при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты на нефтяной метилциклопентанъ, изслѣдовалъ Асканъ ¹⁾. Онъ констатировалъ янтарную и уксусную кислоты и не нашелъ глутаровой кислоты. В. В. Марковниковъ полагалъ ²⁾, что Асканъ не нашелъ глутаровой кислоты, „потому что не изслѣдовалъ нелетучихъ кислотъ, оставшихся въ азотной кислотѣ послѣ того какъ изъ нея выкристаллизовалась янтарная кислота“. Дѣйствительно результатъ, полученный Асканомъ относительно глутаровой кислоты, долженъ былъ казаться тѣмъ болѣе страннымъ, что нѣсколько ранѣе Н. М. Кижнеръ ³⁾, располагая лишь небольшимъ количествомъ гексагидробензола (не вполнѣ чистаго метилциклопентана), нашелъ въ продуктахъ его окисленія крѣпкой азотной кислотой глутаровую кислоту. При этомъ допускалось, что кислота эта образуется насчетъ дальнѣйшаго окисленія третичнаго нитропродукта. Мы увидимъ однако, что, при окисленіи азотной кислотой третичнаго нитро получается не глутаровая, а янтарная кислота.

Значительно позднѣе Асканъ, хотя лишь отчасти, исправилъ свою ошибку. Въ своемъ извѣстномъ трудѣ „Chemie der alicyclischen Verbindungen“ (Braunschweig. 1905) онъ такъ формулируетъ дѣйствіе азотной ки-

¹⁾ Ber. 31,1803 (1898).

²⁾ l. c. стр. 222.

³⁾ Ж. Р. Х. О. 29,591 (1897).

слоты на метилциклопентанъ ¹⁾: при дѣйстви слабой азотной кислоты получаютъ глутаровая и муравьиная кислоты, крѣпкая же азотная (1,42) даетъ преимущественно янтарную и уксусную кислоты, и лишь немного глутаровой кислоты. Въ выноскѣ авторъ ссылается на работы В. В. Марковникова, на цитированную выше свою собственную работу и на неопубликованныя данныя.

Что при окисленіи метилциклопентана крѣпкой азотной кислотой образуется глутаровая кислота, это такимъ образомъ несомѣнно. Но совершенно невѣрно, что та же кислота образуется при дѣйстви на метилциклопентанъ слабой азотной кислоты. Положеніе это, нигдѣ не подтвержденное опытомъ ²⁾, является и у В. В. Марковникова, какъ результатъ невѣрнаго представленія о механизмѣ окисленія предѣльныхъ углеводовъ азотной кислотой.

Чтобы разобраться въ этой реакціи, воспользуемся и для даннаго случая той схемой, которая уже получила подтвержденіе на нѣсколькихъ углеводородахъ. Подобно тому какъ адипиновая кислота образуется изъ метилциклогексана на счетъ дѣствія азотной кислоты на метильную группу, такъ и здѣсь — глутаровая кислота можетъ образоваться только въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣствіе HNO_2 направлено на ту же боковую группу и, слѣдовательно, когда однимъ изъ продуктовъ реакціи получается первичный нитропродуктъ. Въ предыдущемъ изложеніи уже достаточно выяснено, что при нитрованіи азотной кислотой первичныя нитросоединенія получаютъ только въ тѣхъ случаяхъ, когда крѣпость кислоты, взятой въ реакцію, превышаетъ нѣ-

1) Стр. 472.

2) Впрочемъ въ цитированной выше статьѣ Н. М. Кижнера встрѣчается указаніе, что въ кислотномъ слѣ послѣ нитрованія гексагидробензола по Коновалову (кислотой уд. в. 1,075) также находится глутаровая кислота. Въ подтвержденіе этого авторъ приводитъ лишь качественную реакцію съ цинковыми солями. Позднѣе (диссертация, Москва 1899 г.) дается также температура плавленія кислоты.

который предѣль; если же работать со слабой кислотой, напр. съ кислотой уд. в. 1,075, то первичнаго нитросоединенія вовсе не образуется. Теперь намъ ясно, почему при дѣйстви крѣпкой азотной кислоты на метилциклопентанъ дѣйствительно получается глутаровая кислота и почему образованіе этой кислоты въ случаяхъ примѣненія слабой азотной казалось мнѣ сомнительнымъ. Опытъ, какъ увидимъ ниже, подтвердилъ это сомнѣніе: оказалось, что при дѣйстви на метилциклопентанъ азотной кислоты уд. в. 1,075 глутаровой кислоты вовсе не образуется.

Метилциклопентанъ былъ приготовленъ для этой работы обычнымъ путемъ, исходя изъ пулегона, черезъ β -метиладипиновую кислоту, β -метилциклопентанонъ, соответствующій спиртъ и іодюръ, который былъ восстановленъ цинковой пылью въ водноспиртовомъ растворѣ. Очищенный углеводородъ въ количествѣ 30 гр. кипѣлъ $72-74^\circ$ и имѣлъ $d_4^{18} = 0,7502$; $n_{18} = 1,4099$. Откуда $MR = 27,74$; вычисл. для C_6H_{12} : $MR = 27,62$.

Чтобы пополнить запасъ метилциклопентана, я рѣшилъ использовать нѣкоторое количество совершенно чистаго циклопентанона (изъ адипиновой кислоты). Для этого кетонъ былъ превращенъ обычнымъ путемъ въ спиртъ и далѣе—въ бромидъ; послѣдній былъ комбинированъ черезъ магній—органическое соединеніе съ триоксиметиленомъ, а полученный этимъ путемъ циклопентилкарбинолъ, уже описанный Н. Д. Зелинскимъ¹⁾, былъ превращенъ нагрѣваніемъ съ дымящей іодистоводородной кислотой (при $100-105^\circ$) въ іодюръ. Наконецъ дѣйствиемъ цинковой пыли въ водноспиртовой средѣ изъ сырого іодюра былъ полученъ углеводородъ.

Очищенный отъ небольшой примѣси непредѣльнаго, промытый и высушенный углеводородъ этотъ началъ

¹⁾ Ber. 41,2629 (1908).

кипѣть при 71° , приче́мъ температура кипѣнія непрерывно, хотя и медленно поднималась. Собрана часть, кипѣвшая до 90° ; она была еще разъ перегнана съ съ дефлегматоромъ. На этотъ разъ получилось три почти равныхъ фракціи (с. по 2 гр.).

I фр. тем. кип. $71—74^\circ$ $d_4^{25} = 0,7517$; $n_{25} = 1,4112$.

II фр. „ „ $74—79^\circ$

III фр. „ „ $79—83^\circ$ $d_4^{25} = 0,7603$; $n_{25} = 1,4162$.

Первая фракція, какъ показываютъ ея физическія свойства, представляла изъ себя почти чистый метилциклопентанъ. Но изъ чего состояла третья фракція?

Составъ ея отвѣчалъ формулѣ C_6H_{12} .

Навѣска 0,1259 гр.: 0,3970 гр. CO_2 ; 0,1637 гр. H_2O .

C_6H_{12} Вычисл. % С—85,71; Н—14,29.

Найдено % „ 86,0; „ 14,46.

Что же касается ея физическихъ свойствъ, то вышеприведенныя цифры заставляли предполагать въ ней присутствіе какого то вещества состава C_6H_{12} , но съ болѣе высокими температурой кипѣнія, удѣльнымъ вѣсомъ и коэффициентомъ рефракціи, чѣмъ у метилциклопентана. Такимъ веществомъ въ данномъ случаѣ могъ быть, очевидно, только гексаметиленъ, что и удалось подтвердить опытнымъ путемъ.

2 грамма этого углеводорода (III фр.) были нагрѣты въ запаянной трубкѣ съ 6—7 объемами азотной кислоты (уд. в. 1,2) до $105—110^\circ$. Черезъ 6 часовъ газы изъ предосторожности были выпущены, и трубка снова нагрѣта еще 6 часовъ. Водный слой былъ выпаренъ затѣмъ на водяной банѣ до начала кристаллизаціи. Оказалось, что выдѣляется адипиновая кислота: послѣ кристаллизаціи изъ воды она плавилась $150—151^\circ$.

Итакъ присутствіе гексаметилена въ этой фракціи несомнѣнно, и, слѣдовательно, мы имѣемъ здѣсь но-

вый случай изомеризации въ области алициклическихъ соединений: очевидно, при нагрѣваніи съ іодистоводородной кислотой часть циклопентилкарбинола изомеризуется въ шестичленный циклъ.

Подобные случаи легкой изомеризации замѣщенныхъ карбиноловъ уже извѣстны въ литературѣ. Н. Я. Демьяновъ ¹⁾ наблюдалъ въ аналогичныхъ условіяхъ изомеризацию циклобутилкарбинола, а Н. М. Кижнеръ ²⁾ диметилциклобутилкарбинола. Мое наблюденіе показываетъ, что явленія эти имѣютъ, повидимому, общій характеръ. Они свойственны даже такимъ устойчивымъ цикламъ, какъ пятичленный и, несомнѣнно, сыграютъ важную роль въ выясненіи структуры и превращеній нѣкоторыхъ сложныхъ алициклическихъ соединений.

Какъ бы то ни было, для нашей цѣли только что рассмотрѣнный способъ полученія метилциклопентана оказался непригоднымъ, и для нитрованія я воспользовался совершенно чистымъ углеводородомъ изъ β -метилциклопентанона.

Нитрованіе велось кислотой уд. в. 1,075 совершенно въ такихъ же условіяхъ, какъ указано В. В. Марковниковымъ для нефтяного углеводорода ³⁾ Продуктъ полученный изъ 10 трубокъ, послѣ отгонки углеводорода, невошедшаго въ реакцію, былъ обработанъ дважды крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали (1:2) и одинъ разъ алкоголемъ. Въ остаткѣ—третичный нитропродуктъ, 1,1-нитрометилциклопентанъ, кипѣвшій при 40 мм. 91°.

Его константы: $d_4^{20} = 1,0435$; $n_{20} = 1,4480$.

$C_6H_{11}NO_2$. Вычисл. $MR = 33,29$; Найдено $MR = 33,09$.

Опредѣленіе азота по Дюма:

Навѣска 0,1891 гр.: 18,6 куб. сант. N (21° и 746 мм.).

$C_6H_{11}NO_2$. Вычисл. % N 10,85; Найдено 10,94.

1) Ж. Р. Х. О. 42,837 (1910).

2) М. Р. Х. О. 37,509 (1905); 40, 676, 1002 (1908); 42, 1211 (1910).

3) l. c. стр. 228.

Чистаго 1,1 нитрометилциклопентана получено около 6 гр. Это безцвѣтная, подвижная жидкость съ пріятнымъ камфарнымъ запахомъ. Для того же вещества изъ нефтяного углеводорода В. В. Марковниковъ даетъ $d_0^{20}=1,0400$, т. е. почти такой же уд. вѣсъ, какъ у чистаго препарата.

Азотная кислота дѣйствуетъ на 1,1—нитрометилциклопентанъ, подобно тому какъ и на другія нитросоединенія, чрезвычайно медленно. Послѣ девятичасового кипяченія 1,1 гр. нитро со 100 куб. сант. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,075, около 0,1 гр. нитропродукта еще не вошло въ реакцію. Кислотный слой былъ выпаренъ на водяной банѣ и остатокъ перекристаллизованъ изъ воды. Онъ оказался чистой янтарной кислотой (т. пл. 182—184°). Въ маточномъ растворѣ обнаружено еще немного щавелевой кислоты (Са—ая соль).

Вторичное нитросоединеніе — 1,2 нитрометилциклопентанъ — было выдѣлено изъ щелочнаго раствора угольной кислотой въ количествѣ 1,5 гр. Оно кипѣло очень постоянно при 40 мм. 98—99°. Его физическія свойства:

$$d_4^{22}=1,0381; n_{22}=1,4488.$$

$C_6H_{11}NO_2$. Вычисл. MR=33,29; найдено MR=33,32.

Опредѣленіе азота по Дюма:

Навѣска 0,1591 гр.: 15,6 куб. сант, N (23°, 742 мм.)

$C_6H_{11}NO_2$. Вычисл. % N 10,85. Найдено 10,73.

1,2-нитрометилциклопентанъ—безцвѣтная жидкость съ характернымъ запахомъ вторичныхъ нитросоединеній. Псевдонитроль его—жидкій и очень непрочный.

Строеніе этого нитросоединенія было доказано превращеніемъ его въ соотвѣтствующій кетонъ, который оказался 1,2-метилциклопентанонемъ. Для этого щелочной растворъ нитросоединенія былъ обработанъ

уксусной кислотой. Продуктъ реакці отогнанъ съ водянымъ паромъ и обработанъ бисульфитомъ. Отсюда обычнымъ путемъ выдѣленъ кетонъ, чрезвычайно легко растворимый въ водѣ. Его темп. кип. была 139—142°. Онъ легко реагировалъ съ хлористымъ кальціемъ и далъ семикарбазонъ, который даже въ сыромъ видѣ плавился очень постоянно при 171°. Послѣ перекристаллизаціи изъ метиловаго спирта темп. плавленія его не измѣнилась, что вполне согласно съ данными Монте-мартини для кетона изъ α -метиладипиновой кислоты¹⁾. Въ семикарбазонѣ опредѣленъ азотъ по Дюма:

Навѣска 0,1008 гр. : 24,2 куб. сант. N (21° и 754 мм.).
 $C_7H_{13}N_3O$. Вычисл. % N 27,09; Найдено 26,99.

Валлахъ²⁾ даетъ для того же семикарбазона темп. плавл. 174—176°; но его кетонъ (изъ камферфорона) могъ содержать небольшую примѣсь ацетона. Цифра Буво³⁾ (184°)—мало вѣроятна, такъ какъ такую температуру плавленія имѣетъ семикарбазонъ β -метилциклопентанона (Н. Д. Зелинскій⁴⁾).

Итакъ во вторичномъ нитропродуктѣ изъ метилциклопентана нитрогруппа занимаетъ α -положеніе, тогда какъ изъ метилциклогексана получается β -нитросоединеніе. Нельзя не отмѣтить этого различія въ отношеніи азотной кислоты къ пяти- и шестичленному кольцу. Положеніе новой группы, вступающей въ частицу алициклическаго углеводорода, опредѣляется такимъ образомъ не только характеромъ боковой группы, но и характеромъ самага цикла.

Намъ остается сравнить 1,2-нитрометилциклопентанъ съ нефтянымъ *o*-метилнитропентаметиленомъ В. В. Марковникова. Онъ даетъ для этого препарата⁵⁾ темп. кип.

¹⁾ Ber. 29, IV, 1115 (1896).

²⁾ Lieb. Ann. 331, 319.

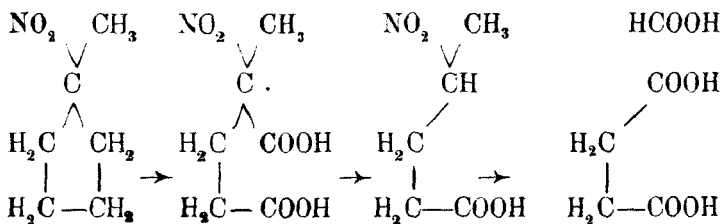
³⁾ Bull. 21, 1019 (1899).

⁴⁾ Ber. 30, 1542 (1897 г.).

⁵⁾ Л. с. стр. 239.

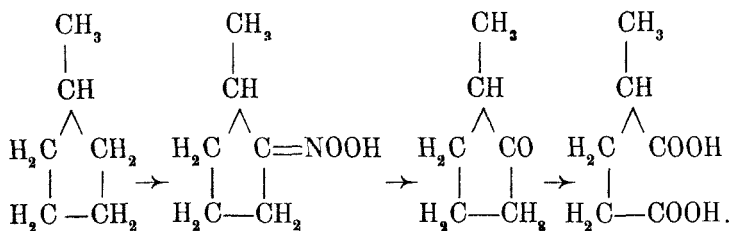
97—99° (40 мм.) и $d_0^{20}=1,0296$, т. е. при одной и той же температурѣ кипѣнія разница въ уд. вѣсѣ достигаетъ единицы во второмъ знакѣ. Какъ и въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, рассмотрѣнныхъ выше, это зависитъ, конечно, отъ примѣси нитросоединеній жирнаго ряда, въ данномъ же случаѣ прежде всего отъ примѣси нормального β -нитрогексана. Тѣмъ не менѣе строеніе этого вещества было опредѣлено вполне правильно, такъ какъ для этой цѣли было удачно использовано рѣзкое отличіе въ свойствахъ α и β -аминовъ метилциклопентана.

Переходимъ къ кислотамъ, получающимся при дѣйствіи азотной кислоты уд. в. 1,075 на метилциклопентанъ. Изъ сгущеннаго на водяной банѣ кислотнаго слоя прежде всего кристаллизуется янтарная кислота (т. пл. 182—184°). Когда большая часть этой кислоты выдѣлилась, маточный растворъ былъ осторожно выпаренъ досуха, остатокъ отжать на пористой пластинкѣ и обработанъ дважды 10 куб. сант. сухого эфира. Часть, нерастворившаяся въ эфирѣ оказалась чистой янтарной кислотой. Всего этой кислоты было собрано 2,8 гр. Образуется она на счетъ окисленія метилциклопентана по мѣсту третичнаго водорода, вѣроятно, по слѣдующей схемѣ:



Эфирный растворъ былъ выпаренъ досуха, а остатокъ перекристаллизованъ изъ бензола. Выдѣлилось очень немного вещества, которое начинало спекаться

при 75° и плавилось 76—78°. Такую температуру плавления (76—78°) имѣть α -метилглутаровая кислота, образование которой можно легко представить себѣ по слѣдующей схемѣ:



Къ сожалѣнiю недостатокъ материала не позволилъ ближе изслѣдовать это вещество; во всякомъ случаѣ это, очевидно, не могла быть глутаровая кислота, такъ какъ темп. пл. ея лежитъ на 20° выше.

Таковы результаты, къ которымъ я пришелъ при изслѣдованiи дѣйствiя азотной кислоты на пентаметиленъ и метилциклопентанъ. Вслѣдствiе малой доступности исходныхъ веществъ изслѣдованiе это не могло быть поставлено такъ широко, какъ это было сдѣлано для шестичленного кольца. Тѣмъ не менѣе и полученные результаты имѣютъ, на мой взглядъ, нѣкоторое значенiе: они свидѣтельствуютъ о томъ, что развитiя мною взгляды на механизмъ окисленiя предѣльныхъ углеводовъ, примѣнимы не только къ гексаметилену и метилциклогексану — двумъ веществамъ, на примѣрѣ которыхъ происходила разработка этого вопроса, но и къ другимъ углеводородамъ предѣльнаго характера.

Кромѣ гексаметилена, метилциклогексана, пентаметилена и метилциклопентана я успѣлъ затронуть въ своихъ изслѣдованiяхъ 1,3-диметилциклогексанъ и

1,3,5-триметилциклогексанъ. Пока по отношенію къ этимъ гомологамъ циклогексана мною получены слѣдующія данныя.

1,3-диметилциклогексанъ полученъ по Сабатье гидрогенизаціей метаксилола; углеводородъ обладалъ слѣдующими свойствами: темп. кип. $120^{\circ},5$ при 748 мм. $d_4^{19} = 0,7714$; $n_{19} = 1,4251$. При нитрованіи азотной кислотой уд. вѣса 1,3 въ открытомъ сосудѣ получается смѣсь нитро вѣхъ трехъ родовъ и довольно много полинитросоединеній. Выходы на мононитросоединенія небольшіе. Значительно лучше нитруется этотъ углеводородъ по Коновалову. Получилось главнымъ образомъ третичное нитросоединеніе и значительно меньше (с. $\frac{1}{3}$) вторичнаго. 1,1,3-нитродиметилциклогексанъ — безцвѣтная жидкость съ пріятнымъ запахомъ; темп. кип. его $119-119,5$ при 40 мм.; $d_4^{21,5} = 1,0076$; $d_4^{\circ} = 1,0242$ $n_{21,5} = 1,4552$. Отсюда $MR = 42,29$. Теорія для $C_8H_{15}NO_2$ требуетъ 42,49. Вторичное нитросоединеніе кипѣло $120-122^{\circ}$ при 30 мм. и ближе пока не изслѣдовано. Наконецъ первичное нитросоединеніе — 1,3-гексагидротолуилнитрометанъ — получено по В. Мейеру. Исходя изъ 1,3-бромметилциклогексана, при помощи магнія и триоксиметилена въ эфирной средѣ, былъ полученъ 1,3-гексагидротолуилкарбиноль. Это — безцвѣтная жидкость съ пріятнымъ фруктовымъ запахомъ. Спиртъ кипѣлъ 198° при 739 мм. При дѣйствіи на него іода въ присутствіи краснаго фосфора полученъ іодуръ (т. к. 121° при 40 мм.), который былъ приведенъ во взаимодѣйствіе съ $AgNO_2$. Послѣ соотвѣтствующей обработки получено первичное нитросоединеніе — безцвѣтная жидкость съ темп. кип. $132,5$ при 40 мм. Его удѣльный вѣсъ $d_4^{19} = 1,0002$. $n_{19} = 1,4598$. Отсюда $MR = 42,21$ вмѣсто 42,49 по теоріи.

1,3,5-триметилциклогексанъ полученъ гидрогенизаціей мезитилена. Темп. кип. этого угле-

водорода послѣ очистки его сѣрноазотной смѣсью была 139,5—140° при 770 мм. Его удѣльный вѣсъ $d_4^{15,5} = 0,7764$; $n_{15,5} = 1,4283$.

При нитрованіи его въ открытомъ сосудѣ азотной кислотой уд. в. 1,3 получено первичное и третичное нитросоединенія, изъ которыхъ въ чистомъ видѣ выдѣлено пока только послѣднее. 1,1,3,5—нитротриметилциклогексанъ—безцвѣтная жидкость съ темп. кип. 113—115° при 20 мм. Удѣл. вѣсъ его $d_4^{19} = 0,9894$, $d_4^{\circ} = 1,0004$; $n_{19} = 1,4580$, откуда $MR = 47,16$, теорія же для $C_9H_{17}NO_2$ требуетъ 47,10.

Ближайшее изученіе всѣхъ этихъ нитросоединеній, а также изслѣдованіе отношенія ихъ къ азотной кислотѣ еще не закончено и въ настоящее время продолжается.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	<i>Стр.</i>
Предисловіе.	3
Общая часть.	
Глава первая.	7
Глава вторая.	22
Экспериментальная часть.	
Глава первая.	41
Глава вторая.	53
Глава третья.	68
Глава четвертая.	82
Глава пятая	97
