36/4

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМІЯ.

141127

Провер. 1935

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

лекціи

профессора А. А. Колли.

ПРОВЕРЕНО 1952

1898-99 г.

МОСК. ИНЖ.-ЭКОНОМ. ИНСТ. БИБЛИОТЕКА Эм. Ф. Э. БРИНКА

Литографированіе лекцій разрѣшаю: [illegible]

Кислоты.

Спирты могутъ быть разсматриваемы, какъ низшая степень окисленія веществъ, потому что кислородъ при замѣщеніи водорода вступаетъ наименьшимъ количествомъ сродства въ видѣ OH.

Высшую степень окисленія представляютъ кислоты, въ которыя кислородъ вступаетъ тремя единицами сродства.

Между этими двумя степенями окисленія имѣются промежуточныя - альдегиды и кетоны, въ которые кислородъ вступаетъ двумя единицами сродства.

Напр C_3H_8 - параффинъ, C_3H_8O - спиртъ, C_3H_6O - альдегидъ и кетонъ, $C_3H_6O_2$ - кислота.

Окисленіе, какъ параффиновъ, такъ и ихъ производныхъ, представляетъ интересную особенность, которая дѣлаетъ этотъ отдѣлъ весьма важнымъ по отношенію къ представленію строенія вещества. Эта особенность до извѣстной степени касается расположенія атомовъ въ частицахъ, даетъ руководящее понятіе въ синтезѣ, потому что синтезъ невозможно начинать прямо, исходя изъ теоретическихъ данныхъ, такъ какъ неизвѣстно расположеніе атомовъ, окисленіе же и даетъ руководящія начала Окисленіе или вступленіе электроотрицательнаго элемента подчиняется нѣкоторой правильности, въ чемъ и заключается особенность окисленія.

Это правило, назыв правиломъ В. В. МАРКОВНИКОВА, въ общихъ чертахъ таково:

"ЕСЛИ КАКОЙ ЛИБО ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТЪ ВСТУПАЕТЪ ВЪ РЕАКЦІЮ СЪ ОРГАНИЧЕСКИМЪ СОЕДИНЕНІЕМЪ, ТО ЗАМѢЧАЕТСЯ, ЧТО ЭТОТЪ ЭЛЕМЕНТЪ РЕАГИРУЕТЪ СЪ ТѢМЪ УГЛЕРОДОМЪ, КОТОРЫЙ ИЛИ МЕНѢЕ ОВОДОРОЖЕНЪ, ИЛИ СОДЕРЖИТЪ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНУЮ ГРУППУ

Пояснимъ это правило примѣрами

1 Положимъ, что мы имѣемъ первичный пропиловый спиртъ

$$CH_3-CH_2-CH_2.OH.$$

При окисленіи его является альдегидъ, образованный такъ, что кислородъ въ немъ вступаетъ двумя единицами сродства, и присоединяется именно къ тому углероду, гдѣ окисленіе началось:

$$CH_3-CH_2-CH_2OH+O=H_2O+CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{=}}$$

Производя окисленіе альдегида, получимъ пропіоновую кислоту и въ этомъ случаѣ окисленіе продолжается у того же углерода, гдѣ уже окисленіе произошло:

$$CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{=}}+O=CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{OH}{=}}$$

Отсюда мы видимъ, что окисленіе въ случаѣ первичнаго спирта, разъ начавшись при томъ углеродѣ, гдѣ стоитъ электроотрицательная группа, продолжается въ немъ же безъ разрыва цѣпи и въ концѣ получается кислота съ тѣмъ же содержаніемъ углерода, какое было и во взятомъ нами спиртѣ.

2. Возьмемъ вторичный пропиловый спиртъ: $CH_3-CH.OH-CH_3$ и будемъ въ немъ производить окисленіе. Тогда продуктомъ окисленія является не альдегидъ, а кетонъ:

$$CH_3-CH.OH-CH_3+O=H_2O+CH_3-C\overset{CH_3}{\underset{O}{=}}$$

Получается соединеніе, въ которомъ углеродъ, гдѣ идетъ окисленіе, не можетъ принять болѣе кислорода, такъ какъ двѣ единицы его сродства связаны кислородомъ, а двѣ другія идутъ на углеродную связь.

При дальнѣйшемъ окисленіи кетона происходитъ разрывъ цѣпи получается ни одна кислота съ тѣмъ же содержаніемъ углерода, какъ было въ случаѣ первичнаго спирта а двѣ, но съ меньшимъ содержаніемъ углерода, нежели во взятомъ спиртѣ:

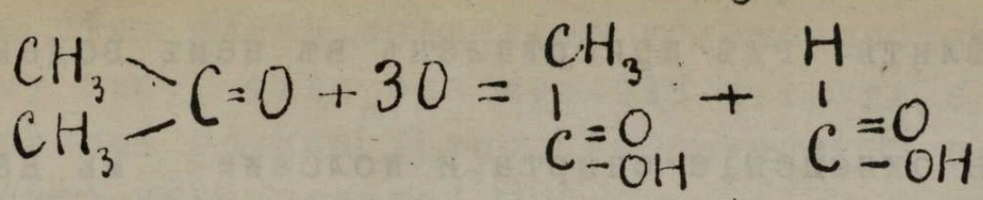
$$CH_3-C\overset{CH_3}{\underset{O}{=}}+O_3=\underbrace{CH_3}-C\overset{O}{\underset{OH}{=}}+HC\overset{O}{\underset{OH}{=}}$$

3. Возьмемъ третичный изобутиловый спиртъ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-CH_3$

Тутъ у углерода, у котораго началось окисленіе, три единицы сродства идутъ на образованіе углеродной цѣпи, такъ что при окисленіи непремѣнно происходитъ разрывъ цѣпи. Въ началѣ окисленія третичнаго спирта можетъ образоваться кетонъ, который затѣмъ превращается въ кислоты съ разрывомъ цѣпи.

Такимъ образомъ при окисленіи третичныхъ спиртовъ происходитъ вообще разрывъ цѣпи и образованіе кислотъ:

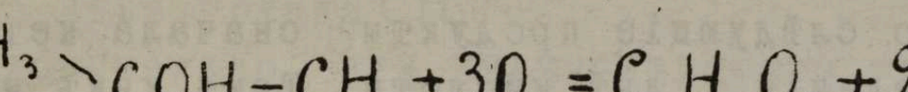
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>COH-CH_3+3O=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=O+H-C\overset{O}{\underset{OH}{=}}+H_2O$$



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O + 3O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=O \\ C-OH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ C=O \\ C-OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH-CH_3 + 3O_2 = C_2H_4O_2 + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

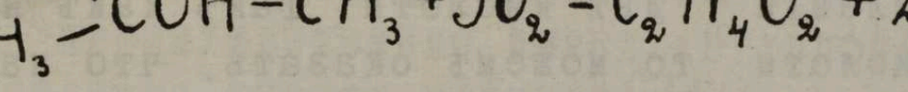
4 ВСТУПЛЕНІЕ ГАЛОИДОВЪ. Положимъ, что имѣемъ этиловый спиртъ. Дѣйствуемъ на него хлоромъ, тогда образуется сначала альдегидъ и хлороводородъ:



$$CH_3-CH_2OH + Cl_2 = 2HCl + CH_3-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$$

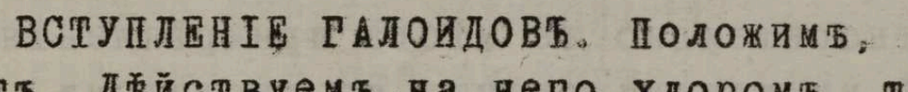
Такимъ образомъ два атома хлора соединяются съ двумя атомами водорода, черезъ что освобождается у углерода двѣ единицы сродства, которыя разрываютъ связь у воднаго остатка, такъ что кислородъ и водородъ присоединяются къ углероду порознь, образуя альдегидъ.

Дальнѣйшее же дѣйствіе хлора обусловливаетъ образованіе хлорангидрида кислоты, въ нашемъ случаѣ уксусной



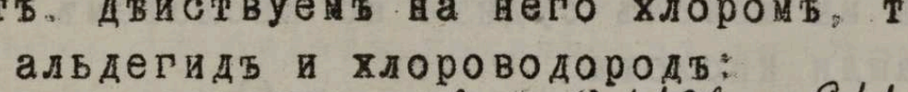
$$CH_3-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix} + Cl_2 = HCl + \begin{matrix}C=O\\ | \\ CH_3-Cl\end{matrix}$$

5. При дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ на непредѣльные углеводороды получаются тѣла предѣльныя, т.е. двойная связь превращается въ простую. Достигается это тѣмъ, что ГАЛОИДЪ ПРИСОЕДИНЯЕТСЯ КЪ УГЛЕРОДУ, НАИМЕНѢЕ ОВОДОРОЖЕННОМУ, А ВОДОРОДЪ КЪ ДРУГОМУ УГЛЕРОДУ. Напр.



$$CH_3-CH=CH_2 + HCl = CH_3-CHCl-CH_3$$

6. Окисленіе непредѣльнаго тѣла не имѣетъ той послѣдовательности, какую мы наблюдали при окисленіи предѣльныхъ тѣлъ. Здѣсь не образуется ни альдегидовъ, ни кетоновъ, но происходитъ разрывъ цѣпи и получаются кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода, нежели во взятомъ тѣлѣ



$$CH_3-CH=CH_2 + O_4 = CH_3-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ | \\ C=O\\-OH\end{matrix} = C_2H_4O_2 + CH_2O_2$$

Знаніе вышеприведеннаго правила имѣетъ громадное значеніе потому что по продуктамъ окисленія узнается, гдѣ въ данномъ тѣлѣ имѣется двойная связь или какимъ образомъ прикрѣпленъ въ немъ водный остатокъ. Напр. возьмемъ спиртъ C_8H_{18}

и постараемся опредѣлить, гдѣ прикрѣплен въ немъ водный остатокъ

Будемъ производить окисленіе спирта и положим, мы найдемъ послѣдовательно слѣдующіе продукты сначала кетонъ, а при дальнѣйшемъ окисленіи двѣ кислоты Такъ какъ появились кетонъ и двѣ кислоты, то можемъ сказать, что нашъ спиртъ вторичный. Относительно же мѣста прикрѣпленія водного остатка въ спиртѣ мы можемъ судить по кислотамъ.

Положимъ что мы нашли кислоты

$$CH_3-C\overset{=O}{-OH} \quad и \quad CH_3-CH_2-CH_2-C\overset{=O}{-OH}$$

слѣдовательно кетонъ былъ слѣдующій:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

а спиртъ имѣетъ составъ

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_3$$

Возьмемъ еще непредѣльное тѣло амиленъ C_5H_{10} постараемся опредѣлить его структуру. Тогда мы подвергаемъ амиленъ окисленію и по продуктамъ окисленія судимъ о строеніи

Положимъ, получили кислоты $C_3H_6O_2$ и $C_2H_4O_2$

Слѣдовательно амиленъ имѣлъ такое строеніе

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$$

Если бы продуктами окисленія амилена получились бы кислоты $C_4H_8O_2$ и CH_2O_2 или угольная кислота - дальнѣйшій продуктъ окисленія муравьиной, то строеніе амилена было бы таково:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$$

При взаимодѣйствіи непредѣльныхъ углеводородовъ съ галоидоводородными кислотами, мы можемъ дать себѣ отчетъ, почему галоидъ присоединяется къ углероду, наименѣе оводороженному, а водородъ кислоты - къ углероду болѣе оводороженному:

$$CH_3-CH=CH_2+HJ=CH_3-CHJ-CH_3$$

Самое прочное изъ органическихъ тѣлъ есть болотный газъ CH_4 Въ этомъ соединеніи углеродъ вполнѣ насыщенъ водородомъ, тутъ сродства углерода и водорода настолько уравновѣшены, что соединеніе это отличается полнѣйшей индифферентностью.

Въ органическихъ соединеніяхъ замѣчается такое явленіе,

что чѣмъ ближе подходитъ углеводородная группа къ болотному газу, тѣмъ она прочнѣе и труднѣе реагируетъ. Такимъ образомъ группа CH_3 прочнѣе группы CH_2, а послѣдняя болѣе прочна чѣмъ группа CH.

Слѣдовательно, ПРИ ВЗАИМОДѢЙСТВІИ ГРУППА CH БУДЕТЪ РЕАГИРОВАТЬ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ПЕРЕДЪ ГРУППОЙ CH_2, А ПОСЛѢДНЯЯ -ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ПЕРЕДЪ ГРУППОЙ CH_3.

По принципу же работы Вартело, изъ нѣсколькихъ возможныхъ реакцій будетъ получаться та, которая ведетъ къ образованію наиболѣе прочнаго соединенія.

Такимъ образомъ, непрочность группы CH сравнительно съ группой CH_2 въ непредѣльныхъ углеводородахъ и необходимость образованія наиболѣе прочнаго соединенія обусловливаютъ правильность взаимодѣйствія непредѣльныхъ углеводородовъ и галоидоводородовъ.

При реакціяхъ параффиновъ съ галоидами подобной правильности не наблюдается и галоидъ присоединяется къ любому углероду, напр.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + Cl_2 = HCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ или } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + Cl_2 = HCl + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Это объясняется прочностью параффиновъ и трудностью вступленія въ нихъ галоидовъ.

СТРОЕНІЕ КИСЛОТЪ.

Продуктами окисленія спиртовъ являются, какъ извѣстно сначала альдегиды и кетоны, а потомъ кислоты.

Альдегиды получаются при окисленіи первичныхъ спиртовъ, а кетоны при окисленіи вторичныхъ. Характеризующія черты альдегидовъ и кетоновъ выражены не слишкомъ рѣзко, поэтому удобнѣе разсмотрѣть сначала строеніе кислотъ, тогда строеніе альдегидовъ и кетоновъ можно уяснить себѣ гораздо проще.

Химическій характеръ органическихъ кислотъ тотъ же, что и минеральныхъ. Главныя характерныя реакціи ихъ состоятъ

въ образованіи солей съ основаніями и сложныхъ эфировъ со спиртами. Эти реакціи даютъ возможность сдѣлать предположеніе относительно существованія воднаго остатка въ кислотахъ. Органическія кислоты и характеризуются присутствіемъ воднаго остатка.

Но спирты также содержатъ водный остатокъ, который совершенно отличенъ отъ кислотнаго. Въ спиртахъ водородъ воднаго остатка отличается отъ водорода кислотнаго воднаго остатка. Такъ спиртовой водный остатокъ реагируетъ съ кислотнымъ съ образованіемъ эфировъ, съ основаніями онъ не реагируетъ, хотя щелочные металлы и могутъ замѣщать водородъ спиртового воднаго остатка, но правильности реакціи не замѣчается.

Въ кислотахъ наоборотъ водородъ воднаго остатка легко вымѣнивается на основные радикалы и на металлы. Причина различія въ свойствахъ этихъ водныхъ остатковъ заключается въ строеніи кислотъ и спиртовъ.

Въ минеральной химіи, водный остатокъ кислотъ пріобрѣтаетъ кислотныя свойства, благодаря присутствію электроотрицательныхъ элементовъ, галоидовъ и вообще металлоидовъ; въ основаніяхъ водный остатокъ имѣетъ основныя свойства, такъ какъ въ нихъ находятся электроположительные элементы, металлы, напр.

$Cl(OH)$ - кислота $\overset{+}{Na}(OH)$ основаніе

Въ органической химіи, какъ кислоты такъ и спирты (основанія) составлены изъ однихъ и тѣхъ же элементовъ C, H и O, но всетаки наблюдается разница между водными остатками кислотъ и спиртовъ. Возьмемъ соединенія:

C_2H_5OH - спиртъ, $C_2H_3O.OH$ - кислота.

Въ C_2H_5OH группа C_2H_5 электроположительная и это соединеніе обладаетъ основными свойствами. Въ $C_2H_3O.OH$ водный остатокъ обладаетъ кислотнымъ характеромъ.

При взглядѣ на формулы кислотъ оказывается, что всѣ кислоты кромѣ кислорода въ водномъ остаткѣ содержатъ еще кис

лородъ въ радикалѣ. И такихъ органическихъ кислотъ, которыя не содержали бы кислородъ помимо воднаго остатка неизвѣстно.

При помощи PCl_5 мы можемъ всегда обнаружить и сосчитать число водныхъ остатковъ. Это основано на томъ, что PCl_5 реагируетъ со всякимъ соединеніемъ, содержащимъ водный остатокъ, при чемъ первая стадія взаимодѣйствія течетъ такъ

$$R.OH + PCl_5 = PCl_3O + HCl + RCl$$

Затѣмъ образовавшаяся хлорокись фосфора реагируетъ съ новымъ количествомъ соединенія типа $R.OH$:

$$3R.OH + PCl_3O = 3RCl + PO(OH)_3$$

Но всегда можно остановиться на первой стадіи взаимодѣйствія и слѣдовательно, опредѣлить число водныхъ остатковъ.

Опредѣляя при помощи PCl_5 водные остатки въ уксусной, янтарной, виннокаменной кислотахъ найдемъ, что уксусная кислота - одноосновна, янтарная - двуосновна, виннокаменная - двуосновна. Выдѣляя изъ уксусной кислоты водный остатокъ:

$$C_2H_4O_2 - OH = C_2H_3O$$

видимъ, что имѣется еще кислородъ въ радикалѣ.

Отнимая два водные остатка у янтарной кислоты:

$$C_4H_6O_4 - (OH)_2 = C_2H_4O_2$$

обнаружимъ присутствіе кислорода въ радикалѣ.

Точно также за выдѣленіемъ двухъ водныхъ остатковъ изъ виннокаменной кислоты:

$$C_4H_6O_6 - (OH)_2 = C_4H_4O_4$$

оказывается, что кислородъ находится въ радикалѣ.

Словомъ какую кислоту бы мы не брали, всегда найдемъ, что кромѣ кислорода въ водныхъ остаткахъ имѣется еще кислородъ въ радикалѣ. Такимъ образомъ, КИСЛОТНЫЙ ХАРАКТЕРЪ ВОДНАГО ОСТАТКА ВЪ КИСЛОТАХЪ ПРІОБРѢТАЕТСЯ ПОДЪ ВЛІЯНІЕМЪ КИСЛОРОДА, ИМѢЮЩАГОСЯ ВЪ РАДИКАЛѢ.

Въ спиртахъ водный остатокъ имѣется безъ радикальнаго кислорода, такъ напр., въ спиртѣ $C_2H_5.OH$ водный остатокъ находится непосредственно подъ вліяніемъ электроположительной группы.

Листъ 2ой

Въ кислотныхъ же радикалахъ кислородъ придаетъ всей группѣ нѣсколько электроотрицательный характеръ, что и отражается на водномъ остаткѣ.

Таково въ общихъ чертахъ объясненіе строенія кислотъ и спиртовъ.

При изученіи формулъ кислотъ съ чистыми кислотными функціями (что необходимо, потому что имѣется много смѣшанныхъ, усложненныхъ типовъ кислотъ напр., спирто-кислоты, амидокислоты и др.) оказывается всегда, что ЧИСЛО ПАЕВЪ РАДИКАЛЬНЫХЪ КИСЛОРОДОВЪ РАВНО ЧИСЛУ ВОДНЫХЪ ОСТАТКОВЪ.

Отнимая при помощи PCl_5 водные остатки отъ кислотъ, мы получимъ дѣйствительно, что число атомовъ кислорода въ радикалѣ соотвѣтствуетъ числу водныхъ остатковъ въ кислотѣ. Такъ наприм., возьмемъ кислоту-уксусную $C_2H_4O_2$ и щавелевую $C_2H_2O_4$. Опредѣляя число водныхъ остатковъ находимъ въ уксусной кислотѣ одинъ, а въ щавелевой кислотѣ два водныхъ остатка. Отнимая ихъ изъ соотвѣтствующихъ кислотъ получимъ:

$$C_2H_4O_2 - OH = C_2H_3O \; ; \; C_2H_2O_4 - (OH)_2 = C_2O_2$$

Изъ этихъ фактовъ выводимъ заключеніе, что въ кислотахъ, неосложненныхъ какими либо функціями, каждому кислотному водному остатку соотвѣтствуетъ водородъ въ радикалѣ.

Иначе говоря, чтобы превратить водный остатокъ въ кислотный, требуется присутствіе въ радикалѣ кислорода въ количествѣ не менѣе одного пая. Каждый атомъ радикальнаго кислорода можетъ превратить одинъ водный остатокъ въ кислотный

Это же положеніе доказывается разсмотрѣніемъ усложненныхъ кислотныхъ функцій. Возьмемъ напр. виннокаменную кислоту, представляющую спирто-кислоту. Она съ кислотами даетъ эфиры, а съ основаніями соли. Въ ней всѣхъ водныхъ остатковъ четыре. Видѣляя ихъ, получимъ радикалъ кислоты:

$$C_4H_6O_6 - (OH)_4 = C_4H_2O_2$$

въ которомъ, какъ видимъ, заключаются два кислорода.

Отсюда мы должны заключить, что соотвѣтственно этимъ

двумъ радикальнимъ кислородамъ и кислотнихъ водяныхъ остатковъ будетъ два, что дѣйствительно подтверждается реакціями.

Точно также возьмемъ молочную кислоту $C_3H_6O_3$ одноосновную. Въ ней два водяныхъ остатка; выдѣляя ихъ:

$$C_3H_6O_3-(OH)_2=C_3H_4O$$

видимъ, что въ радикалѣ имѣется одинъ атомъ кислорода, слѣдовательно и водяной остатокъ, имѣющій кислотный характеръ, долженъ быть одинъ, что въ самомъ дѣлѣ констатируется соотвѣтствующими реакціями.

Такимъ образомъ, и при разсмотрѣніи смѣшанныхъ кислотныхъ функцій, мы убѣждаемся, что всякій водный остатокъ, которому соотвѣтствуетъ не менѣе одного пая кислорода въ радикалѣ, пріобрѣтаетъ кислотныя свойства.

Теперь объяснимъ при какомъ положеніи кислорода въ радикалѣ этотъ кислородъ вліяетъ на водный остатокъ, превращая его въ кислотный.

КИСЛОРОДЪ РАДИКАЛА МОЖЕТЪ ВЛІЯТЬ НА ВОДНЫЙ ОСТАТОКЪ, ОБРАЩАЯ ЕГО ВЪ КИСЛОТНЫЙ ТОЛЬКО ТОГДА, КОГДА КИСЛОРОДЪ БУДЕТЪ СТОЯТЬ РЯДОМЪ ПРИ ТОМЪ ЖЕ УГЛЕРОДѢ, ГДѢ ПРИКРѢПЛЕНЪ И ВОДНЫЙ ОСТАТОКЪ

Такимъ образомъ составъ кислоты долженъ быть $\overset{R}{\overset{|}{C}}O.OH$

Чтобы выяснить это положеніе, употребимъ доказательство отъ противнаго.

Предположимъ, что вліяющій кислородъ будетъ стоять не при томъ углеродѣ, гдѣ водный остатокъ, а гдѣ либо при другомъ, напр., $CH_2OH-C=O-CH_3$

Но мы можемъ натолкнуться на такія тѣла, гдѣ водные остатки расположены симметрично относительно вліяющаго кислорода, такъ что онъ долженъ оказывать одинаковое дѣйствіе на водные остатки, напр., въ соединеніи $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$ Кромѣ того, эти водные остатки могутъ еще далѣе отстоять отъ вліяющаго кислорода, располагаясь всетаки симметрично относительно его, тогда они будутъ имѣть болѣе слабо-кислотныя

свойства, напр., въ соединеніи:

$$CH_2OH-CH_2-CO-CH_2-CH_2OH.$$

Но въ органической химіи не встрѣчаются тѣла переходныя, не наблюдаются кислоты разныхъ степеней кислотности. Кромѣ того въ этихъ соединеніяхъ, вслѣдствіе симметричности, водные остатки должны имѣть одинаковыя кислотныя свойства, слѣдовательно должны давать два ряда солей, т.е быть двухосновными кислотами, хотя и содержать одинъ най кислорода, а это противорѣчитъ, какъ мы видѣли, фактамъ.

Слѣдовательно наше предположеніе, что вліяющій кислородъ можетъ стоять не при томъ углеродѣ, при которомъ прикрѣпленъ водный остатокъ, а при другомъ, неосновательно.

Остается только предположить, что кислородъ радикала, вліяющій на водный остатокъ, превращая его въ кислотный стоитъ при томъ же углеродѣ, гдѣ прикрѣпленъ и водный остатокъ, т.е. допустить, что кислоты характеризуются группой $CO.OH$, называемой - КАРБОКСИЛЬНОЙ.

Это положеніе о существованіи карбоксильной группы въ кислотахъ очень важно для сужденія о строеніи другихъ веществъ.

Резюмируя все сказанное относительно строенія кислотъ, имѣемъ, что ВСѢ КИСЛОТЫ СЪ ЧИСТЫМИ КИСЛОТНЫМИ ФУНКЦІЯМИ СОДЕРЖАТЪ ВЪ РАДИКАЛѢ КИСЛОРОДЪ, СООТВѢТСТВУЮЩІЙ ПО ЧИСЛУ АТОМОВЪ, ЧИСЛУ ВОДНЫХЪ ОСТАТКОВЪ. ВЪ УСЛОЖНЕННЫХЪ КИСЛОТНЫХЪ ФУНКЦІЯХЪ ИМѢЕТСЯ БОЛЬШЕЕ КОЛИЧЕСТВО ВОДНЫХЪ ОСТАТКОВЪ СРАВНИТЕЛЬНО СЪ ЧИСЛОМЪ АТОМОВЪ РАДИКАЛЬНЫХЪ КИСЛОРОДОВЪ, НО КИСЛОТНЫХЪ ВОДНЫХЪ ОСТАТКОВЪ СТОЛЬКО, СКОЛЬКО ПАЕВЪ КИСЛОРОДА ВЪ РАДИКАЛѢ.

Эти положенія обусловливаютъ различіе въ свойствахъ водныхъ остатковъ кислотнаго и спиртового.

КИСЛОРОДЪ ТОЛЬКО ВЪ ТОМЪ СЛУЧАѢ ВЛІЯЕТЪ НА ВОДНЫЙ ОСТАТОКЪ, ПРЕВРАЩАЯ ЕГО ВЪ КИСЛОТНЫЙ, КОГДА ОНЪ НАХОДИТСЯ ПРИ ОДНОМЪ УГЛЕРОДѢ СЪ ВОДНЫМЪ ОСТАТКОМЪ.

Это положеніе обусловливаетъ существованіе въ формулахъ

кислотъ характерной для нихъ карбоксильной группы $CO.OH$. Отъ количества карбоксильныхъ группъ зависитъ основность кислотъ. Сама карбоксильная группа одноатомна, почему она занимаетъ первичное мѣсто.

ХЛОРАНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ. извѣстны и въ минеральной и въ органической химіи. Образуются они дѣйствіемъ PCl_5 на гидраты, при чемъ водные остатки замѣщаются хлоромъ и образуется нѣкоторый хлорюръ:

$$R.OH + PCl_5 = RCl + HCl + PCl_3O$$

Хлорангидриды кислотъ получаются взаимодѣйствіемъ кислотъ съ PCl_5

$$R\text{-}CO.OH + PCl_5 = RCOCl + HCl + PCl_3O$$

Въ кислотахъ водный остатокъ находится при группѣ CO, называемой - КАРБОНИЛЬНОЙ. Изъ реакціи полученія хлорангидридовъ кислотъ мы видимъ, что хлоръ становится на мѣсто воднаго остатка, т.е. присоединяется къ группѣ CO. Этотъ же взаимный обмѣнъ хлора и воднаго остатка доказывается легкостью реакціи хлорангидрида съ водой:

$$R\text{-}COCl + H_2O = R\text{-}CO.OH + HCl$$

Тутъ, какъ мы видимъ, происходитъ прямой обмѣнъ хлора на OH. Эти реакціи приводятъ къ заключенію, что хлорангидриды кислотъ содержатъ группу $COCl$, образующуюся изъ карбоксильной группы $CO.OH$ замѣною OH хлоромъ.

---)(---

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Спирты при слабомъ окисленіи (даже при всякомъ окисленіи—въ такомъ случаѣ, какъ промежуточныя соединенія) даютъ альдегиды и кетоны. По формулѣ эти тѣла отличаются отъ спиртовъ тѣмъ, что содержатъ менѣе двумя водородами:

$$C_nH_{2n+2}O + O = H_2O + C_nH_{2n}O$$

Характеры тѣлъ различны, смотря по тому имѣется ли первичный спиртъ или вторичный. Если окисляется первичный спиртъ, то получимъ альдегидъ. Если же при окисленіи былъ вторичный спиртъ, то образуется кетонъ.

Будемъ поступать также какъ и при спиртахъ: прежде, чѣмъ разсматривать строеніе альдегидовъ и кетоновъ, опредѣлимъ ихъ химическій характеръ путемъ реакцій.

Альдегиды и кетоны обладаютъ многими характерными реакціями. Выберемъ изъ нихъ двѣ - наиболѣе характерныя, обладающія противоположнымъ направленіемъ. Это именно, реакція окисленія и оводораживанія, при чемъ при этихъ реакціяхъ получаются вполнѣ опредѣленные продукты. При окисленіи альдегиды и кетоны переходятъ въ кислоты. Но эта особенность не есть исключительная принадлежность альдегидовъ и кетоновъ, ибо всѣ органическія соединенія даютъ при окисленіи кислоты. Если же къ этой реакціи добавить, что при оводораживаніи альдегиды и кетоны переходятъ въ соотвѣтственные спирты, то этими двумя реакціями вполнѣ обусловимъ химическій характеръ альдегидовъ и кетоновъ независимо отъ ихъ строенія.

Такимъ образомъ ТѢЛА, ДАЮЩІЯ ПРИ ОКИСЛЕНІИ КИСЛОТЫ, А ПРИ РАСКИСЛЕНІИ СПИРТЫ, СЪ ТѢМЪ ЖЕ СОДЕРЖАНІЕМЪ УГЛЯ, СУТЬ НИЧТО ИНОЕ, КАКЪ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.

Разница между альдегидами и кетонами выражается въ томъ, что ПРИ ОКИСЛЕНІИ АЛЬДЕГИДЫ ЦѢЛИКОМЪ ПЕРЕХОДЯТЪ ВЪ КИСЛОТЫ, СЪ ТѢМЪ ЖЕ СОДЕРЖАНІЕМЪ УГЛЕРОДА, ЧТО И САМЪ АЛЬДЕГИДЪ.

$$C_3H_6O + O = C_3H_6O_2$$

КЕТОНЫ ЖЕ ПРИ ОКИСЛЕНІИ РАСПАДАЮТСЯ НЕ МЕНѢЕ КАКЪ НА ДВѢ КИСЛОТЫ:

$$C_3H_6O + 3O = C_2H_4O_2 + CH_2O_2$$

При оводораживаніи тѣ и другія образуютъ спирты съ тѣмъ же содержаніемъ углерода.

$$C_3H_6O + 2H = C_3H_8O$$

Кромѣ того альдегиды получаются при окисленіи первичныхъ спиртовъ, а кетоны - вторичныхъ спиртовъ.

---)(--

СТРОЕНІЕ АЛЬДЕГИДОВЪ И КЕТОНОВЪ.

Какъ альдегиды, такъ и кетоны содержатъ кислородъ, но онъ

входитъ не въ видѣ воднаго остатка, а какъ таковой, съ двумя единицами сродства.

Это видно изъ всѣхъ ихъ реакцій: они не даютъ солей съ основаніями, не образуютъ сложныхъ эфировъ съ кислотами. На отсутствіе же воднаго остатка указываетъ реакція ихъ съ PCl_5, реакція характерная и своеобразная для альдегидовъ и кетоновъ. Именно, при дѣйствіи PCl_5 кислородъ въ нихъ цѣликомъ замѣщается двумя атомами хлора - образуются нѣкоторый хлорюръ и оксихлоритъ.

$$C_3H_6O + PCl_5 = C_3H_6Cl_2 + PCl_3O.$$

Это замѣщеніе пая кислорода двумя атомами хлора указываетъ на то, что кислородъ въ альдегидахъ и кетонахъ связанъ съ углеродомъ обѣими единицами сродства.

Такимъ образомъ въ альдегидахъ и кетонахъ находится кислородъ, связанный съ углеродомъ, въ видѣ группы $C=O$, между тѣмъ все-таки существуетъ между альдегидами и кетонами различіе, къ разъясненію причинъ котораго мы и перейдемъ теперь.

Для уясненія строенія альдегидовъ, для пониманія той группировки атомовъ, которою характеризуется строеніе альдегидовъ, служитъ реакція полученія альдегидовъ изъ хлорангидридовъ кислотъ дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія:

$$\overset{CH_3}{\underset{CO.Cl}{|}} + H_2 = \overset{CH_3}{\underset{COH}{|}} + HCl.$$

При этой реакціи получаются, какъ видимъ, альдегидъ и частица HCl, слѣдовательно водородъ вступаетъ во взаимодѣйствіе при замѣщеніи хлора въ видѣ атома, а не въ видѣ частицы. Такъ какъ въ хлорангидридахъ хлоръ стоитъ при группѣ CO, то и водородъ станетъ на его мѣсто, т.е. получится тѣло состава $R-C\overset{=O}{\underset{-H}{}}$. Подобное же строеніе альдегидовъ доказывается и обратной реакціей - при дѣйствіи на альдегиды газообразнымъ хлоромъ. При этой реакціи водородъ въ альдегидѣ замѣщается хлоромъ и получается хлорангидридъ кислоты

$$CH_3.COH + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

Изъ этихъ реакцій мы можемъ заключить, что альдегиды относятся къ карбонильнымъ соединеніямъ, т.е. содержащимъ группу CO. Особенныя свойства альдегидовъ приписываются группировкѣ $C{=}O$ H, которая называется АЛЬДЕГИДНОЙ ГРУППОЙ и характеризуется тѣмъ, что при дѣйствіи водорода способна образовать первичный спиртъ, а при окисленіи дать кислоту съ тѣмъ же содержаніемъ кислорода, которое мы имѣли въ альдегидѣ.

Для уясненія строенія кетоновъ служитъ одна изъ общихъ реакцій полученія кетоновъ. Если на хлорангидридъ кислоты, взятый въ избыткѣ, дѣйствовать какимъ нибудь цинковымъ радикаломъ, то происходитъ такая реакція

$$2CH_3-CO.Cl + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3-CO-CH_3 + ZnCl_2$$

Если цинковаго радикала взять избытокъ, то реакція ведетъ къ образованію третичнаго спирта. Если же взять хлорангидрида излишекъ, то сколько бы его не было, вышенаписанная реакція идетъ гладко при обыкновенной температурѣ. На мѣстѣ хлора хлорангидрида появляется алькильная группа цинковаго радикала. Эта реакція указываетъ на то, что въ КЕТОНАХЪ ИМѢЕТСЯ КАРБОНИЛЬНАЯ ГРУППА CO, СВЯЗАННАЯ СЪ ДВУМЯ РАДИКАЛАМИ.

Названіе кетоновъ получается изъ слова кетонъ съ прибавленіемъ названій тѣхъ радикаловъ, которые входятъ въ составъ кетона, напр. $\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ЭТИЛЪ-МЕТИЛЪ-КЕТОНЪ. $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ДИМЕТИЛЪ-КЕТОНЪ.

Исходя изъ парафиновъ и сравнивая альдегиды и кетоны, видимъ, что разница между ними лишь въ томъ, что въ альдегидахъ кислородъ стоитъ на первичномъ мѣстѣ, а въ кетонахъ на вторичномъ.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C{=}O \\ \quad\ \ H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Поэтому кетоны можно представить какъ вторичные альдегиды. Кетоны можно разсматривать какъ альдегиды, въ которыхъ атомъ водорода альдегидной группы замѣщенъ алькильной группой.

слѣдовательно по составу отношеніе между альдегидами и кетонами такое же, какъ между кислотами и сложными эфирами.

И альдегиды и кетоны легко окисляются дальше, при чемъ альдегиды цѣликомъ переходятъ въ соотвѣтствующія кислоты безъ разрыва углеродной цѣпи, а при окисленіи кетоновъ цѣпь расщепляется.

Причина эта заключается въ томъ, что окисленіе (по правилу Марковникова) идетъ при томъ же углеродѣ, гдѣ оно началось. Въ альдегидахъ легко образуется карбоксильная группа изъ того углерода, при которомъ началось окисленіе. Въ кетонахъ же карбоксильная группа не можетъ образоваться изъ того углерода, при которомъ идетъ окисленіе, почему цѣпь распадается и карбонильная группа можетъ отойти къ тому или другому радикалу.

Въ окисленіи кетоновъ жирнаго ряда наблюдается правильность, извѣстная подъ именемъ ПРАВИЛА ПОПОВА:

"ЕСЛИ ОКИСЛЯЮТСЯ КЕТОНЫ, ТО РАЗРЫВЪ ЦѢПИ ПРОИСХОДИТЪ ТАКИМЪ ОБРАЗОМЪ, ЧТО КАРБОНИЛЬНАЯ ГРУППА ОТХОДИТЪ КЪ ПРОСТѢЙШЕМУ РАДИКАЛУ.

Напр. пропилъ-метилъ кетонъ $C_3H_7\text{-}CO\text{-}CH_3$, въ которомъ пропиловая группа нормальнаго строенія образуетъ при окисленіи кислоты: $C_3H_6O_2$ и $C_2H_4O_2$

$$\begin{array}{l} C_3H_7 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + O_3 = C_3H_6O_2 + C_2H_4O_2$$

При окисленіи кетоновъ могутъ получаться и другіе продукты, напр. кислота и кетонъ. Но получающійся кетонъ при дальнѣйшемъ окисленіи даетъ соотвѣтствующія кислоты, такъ что въ этомъ случаѣ отступленія отъ правила Попова не наблюдается.

Напр. если въ предыдущемъ примѣрѣ пропиловая группа представляетъ изо строеніе, то получаются при окисленіи кетонъ и кислота:

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad CO \end{array} + C_2H_4O_2$$

Листъ 3-й

Образующійся кетонъ при дальнѣйшемъ окисленіи переходитъ въ кислоты.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + O_3 = CH_2O_2 + C_2H_4O_2$$

Если въ составѣ кетона входитъ третичный радикалъ, то замѣчается отступленіе отъ закона Попова: карбонильная группа отходитъ къ третичному радикалу

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO\,CH_3}{|}}{C}}-CH_3 + O_3 = CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO.OH}{|}}{C}}-CH_3 + CH_2O_2$$

Это отступленіе можно объяснить тѣмъ, что условія, при которыхъ происходитъ реакція (среди жидкости), не допускаютъ сосредоточенія такого количества кислорода, чтобы получить сразу по крайней мѣрѣ четыре кислоты, какъ это слѣдовало бы по правилу Попова.

--)///(---

А Л Ь Д Е Г И Д Ы

ПОЛУЧЕНІЕ АЛЬДЕГИДОВЪ.

Альдегиды получаются при разныхъ реакціяхъ. Самый обычный способъ полученія альдегидовъ - окисленіе спиртовъ первичныхъ. Такъ какъ окисленіе идетъ дальше, то необходимо реакцію окисленія умѣрять. Обыкновенно для окисленія служитъ смѣсь двухромокислаго калія съ сѣрной кислотой, сильно разбавленная водой.

Окисленіе спиртовъ производятъ также посредствомъ губчатой платины. Окисленіе идетъ умѣренно и продуктомъ окисленія является альдегидъ.

Разсмотримъ еще способъ полученія альдегидовъ, очень сходный со способомъ образованія кетоновъ.

При сухой перегонкѣ щелочныхъ или щелочно-земельныхъ солей жирныхъ кислотъ предѣльныхъ одноосновныхъ, общей формулы $C_nH_{2n}O_2$, начиная со второго члена, получаются кетоны. Напр. при сухой перегонкѣ уксусно-каліевой соли получаются

Моск. Высш. Техн. Училищ. Инж. Библиотека им. Н. Э. Баумана
Московское Высшее Техн. Училище Библиотека

поташъ и кетонъ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ OK \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ OK \end{matrix} = K_2CO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

На практикѣ берутъ обикновенно соли щелочно-земельныхъ металловъ.

Соли калія и натрія брать нельзя, потому что получается малый выходъ кетона, вслѣдствіе образованія параффина. Но если взять эквивалентную смѣсь соли какой либо кислоты ряда $C_nH_{2n}O_2$ съ солью муравьиной кислоты и подвергнуть сухой перегонкѣ, то образуется альдегидъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ COOK \end{matrix} = K_2CO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \equiv O \\ | \\ H \end{matrix}$$

Альдегиды получаются также изъ хлорангидридовъ кислотъ и ангидридовъ кислотъ при дѣйствіи на нихъ водорода въ моментъ выдѣленія.

Ангидриды кислотъ образуются также, какъ и ангидриды спиртовъ чрезъ выдѣленіе частицы воды изъ двухъ частицъ кислоты

$$\begin{matrix} C_2H_3O.OH \\ C_2H_3O.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$$

Такъ какъ хлорангидриды и ангидриды кислотъ реагируютъ съ водой, то нельзя брать водный растворъ, а реакцію слѣдуетъ вести въ гидратѣ кислоты. Тогда водородъ выдѣляется изъ гидрата и дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ на ангидридъ:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O + H + Na = C_2H_3O.ONa + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{matrix}$$

ОБЩІЯ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВЪ

Однимъ изъ характерныхъ свойствъ альдегидовъ является ихъ легкая окисляемость. Они окисляются непосредственно воздухомъ. На этой легкой окисляемости основана реакція, служащая для внѣшней характеристики альдегидовъ.

Если напр. къ амміачному раствору азотно-кислаго серебра прилить альдегида, то происходитъ выдѣленіе металлическаго серебра, вслѣдствіе возстановленія альдегидомъ азотно-кислаго серебра. Если брать слабый растворъ $AgNO_3$ и реакцію

вости при нагрѣваніи, то можно получить серебро въ видѣ блестящаго зеркальнаго налета на стѣнкахъ сосуда. На этой способности альдегидовъ, возстановлять серебро и другіе благородные металлы изъ солей, основанъ способъ полученія благородныхъ металловъ въ чистомъ видѣ.

Изъ другихъ свойствъ альдегидовъ обратимъ вниманіе на способность переходить въ полимерныя соединенія и на способность прямо соединяться во многихъ случаяхъ съ другими тѣлами, образуя двойныя соединенія (молекулярныя).

Такъ альдегиды нельзя долго сохранять при низкихъ температурахъ. Они послѣ долгаго стоянія уплотняются. Напр., ацетальдегидъ C_2H_4O послѣ долгаго времени частица утраивается и превращается въ тѣло $C_6H_{12}O_3$, называемое ПАРААЛЬДЕГИДОМЪ.

Альдегиды способны присоединять амміакъ и кислыя сѣрнисто- кислыя щелочи въ частичныхъ количествахъ, образуя соединенія: $C_2H_4O.NH_3$ (альдегидъ-амміакъ) и $C_2H_4O.KHSO_3$. Эти двойныя соединенія представляютъ изъ себя кристаллическія тѣла, хорошо растворимыя въ водѣ, труднѣе въ спиртѣ и нерастворимыя въ эфирѣ; эти двойныя соединенія альдегидовъ служатъ для выдѣленія альдегидовъ изъ смѣси.

Напр., имѣемъ смѣсь спирта, альдегида и кислоты. Для выдѣленія альдегида прибавляемъ NH_3 или $KHSO_3$, выдѣляется кристаллическое тѣло альдегидъ-амміакъ или соединеніе $C_nH_{2n}O.KHSO_3$. Полученныя соединенія можно легко разрушить и получить чистый альдегидъ. Такъ альдегидъ-амміакъ при обработкѣ кислотами распадается, при чемъ амміакъ соединяется съ кислотой, а альдегидъ выдѣляется. Соединеніе альдегида съ кислой сѣрнисто-кислой щелочью легко разлагается слабыми щелочами, напр. углекислыми. Крѣпкими щелочами нельзя дѣйствовать, потому что тогда соединеніе совсѣмъ разрушится. Слабая щелочь дѣйствуетъ такъ, что кислую соль сѣрнистой кислоты обращаетъ въ среднюю, выдѣляя чистый альдегидъ, который и отгоняютъ. Такимъ образомъ эти продукты служатъ для отдѣленія и очистки альдегидовъ.

Разсмотримъ еще соединенія, получившіяся присоединеніемъ

къ альдегидамъ другихъ тѣлъ, при чемъ не образуются молекулярныя соединенія а происходитъ перегруппировка атомовъ.

Альдегиды реагируютъ съ синильной кислотой въ тайномъ отношеніи, цѣликомъ присоединяя элементы HCN, напр.: $C_2H_4O.HCN$ Но при этомъ повидимому происходитъ перегруппировка атомовъ съ образованіемъ воднаго остатка:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

потому что если на полученное тѣло (окси-ціанръ) дѣйствовать кислотой или щелочью, образуется не альдегидъ, а соотвѣтствующая кислота:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CN \end{matrix} + KOH + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + NH_3$$

Образуется соль ОКСИ-КИСЛОТЫ, т.е. кислоты, которая кромѣ воднаго остатка въ карбоксилѣ содержитъ еще водный остатокъ, связанный съ радикаломъ.

На этой реакціи основано примѣненіе альдегидовъ для полученія спирто-кислотъ (окси-кислотъ).

Альдегиды способны непосредственно присоединять спирты. Такъ если альдегидъ нагрѣвать съ безводнымъ спиртомъ, то получается тѣло, которое можно уподобить простымъ эфирамъ. Этотъ разрядъ тѣлъ носитъ названіе АЦЕТАЛЕЙ

$$CH_3.COH + 2C_2H_5OH = CH_3.CH < \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Здѣсь замѣчается выступленіе двухъ атомовъ H съ однимъ O для образованія воды. Полученный ацеталь можно разсматривать, какъ простой эфиръ несуществующаго этилиденъ-гликоля $CH_3CH < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ это подтверждается реакціей полученія ацеталя изъ дибромистаго этилидена при дѣйствіи этилата-натрія

$$CH_3CH < \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} + 2C_2H_5ONa = CH_3CH < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2NaBr$$

Тутъ алкилятъ щелочнаго металла дѣйствуетъ главнымъ образомъ какъ щелочь, отнимая элементы HBr по частью; идетъ и приведенная реакція, прямо указывающая на строеніе ацеталей.

На подобіе ацеталей составлены КИСЛОТНЫЕ АЦЕТАЛИ, представляющіе соединеніе альдегидовъ съ ангидридами кислотъ напр.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHH \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O = CH_3-CH < \begin{matrix} O.C_2H_3O \\ O.C_2H_3O \end{matrix}$$

Все слагается въ одну массу безъ выдѣленія воды.

Характерно дѣйствіе щелочей на альдегиды. Щелочи превращаютъ альдегиды въ черныя вещества - альдегидныя смолы.

ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ АЛЬДЕГИДОВЪ.

Общая формула альдегидовъ $C_nH_{2n}O$. Соотвѣтственно этой формулѣ низшій членъ будетъ CH_2O -ФОРМАЛЬДЕГИДЪ, соотвѣтствующій метиловому спирту или муравьиной кислотѣ.

Формальдегидъ есть вещество газообразное, получается при окисленіи метиловаго спирта въ присутствіи платины. Для этого берутъ стеклянную или фарфоровую трубку, въ которую помѣщаютъ платиновую черпь или просто платиновую проволоку, свернутую въ спираль. Наполняютъ трубку метиловымъ спиртомъ и накаливаютъ ее до появленія паровъ спирта. Тогда пропускаютъ струю сухого воздуха. Платина сгущаетъ кислородъ на своей поверхности и производитъ окисленіе спирта. Трубку соединяютъ чрезъ холодильникъ съ пріемникомъ, въ которомъ собираются: избытокъ метиловаго спирта, формальдегидъ, вода и продуктъ окончательнаго окисленія - муравьиная кислота. Эту смѣсь помѣщаютъ подъ колоколъ воздушнаго насоса, гдѣ находится крѣпкая сѣрная кислота и твердое ѣдкое кали. Сѣрная кислота поглощаетъ спиртъ и воду, а ѣдкое кали - муравьиную кислоту.

Формальдегидъ при этомъ превращается въ полимеръ $C_3H_6O_3$, ПАРАФОРМАЛЬДЕГИДЪ бѣлое, твердое кристаллическое тѣло. Его вынимаютъ и нагрѣваютъ, тогда онъ вновь переходитъ въ формальдегидъ. Формальдегидъ извѣстенъ только въ растворѣ и газообразномъ состояніи. Въ продажу поступаетъ приблизительно 40% растворъ. Употребляется какъ дезинфекціонное средство.

Слѣдующій членъ ряда есть C_2H_4O АЦЕТАЛЬДЕГИДЪ, имѣетъ большое примѣненіе, напр. при приготовленіи эссенцій и др.

Названіе альдегидовъ производится изъ названія соотвѣтствующей кислоты.

Готовится онъ окисленіемъ этиловаго спирта смѣсью сѣрной кислоты съ двухромокаліевой солью, сильно разбавленной водой. Реакцію ведутъ въ тубулатной ретортѣ или колбѣ, соединенной съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Въ колбу кладутъ крупно истолченную двухромокаліевую соль. Затѣмъ по немногу прибавляютъ охлажденную смѣсь разбавленной водой сѣрной кислоты и спирта. Въ случаѣ нужды колбу также охлаждаютъ, ставя въ водяную баню со льдомъ и солью. Температура холодильника помощью горячей воды поддерживается около 50°. Свободный (верхній) конецъ холодильника соединяютъ съ двумя хорошо охлажденными цилиндрами, изъ которыхъ въ первомъ находится (до половины) обыкновенный эфиръ а во второмъ эфиръ, насыщенный NH_3. Стоитъ только вынуть колбу изъ охладительной смѣси, какъ реакція начинается сама собой и выдѣляются обильные пары альдегида, ацеталя, уксуснаго эфира, воды и спирта, проходящіе въ холодильникъ, гдѣ продукты эти за исключеніемъ альдегида сгущаются и стекаютъ обратно въ колбу. Альдегидъ же какъ жидкость гораздо болѣе летучая (кипитъ при 21°) проходитъ въ цилиндръ съ эфиромъ; большею частью онъ остается въ первомъ и только слѣды его переходятъ во второй, гдѣ и соединяются съ амміакомъ. Къ концу операціи колбу нѣсколько подогрѣваютъ Конецъ реакціи узнается по позеленѣнію раствора, что происходитъ вслѣдствіе возстановленія хромовой соли. Когда реакція окончена, разнимаютъ аппаратъ, содержимое обоихъ цилиндровъ смѣшиваютъ и пропускаютъ въ эфирный растворъ альдегида и альдегида-амміака сухой амміакъ до насыщенія. Изъ жидкости осаждается красиво кристаллизующееся соединеніе альдегида-амміака, который отфильтровываютъ и затѣмъ отжимаютъ въ бумагѣ. Послѣ того, когда хотятъ выдѣлить альдегидъ, его разлагаютъ разведенной сѣрной кислотой и перегоняютъ, пары альдегида пропускаютъ черезъ трубку, наполненную хлористымъ кальціемъ и собираютъ въ хорошо ох

лажденномъ пріемникѣ

Ацетальдегидъ есть безцвѣтная, прозрачная жидкость съ характернымъ удушливымъ запахомъ. Смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ съ водой, спиртомъ и эфиромъ. Если его сохранять при обыкновенной температурѣ, то онъ переходитъ въ ПАРАЛЬДЕГИДЪ $C_6H_{12}O_3$. Это есть жидкость при обыкновенной температурѣ; при низкихъ температурахъ (+10°) застываетъ въ кристаллическое тѣло. Кипитъ при 124°. Если его нагрѣвать въ запаянныхъ трубкахъ до 150°, то паральдегидъ снова переходитъ въ обыкновенный альдегидъ. Это и дало возможность опредѣлить плотность паровъ паральдегида, а слѣдовательно и его частичную формулу, указывающую на то, что онъ есть полимерное видоизмѣненіе альдегида.

Другое видоизмѣненіе ацетальдегида МЕТАЛЬДЕГИДЪ получается изъ обыкновеннаго при сохраненіи его при температурѣ ниже 0°. Это - кристаллическое тѣло, плавится около 100 При 120° кипитъ и превращается въ обыкновенный альдегидъ. Поэтому плотность его паровъ не могла быть опредѣлена и вѣсъ частицы его неизвѣстенъ.

Если къ ацетальдегиду прилить нѣсколько капель соляной кислоты, то происходитъ уплотненіе, но съ перегруппировкой атомовъ и образуется тѣло съ альдегиднымъ и спиртовымъ характеромъ. Вюрцъ его назвалъ АЛЬДОЛЕМЪ

$$CH_3-C\overset{=O}{_{-H}} + CH_3\overset{=O}{_{-H}} = CH_3-CH.OH-CH_2-C\overset{=O}{_{-H}}$$

При дѣйствіи амальгамы натрія на альдоль, получается вмѣстѣ со спиртомъ и гликоль

$$CH_3-CH.OH-CH_2-COH + H_2 = CH_3-CH.OH-CH_2-CH_2.OH$$

(бутиленъ-гликоль)

Изъ производныхъ ацетальдегида заслуживаетъ вниманія ХЛОРАЛЬ или ТРИХЛОРАЛЬДЕГИДЪ $CCl_3.C.OH$, онъ представляетъ альдегидъ $CH_3.COH$, у котораго три водорода въ радикалѣ замѣщены хлоромъ. Получается хлораль прямымъ дѣйствіемъ хлора на безводный спиртъ. Образованіе его сопровождается

сложными реакціями. Сначала взаимодѣйствіе идетъ само собой, а потомъ нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ выдѣляться хлороводородъ. Тогда нагрѣваніе прекращаютъ, приборъ охлаждаютъ и вся масса закристаллизовывается въ гидратъ хлораля CCl_3COH+H_2O и алкоголятъ хлораля $CCl_3.COH+C_2H_5OH$ соединеніе гдѣ на мѣстѣ кристаллизаціонной воды стоитъ спиртъ. Затѣмъ массу расплавляютъ, вносятъ углекислый кальцій для осредосоливанія кислотъ: соляной, уксусной (получающейся окисленіемъ этиловаго спирта), потомъ прибавляютъ хлористаго кальція или H_2SO_4 для обезвоживанія и смѣсь перегоняютъ. Для выясненія тѣхъ реакцій, которыя происходятъ при полученіи хлораля, существуетъ цѣлая литература. Остановимся на болѣе вѣроятномъ объясненіи Либена.

При обработкѣ спирта хлоромъ происходитъ сначала образованіе альдегида, изъ спирта выдѣляются два водорода, которые съ хлоромъ даютъ двѣ частицы HCl:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2HCl$$

Такъ какъ спиртъ имѣется въ избыткѣ, то альдегидъ реагируетъ со спиртомъ, образуя ацеталь:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + 2C_2H_5OH = CH_3.CH\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Ацеталь хлорируется, превращаясь въ трихлорацеталь:

$$CH.CH_3\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + 3Cl_2 = 3HCl + CCl_3.CH\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix}$$

Этотъ трихлорацеталь подъ вліяніемъ HCl распадается на хлораль и хлористый этилъ:

$$CCl_3.CH\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + 2HCl = CCl_3COH + 2C_2H_5O + H_2O$$

На вѣроятность такого объясненія указываютъ продукты находимые при полученіи хлораля и тотъ фактъ, что реакція не идетъ гладко. Въ продуктахъ находятъ ацеталь и всѣ три степени хлорированія его - моно, ди и трихлорацетали. Имѣет-

Листъ 4-й

ся альдегидъ и продуктъ дѣйствія хлора на него - хлорангидридъ уксусной кислоты. Кромѣ того находятъ уксусную кислоту и уксусно-этиловый эфиръ.

Полученные этимъ путемъ гидратъ и алкоголятъ хлораля перегоняются съ крѣпкой сѣрной кислотой и получается чистый хлораль.

Хлораль есть безцвѣтная жидкость съ особеннымъ запахомъ, кипитъ при 94,5°. Смѣшивается съ водой, присоединяя частицу ея и переходя въ ГИДРАТЪ ХЛОРАЛЯ $CCl_3.COH + H_2O$ твердое кристаллическое тѣло, плавится при 45°, кипитъ при 97°, при этомъ, какъ показали опыты Вюрца надъ плотностью пара, происходитъ диссоціація на воду и хлораль. Сѣрная кислота отнимаетъ воду отъ хлораль-гидрата, а хлористый кальцій не отнимаетъ. Хлораль имѣетъ всѣ свойства альдегида: возстановляетъ соли окиси серебра въ щелочныхъ растворахъ, присоединяетъ аммiакъ и кислыя сѣрнистокислыя щелочи. При окисленіи азотной кислотой переходитъ въ соотвѣтствующую кислоту.

Обыкновенный альдегидъ при окисленіи превращается въ уксусную кислоту, а трихлоральдегидъ переходитъ въ трихлоруксусную кислоту $CCl_3.CO.OH$

Хлораль и его гидратъ подъ вліяніемъ щелочей распадается на хлорофоромъ и щелочную соль муравьиной кислоты:

$$CCl_3.COH + KOH = CCl_3H + CHKO_2$$

Распаденіе идетъ легко и совершается не только при дѣйствіи крѣпкихъ щелочей, каковы KOH, но и слабыхъ, напр. углекислыхъ, даже гидрата магнія. Всякая щелочная жидкость, между прочимъ кровь, представляющая слабую щелочь, при температурѣ около 40°, производитъ распаденіе хлораля. На этомъ распаденіи и основано примѣненіе хлораля и его гидрата въ медицинѣ, какъ успакаивающее средство, такъ какъ онъ даетъ возможность ввести въ организмъ опредѣленное количество хлороформа, который образуется въ крови. Что онъ дѣйствительно образуется, было доказано его присутствіе въ выдѣле-

ніяхъ организма. Трудность уловить его въ организмѣ и то обстоятельство, что не только хлороформъ, но и другія тѣла, содержащія большое количество хлора, сильно дѣйствуютъ на организмъ, были причиной разногласія въ мнѣніяхъ и нѣкоторые приписываютъ успокаивающее дѣйствіе прямо хлоралю.

Упомянемъ о такъ называемомъ ВАЛЕРАЛЬДЕГИДѢ. Онъ соотвѣтствуетъ амиловому спирту $C_5H_{12}O$ и валерьяновой кислотѣ $C_5H_{10}O_2$. Формула его $C_5H_{10}O$; отличается характернымъ яблочнымъ запахомъ.

К Е Т О Н Ы.

ПОЛУЧЕНІЕ КЕТОНОВЪ

Обычный способъ полученія кетоновъ - окисленіе вторичныхъ спиртовъ или ихъ производныхъ. Окисленіе должно вестись умѣренно. У насъ имѣется ДИХЛОРАЦЕТОНЪ, который получается изъ дихлорглицерина $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$. Дихлорглицеринъ можно разсматривать, какъ вторичный охлоренный спиртъ, окисляясь онъ даетъ дихлорацетонъ $CH_2Cl-CO-CH_2Cl$.

Затѣмъ кетоны получаются изъ хлорангидридовъ кислотъ при дѣйствіи цинковыхъ радикаловъ въ случаѣ, если хлорангидрида избытокъ:

$$2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix} + Zn\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = ZnCl_2 + 2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Кромѣ того, кетоны образуются при сухой перегонкѣ щелочныхъ или щелочно-земельныхъ солей жирныхъ кислотъ, формулы $C_nH_{2n}O_2$.

ОБЩІЯ СВОЙСТВА КЕТОНОВЪ.

Кетоны подобны альдегидамъ. Они также являются промежуточными тѣлами между кислотами и спиртами.

Кетоны, представляя большое сходство съ альдегидами, въ то же время многимъ отличаются отъ нихъ. Такъ они значительно прочнѣе альдегидовъ; для нихъ не замѣчается произ-

вольнаго окисленія подъ вліяніемъ воздуха, не замѣчается въ нихъ и самопроизвольнаго уплотненія.

Нѣкоторыя реакціи, характерныя для альдегидовъ, вовсе отсутствуютъ для кетоновъ. Такъ они неспособны присоединять амміакъ и давать тѣла, подобныя альдегидъ-амміакамъ, не возстановляютъ серебра изъ его солей, но кислыя щелочныя соли сѣрнистой кислоты присоединяются къ нимъ, такъ же какъ и къ альдегидамъ. Извѣстно, напр. $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_4$ соединеніе симметричнаго дихлорацетона $CH_2Cl-CO-CH_2Cl$ съ $NaHSO_4$

Совершенно аналогично альдегидамъ идетъ реакція кетоновъ съ синильной кислотой. Водородъ синильной кислоты отходитъ при этомъ къ кислороду кетона, образуя водный остатокъ, а группа CN насыщаетъ освободившееся углеродное сродство:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH-CN$$

Получается окси-ціанюръ, который при дальнѣйшемъ дѣйствіи кислотъ или щелочей, переходитъ въ окси-кислоту:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH-CN + HCl + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>COH-CO.OH + NH_4Cl$$

Эта реакція также утилизируется для полученія окси-кислотъ.

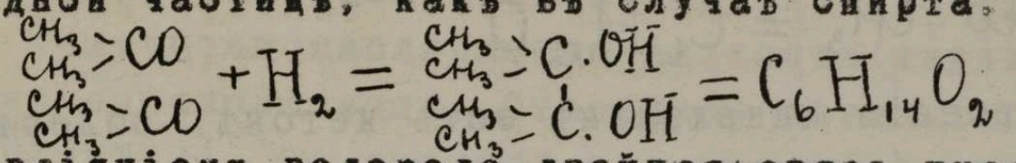
Разсмотримъ теперь цѣлый рядъ интересныхъ превращеній, которыя претерпѣваются кетонами и сопровождаются ихъ уплотненіемъ. Собственно говоря такого уплотненія, какое мы видѣли у альдегидовъ для кетоновъ неизвѣстно. Здѣсь это уплотненіе сопровождается особыми явленіями, которыя въ высшей степени характерны для кетоновъ.

Именно уплотненіе всегда происходитъ всегда или съ присоединеніемъ чего-либо, напр. водорода, или же съ выдѣленіемъ элементовъ воды.

При присоединеніи водорода, можетъ быть или полное оводораживаніе частицы кетона, при чемъ образуется вторичный спиртъ, напр.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

или неполное оводораживаніе, состоящее въ томъ, что частица водорода присоединяется къ двумъ частицамъ кетона, а не къ одной частицѣ, какъ въ случаѣ спирта:

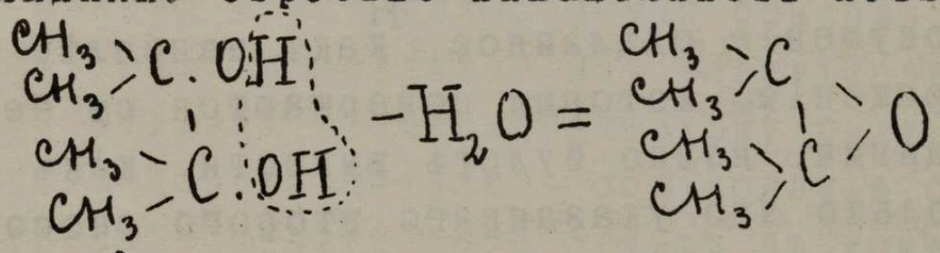


Подъ вліяніемъ водорода двойная связь кислорода разрывается въ каждой частицѣ и освободившіяся сродства кислорода успѣваютъ насытиться водородомъ и превратиться въ водные остатки, свободныя углеродныя сродства связываются между собой.

Такимъ образомъ, это соединеніе является результатомъ уплотненія двухъ частицъ кетона. Подобныя тѣла носятъ особое названіе ПИНАКОНОВЪ, что значитъ картина, вслѣдствіе ихъ способности хорошо кристаллизоваться въ видѣ красивыхъ таблицъ. Содержа два водныхъ остатка, обладающихъ спиртовымъ характеромъ, эти соединенія разсматриваются, какъ двуатомные спирты или изогликоли. Такимъ образомъ полученное соединеніе будетъ ТЕТРАМЕТИЛЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ или ИЗОДИМЕТИЛЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ.

Образованіе пинаконовъ служитъ характерной реакціей для кетоновъ. Еще характерной реакціей является отщепленіе воды отъ пинаконовъ.

Если пинаконы перегонять съ кислотами, то при этомъ выдѣляется частица воды и образуются ангидриды пинаконовъ, называемые ПИНАКОЛИНАМИ. Строеніе пинаколиновъ можно было ожидать такимъ:



Въ ароматическихъ соединеніяхъ реакціи идутъ вообще медленнѣе и тамъ для кетоновъ удается уловить пинаколинъ такого состава. Для кетоновъ же жирнаго ряда реакція на этомъ не останавливается, а идетъ дальше, при чемъ происходитъ

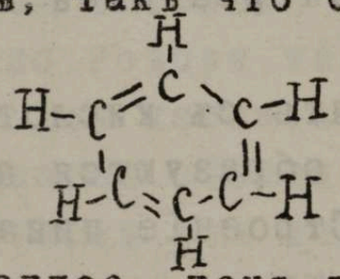
замѣчательная перегруппировка атомовъ, такъ что строеніе полученнаго пинаколина будетъ слѣдующее:

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CO-CH_3 = C_6H_{12}O$$

Подобнаго строенія пинаколинъ есть кетонъ, содержащій третичный радикалъ (метилъ-третично-бутиловый кетонъ).

Займемся разсмотрѣніемъ второго болѣе важнаго способа уплотненія кетоновъ, происходящаго съ выдѣленіемъ воды. Реакціи, сюда относящіяся, имѣютъ громадное значеніе въ химіи, потому что, во-первыхъ, представляютъ одинъ изъ немногочисленныхъ случаевъ перехода отъ жирнаго ряда къ тѣламъ ароматическимъ, а во-вторыхъ, служитъ подтвержденіемъ гипотезы Кекюле о кольцеобразномъ строеніи бензольнаго ядра, а слѣдовательно и всѣхъ тѣлъ ароматическаго ряда.

Строеніе бензольнаго ядра по гипотезѣ Кекюле представляется состоящимъ изъ шести углеродовъ, связанныхъ между собой попеременно, то простой, то двойной связью, при чемъ одно сродство у каждаго углерода остается свободнымъ и насыщается какимъ нибудь одноатомнымъ элементомъ, или же одноатомной группой. Для бензола напримѣръ, этимъ элементомъ служитъ водородъ, такъ что структурная формула бензола будетъ:



Это допущеніе сдѣланное, какъ наиболѣе оправдывающее всѣ тѣ превращенія, которыя совершаются съ бензоломъ и его производными, можно будетъ вывести, какъ необходимое слѣдствіе только что указаннаго второго способа уплотненія кетоновъ. Для примѣра возьмемъ ацетонъ.

Если на ацетонъ дѣйствовать охлажденной крѣпкой сѣрной кислотой или твердымъ ѣдкимъ кали, дать смѣси постоять долгое время и затѣмъ перегонять, по возможности стараясь

при этомъ умѣрить реакцію, избѣжать перегрѣва, то въ перегонѣ получится маслянистая жидкость кипящая при 130°, обладающая запахомъ мяты. Старинное названіе этой жидкости ОКИСЬ МЕЗИТИЛА. По составу она представляетъ двѣ частицы ацетона безъ частицы воды:

$$2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$$

Но какъ бы осторожно мы не вели реакцію, всегда образуется другое соединеніе - ФОРОНЪ, кристаллическое, представляющее дальнѣйшее уплотненіе ацетона. Форонъ представляетъ три частицы ацетона безъ двухъ частицъ воды:

$$3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O$$

Если только что упомянутую реакцію вести безъ всякихъ предосторожностей, то продуктомъ является новое соединеніе, лишенное кислорода, представляющее три частицы ацетона безъ трехъ частицъ воды:

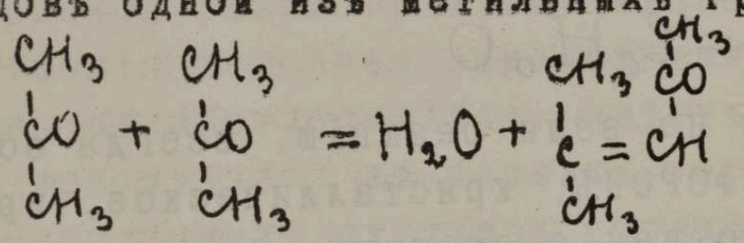
$$3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$$

Это соединеніе называется МЕЗИТИЛЕНОМЪ. Оно принадлежитъ уже къ ароматическому ряду и представляетъ бензолъ, въ которомъ три водорода замѣщены метильными группами. Это есть ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛЪ. Производя повѣрочныя реакціи на мезитиленъ, окисляя его, мы получимъ одну за другой три кислоты, образованіе и разложеніе которыхъ ясно показываютъ, что мезитиленъ есть именно триметилированный бензолъ.

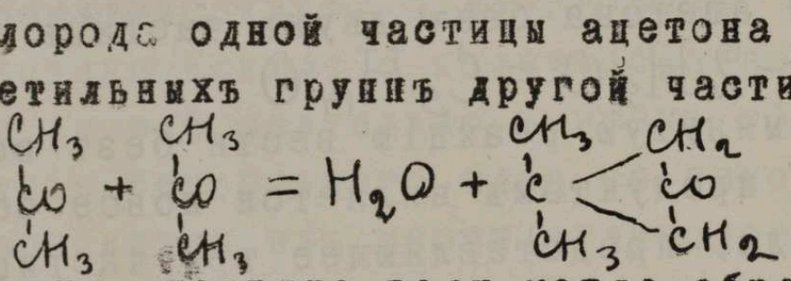
Такимъ образомъ, непосредственно изъ реакцій вытекаетъ принадлежность мезитилена къ ароматическому ряду.

Разберемъ сначала первый случай - образованіе окиси мезитила и постараемся отдать себѣ отчетъ въ томъ, какимъ образомъ происходитъ выступленіе воды изъ двухъ частицъ ацетона Разъ мы уяснимъ себѣ самый процессъ реакціи, тогда не трудно будетъ полученный выводъ распространить и на остальные два случая, принимая во вниманіе, что всѣ они могутъ быть разсмотрѣны, какъ различныя стадіи одной и той же реакціи, въ виду того, что условія, при которыхъ они по-

лучаются для всѣхъ нихъ почти одинаковы. Приведемъ тѣ допущенія, которыя могутъ возникнуть при разсмотрѣніи этой реакціи; они будутъ троякаго характера. Во-первыхъ, частица воды, выступившая изъ двухъ частицъ ацетона, могла составиться изъ кислорода одной частицы ацетона и двухъ водородовъ одной изъ метильныхъ группъ другой частицы:



Во-вторыхъ, выступившая частица воды, могла образоваться изъ кислорода одной частицы ацетона и двухъ водородовъ изъ двухъ метильныхъ группъ другой частицы:



Въ-третьихъ, частица воды могла образоваться изъ кислорода и водородовъ одной и той же частицы ацетона. Послѣднее предположеніе прямо не допустимо, потому что при этомъ мы получили бы тѣло состава C_3H_4, которому не было бы необходимости соединяться съ другой частицей ацетона. Что касается до второго допущенія, то оно не можетъ быть принято, потому что противъ него говорятъ всѣ аналогіи, и тотъ фактъ, что, допуская указанную структурную формулу, получимъ тѣло предѣльное, не имѣющее двойной связи; окись же мезитила есть тѣло непредѣльное, что подтверждается реакціями прямого соединенія (напримѣръ, съ галоидами).

Можно допустить, что выступленіе частицы воды изъ ацетона сопровождается перегруппировкой атомовъ. Но противъ этого предположенія говоритъ тотъ фактъ, что тѣла, образующіяся чрезъ выступленіе частицы воды и имѣющія иное распредѣленіе атомовъ, не показываютъ обратной реакціи, т.е. вода, при дѣйствіи на нихъ, не способна вызвать прежней группировки атомовъ, такъ напримѣръ, изъ пинаколина нельзя

получить обратно пинаконъ. Между тѣмъ окись мезитила чрезвычайно легко переходитъ снова въ ацетонъ не только при кипяченіи съ слабой сѣрной кислотой, но и при стояніи съ водой. Наше соединеніе представляетъ собственно не окись, а кетонъ, что обнаруживается всѣми его характерными реакціями. Такъ оно реагируетъ съ PCl_5, образуя соединеніе $C_6H_{10}Cl_2$ т.е. кислородъ прямо замѣщается двумя атомами хлора, тогда какъ въ случаѣ окиси $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}>O$, при замѣщеніи кислорода двумя атомами хлора, происшелъ бы разрывъ соединенія. Для полученнаго соединенія извѣстны, кромѣ того, характерныя реакціи кетоновъ: образованіе пинакона и пинаколина. Слѣдовательно окись мезитила представляетъ собою кетонъ и ея структурная формула будетъ:

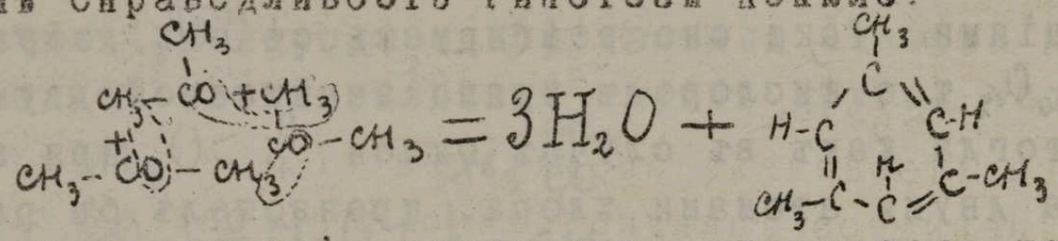
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C=CH-CO-CH_3$$

Окись мезитила, форонъ и мезитиленъ образуются при одной и той же реакціи. Поэтому можно положить, что и въ двухъ другихъ соединеніяхъ выступленіе частицы воды совершается также, какъ и въ окиси мезитила, т.е. каждый разъ кислородъ карбонильной группы одной частицы кетона выступаетъ съ двумя водородами одной метильной группы, другой частицы. Слѣдовательно для форона структурная формула такова:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>CO + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>CO + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C=CH-CO-C=CH<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Обратимся къ уравненію образованія мезитилена или иначе триметилбензола. Мезитиленъ представляетъ собою три частицы ацетона безъ трехъ частицъ воды. Эти три частицы воды должны, на основаніи предыдущаго, выступить совершенно аналогично первымъ двумъ случаямъ, т.е. каждая частица воды будетъ слагаться изъ кислорода одной частицы кетона и водородовъ одной изъ метильныхъ группъ другой. Двѣ свободныя единицы сродства, каждый разъ возникающія при этомъ

въ мѣстахъ выступленія воды, будутъ, очевидно, взаимно насыщаться, образуя кольцеобразную углеродную цѣпь, въ которой шесть углеродовъ будутъ попеременно связаны между собой, то простой, то двойной связью, чѣмъ и подтверждается вполнѣ справедливость гипотезы Кекюле:



Кромѣ того, реакція мезитилена указываетъ на то, что это соединеніе должно быть симметричнымъ соединеніемъ, СИММЕТРИЧНЫМЪ ТРЕМИТЕЛБЕНЗОЛОМЪ, т.е. всѣ три его метильныя группы стоятъ въ одинаковомъ отношеніи къ остальнымъ атомамъ, что опять также подтверждаетъ гипотезу Кекюле.

Эта реакція уплотненія, разсмотрѣнная нами для ацетона является общею для всѣхъ кетоновъ и заключенія, вытекающія изъ этой реакціи уплотненія, имѣютъ вполнѣ общій характеръ.

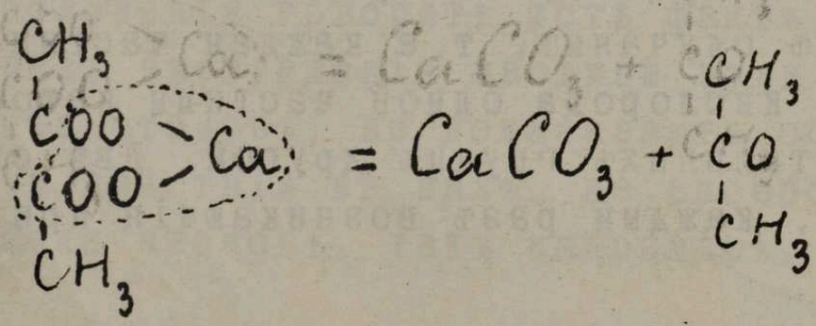
ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ КЕТОНОВЪ.

Строеніе кетоновъ, какъ мы уже выяснили, можетъ быть выражено слѣдующей формулой $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CO$

Изъ этой формулы видно, что самый низшій членъ ряда кетоновъ $C_nH_{2n}O$ будетъ соотвѣтствовать $n=3$

Это есть АЦЕТОНЪ или ДИМЕТИЛЪ-КЕТОНЪ $CH_3-CO-CH_3$

Получается онъ по общему способу образованія кетоновъ, при перегонкѣ известковой соли соотвѣтствующей кислоты, въ данномъ случаѣ уксусной, такъ какъ она содержитъ въ радикалѣ требуемую метильную группу. При перегонкѣ уксусно-кальціевой соли выдѣляются углекислый кальцій и ацетонъ:



Ацетонъ также получается, какъ побочный продуктъ, при сухой перегонкѣ дерева на ряду съ метиловымъ спиртомъ, который можетъ быть отдѣленъ отъ него перегонкой. Ацетонъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ пріятнымъ спиртовымъ запахомъ, растворимъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; кипитъ при 58°. При дѣйствіи на кетоны хлора, послѣдній замѣщаетъ водороды въ радикалахъ, при чемъ сперва замѣщаются водороды одного радикала на цѣло, затѣмъ происходитъ послѣдовательное замѣщеніе въ другомъ. При дѣйствіи PCl_5 и кислородъ кетоновъ замѣщается хлоромъ. Охлоренный ацетонъ или ДИХЛОРЪ-АЦЕТОНЪ

$$CH_2Cl-CO-CH_2Cl$$

можно получить непосредственно изъ дихлоръ-гидрина глицерина, окисляя его. Хлоропроизводныя кетоновъ чрезвычайно разрушительно дѣйствуютъ на слизистую оболочку и даже на болѣе грубыя ткани, какъ напримѣръ, на кожу руки. Попавшая капля производитъ невыносимыя страданія.

----)////0////(----

К И С Л О Т Ы

Органическія кислоты даютъ съ основаніями соли съ выдѣленіемъ воды и со спиртами - сложные эфиры, также съ выдѣленіемъ воды. Органическія кислоты характеризуются присутствіемъ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ $-C\begin{smallmatrix}=O\\-OH\end{smallmatrix}$, т.е. углерода, у котораго двѣ единицы сродства насыщены кислородомъ, третья единица сродства связана съ воднымъ остаткомъ, а четвертая съ радикаломъ.

Въ реакціи образованія сложныхъ эфировъ съ особенною ясностью можно наблюдать условія, при которыхъ происходитъ вообще образованіе органическихъ тѣлъ; для реакціи необходимо опредѣленное, часто очень долгое, время и извѣстный предѣлъ, далѣе котораго реакція не идетъ.

Вертло констатировалъ, что при смѣшеніи спирта съ кисло-

той, по прошествіи сутокъ вступаетъ въ реакцію только 1% смѣси, далѣе реакція идетъ медленнѣе, черезъ восемь дней прореагируетъ только 6% смѣси и конецъ реакціи наступаетъ лишь черезъ три или четыре года. Этимъ объясняется, почему выдержанное вино пріобрѣтаетъ наилучшія качества. Причина этого заключается въ томъ, что спиртовое броженіе ведетъ къ образованію спиртовъ и кислотъ, напримѣръ, янтарной, каприновой, энантовой и другихъ и нуженъ большой промежутокъ времени, чтобы эти кислоты вступили въ реакцію со спиртами и дали бы эфиры, отъ которыхъ зависитъ вкусъ и пріятный запахъ вина.

Карбоксильная группа необходимо присутствуетъ въ каждомъ органическомъ тѣлѣ, обладающемъ кислотнымъ характеромъ. Количество карбоксильныхъ группъ обусловливаетъ основность кислотъ. Для обозначенія основности кислотъ употребляются названія - МОНОКАРБОНЪ, ДИКАРБОНЪ, ТРИКАРБОНЪ, и т. д. обозначающія число карбоксильныхъ группъ. Радикалы кислотъ представляютъ самыя разнообразныя группы, начиная съ водорода, какъ въ муравьиной кислотѣ H-COOH и кончая самыми сложными. Есть кислоты съ полнымъ отсутствіемъ радикаловъ, напримѣръ, щавелевая кислота $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ представляющая прямо соединеніе двухъ карбоксильныхъ группъ.

Такъ какъ карбоксильная группа одноатомна, то она всегда имѣетъ первичное положеніе, т. е. не можетъ связывать двухъ радикаловъ. По этой причинѣ изомерія кислотъ зависитъ лишь отъ изомеріи радикаловъ. Сколько случаевъ изомеріи представляетъ данный радикалъ, столько изомеровъ образуетъ кислота. Сообразно со строеніемъ радикаловъ, кислоты бываютъ нормальнаго строенія и изо-строенія, при чемъ вторичные и третичные радикалы обусловливаютъ изо-строеніе кислотъ. Самый обыкновенный случай кислоты тотъ, когда карбоксильная группа связана съ алкогольнымъ радикаломъ, напр.

$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

Въ поликарбонахъ радикалъ долженъ быть непредѣленъ, потому что въ радикалѣ должно имѣться нѣсколько свободныхъ сродствъ, которыя и замѣстятся одноатомными карбоксильными группами, напримѣръ, въ янтарной кислотѣ радикаломъ является непредѣльный углеводородъ C_2H_4

$$CO.OH-C_2H_4-CO.OH$$

Въ трехосновныхъ кислотахъ радикалъ долженъ имѣть изостроеніе. Кислотныя свойства органическихъ тѣлъ зависятъ, какъ извѣстно, отъ присутствія въ нихъ карбоксильной группы, водородъ которой можетъ замѣщаться металлами или радикаломъ органическихъ основаній - спиртовъ. Это происходитъ вслѣдствіе того, что въ ней водный остатокъ связанъ ~~черезъ~~ углеродомъ ~~съ~~ черезъ кислородомъ - элементомъ электроотрицательнаго характера, отчего водородъ воднаго остатка пріобрѣтаетъ электроположительныя свойства, т.е. способность замѣщаться металлами.

Кромѣ обыкновенныхъ кислотъ существуютъ кислоты смѣшанныя, въ которыхъ не всѣ водные остатки обладаютъ кислотнымъ характеромъ. Такія кислоты называются ОКСИ-КИСЛОТАМИ, напримѣръ, $CH_3-CH.OH-CO.OH$.

Поэтому кромѣ ОСНОВНОСТИ кислотъ, обусловливаемой числомъ карбоксильныхъ группъ, принимаютъ еще и АТОМНОСТЬ, обусловливаемую числомъ водныхъ остатковъ. Такъ, напримѣръ, виннокаменная кислота есть кислота четырехатомная, и въ то же время двуосновная:

$$CO.OH-CH.OH-CH.OH-CO.OH$$

Кислоты въ томъ случаѣ, если кромѣ карбоксильной группы содержатъ группу альдегида, кетона или амидную - получаютъ названія: АЛЬДЕГИДОКИСЛОТЫ, КЕТОНОКИСЛОТЫ, АМИДОКИСЛОТЫ и т.д.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНІЯ КИСЛОТЪ

Кислоты образуются при окисленіи первичныхъ спиртовъ, а также вторичныхъ и третичныхъ (но въ этомъ случаѣ происходитъ распаденіе цѣпи и въ результатѣ получаются нѣсколько

кислотъ). Первичные и вторичные спирты образуютъ кислоты, переходя черезъ альдегиды или кетоны, напримѣръ,

C_2H_6O - спиртъ; C_2H_4O - альдегидъ; $C_2H_4O_2$ - кислота

а третичные спирты прямо окисляются въ кислоты. Окислителемъ служитъ хромовая смѣсь. Кислоты получаются изъ ціанюровъ при дѣйствіи воды въ присутствіи кислотъ или щелочей

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + KOH + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} + NH_3$$

Реакція ведется при нагрѣваніи ниже 100° въ водяной банѣ. Эти способы являются общими для полученія всевозможныхъ кислотъ. Кромѣ того существуютъ частные способы, ведущіе къ полученію предѣльныхъ одноосновныхъ и одноатомныхъ кислотъ. Именно эти кислоты получаются при дѣйствіи окиси углерода на алкилята щелочныхъ металловъ:

$$C_2H_5OK + CO = C_2H_5.COOK$$

Реакція, какъ показалъ Бертело, идетъ при обыкновенной температурѣ, хотя и медленно; при нагрѣваніи же идетъ легче. При этой реакціи алкильная группа алкилята является радикаломъ кислоты, а OK и CO образуютъ замѣщенную карбоксильную группу $CO.OK$. Для полученія муравьиной кислоты берутъ $NaOH$ и дѣйствуютъ окисью углерода.

Другой способъ полученія кислотъ состоитъ въ дѣйствіи угольнаго ангидрида на металлорганическія соединенія калія или натрія:

$$C_2H_5K + CO_2 = C_2H_5CO.OK$$

Реакція идетъ при обыкновенной температурѣ. Угольный ангидридъ прямо поглощается металлорганическимъ соединеніемъ, причемъ K и CO_2 образуютъ замѣщенную карбоксильную группу, а алкиль образуетъ радикалъ кислоты. Для болѣе полнаго обзора синтетическихъ реакцій, упомянемъ еще о реакціяхъ самихъ кислотъ, о переходѣ отъ кислотъ къ соотвѣтствующимъ спиртамъ. Для перехода отъ спирта къ кислотѣ достаточно одного окисленія. Обратный переходъ можно совершить различнымъ образомъ. Можно получить спиртъ изъ кислоты, переходя

черезъ альдегидъ. Для этого беремъ хлорангидридъ кислоты и дѣйствуемъ водородомъ въ моментъ выдѣленія получаемъ альдегидъ $\overset{CH_3}{\underset{COCl}{|}} + H_2 = \overset{CH_3}{\underset{COH}{|}} + HCl$

Отъ альдегида уже легко перейти къ спирту, дѣйствуя на него водородомъ въ моментъ выдѣленія:

$$\overset{CH_3}{\underset{COH}{|}} + H_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_2OH}{|}}$$

Или спиртъ образуется изъ кислоты, переходя черезъ піанюръ. Въ этомъ случаѣ беремъ кислоту, готовимъ амміачную соль ея $\overset{CH_3}{\underset{COONH_4}{|}}$ Эту соль подвергаемъ перегонкѣ съ фосфорнымъ ангидридомъ P_2O_5 для отнятія элементовъ воды и получаемъ нитрилъ:

$$\overset{CH_3}{\underset{CO.ONH_4}{|}} - 2H_2O = \overset{CH_3}{\underset{CN}{|}}$$

Дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія переводимъ нитрилъ въ аминъ. $\overset{CH_3}{\underset{CN}{|}} + 4H = \overset{CH_3}{\underset{CH_2NH_2}{|}}$

Затѣмъ дѣйствіемъ азотистой кислоты превращаемъ аминъ въ спиртъ: $\overset{CH_3}{\underset{CH_2NH_2}{|}} + HNO_2 = \overset{CH_3}{\underset{CH_2OH}{|}} + H_2O + N_2$

ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ ПРЕДѢЛЬНЫХЪ ОДНООСНОВНЫХЪ ОДНОАТОМНЫХЪ КИСЛОТЪ

Общая формула этихъ кислотъ можетъ быть выведена изъ общей формулы параффиновъ или спиртовъ. Карбоксильная группа кислоты образуется изъ метильной группы параффина отнятіемъ двухъ водородовъ и присоединеніемъ двухъ кислородовъ. $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}$ параффинъ, $\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}$ кислота. Общая формула параффиновъ C_nH_{2n+2}, а кислотъ будетъ $C_nH_{2n}O_2$. Замѣняя водородъ въ параффинѣ C_nH_{2n+2} воднымъ остаткомъ, получимъ спиртъ, общая формула котораго $C_nH_{2n+2}O$. Изъ спирта отнятіемъ двухъ водородовъ образуется альдегидъ, общая формула его $C_nH_{2n}O$ Изъ альдегида замѣщеніемъ водорода воднымъ остаткомъ получается кислота, общей формулы $C_nH_{2n}O_2$. Можно прямо перейти отъ формулы спирта къ формулѣ кислоты, замѣняя два водорода кислородомъ. Кислоты этого ряда называются ЖИРНЫ-

ми, такъ какъ многія изъ нихъ большими количествами из - влекаются изъ естественныхъ жировъ. Рядъ этихъ кислотъ очень длиненъ, начиная съ $n=1$ и кончая $n=30$. (Послѣдній членъ изслѣдованъ и прочно установленъ, найдены высшіе члены, но они плохо изучены). При этомъ этотъ рядъ почти весь заполненъ. Очень многія кислоты находятся готовыми въ природѣ въ растительномъ и животномъ царствѣ - въ видѣ эфировъ или въ свободномъ состояніи. Образуются изъ естественныхъ продуктовъ - при гніеніи, броженіи и т.п. Способы приготовленія кислотъ сводятся къ обработкѣ природныхъ веществъ. Укажемъ на важнѣйшія изъ кислотъ:

CH_2O_2 - МУРАВЬИНАЯ (въ муравьяхъ, крапивѣ)
$C_2H_4O_2$ - УКСУСНАЯ (образуется при броженіи и при сухой перегонкѣ дерева)
$C_3H_6O_2$ - ПРОПІОНОВАЯ
$C_4H_8O_2$ - МАСЛЯНАЯ или правильнѣе БУТИРИНОВАЯ
$C_5H_{10}O_2$ - ВАЛЕРЬЯНОВАЯ (въ корняхъ валерьяны)
$C_6H_{12}O_2$ - КАПРОНОВАЯ или ГЕКСИЛОВАЯ (въ коровьемъ и кокосовомъ маслѣ)
$C_7H_{14}O_2$ - ЭНАНТОВАЯ или ГЕПИЛОВАЯ (въ касторовомъ маслѣ)
$C_8H_{16}O_2$ - КАПРИЛОВАЯ или ОКТИЛОВАЯ (въ кокосовомъ маслѣ)
$C_9H_{18}O_2$ - ПЕЛАРГОНОВАЯ или НОНИЛОВАЯ (въ летучемъ гераніевомъ маслѣ
$C_{10}H_{20}O_2$ - КАПРИНОВАЯ (въ кокосовомъ маслѣ)
$C_{12}H_{24}O_2$ - ЛАУРИНОВАЯ (въ лавровыхъ плодахъ)
$C_{14}H_{28}O_2$ - МИРИСТИНОВАЯ (въ мускатномъ маслѣ)
$C_{16}H_{32}O_2$ - ПАЛЬМИТИНОВАЯ (въ жирахъ)
$C_{17}H_{34}O_2$ - МАРГАРИНОВАЯ (въ жирахъ)
$C_{18}H_{36}O_2$ - СТЕАРИНОВАЯ (въ жирахъ)
$C_{25}H_{50}O_2$ - ГІЕНОВАЯ (въ жиру полосатой гіены)
$C_{27}H_{54}O_2$ - ЦЕРОТИНОВАЯ (въ пчелиномъ воскѣ)
$C_{30}H_{60}O_2$ - МЕЛИССИНОВАЯ (получается окисленіемъ мелиссиловаго спирта, находящагося въ пчелиномъ воскѣ); Низшіе чле-

ны этого ряда до девятаго включительно жидки. Точки кипѣнія этихъ кислотъ разнятся другъ отъ друга, при чемъ въ нормальнмхъ кислотахъ замѣчается правильность въ повышеніи температуръ кипѣнія на 19-21°. Такъ точка кипѣнія муравьиной кислоты 100° (вѣрнѣе 99°), а точка кипѣнія четвертой по ряду стоящей валерьяновой кислоты будетъ 184°, т.е. 100 + 4.21. Съ 10-го члена ряда начинаются кислоты твердыя при обыкновенной температурѣ. Точка плавленія ихъ повышается съ увеличеніемъ частичнаго вѣса, при этомъ наблюдается странное явленіе, которое заключается въ томъ, что хотя въ общемъ точка плаванія повышается, но всегда членъ ряда съ нечетнымъ числомъ паевъ углерода плавится нѣсколько ниже, чѣмъ предыдущій членъ съ четнымъ числомъ атомовъ углерода, напримѣръ, пальмитиновая кислота $C_{16}H_{32}O_2$ плавится при 62°, маргариновая $C_{17}H_{34}O_2$ -60°, а стеариновая $C_{18}H_{36}O_2$ -69°. Жидкія кислоты перегоняются безъ разложенія, твердыя при этомъ отчасти разлагаются, но съ водянымъ паромъ и ихъ можно перегонять безъ разложенія.

МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА
(Acidum formicum)

Муравьиная кислота содержитъ кромѣ карбоксильной группы еще водородъ въ радикалѣ $\overset{H}{COOH}$, это есть ГИДРОКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА. По своему строенію муравьиная кислота есть очень простое тѣло, но если вглядѣться въ ея структурную формулу, то замѣтимъ, что она содержитъ характерную для альдегида группу COH, соединенную съ воднымъ остаткомъ, именно

$$\overset{H}{COOH} = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=O-OH$$

Муравьиная кислота есть какъ бы альдегидъ между несуществующимъ спиртомъ метиленъ-гликолемъ и гипотетической угольной кислотой:

$$=C\begin{matrix}-H\\-H\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}-H.OH\\-H.OH\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=O\\-OH\\H\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=O\\-OH\\OH\end{matrix}$$

метиленъ, метиленъ-гликоль, муравьин. кисл.; угольн. кисл.

Это присутствіе альдегидной группы въ муравьиной кислотѣ отражается на ея свойствахъ - она имѣетъ, до извѣстной степени, альдегидный характеръ. Вмѣстѣ съ тѣмъ муравьиную кислоту можно разсматривать какъ кислоту, потому что она получается чрезъ окисленіе метиловаго спирта, который при окисленіи, переходя чрезъ формальдегидъ, образуетъ муравьиную кислоту. Такое двоякое разсмотрѣніе муравьиной кислоты соотвѣтствуетъ ея двойственному характеру. Такъ напримѣръ, при невысокихъ температурахъ муравьиная кислота даетъ соль съ серебромъ $CHAgO_2$, получающуюся въ видѣ трудно растворимаго бѣлаго осадка при смѣшеніи соли или чистой муравьиной кислоты съ азотнокислымъ серебромъ. Но достаточно нагрѣть $CHAgO_2$ въ водномъ растворѣ въ присутствіи щелочи (NH_3), чтобы получить альдегидную реакцію - возстановленіе серебра въ металлическомъ видѣ:

$$2\,CHAgO_2 = CH_2O_2 + Ag_2 + CO_2$$

Муравьиная кислота встрѣчается готовой въ природѣ въ муравьяхъ, крапивѣ. Жидкость, которая выпускается муравьями изъ особыхъ железокъ, содержитъ муравьиную кислоту. Жгучія свойства крапивы зависятъ отъ муравьиной кислоты, находящейся въ железистыхъ волоскахъ. Муравьиная кислота образуется очень часто при окисленіи органическихъ веществъ, особенно сложныхъ, напримѣръ, сахара, крахмала, бѣлковыхъ веществъ и т.д.

Получается искусственно муравьиная кислота окисленіемъ метиловаго спирта. Изъ общихъ способовъ полученія муравьиной кислоты, интересно примѣненіе тѣхъ, которые употребляются для добыванія предѣльныхъ одноосновныхъ кислотъ. По одному изъ этихъ способовъ кислоты получаются изъ алкилятовъ щелочныхъ металловъ при дѣйствіи окиси углерода:

$$CH_3ONa + CO = CH_3 - CO.ONa$$

Образованіе муравьиной кислоты по этому способу представляетъ особенность. Для полученія муравьиной кислоты

должно взять такое тѣло, въ которомъ вмѣсто группы CH_3 стоитъ H, т.е. соединеніе $NaOH$. Вертело бралъ ѣдкое кали и дѣйствовалъ окисью углерода: $KOH + CO = H-CO.OK$.

Такую же особенность представляетъ полученіе муравьиной кислоты изъ ціанюровъ:

$$\overset{CH_3}{\overset{|}{CN}} + 2H_2O = \overset{CH_3}{\overset{|}{CO.OH}} + NH_3$$

углеродъ ціановой группы образуетъ карбоксильную группу, а радикалъ ціанюра является радикаломъ кислоты. Примѣняя этотъ способъ для полученія муравьиной кислоты, должно взять такой ціанюръ, у котораго радикаломъ является водородъ, т.е синильную кислоту HCN Синильная кислота подъ дѣйствіемъ кислотъ и щелочей, даже просто при сохраненіи въ водномъ растворѣ при обыкновенной температурѣ, присоединяетъ два пая воды и даетъ муравьиную кислоту и амміакъ, которые слагаясь образуютъ соль:

$$HCN + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3 = CH(NH_4)O_2$$

этотъ фактъ - превращеніе синильной кислоты въ присутствіи воды въ соль муравьиной кислоты, указываетъ на то, что въ синильной кислотѣ мы имѣемъ дѣло съ изо-ціанюромъ, т.е. соединеніемъ, гдѣ азотъ является пяти-атомнымъ элементомъ потому что настоящіе ціанюры просто съ водой реагируютъ только при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ. Въ прежнее время муравьиная кислота готовилась перегонкой муравьевъ съ водой; затѣмъ окисленіемъ сахара, крахмала посредствомъ перекиси марганца. Но эти способы невыгодны и хлопотливы. Въ настоящее время муравьиная кислота готовится почти исключительно по способу Вертело изъ щавелевой кислоты. При нагрѣваніи щавелевая кислота сначала выдѣляетъ кристаллизаціонную воду, отчасти возгоняется при этомъ, отчасти распадается на воду, угольный ангидридъ и окись углерода:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$$

а отчасти разлагается на муравьиную кислоту и угольный ангидридъ:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$$

Если же нагрѣвать щавелевую кислоту въ средѣ нагрѣтаго безводнаго глицерина, правильнѣе, если кристаллическую щавелевую кислоту вводить въ нагрѣтый до 110° глицеринъ, то происходитъ полное разложеніе щавелевой кислоты на муравьиную кислоту и угольный ангидридъ по второму уравненію. Это уравненіе представляетъ результатъ реакціи, сама же реакція нѣсколько сложнѣе и ведется слѣдующимъ образомъ. Въ тубулатной ретортѣ нагрѣваютъ глицеринъ до 100-110° и вводятъ небольшими порціями кристаллическую щавелевую кислоту Она теряетъ кристаллизаціонную воду, поглощающуюся глицериномъ. (Щавелевая кислота отдаетъ кристаллизаціонную воду при 100°, а нагрѣваніе ведется отъ 100° до 110°). Щавелевая кислота съ глицериномъ не даетъ эфира, а распадается прямо на муравьиную кислоту и угольный ангидридъ. Получающаяся муравьиная кислота отчасти перегоняется, большая же часть ея образуетъ съ глицериномъ основной эфиръ, называемый МОНОФОРМИНЪ, съ выдѣленіемъ воды.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2-O-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O$$

Такимъ образомъ глицеринъ способствуетъ правильному распаденію щавелевой кислоты въ силу того, что онъ отнимаетъ у нея кристаллизаціонную воду и вмѣстѣ съ тѣмъ разлагаетъ ее на муравьиную кислоту и углекислоту; съ образующейся муравьиной кислотой глицеринъ даетъ моноформинъ. Эта реакція можетъ быть выражена болѣе обще слѣдующимъ уравненіемъ:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH\,OH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2-O-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O + CO_2$$

Изъ реакціи видно, что при дѣйствіи щавелевой кислоты на глицеринъ выдѣляется вода, которая накопляясь все болѣе и болѣе омыляетъ полученный эфиръ, переводя его въ глицеринъ и муравьиную кислоту:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH\,OH \\ CH_2-O-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CH.OH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ CO.OH \end{array}$$

Образующуюся такимъ образомъ муравьиную кислоту перегоняютъ. Предѣлъ этой реакціи зависитъ отъ степени разжиженія глицерина. Муравьиная кислота сначала гинится слабой, но подъ конецъ крѣпость ея достигаетъ 60%. Существуетъ показаніе, что если щавелевую кислоту сначала обезводить и въ такомъ видѣ вносить ее въ нагрѣтый глицеринъ, то можно достигнуть крѣпости кислоты въ 94%-96%.

Для полученія муравьиной кислоты нагрѣваніе смѣси щавелевой кислоты и глицерина не должно быть выше 110°; если же температуру повысить до 200° и поддерживать эту температуру въ продолженіе нѣкотораго времени, то въ перегонѣ получится АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТЪ. Способъ приготовленія аллиловаго спирта такой же, какъ и муравьиной кислоты (берутся 4 части глицерина и 2 части щавелевой кислоты), прибавляютъ только немного нашатыря (чисто практическій пріемъ, объясняемый впрочемъ тѣмъ, что аллиловый спиртъ плохо образуется въ присутствіи калія и натрія, а эти послѣдніе всегда почти находятся въ щавелевой кислотѣ) и держатъ температуру въ 200°. Ходъ реакціи таковъ: при 110° идетъ сильное выдѣленіе угольнаго ангидрида и въ перегонѣ получается муравьиная кислота; съ повышеніемъ температуры выдѣленіе угольнаго ангидрида уменьшается и при температурѣ высшей 200° опять обильно выдѣляется угольный ангидридъ, происхожденіе котораго нѣсколько иное, чѣмъ въ первомъ случаѣ. Дѣло въ томъ, что при 200° глицеринъ уже не содержитъ воды, такъ что моноформинъ обмыливаться не можетъ, почему онъ разлагается съ образованіемъ аллиловаго спирта, углекислоты и воды:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2-O-C{=}O \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + CO_2 + H_2O$$

Эта реакція щавелевой кислоты съ глицериномъ констатируетъ тотъ фактъ, что въ органической химіи немаловажную

роль играетъ температура, при которой происходитъ извѣстная реакція и что съ измѣненіемъ температуры исходъ реакціи измѣняется.

Какимъ бы образомъ муравьиная кислота не была получена, она бываетъ слабой. Для полученія крѣпкихъ безводныхъ кислотъ пользуются, въ большинствѣ случаевъ, свойствомъ крѣпкой сѣрной кислоты отнимать воду отъ различныхъ соединеній. Но въ данномъ случаѣ этотъ способъ не приложимъ, такъ какъ при дѣйствіи сѣрной кислоты, муравьиная кислота распадается на воду и окись углерода:

$$CH_2O_2 = H_2O + CO$$

Для полученія безводной муравьиной кислоты приходится выбрать путь болѣе длинный. Изъ водной муравьиной кислоты готовятъ свинцовую соль, для чего кислоту насыщаютъ при нагрѣваніи окисью свинца и полученную свинцовую соль очищаютъ кристаллизаціей, высушиваютъ и затѣмъ разлагаютъ на 100° струей сухого сѣроводорода. Получаются сѣрнистый свинецъ и муравьиная кислота, которую перегоняютъ для удаленія сѣроводорода, а чтобы очистить кислоту отъ слѣдовъ сѣроводорода, ее перегоняютъ еще разъ надъ муравьинокислымъ свинцомъ. Безводная муравьиная кислота представляетъ собою безцвѣтную, прозрачную, легко подвижную жидкость, кипящую при 99°, обладаетъ кислымъ острымъ муравьинымъ запахомъ; дѣйствуетъ сильно разъѣдающимъ образомъ и на кожѣ вызываетъ болѣзненные пузыри; представляетъ антисептическое средство. При температурѣ 0° муравьиная кислота застываетъ въ прозрачную кристаллическую массу, плавящуюся при 9°. Съ водою, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ; притягиваетъ влагу изъ воздуха. Муравьиная кислота состава $CH_2O_2 + H_2O$ теряетъ совершенно способность застывать на холоду, даже при -15° она все остается жидкою. Это свойство подмѣчено и въ другихъ кислотахъ, что заставляетъ думать, что кислоты съ водою образуютъ родъ химическаго со-

единенія, называемаго гидратомъ. Соли муравьиной кислоты вообще растворимы въ водѣ, за исключеніемъ серебряной, ртутной и свинцовой соли, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ, въ горячей же легко растворимыхъ и хорошо кристаллизующихся. Для жирныхъ кислотъ существуютъ характерныя соли. Характерными солями называются такія, при помощи которыхъ можно данный гомологъ распознать отъ ближайшихъ гомологовъ ряда. Особенно характерной солью для муравьиной кислоты является свинцовая соль. Она трудно растворима въ водѣ и хорошо кристаллизуется въ видѣ иглъ. Въ практикѣ бываетъ важно опредѣлить, какая изъ кислотъ находится въ данной смѣси. Положимъ, имѣемъ смѣсь изъ муравьиной кислоты и ея ближайшихъ гомологовъ - кислотъ: уксусной и пропіоновой. Взбалтываемъ смѣсь кислотъ съ окисью свинца, получаемъ свинцовыя соли трехъ кислотъ - муравьиной, уксусной и пропіоновой. Соль муравьиной кислоты трудно растворима въ водѣ, соль уксусной растворима въ водѣ хорошо, соль же пропіоновой кислоты трудно даже получить въ кристаллахъ. Это не можетъ, конечно, служить для раздѣленія кислотъ, а только для характеристики извѣстной кислоты. Жирныя одноосновныя кислоты часто являются продуктами окисленія органическихъ веществъ, такъ что попадаются вмѣстѣ и иногда требуется ихъ раздѣлить. Хотя жидкія кислоты по точкамъ кипѣнія и разнятся другъ отъ друга на 19-21°, но фракціонировкой ихъ нельзя раздѣлить, потому что кислоты даютъ смѣси съ постоянными точками кипѣнія. Нѣкоторые ученые объясняютъ это тѣмъ, что кислоты при смѣшеніи образуютъ соединенія на подобіе соединеній кислотъ съ водой. Если, напримѣръ, взять смѣсь кислотъ уксусной и масляной въ эквивалентныхъ количествахъ, то получается жидкость, кипящая при постоянной температурѣ, разнящейся отъ точекъ кипѣнія уксусной и масляной кислотъ. Можетъ быть это образованіе смѣсей объясняется малоизслѣдованными физическими свойствами кислотъ. Но во всякомъ случаѣ, фракціо-

нировкой кислотъ нельзя раздѣлить. Раздѣлять кислоты можно различными способами. Можно превратить кислоты въ сложные эфиры: смѣшиваютъ кислоты со спиртомъ, взятымъ въ избыткѣ, насыщаютъ соляной кислотой, даютъ отстояться затѣмъ промываютъ водой, которая извлекаетъ избытокъ кислотъ и спирта; образующіеся сложные эфиры уже легко раздѣлить фракціонировкой. Или употребляютъ другой нѣсколько болѣе простой способъ, основанный на томъ, что если мы имѣемъ смѣсь двухъ кислотъ и насытимъ ихъ основаніемъ, то сначала будетъ насыщаться кислота съ большимъ частичнымъ вѣсомъ, а потомъ уже кислота съ меньшимъ вѣсомъ частицы. При примѣненіи этого способа на практикѣ поступаютъ такъ: данную смѣсь, наприм., двухъ кислотъ, дѣлятъ на двѣ половины. Одну половину насыщаютъ щелочью ($NaOH$ даже Na_2CO_3) до средней реакціи, затѣмъ приливаютъ другую половину и подвергаютъ перегонкѣ, отгоняется кислота съ низшимъ частичнымъ вѣсомъ, а кислота съ высшимъ частичнымъ вѣсомъ остается въ видѣ соли, ее перегоняютъ съ сѣрной кислотой. Если при первой операціи не получимъ жидкости съ постоянной точкой кипѣнія, то повторяемъ операцію вновь. Изъ солей муравьиной кислоты замѣчательны: серебряная и ртутная. При низшихъ температурахъ эти соли представляютъ застывшіе осадки, при повышеніи же температуры въ присутствіи воды онѣ легко разлагаются, съ образованіемъ металлическаго серебра или ртути, муравьиной и угольной кислотъ:

$$2CHAgO_2 + CH_2O_2 + CO_2$$

Если нагрѣваніе производить съ окисью серебра Ag_2O то разложеніе идетъ дальше, и получившаяся муравьиная кислота разлагается, а окись серебра возстановляется въ металлическое серебро.

$$CH_2O_2 + Ag_2O = Ag_2 + H_2O + CO_2$$

Щелочныя соли муравьиной кислоты хорошо растворимы въ водѣ и легко кристаллизуются. При нагрѣваніи онѣ легко раз-

лагаются съ образованіемъ соли щавелевой кислоты и съ выдѣленіемъ водорода.

$$2\,CHNaO_2 = C_2Na_2O_4 + H_2$$

Эта реакція послужила Пикте при его опытахъ сгущенія водорода. Именно онъ этимъ способомъ получалъ совершенно чистый водородъ. Аммiачная соль муравьиной кислоты получается при прямомъ насыщеніи кислоты аммiакомъ, или при стояніи воднаго раствора синильной кислоты. Эта соль хорошо растворима въ водѣ и хорошо кристаллизуется. При нагрѣваніи до 200° распадается на воду и нитрилъ (синильную кислоту) $CH(NH_4)O_2 = 2H_2O + HCN$

УКСУСНАЯ КИСЛОТА
(Acidum aceticum) $C_2H_4O_2$

Уксусная кислота въ разведенномъ видѣ, именно въ видѣ уксуса, была извѣстна еще въ глубокой древности. Она находится готовой въ видѣ эфировъ въ растеніяхъ и животныхъ. Такъ въ видѣ эфировъ спиртовъ гексиловаго $C_6H_{14}O$ и гептиловаго $C_7H_{16}O$ въ эфирномъ маслѣ Heracleum giganteum въ сочетаніи съ глицериномъ въ маслѣ Evonymus europaeus въ видѣ солей въ организмѣ животныхъ (въ мочѣ, въ потѣ и т. п.). Кромѣ того, уксусная кислота образуется очень часто при естественныхъ процессахъ разложенія органическихъ веществъ, когда имѣется достаточный доступъ воздуха. Въ практикѣ уксусная кислота имѣетъ большое примѣненіе. Употребляется какъ растворитель для многихъ органическихъ веществъ, соли ея примѣняются при печатаніи ситцевъ, смѣсь уксусной кислоты съ желѣзомъ, выдѣляющая водородъ, употребляется при фабрикаціи нѣкоторыхъ химическихъ соединеній, напримѣръ, анилина. Кромѣ того уксусная кислота употребляется въ пищу въ видѣ уксуса, который содержитъ отъ 5% до 10% уксусной кислоты. Готовится уксусная кислота двумя способами. 1) окисленіемъ этиловаго спирта и 2) сухой перегонкой дерева. Для употребленія въ пищу уксусная кислота готовится по первому спо-

Листъ 7-ой

собу, а для техническихъ цѣлей - по второму. Окисленіе этиловаго спирта для полученія уксусной кислоты можетъ быть произведено прямо воздухомъ въ присутствіи тѣлъ, сгущающихъ кислородъ, напримѣръ, въ присутствіи губчатой платины или древеснаго угля. Этимъ способомъ получается однако окисленіе медленное и неполное, спиртовая жидкость будетъ содержать сама неокисленный спиртъ, такъ какъ этиловый спиртъ относится къ веществамъ прочнымъ. Въ практикѣ обыкновенно берется нечистый этиловый спиртъ, напр., продажный или различныя естественныя жидкости, содержащія спиртъ, напр., виноградное вино, пиво, потому что чистый водный растворъ спирта трудно превратить въ кислоту. Собственно говоря, способы полученія уксуса (ацетофикація) представляютъ предметъ химической технологіи и мы займемся лишь химической стороной этого дѣла.

Простой способъ полученія уксусной кислоты состоитъ въ томъ, что виноградное вино представляютъ дѣйствію воздуха, благодаря чему оно окисляется, это окисленіе продолжается не прекращаясь, если будемъ поддерживать притокъ спирта, прибавляя водки или спирта. Превращеніе этиловаго спирта въ уксусную кислоту, по изслѣдованіямъ Пастера, относится къ процессамъ броженія и происходитъ благодаря жизнедѣятельности особой бактеріи *Mycoderma aceti (Bacterium aceti)* которая которая встрѣчается въ различныхъ формахъ. коккъ, палочекъ. Кромѣ *Bacterium aceti* въ уксусномъ броженіи участвуютъ, какъ показалъ Ганзенъ (1894), еще два вида бактерій *Bacterium Pasterianum* и *Bact. Kützingianum. Micoder. aceti* живетъ кислородомъ воздуха (аэробная бактерія), а потому развивается на поверхности жидкости. Роль ея при броженіи и заключается въ томъ, что она переноситъ кислородъ изъ воздуха на бродящую жидкость - спиртъ, окисляя его въ уксусную кислоту. На этомъ броженіи и основанъ домашній способъ приготовленія уксуса (Орлеанскій способъ). Онъ состоитъ въ томъ, что ви-

но предоставляютъ произвольному закисанію. тогда въ винѣ образуется такъ называемое уксусное гнѣздо, состоящее не только изъ *Mycoderma aceti*, но и изъ различныхъ другихъ организмовъ, которые не только не принимаютъ никакого полезнаго участія въ уксусномъ броженіи, но часто даже вредятъ ему. Такъ въ осадкѣ иной разъ попадается инфузорія, имѣющая видъ угря и называемая уксуснымъ угремъ. Эта инфузорія дышетъ кислородомъ истребляетъ его, слѣдовательно замедляетъ развитіе *Mycoderma aceti* и задерживаетъ такимъ образомъ окисленіе. Эта инфузорія разводится иногда въ громадномъ количествѣ и можетъ совсѣмъ остановить уксусное броженіе. При правильномъ уксусномъ броженіи на поверхности жидкости образуется пленка, состоящая изъ чистой *Mycoderma aceti*. Эта пленка производитъ чрезвычайно сильное окисленіе. Когда *Mycoderma aceti* находитъ достаточное количество питательныхъ веществъ (фосфатовъ, солей калія, магнія, кальція), кромѣ того имѣется достаточно спирту, вообще бактеріи совершаютъ полное функціонированіе, то идетъ энергичное окисленіе, превращеніе спирта въ кислоту. Когда же весь спиртъ исчезнетъ, тогда бактеріи начинаютъ окислять уксусную кислоту, выработанную ими же самими, сжигая ее до углекислоты и воды. Этимъ объясняется, что крѣпкій уксусъ слабѣетъ иногда самъ собою безъ видимой причины. Это истребленіе уксусной кислоты самими же бактеріями при приготовленіи уксуса предотвращается тѣмъ, что въ жидкости поддерживаютъ постоянно нѣкоторый избытокъ спирта. Пленка *Mycoderma aceti* находится на поверхности жидкости пока въ бродящей жидкости есть достаточное количество спирта и другихъ питательныхъ веществъ, но коль скоро этотъ запасъ истощился, или окисленіе почему либо задержано *Mycoderma aceti* падаетъ на дно и жизненные процессы въ ней прекращаются. *Mycoderma aceti* покрываются многослойной оболочкой и въ такомъ покоющемся состояніи остаются до тѣхъ поръ, пока снова не попадутъ въ среду.

благопріятную для развитія ихъ. Въ состояніи покоя онѣ выносятъ довольно высокую температуру безъ всякаго вреда для себя

Изслѣдованія Пастера надъ *Mycoderma aceti* повели къ усовершенствованному раціональному способу приготовленія уксуса фабричнымъ образомъ, который и примѣняется теперь во Франціи. Сущность способа основана на томъ, что въ спиртовую жидкость вносится не уксусное гнѣздо, содержащее *Mycoderma aceti* а чистую культуру *Mycoderma aceti* Это дѣлается съ той цѣлью, чтобы освободить *Mycoderma aceti* отъ другихъ микроорганизмовъ и получить такимъ образомъ, гнѣздо въ чистомъ видѣ)

Для полученія чистой культуры *Mycoderma aceti* Пастеръ бралъ каплю жидкости, содержащей смѣсь микроорганизмовъ и помѣщалъ ее въ питательный субстратъ. *Mycoderma aceti* производили броженіе и размножались, по прекращеніи броженія когда пленка падала на дно сосуда, ее собирали и небольшую часть помѣщали въ свѣжій субстратъ. Повторяя эту операцію нѣсколько разъ, Пастеру удалось приготовить совершенно чистое гнѣздо, состоящее изъ *Mycoderma aceti*. Такое чистое гнѣздо даетъ очень хорошій уксусъ, который по своимъ качествамъ лучше уксусовъ, получаемыхъ другими способами. При скоромъ приготовленіи уксуса просто стараются удалять отъ времени до времени изъ бродящей жидкости уксусную матку и собирать пленку, содержащую уксусныхъ бактерій, ее промываютъ и получаютъ въ видѣ хлопьевъ. Въ способѣ Пастера слѣдятъ за ходомъ ацетофикаціи по термометрамъ и по повышенію или паденію температуры судятъ о ходѣ процесса.

Есть еще способъ приготовленія уксуса, такъ называемый нѣмецкій, очень распространенный и скорый. По этому способу уксусъ приготовляютъ, пропуская сверху внизъ вино или другую спиртовую жидкость черезъ слой древесныхъ стружекъ, помѣщенныхъ въ высокой бочкѣ съ двойнымъ дномъ; снизу навстрѣчу жидкости пускаютъ струю воздуха. Прежде думали, что спиртовая жидкость, подвергаясь на большой поверхности дѣйствію кислорода и воздуха, окисляется и превращается въ уксусную кислоту.

но по изслѣдованіямъ Пастера превращеніе спирта въ кислоту и тутъ опять основано на уксусномъ броженіи. Стружки тутъ дѣйствуютъ не своимъ физическимъ строеніемъ и не поверхностью, а только тѣмъ, что онѣ представляютъ удобныя условія для развитія бактерій, безъ которыхъ превращеніе спирта въ уксусную кислоту не происходитъ. Для ацетофикаціи пригодны лишь стружки лиственныхъ породъ, стружки же хвойныхъ совсѣмъ не производятъ броженія. Это объясняется тѣмъ, что стружки хвойныхъ деревьевъ содержатъ смолистыя вещества, дѣйствующія губительно на микроорганизмы, лиственныя же породы не содержатъ смолистыхъ веществъ, а потому представляютъ среду благопріятную для развитія бактерій.

Уксусная кислота для техническихъ цѣлей готовится болѣе дешевымъ способомъ - сухой перегонкой дерева.

При сухой перегонкѣ дерева получается водная часть дистиллата, содержащая главнымъ образомъ метиловый спиртъ, ацетонъ и уксусную кислоту, кромѣ того пригорѣлыя вещества. Для отдѣленія уксусной кислоты отъ первыхъ двухъ веществъ, всю водную жидкость насыщаютъ мѣломъ, чтобы превратить уксусную кислоту въ извѣстковую соль, а метиловый спиртъ отгоняютъ. Оставшаяся известковая соль содержитъ избытокъ мѣла почему ее превращаютъ въ уксуснокислый натръ, обрабатывая содой. Раствору этой соли даютъ отстояться, затѣмъ отфильтровываютъ его, выпариваютъ до-суха и для отдѣленія отъ различныхъ пригорѣлыхъ веществъ, прокаливаютъ при 200-230°. Надо замѣтить, что уксусно-кислыя соли вообще, а щелочныя въ особенности, очень стойки по отношенію къ дѣйствію высокихъ температуръ, онѣ начинаютъ разлагаться только при 300°. При прокаливаніи часть пригорѣлыхъ веществъ улетучивается, а часть обугливается. Прокаленная соль имѣетъ сѣрый порошковатый видъ и называется УКСУСНЫМЪ ПОРОШКОМЪ. Полученіе уксусной кислоты изъ порошка производится дѣйствіемъ сѣрной кислоты и основано на летучести уксусной кислоты. Уксусная кислота при обработкѣ порошка небольшимъ избыткомъ разжиженной сѣрной кислоты получается

водной. Безводная уксусная кислота получается дѣйствіемъ на соли крѣпкой сѣрной кислоты. Прежде брали для этой цѣли уксуснокислый свинецъ, потому что его легко получить безводнымъ. Но при этомъ встрѣчается неудобство, заключающееся въ томъ, что образующійся сѣрнокислый свинецъ препятствуетъ правильной отгонкѣ кислоты, онъ представляетъ неплавкую массу, сильно вспучивающуюся, почему приходится брать большіе сосуды для перегонки. Предпочитаютъ готовить уксусную кислоту въ чистомъ видѣ изъ уксуснокислаго натра, предварительно сплавленнаго. Сплавляютъ эту соль для того, чтобы ее лишить воды. Натровую соль подвергаютъ плавленію до тѣхъ поръ, пока она не отдастъ всю воду и не представитъ прозрачной жидкости. Затѣмъ расплавленную соль выливаютъ на изразцовую поверхность (кафель), разбиваютъ на куски, которые помѣщаютъ въ сухую реторту, куда наливается крѣпкая сѣрная кислота, предварительно прокипяченая. Уксуснокислый натръ имѣетъ тотъ недостатокъ предъ сѣрнокислымъ свинцомъ, что притягиваетъ влагу, поэтому всю операцію надо производить очень быстро $NaH_3C_2O_2+H_2SO_4=NaHSO_4+C_2H_4O_2$ Если сѣрная кислота достаточно обезвожена, сосуды высушены, то получается прямо крѣпкая уксусная кислота, которая легко застываетъ при низкихъ температурахъ въ кристаллы, плавящіеся при 16,6°. Такая уксусная кислота, остающаяся твердою при температурахъ ниже 16°, извѣстна подъ названіемъ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (Acidum aceticum glaciale)

Водную кислоту можно обезводить вымораживаніемъ, при чемъ получается гидратъ состава $C_2H_4O_2+H_2O$, замѣчательный своей устойчивостью по отношенію къ замораживанію: онъ не замерзаетъ даже при -30°, такъ что водная уксусная кислота вся замерзнетъ, а гидратъ остается жидкимъ. Есть еще способъ полученія чистой уксусной кислоты, основанный на томъ, что уксусная кислота даетъ съ своими солями нѣкоторыхъ металловъ двойныя соединенія, играющія роль кислыхъ солей, способныхъ

Для обезвоживанія вымораживанія и Semb acide

разлагаться при нагрѣваніи съ выдѣленіемъ уксусной кислоты для этого перегоняютъ смѣсь безводнаго уксуснокислаго натра съ крѣпкой уксусной кислотой и получаютъ чистую кислоту.

При комнатной температурѣ уксусная кислота представляетъ безцвѣтную, прозрачную, подвижную жидкость съ острымъ запахомъ. Кипитъ при 118°. Уд. в. гидрата при 15°—1,055. При смѣшеніи уксусной кислоты съ водой происходитъ сжатіе и плотность увеличивается, максимумъ сжатія и удѣльнаго вѣса 1,079 при 15,5° отвѣчаетъ моногидрату $C_2H_4O_2 + H_2O$, содержащему 77% чистой кислоты. Затѣмъ при дальнѣйшемъ разбавленіи кислоты плотность растворовъ уменьшается такъ, что 50%-ная кислота обладаетъ тѣмъ же удѣльнымъ вѣсомъ, что и 100%-ная, поэтому для опредѣленія крѣпости прибѣгаютъ къ титрованію раствора щелочами. Съ водой смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, притягиваетъ влагу изъ воздуха, въ спиртѣ и эфирѣ растворяется. Многія органическія соединенія, также фосфоръ и сѣра въ ней растворяются. Она ѣдка и нанѣжныхъ частяхъ кожи производитъ болѣзненныя раны. Уксусная кислота есть тѣло прочное, трудно окисляемое, такъ что такіе окислители, какъ марганцево-каліевая соль, двухромокаліевая соль окисляютъ ее только при нагрѣваніи, при обыкновенной же температурѣ они не дѣйствуютъ. Поэтому уксусная кислота служитъ какъ растворитель для веществъ которыя надо окислять; напр., для гидрохинона. Съ безводной сѣрной кислотой (SO_3) и нордгаузенской ($H_2S_2O_7$) образуетъ сульфокислоты — производныя сѣрной кислоты, типа $SO_2 < {R \atop OH}$, именно

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + SO_3 = SO_2 < {C_2H_3O_2 \atop OH}$$

Соли уксусной кислоты всѣ растворимы въ водѣ, исключая серебряной соли, трудно растворимой; изъ очень слабыхъ растворовъ (теплыхъ) соль выдѣляется въ видѣ иголокъ.

Щелочныя соли отличаются прочностью. При нагрѣваніи выше 300° онѣ раздагаются по общей схемѣ съ образованіемъ ацетона и углекислой соли щелочного металла:

$$2C_2H_3KO_2 = C_3H_6O + K_2CO_3$$

Щелочныя соли замѣчательны тѣмъ, что онѣ образуютъ кислыя со-

ли, хотя и металлъ и кислота одноатомны. Если испарять растворъ средней щелочной соли, то выкристаллизовывается кислая соль, содержащая частицу средней соли и частицу свободной кислоты: $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ Эти соединенія аналогичны соединеніямъ уксусной кислоты съ частицей воды (моногидратъ) или уксусной кислоты съ масляной. Гидратъ уксусной кислоты можно разсматривать какъ тригидратъ: $CH_3 \cdot COOH . H_2O = CH_3 - C(OH)_3$ Кислыя же соли можно разсматривать, какъ производныя этого гидрата: $CH_3 - C(OH)_2 - O . C_2H_3O$ гдѣ М-щелочной металлъ. Но вообще неизвѣстно какъ связаны эти молекулярныя соединенія

Уксуснокислый калій настолько легко растворимъ въ водѣ, что расплывается въ сыромъ воздухѣ. Уксуснокислый натрій кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ призмахъ, кристаллы не расплываются на воздухѣ. Уксуснокислый аммоній получается при насыщеніи уксусной кислоты амміакомъ въ видѣ кристаллической массы. При выпариваніи воднаго раствора этой соли, она распадается на амміакъ и уксусную кислоту, при перегонкѣ сухой соли, разлагается на воду и ацетамидъ $C_2H_3O.NH_2$. Изъ другихъ солей упомянемъ объ уксуснокисломъ свинцѣ или свинцовомъ сахарѣ $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Получается эта соль раствореніемъ глета (PbO) въ разведенной уксусной кислотѣ. Она растворяется въ водѣ и спиртѣ, хорошо кристаллизуется, на воздухѣ вывѣтривается. При нагрѣваніи плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ и при 100° отдаетъ всю воду, снова затвердѣвая. Если нагрѣвать выше, то уксуснокислый свинецъ опять плавится, отдѣляя одну треть уксусной кислоты въ видѣ угольной кислоты и ацетона, и снова затвердѣваетъ, обращаясь въ основную соль. Уксуснокислый свинецъ замѣчателенъ тѣмъ, что даетъ основныя соли, ихъ нѣсколько. Самая замѣчательная $Pb(C_2H_3O_2)_2 . 2PbO$ Получается взбалтываніемъ средней соли съ глетомъ при обыкновенной температурѣ, легче

при нагрѣваніи, окись свинца растворяется въ средней соли. Эта соль очень легко растворима въ водѣ и спиртѣ, первый растворъ называется СВИНЦОВОЙ ПРИМОЧКОЙ, второй - ГУЛЯРДОВОЙ ВОДОЙ. Водный растворъ основной свинцовой соли мутнѣетъ на воздухѣ подъ вліяніемъ углекислоты воздуха, причемъ осѣдаютъ СВИНЦОВЫЯ БѢЛИЛА, представляющія основной углекислый свинецъ, а въ растворѣ остается средняя соль $Pb(C_2H_3O_2)_2$. Если углекислоту пропускать чрезъ основную свинцовую соль, то весь избытокъ окиси свинца поглотится углекислотой, на этомъ и основанъ французскій способъ приготовленія свинцовыхъ бѣлилъ.

МѢДНАЯ СОЛЬ $Cu(C_2H_3O_2)_2+H_2O$ представляетъ кристаллы темнозеленаго цвѣта, растворимые въ водѣ. Образуется эта соль при раствореніи окиси мѣди въ уксусной кислотѣ. ОСНОВНАЯ УКСУСНО-КИСЛАЯ МѢДЬ получается дѣйствіемъ уксусной кислоты и воздуха на мѣдь. Для этого мѣдные листы смачиваются уксусомъ, а на югѣ - виноградными выжимками, образующаяся окись мѣди съ уксусной кислотой даетъ основную соль сине-зеленаго цвѣта. Эта соль употребляется какъ краска и извѣстна подъ названіемъ ЯРЬ-МѢДЯНКИ, въ водѣ не растворима. Если къ раствору средней мѣдной соли уксусной кислоты прибавить растворъ мышьяковистой кислоты, то получается зеленая краска извѣстная подъ названіемъ ШВЕЙНФУРТСКОЙ ЗЕЛЕНИ, она не имѣетъ постояннаго состава и вообще представляетъ соединеніе элементовъ окиси мѣди, уксусной и мышьяковистой кислоты.

Изъ другихъ солей извѣстна ЖЕЛѢЗНАЯ ОКИСНАЯ СОЛЬ, получаемая раствореніемъ гидрата окиси желѣза въ уксусной кислотѣ. При нагрѣваніи раствора этой соли происходитъ распаденіе на уксусную кислоту и гидратъ окиси желѣза. Эта реакція употребляется при количественномъ анализѣ для отдѣленія желѣза отъ марганца.

Совершенно тѣ же свойства представляетъ УКСУСНО АЛЮМИНІЕВАЯ СОЛЬ - аморфное вещество, распадающееся при нагрѣ -

ваніи до 100° на уксусную кислоту и гидратъ окиси алюминія реакція эта употребляется въ крашеніи. При дѣйствіи пара на ткань, пропитанную уксусно-кислымъ алюминіемъ происходитъ распаденіе гидратъ окиси алюминія остается въ фибрахъ ткани и образуетъ съ красящими веществами нерастворимое соединеніе, называемое ЛАКОМЪ, а уксусная кислота отмывается.

ПРОПІОНОВАЯ КИСЛОТА

$C_3H_6O_2$ (Acidum propionicum)

Пропіоновая кислота готовится окисленіемъ нормальнаго пропиловаго спирта $CH_3-CH_2-CH_2OH$, находящагося въ сивушномъ маслѣ, при помощи двухромокаліевой соли и сѣрной кислоты, или получается изъ ціанистаго этила C_2H_5CN (пропилнитрила), при дѣйствіи кислотъ или щелочей. Для этого этилосѣрно-кислый калій перегоняется съ желтой кровяной солью, получается синеродистый этилъ, который и разлагается разведенной ѣдкой щелочью.

$$C_2H_5CN + KOH + H_2O = C_2H_5COOH + NH_3$$

Пропіоновая кислота есть безцвѣтная жидкость съ запахомъ уксусной кислоты, кипитъ при 141° Съ водой смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, изъ водныхъ растворовъ выдѣляется хлористымъ кальціемъ въ видѣ маслянистаго слоя откуда и произошло ея названіе (πρῶτος -первый, πίωυ-жиръ. первая маслянистая кислота) Соли пропіоновой кислоты растворимы въ водѣ за исключеніемъ СЕРЕБРЯНОЙ СОЛИ. СВИНЦОВАЯ СОЛЬ ея настолько легко растворима въ водѣ что трудно получить ея кристаллы.

МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА $C_4H_8O_2$

Для масляной или бутириновой кислоты возможны два изомера. $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ — нормальная масляная кислота и $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}-CH-COOH$ -изомасляная кислота

НОРМАЛЬНАЯ МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА находится въ природѣ въ сво

бодномъ состояніи въ потѣ, въ мясномъ сокѣ, въ содержимомъ толстой кишки, въ калѣ, въ видѣ гексиловаго эфира въ маслѣ плодовъ Heracleum giganteum въ видѣ октиловаго эфира въ Pastinaca sativa, въ видѣ глицериноваго эфира въ свѣжемъ коровьемъ маслѣ. Коровье масло состоитъ изъ тѣхъ же глицеридовъ, какъ и жиры: кромѣ того оно содержитъ въ небольшомъ количествѣ глицериновые эфиры низшихъ кислотъ, масляной капроновой, каприловой, каприновой присутствіемъ которыхъ обусловливается низшая точка плавленія масла, хотя, главнымъ образомъ, на это вліяетъ олеиновый эфиръ. Близкими по составу къ коровьему маслу являются молоко: козье, кобылье, женское. Образуется при гніеніи влажнаго фибрина творога (содержится въ лимбургскомъ сырѣ) и при масляно-кисломъ броженіи сахаристыхъ веществъ. Для приготовленія масляной кислоты и пользуются этимъ броженіемъ, для чего свекловичный сахаръ прежде всего превращаютъ въ смѣсь глюкозъ, такъ какъ свекловичный сахаръ самъ броженію не подвергается, а глюкоза легко бродитъ. Превращеніе сахара въ глюкозу совершается посредствомъ виннокаменной кислоты, можно употреблять минеральныя кислоты, но неудобно, потому что онѣ обугливаютъ, разлагаютъ глюкозы. Жидкости даютъ стоять, при чемъ и происходитъ превращеніе:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \overset{+}{C_6H_{12}O_6} + \overset{-}{C_6H_{12}O_6}$$

Ферментомъ, вызывающимъ броженіе глюкозы служитъ гнилой сыръ, разболтанный въ кисломъ молокѣ, который и прибавляется къ раствору глюкозы.

Сначала въ жидкости происходитъ МОЛОЧНО-КИСЛОЕ БРОЖЕНІЕ, состоящее въ превращеніи глюкозы въ молочную кислоту.

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

Молочная кислота обязана своимъ происхожденіемъ дѣятельности многихъ организмовъ, между которыми первое мѣсто занимаетъ молочнокислая бацилла (Bacillus acidi lactici). Присутствіе молочно-кислыхъ бациллъ существенно связано съ

присутствіемъ кислорода въ бродящей жидкости, большую часть котораго онѣ и употребляютъ для своего проростанія Послѣ того какъ весь кислородъ израсходованъ молочно кислыя бациллы перестаютъ функціонировать, но за то оставленный ими, бѣдный кислородомъ, субстратъ является средой, благопріятной для развитія масляно-кислыхъ бактерій (*Bacillus amylobacter*), потому что эти бактеріи развиваются въ отсутствіи свободнаго кислорода (анаэробная бактерія) Начинается МАСЛЯНО КИСЛОЕ БРОЖЕНІЕ.

Bacillus amylobacter представляетъ цилиндрическія палочки, иногда отдѣльныя, иногда соединенныя въ цѣпи; несутъ на себѣ жгутики, посредствомъ которыхъ передвигаются въ жидкости, размножаются дѣленіемъ жизнедѣятельность *Bacillus amylobacter* заключается въ превращеніи молочной кислоты въ масляную съ выдѣленіемъ углекислоты и водорода

$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$$

По ходу выдѣляющихся газовъ судятъ о процессѣ броженія, прекращеніе выдѣленія газовъ указываетъ конецъ реакціи Броженіе ведется въ присутствіи мѣла, который препятствуетъ накопленію большого количества кислоты, а это необходимо, такъ какъ бактеріи не могутъ функціонировать въ сильно-кислой жидкости. Правильность броженія сопровождается однимъ внѣшнимъ явленіемъ, состоящимъ въ слѣдующемъ Известковая соль молочной кислоты сравнительно трудно растворима, поэтому по истеченіи нѣсколькихъ дней, смѣсь превращается въ массу кристалловъ молочно-кислаго кальція, указывающихъ на превращеніе глюкозы въ молочную кислоту Затѣмъ мало-по-малу масса кристалловъ начинаетъ растворяться съ выдѣленіемъ газовъ и образованіемъ маслянокислаго кальція По окончаніи броженія въ массѣ находятся, масляно-известковая соль и избытокъ мѣла Известковую соль превращаютъ въ натровую соль обрабатывая ее избыткомъ соды. Образующійся масляно-кислый натръ отдѣляютъ отъ получившагося углекислаго

кальція, выпариваютъ до выдѣленія кристалловъ и разлагаютъ крѣпкой сѣрной кислотой. Получается сѣрнокислый натръ, а свободная масляная кислота всплываетъ на поверхность въ видѣ маслянистаго слоя, который снимаютъ, высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. Нормальная масляная кислота есть густая жидкость, кипящая при 163°, запаха свойственнаго прогорклому коровьему маслу. Съ водой масляная кислота смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, хотя легко изъ нея выдѣляется растворомъ любой соли, напр. KCl. Соли масляной кислоты растворимы въ водѣ, при чемъ растворы солей пахнутъ масляной кислотой, это указываетъ на тотъ фактъ, что соли разлагаются водой. Для масляной кислоты характерною является ИЗВЕСТКОВАЯ СОЛЬ, которая легче растворима въ холодной водѣ, чѣмъ въ горячей, а потому при кипяченіи холоднаго раствора, соль почти сполна выдѣляется, а при охлажденіи вновь растворяется. Соли масляной кислоты хотя легко растворимы въ водѣ, но смачиваются ею плохо. Сочетаніе этихъ двухъ свойствъ обусловливаетъ весьма любопытное явленіе: если возьмемъ соль и будемъ бросать ее маленькими кусочками въ воду, то они не тонутъ, а остаются на поверхности и при раствореніи быстро вращаются, какъ бы обладая произвольнымъ движеніемъ. Это явленіе объясняется тѣмъ, что они сильно растворимы въ водѣ, но ею не смачиваются.

Другой изомеръ ИЗО-МАСЛЯНАЯ или ИЗО-БУТИРИНОВАЯ кислота находится въ свободномъ состояніи въ цареградскихъ стручкахъ (Ceratonia siliqua), въ корнѣ Arnica montana въ видѣ октиловаго эфира въ Pastinaca sativa, въ видѣ этиловаго эфира въ кротоновомъ маслѣ. Изъ стручковъ кислота добывается перегонкой съ водой. Получается она окисленіемъ изо-бутиловаго спирта, находимаго въ сивушномъ маслѣ. Кислота не смѣшивается съ водой во всѣхъ пропорціяхъ (1 часть кислоты требуетъ не менѣе 5 частей воды). Кипитъ при 154°. Уд. в. ея менѣе уд. в. нормальной масляной кислоты. Известковая соль ея более

растворима въ горячей, нежели въ холодной водѣ.

ВАЛЕРІАНОВАЯ КИСЛОТА

$C_5H_{10}O_2$ (Acidum valerianicum)

Валеріановая кислота имѣетъ нѣсколько изомеровъ

НОРМАЛЬНАЯ ВАЛЕРІАНОВАЯ КИСЛОТА или ПРОПИЛ-УКСУСНАЯ КИСЛОТА $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ получается окисленіемъ соотвѣтствующаго альдегида, валераль-альдегида $C_5H_{10}O$ она представляетъ жидкость, кипящую при 186°. Она найдена между продуктами сухой перегонки дерева; при кристаллизаціи уксуснокислаго натрія изъ дистиллата сухой перегонки дерева въ маточномъ разсолѣ остаются кислоты: пропіоновая, (которая и добывается изъ этого осадка для продажи), нормальная масляная и нормальная валеріановая кротоновая и ангеликовая.

Самая важная есть ИЗО-ВАЛЕРІАНОВАЯ или обыкновенная валеріановая кислота. Находится въ свободномъ состояніи въ корняхъ растеній валеріана (Valeriana officialis) и ангелики (Angelica archangelica), въ ягодахъ калины (Viburnus opulus), въ видѣ глицериноваго эфира въ рыбьемъ жирѣ. Образуется при разложеніи бѣлковыхъ веществъ, такъ она имѣется въ нѣкоторыхъ старыхъ сырахъ (рокфорскій). Готовится изо-валеріановая кислота окисленіемъ изо-амиловаго спирта, находящагося въ сивушномъ маслѣ; изо-амиловый спиртъ состоитъ изъ смѣси нѣсколькихъ изомеровъ, преобладающими являются два изомера: одинъ ИЗО-БУТИЛЪ-КАРБИНОЛЪ $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-CH_2OH$

другой изомеръ также ИЗО-БУТИЛЪ-КАРБИНОЛЪ нѣсколько иного строенія

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2OH$$

Окисленіемъ этой смѣси получается изо-валеріановая кислота, состоящая также изъ двухъ изомеровъ:

1) изъ перваго изо-бутилъ-карбинола получается кислота

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH-CH_2-COOH$$

которую можно представить, какъ пропіоновую кислоту CH_3-CH_2-COOH въ которой два водорода въ группѣ CH_3 замѣщены ме-

тильными группами, почему полученная кислота и называется ДИМЕТИЛПРОПІОНОВОЙ

2) Изъ другого изомера образуется кислота

$$CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CHOO$$

которую можно представить какъ уксусную кислоту CH_3-COOH въ которой одинъ водородъ группы CH_3 замѣщенъ метильной группой, а другой водородъ - этиловой группой. Поэтому эта кислота носитъ названіе МЕТИЛЭТИЛУКСУСНОЙ кислоты. Въ образующейся смѣси кислотъ преобладаетъ диметилпропіоновая кислота. Смѣсь эта вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, но собственно говоря, эта способность вращать плоскость поляризаціи принадлежитъ, какъ и въ смѣси изо-амиловыхъ спиртовъ, одному изомеру - метилэтилуксусной кислотѣ. Кислота отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо, тогда какъ соотвѣтствующій ей спиртъ отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво. Если получить соли этихъ кислотъ и перекристаллизовать ихъ, то второй изомеръ изо-валеріановой кислоты исчезнетъ, потому что всѣ соли этой кислоты плохо кристаллизуются.

Окисленіе изо-амиловаго спирта совершается посредствомъ двухромокаліевой соли и сѣрной кислоты. Окисленіе ведется такимъ образомъ. Реторту, въ которой производятъ окисленіе, ставятъ оттянутымъ концомъ вверхъ и соединяютъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Въ реторту вносятъ куски двухромокислаго калія и обливаютъ ихъ смѣсью изо-амиловаго спирта и сѣрной кислоты. Сначала жидкость разогрѣвается сама собой, затѣмъ ее подогрѣваютъ. Изо-амиловый спиртъ превращается въ альдегидъ изо-валеріановой кислоты, кипящій при 92°. Пары альдегида поднимаются по холодильнику вверхъ; но конца его не достигаютъ, превращаясь въ жидкость и стекая обратно. Когда альдегидъ окисляется въ кислоту, мѣняютъ положеніе холодильника и отгоняютъ валеріановую кислоту. Продуктомъ окисленія кромѣ валеріановой кислоты получается валеріано-амиловый эфиръ, потому что валеріановая

кислота съ изоамиловымъ спиртомъ даетъ сложный эфиръ, который при этихъ условіяхъ противостоитъ окисленію. Когда смѣсь окисленныхъ продуктовъ отогнана, то перегонъ насыщаютъ углекислымъ натромъ. Валеріановая кислота переходитъ въ натровую соль, а эфиръ въ углекисломъ натрѣ не растворяется при обыкновенной температурѣ и всплываетъ въ видѣ маслянистаго слоя, который и отдѣляютъ. Остающуюся соль разлагаютъ сѣрной кислотой. Валеріановая кислота мало растворима въ водѣ, содержащей соль, почему она всплываетъ на поверхность, ее снимаютъ, осушаютъ хлористымъ кальціемъ и перегоняютъ. Получается жидкость кипящая при 175°. Изо-валеріановая кислота въ водѣ растворима не во всѣхъ пропорціяхъ (1 часть кислоты требуетъ 30 частей воды). Соли ея очень сходны съ солями масляной кислоты, въ водѣ легко растворимы, но смачиваются ею плохо. Характерною солью является ЦИНКОВАЯ СОЛЬ, трудно растворимая въ водѣ и хорошо кристаллизующаяся въ большихъ игольчатыхъ кристаллахъ.

Упомянемъ еще о ПСЕВДОВАЛЕРІАНОВОЙ или ТРИМЕТИЛУКСУСНОЙ кислотѣ. $CH_3-C(CH_3)_2-COOH$ (Это есть уксусная кислота, въ которой три водорода радикала замѣщены метильными группами). Эта кислота была получена Бутлеровымъ (1873) рядомъ характерныхъ реакцій, исходя изъ простыхъ сравнительно матеріаловъ.

Исходнымъ продуктомъ служилъ хлорангидридъ уксусной кислоты - хлористый ацетилъ CH_3-COCl, который дѣйствіемъ цинкметила $Zn<^{CH_3}_{CH_3}$ переводится въ соотвѣтствующій третичный бутиловый спиртъ триметилкарбинолъ $CH_3-C(CH_3)_2-OH$. Изъ этого спирта дѣйствіемъ PJ_3 добывается соотвѣтствующій іодюръ $CH_3-C(CH_3)_2-J$. Изъ іодюра при помощи ціанистаго калія получается нитрилъ $CH_3-C(CH_3)_2-CN$, изъ котораго кипяченіемъ съ водой въ присутствіи соляной кислоты образуется искомая кислота

$$CH_3-C(CH_3)_2-CN + HCl + 2H_2O = CH_3-C(CH_3)_2-COOH + NH_4Cl$$

псевдовалеріановая кислота есть тѣло твердое при обыкновенной температурѣ, плавится при 35°, кипитъ при 164°.

КАПРОНОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_{12}O_2$

По теоріи возможны восемь капроновыхъ кислотъ (гексиловыхъ), изъ которыхъ въ настоящее время извѣстно семь. Изъ нихъ самая важная НОРМАЛЬНАЯ КАПРОНОВАЯ кислота $CH_3-(CH_2)_4-CO_2H$ (Шеврель, 1822), содержащаяся въ кокосовомъ маслѣ, въ видѣ глицериноваго эфира въ коровьемъ маслѣ, лимбургскомъ сырѣ; кромѣ того имѣется въ цвѣтахъ *Satyrium hircinum*, въ потѣ и образуется при окисленіи бѣлковыхъ веществъ и высшихъ жирныхъ кислотъ. Точка кипѣнія 205°.

ЭНАНТОВАЯ КИСЛОТА $C_7H_{14}O_2$

Энантовая или гептиловая кислота получается легко при окисленіи касторовaго масла (при перегонкѣ съ KOH). Представляетъ жидкость, затвердѣвающую при охлажденіи въ кристаллическую массу, плавящуюся при -10°. Кипитъ при 228°.

КАПРИЛОВАЯ КИСЛОТА $C_8H_{16}O_2$

Каприловая кислота встрѣчается въ видѣ глицериноваго эфира въ коровьемъ маслѣ, кокосовомъ маслѣ, въ видѣ изоациловаго эфира въ сивушномъ маслѣ въ отгонѣ послѣ изоамиловаго спирта. Ниже 16° затвердѣваетъ. Кипитъ при 236°.

ПЕЛАРГОНОВАЯ КИСЛОТА. $C_9H_{18}O_2$

Пеларгоновая кислота находится въ *Pelargonium vascum* Получается окисленіемъ олеиновой кислоты и масла руты (*Ruta graveolus*). Точка кипѣнія 252°

КАПРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{10}H_{20}O_2$

Каприновая или дециловая кислота находится въ коровьемъ и кокосовомъ маслѣ, въ бараньемъ жирѣ. Каприновая кислота есть тѣло твердое при обыкновенной температурѣ, плавится при 31°.

Листъ 9-ый

ЛАУРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{12}H_{24}O_2$

Лауриновая кислота находится въ видѣ глицериноваго эфира въ лавровомъ маслѣ (*Laurus nobilis*), въ кокосовомъ маслѣ (*Cocus nucifera*). Точка плавленія 48°.

МИРИСТИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{14}H_{28}O_2$

Миристиновая кислота находится въ маслѣ мускатнаго орѣха (*Myristica moschata*) въ спермацетѣ. Точка плавленія 53°.

Изъ высшихъ кислотъ ряда $C_nH_{2n}O_2$ наибольшее значеніе въ техникѣ имѣютъ три слѣдующія.

Пальмитиновая кислота $C_{16}H_{32}O_2$
Маргариновая кислота $C_{17}H_{34}O_2$
Стеариновая кислота $C_{18}H_{36}O_2$

Эти кислоты вмѣстѣ съ непредѣльной кислотой - олеиновой $C_{18}H_{34}O_2$ находятся въ жирахъ въ видѣ глицериновыхъ эфировъ, изъ которыхъ и получаются омыленіемъ щелочами или водянымъ паромъ. Изъ смѣси кислотъ, полученной изъ жировъ, предварительно удаляютъ олеиновую кислоту. Для этого смѣсь кислотъ кипятятъ съ глетомъ и водой и полученныя свинцовыя соли кислотъ (составляющія основаніе пластырей), обрабатываютъ эфиромъ, тогда растворяется только лишь свинцовая соль олеиновой кислоты, а соли остальныхъ кислотъ остаются въ осадкѣ. Для раздѣленія оставшихся кислотъ употребляютъ способъ ДРОБНОЙ или ФРАКЦІОНИРОВАННОЙ кристаллизаціи. Кислоты растворяютъ въ горячемъ спиртѣ, затѣмъ охлаждаютъ, при чемъ кислоты выкристаллизовываются изъ раствора. При этой кристаллизаціи выдѣляется преимущественно кислота съ наибольшимъ вѣсомъ частицы. Осадокъ еще нѣсколько разъ растворяютъ и кристаллизуютъ, пока не получатъ чистой кислоты. Этотъ способъ раздѣленія примѣняется когда въ смѣси преобладаетъ высшая кислота. Если же пре

обладаетъ кислота съ меньшимъ вѣсомъ частицы, то примѣняютъ способъ ДРОБНАГО или ФРАКЦІОНИРОВАННАГО ОСАЖДЕНІЯ или НАСЫЩЕНІЯ. Если кислоты даютъ соли, нерастворимыя при данныхъ условіяхъ въ водѣ или спиртѣ и если мы будемъ насыщать смѣсь кислотъ именно тѣмъ, что даетъ нерастворимыя соли, то первымъ выпадающимъ осадкомъ будетъ являться кислота съ высшимъ вѣсомъ частицы при томъ условіи, что количество основанія не достаточно для образованія соли со всѣмъ количествомъ кислотъ, находящимся въ смѣси. Положимъ, требуется изъ смѣси кислотъ выдѣлить пальмитиновую кислоту. Послѣ отдѣленія олеиновой кислоты изъ нерастворимаго въ эфирѣ осадка вновь выдѣляютъ свободныя кислоты кипяченіемъ съ соляной кислотой, растворяютъ ихъ въ спиртѣ, насыщаютъ амміакомъ и прибавляютъ нагрѣтаго спиртового раствора уксуснокислаго магнія. При этомъ сначала выпадаетъ соль кислоты съ высшимъ вѣсомъ частицы. Уксуснокислаго магнія прибавляютъ столько, чтобы выдѣлить седьмую часть всѣхъ жирныхъ кислотъ. Образовавшійся осадокъ, состоящій преимущественно изъ соли стеариновой кислоты, удаляютъ и жидкость продолжаютъ осаждать по частямъ. Къ отфильтрованной жидкости прибавляютъ еще седьмую часть соли магнія и получаютъ осадокъ, уже болѣе богатый пальмитиновой кислотой. Осаждая въ третій разъ новое количество этой соли. При слѣдующихъ четырехъ осажденіяхъ получимъ соли низшихъ гомологовъ пальмитиновой кислоты. Собранные осадки отдѣльно разлагаютъ соляной кислотой и съ каждой порціей, полученныхъ такимъ образомъ кислотъ, повторяютъ ту же операцію, т.е. осаждаютъ по частямъ, отбрасываютъ первыя порціи, содержащія соли высшихъ кислотъ и послѣднія, состоящія изъ солей низшихъ гомологовъ. Такъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока различныя порціи, полученныя при фракціонированномъ осажденіи, не будутъ плавиться при одной и той же температурѣ, а именно при 62°.

ПАЛЬМИТИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{16}H_{32}O_2$

Пальмитиновая кислота получается изъ жидкихъ жировъ (прованскаго масла, миндальнаго). Лучше получать ее изъ кокосоваго масла, почти не содержащаго стеариновой кислоты. Пальмитиновая кислота есть тѣло твердое, кристаллическое, нерастворимое совершенно въ водѣ, растворимое въ спиртѣ; изъ спиртового раствора кристаллизуется въ пластинчатыхъ перламутровыхъ кристаллахъ. Плавится при 62°. Соли пальмитиновой кислоты по своимъ свойствамъ весьма сходны съ солями стеариновой и маргариновой кислотъ Соли нерастворимы въ водѣ, за исключеніемъ щелочныхъ солей. И то эти соли растворимы только въ небольшомъ количествѣ воды, потому что избытокъ воды разлагаетъ ихъ на свободную щелочь и кислую соль, которая осаждается въ видѣ творожистаго осадка:

$$2C_{16}H_{31}NaO_2 + H_2O = NaOH + C_{16}H_{31}NaO_2 . C_{16}H_{32}O_2$$

Выдѣленіе свободной щелочи дѣйствіемъ воды объясняетъ примѣненіе мыла для удаленія грязи; ѣдкая щелочь удаляетъ жировыя части, способствующія приставанію грязи. Съ жесткою солью стираніе, напр. бѣлья, мытье рукъ происходитъ дурно вслѣдствіе образованія нерастворимыхъ въ водѣ и ею неразлагаемыхъ известковыхъ солей пальмитиновой и стеариновой кислотъ.

Въ спиртѣ щелочная соль растворима во всѣхъ пропорціяхъ; раствореніемъ солей въ спиртѣ и выпариваніемъ получаются прозрачныя мыла. При нагрѣваніи большая часть солей разлагается, но подъ уменьшоннымъ давленіемъ или при перегонкѣ съ перегрѣтымъ паромъ можно получать соли безъ разложенія.

МАРГАРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{17}H_{34}O_2$

Маргариновая кислота долгое время отрицалась, какъ самостоятельный продуктъ въ жирахъ. Изъ жировъ ее трудно получить въ чистомъ видѣ, такъ что неизвѣстно, содержитъ ли

промежуточная порція при дробномъ осажденіи маргариновую кислоту, или это есть только смѣсь пальмитиновой и стеариновой кислотъ, тѣмъ болѣе что температуры плавленія какъ этой смѣси, такъ и маргариновой кислоты очень близки Вообще весьма интересное явленіе представляютъ смѣси двухъ жирныхъ кислотъ Именно эти смѣси плавятся при температурѣ низшей, чѣмъ среднее температуръ плавленія кислотъ входящихъ въ составъ смѣси, а иногда онѣ плавятся и при температурѣ, которая ниже температуры плавленія болѣе легкоплавко кислоты Такъ смѣсь 10 частей стеариновой кислоты (плавящейся при 69,2°) и 20 частей пальмитиновой кислоты (плавящейся при 62°) плавится при 60°. Лишь только въ послѣднее время маргариновая кислота была получена синтетически изъ цетиловаго спирта $C_{16}H_{34}O_2$, находящагося въ спермацетѣ (Изъ спирта былъ полученъ діанюръ $C_{16}H_{33}CN$, который дѣйствіемъ соляной кислоты переводится въ кислоту $C_{17}H_{34}O_2$). Точка плавленія маргариновой кислоты 59,9°.

СТЕАРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{18}H_{36}O_2$

Стеариновая кислота находится по преимуществу въ твердыхъ жирахъ: въ бараньемъ, бычачьемъ салѣ

Стеариновая кислота представляетъ бѣлую кристаллическую массу, не растворимую въ водѣ, но растворимую въ спиртѣ и эфирѣ. Плавится при 69,2°. Стеариновая кислота получается также дѣйствіемъ іода на олеиновую кислоту въ запаянныхъ трубкахъ, выдѣляется водородъ, который соединяется съ іодомъ и образуетъ іодоводородъ, а послѣдній дѣйствуетъ ово дораживающимъ образомъ на олеиновую кислоту. Этотъ способъ вслѣдствіе дороговизны олеиновой кислоты не употребляется

АРАХИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{20}H_{40}O_2$

Арахиновая кислота находится въ маслѣ какао, земляныхъ орѣхахъ (*Arachis hypogaea*) точка плавленія 75°

ЦЕРОТИНОВАЯ КИСЛОТА $C_{27}H_{54}O_2$

Церотиновая кислота находится въ свободномъ состояніи въ пчелиномъ воскѣ. Та часть воска, которая растворима въ кипящемъ безводномъ спиртѣ, содержитъ главнымъ образомъ церотиновую кислоту Спиртовую вытяжку воска испаряютъ, переводятъ въ свинцовую соль и разлагаютъ церотиновую соль уксусной кислотой Затѣмъ свободную церотиновую кислоту еще разъ перекристаллизовываютъ. Плавится кислота при 70°.

МИРИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА $C_{30}H_{60}O_2$

Мирицилова или мелиссиновая кислота получается изъ пальмитино-мирицилового эфира, находящагося въ нерастворимой въ спиртѣ части пчелинаго воска. Точка плавленія 91°.

---)//(---

ПРОИЗВОДНЫЯ КИСЛОТЪ

Производныя кислотъ самостоятельнаго значенія не имѣютъ, кромѣ сложныхъ эфировъ, употребляемыхъ въ практикѣ. Остальныя производныя служатъ для синтеза различныхъ соединеній. Къ этимъ производнымъ кислотъ относятся: ХЛОРАНГИДРИДЫ, АНГИДРИДЫ, АМИДЫ, ГАЛОИДО-ПРОИЗВОДНЫЯ (хлоро, бромо и іодо - замѣщенныя кислоты) и СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

ХЛОРАНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ.

Хлорангидриды кислотъ представляютъ собою кислоты, въ которыхъ водный остатокъ замѣщенъ хлоромъ. Характеризуются они группой $COCl$, соединенной съ радикаломъ, такъ что формула ихъ $R\text{-}COCl$. Способы полученія хлорангидридовъ заключаются въ дѣйствіи хлористыхъ соединеній фосфора, PCl_3, PCl_5 $POCl_3$ на кислоты или ихъ соли.

Для приготовленія бромангидридовъ берутся соотвѣтствующія бромистыя соединенія фосфора. На практикѣ можно поступать также, какъ и при приготовленіи бромистыхъ производныхъ

спиртовъ, т.е не брать готовыхъ бромистыхъ соединеній фосфора, а чистый фосфоръ обливать гидратомъ кислоты и въ растворъ прибавлять бромъ.

Іодангидриды получаются двойнымъ обмѣномъ изъ хлоръ или бромъ - ангидридовъ при дѣйствіи іодистаго калія.

Съ пятихлористымъ фосфоромъ реакція идетъ очень бурно и при обыкновенной температурѣ

$$PCl_5 + CH_3COOH = POCl_3 + CH_3COCl + HCl$$

Реакцію ведутъ такимъ образомъ, что въ реторту помѣщаютъ пятихлористый фосфоръ и осторожно по каплямъ приливаютъ кислоту. Эта реакція выдѣляетъ такъ много тепла, что каждая капля кислоты вызываетъ сильное повышеніе температуры и испареніе образующагося хлорангидрида. Съ хлорокисью фосфора реакція течетъ такъ

$$POCl_3 + 3\,CH_3COONa = 3\,CH_3COCl + Na_3PO_4$$

Обыкновенно хлорангидриды получаются при дѣйствіи трехлористаго фосфора. Реакція идетъ глаже и спокойнѣе, чѣмъ въ предыдущихъ случаяхъ. Гидратъ кислоты и трехлористый фосфоръ можно прямо смѣшивать, температура повышается не много. Взятыя тѣла сразу не реагируютъ, а сначала растворяютъ другъ друга, послѣ чего наступаетъ взаимодѣйствіе съ образованіемъ двухъ слоевъ: нижній - густой заключаетъ фосфористую кислоту, а верхній - хлорангидридъ кислоты, который отгонкой получается въ чистомъ видѣ. Эта реакція требуетъ нагрѣванія.

$$PCl_3 + 3\,CH_3COOH = H_3PO_3 + 3\,CH_3COCl$$

Этотъ способъ хорошъ тѣмъ, что тутъ не выдѣляется газъ (HCl), какъ это происходитъ при реакціи съ PCl_5. Полученный хлорангидридъ еще разъ фракцинируютъ для удаленія избытка кислоты, который необходимъ, потому что въ случаѣ избытка PCl_3 образуются мало изслѣдованныя сложныя соединенія фосфо-

ра и элементовъ кислоты. Хлорангидриды кислотъ суть жидкости съ острымъ запахомъ, перегоняются безъ разложенія. Точки кипѣнія ихъ лежатъ ниже точекъ кипѣнія соотвѣтствующих кислотъ. Такъ напр., уксусная кислота кипитъ при 118°, хлористый ацетилъ C_2H_3OCl при 55°, бромистый ацетилъ при 81°, а іодистый ацетилъ при 108°. Хлорангидриды дымятъ на воздухѣ вслѣдствіе летучести и реагированія съ водяными парами. Съ водою не смѣшиваются, а будучи тяжелѣе воды, тонутъ въ ней, а затѣмъ чрезвычайно легко и энергично реагируютъ съ нею даже при обыкновенной температурѣ:

$$\overset{CH_3}{\overset{|}{COCl}} + H_2O = \overset{CH_3}{\overset{|}{COOH}} + HCl$$

Подобнымъ образомъ хлорангидриды реагируютъ со всѣми тѣлами, содержащими водные остатки, составленными по типу воды (со спиртами, гидратами кислотъ и т.п.)

ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТИЛЪ C_2H_3OCl представляетъ безцвѣтную, легк подвижную жидкость, весьма ѣдко дѣйствующую на глаза, дымящуюся на воздухѣ. Весьма легко подвергается реакціямъ двойного разложенія. При дѣйствіи хлора на хлористый ацетилъ, образуется ХЛОРИСТЫЙ ХЛОРАЦЕТИЛЪ $CH_2Cl\,COCl$. Окончательнымъ продуктомъ замѣщенія хлоромъ водорода хлористаго ацетила является ХЛОРИСТЫЙ ТРИХЛОРАЦЕТИЛЪ $CCl_3\,COCl$ Хлорангидриды кислотъ имѣютъ очень важное значеніе для синтеза. Помощью ихъ могутъ быть приготовлены различныя тѣла.

АНГИДРИДЫ КИСЛОТЪ

Ангидриды кислотъ составлены также какъ и спиртовые ангидриды (простые эфиры): $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O$ Два радикала данной кислоты связываются между собою при посредствѣ кислорода, напр., $\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!>\!O$ Эти тѣла могутъ быть представлены, какъ происходящія чрезъ выступленіе частицы воды изъ двухъ частицъ кислоты, напр.:

$$C_2H_3OOH + C_2H_3OOH - H_2O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!>\!O$$

Но ангидриды одноосновныхъ одноатомныхъ кислотъ никогда не образуются прямымъ выдѣленіемъ воды. Для двуосновныхъ кислотъ существуютъ реакціи образованія ангидридовъ чрезъ выступленіе частицы воды. Получаются ангидриды кислотъ дѣйствіемъ хлорангидридовъ кислотъ на безводныя щелочныя соли тѣхъ же кислотъ,

$$C_2H_3OCl + C_2H_3OONa = NaCl + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O$$

Если же хлорангидридомъ кислоты будемъ дѣйствовать на соль какой нибудь другой кислоты, то получимъ СМѢШАННЫЙ АНГИДРИДЪ:

$$C_2H_3OCl + C_4H_7OONa = NaCl + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_7O \end{matrix} \rangle O$$

Ангидриды кислотъ получаются дѣйствіемъ хлорокиси фосфора или пятихлористаго фосфора на щелочныя соли кислотъ, при чемъ сначала образуются хлорангидриды:

$$2\,C_2H_3OONa + POCl_3 = 2\,C_2H_3OCl + NaCl + NaPO_3$$

$$2\,C_2H_3OCl + 2\,C_2H_3OONa = 2\,NaCl + 2\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O$$

или - съ пятихлористымъ фосфоромъ, (изображая реакцію однимъ уравненіемъ):

$$6\,C_2H_3OONa + PCl_5 = 5\,NaCl + 3\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O + NaPO_3$$

Ангидриды кислотъ получаются также при дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ на гидраты кислотъ:

$$C_2H_3OCl + C_2H_3OOH = HCl + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O$$

Ангидриды кислотъ суть жидкости или (при большомъ частичномъ вѣсѣ) твердыя вещества средней реакціи, растворимы въ спиртѣ и эфирѣ. Въ водѣ они не растворяются, но постепенно разлагаются ею, превращаясь въ гидраты кислотъ:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O + H_2O = 2\,C_2H_3OOH$$

При перегонкѣ простые ангидриды получаются безъ разложенія, а смѣшанные разлагаются на два простыхъ ангидрида:

$$2\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_4H_7O \end{matrix} \rangle O = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O + \begin{matrix} C_4H_7O \\ C_4H_7O \end{matrix} \rangle O$$

точки кипѣнія ангидридовъ лежатъ выше точекъ кипѣнія соотвѣтствующихъ кислотъ, такъ уксусная кислота кипитъ при 118,° а ангидридъ ея - при 137.°

АМИДЫ КИСЛОТЪ

Амиды кислотъ представляютъ собою кислоты, въ которыхъ водный остатокъ замѣщенъ амидной группой NH_2. Общая формула ихъ будетъ: $R-CONH_2$ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНІЯ: 1) Самый простой, хотя и не совсѣмъ удобный способъ полученія кислотныхъ амидовъ состоитъ въ выдѣленіи воды изъ аммiачныхъ солей жирныхъ кислотъ при ихъ перегонкѣ:

$$\overset{R}{\underset{}{CO}}.ONH_4 - H_2O = \overset{R}{CO}NH_2$$

Но эта реакція нечистая, неполная. Вода, вѣроятно, частью вновь присоединяется къ амиду и только частью идетъ написанная реакція. Впрочемъ эту реакцію предлагаютъ вести не съ аммiачною солью, а съ какой либо другой, напр. натріевой, смѣшивая ее съ эквивалентнымъ количествомъ хлористаго аммонія и подвергая смѣсь перегонкѣ, при чемъ сначала образуется аммiачная соль, разлагающаяся затѣмъ съ образованіемъ амида и воды: $C_2H_3OONa + NH_4Cl = NaCl + C_2H_3O.ONH_4$

$$C_2H_3O.ONH_4 = H_2O + C_2H_3O.NH_2$$

Неудобство этой реакціи то, что должна отсутствовать вода. Реакція нѣсколько лучше идетъ въ запаянной трубкѣ.

2) Болѣе удобный способъ, дающій большій выходъ амида состоитъ въ дѣйствіи аммiака на хлорангидриды кислотъ:

$$C_2H_3O.Cl + 2NH_3 = NH_4Cl + C_2H_3ONH_2$$

3) Амиды получаются также нагрѣваніемъ сложныхъ эфировъ съ аммiакомъ, иногда даже при взбалтываніи ихъ на холоду:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5OH$$

4) Присоединеніемъ воды къ ціанистымъ соединеніямъ спиртовыхъ радикаловъ, содержащихъ однимъ атомомъ углерода менѣе,

чѣмъ амидъ, который желаютъ получить:

$$CH_3CN + H_2O = CH_3CONH_2$$

Присоединеніе воды достигается нерѣдко раствореніемъ нитрила въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, или въ кристаллической уксусной кислотѣ съ крѣпкой сѣрной, или взбалтываніемъ съ крѣпкой соляной кислотой на холоду; наконецъ также дѣйствіемъ перекиси водорода.

СВОЙСТВА. Кислотные амиды хотя и представляютъ производныя аммiака, но обладаютъ слабыми основными свойствами, которыя очевидно утрачены вслѣдствіе вліянія электроотрицательныхъ свойствъ кислотной группы. Хотя они способны прямымъ слаганіемъ съ кислотами давать соли, въ отсутствіи воды, въ видѣ твердыхъ кристаллическихъ тѣлъ, но эти соли непостоянны. Связь амидной группы съ кислотными радикалами очень слаба въ сравненіи со связью съ спиртовыми радикалами. Амиды легко омыляются при нагрѣваніи съ разжиженными кислотами или со щелочами и связь съ группой NH_2 разрывается:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3$$

Кислотные амиды представляютъ большею частью кристаллическія тѣла, растворимыя въ спиртѣ и эфирѣ. Низшіе члены растворимы въ водѣ и перегоняются безъ разложенія.

АЦЕТАМИДЪ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$ представляетъ безцвѣтные иглистые кристаллы, растворимые въ водѣ и въ спиртѣ и не растворимые въ холодномъ эфирѣ. Плавится при 82°, кипитъ при 222°. Отличается своимъ характернымъ мышинымъ запахомъ.

Амиды можно разсматривать также, какъ замѣщенные аммiаки. Соотвѣтственно числу замѣщенныхъ водородовъ въ аммiакѣ амиды бываютъ ПЕРВИЧНЫЕ $N \begin{matrix} -C_2H_3O \\ -H \\ -H \end{matrix}$, ВТОРИЧНЫЕ $N \begin{matrix} -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \\ -H \end{matrix}$ и ТРЕТИЧНЫЕ $N \begin{matrix} -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \end{matrix}$

Вторичные амиды получаются нагрѣваніемъ нитриловъ съ кислотами:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} = N \begin{matrix} -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \\ -H \end{matrix}$$

Третичные же амиды образуются при дѣйствіи нитриловъ на ангидриды кислотъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} > O = N \begin{matrix} -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \\ -C_2H_3O \end{matrix}$$

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Ранѣе мы разсматривали сложные эфиры, образуемые минеральными кислотами и спиртами. Теперь разсмотримъ сложные эфиры, даваемые органическими кислотами и спиртами. Сложные эфиры органическихъ кислотъ и спиртовъ образуются точно также, какъ сложные эфиры минеральныхъ кислотъ и спиртовъ при прямомъ дѣйствіи гидратовъ кислотъ на спирты. Но эта реакція не служитъ обыкновенно для полученія сложныхъ эфировъ вслѣдствіе того, что требуется продолжительное время для ея теченія. Однако эта реакція образованія сложныхъ эфировъ интересна въ томъ отношеніи, что даетъ объясненіе нѣкоторымъ явленіямъ, наблюдаемымъ въ винодѣліи. Реакція течетъ очень медленно. При смѣшеніи эквивалентныхъ количествъ кислоты и спирта при обыкновенной температурѣ въ первые часы не замѣчается никакого взаимодѣйствія между ними, даже титрованіемъ нельзя уловить исчезновенія кислоты и спирта. Черезъ сутки 0,01 того и другого входитъ въ реакцію. Черезъ восемь дней 0,06 кисоты и спирта взойдутъ въ реакцію Съ теченіемъ времени реакція продолжается, замедляясь все болѣе и болѣе и достигаетъ предѣла при обыкновенной температурѣ, какъ показали опыты Бертло, черезъ срокъ отъ 4 до 5 лѣтъ. Эта реакція ускоряется при нагрѣваніи, но и при 100° кончается черезъ 7 дней. При высшихъ температурахъ, что возможно для низшихъ кислотъ и спиртовъ (они выдерживаютъ температуру въ 150° въ запаянныхъ трубкахъ) эта реакція течетъ еще скорѣе, требуя нѣсколькихъ часовъ. Особеннаго вниманія заслуживаетъ реакція образованія сложныхъ эфировъ, совершающаяся при обыкновенной температурѣ, потому что она даетъ объясненіе тому факту, что старыя вина по качеству

лучше новыхъ. Букетъ вина обусловливается запахомъ сложныхъ эфировъ, образующихся въ винѣ при долгомъ стояніи. Первое спиртовое броженіе вина происходитъ быстро и бурно. Броженіе виноградного вина совершается подъ вліяніемъ грибка Saccharomyces ellipsoideus, который отличается отъ Saccharomyces cerevisiae своей эллиптической формой, почему эти грибки называются ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫМИ дрожжами. Кромѣ того замѣчается разница въ дѣйствіи этихъ двухъ видовъ Saccharomyces'a Эллипсоидальный грибокъ не доводитъ броженіе до той полноты, какъ пивной шаровидный грибокъ, (Saccharomyses cerevisiae) такъ что послѣ броженія, часть сахара въ винѣ остается нетронутой.

Когда главное броженіе кончилось, то происходитъ дображиваніе вина, совершающееся подъ вліяніемъ другихъ организмовъ, изъ которыхъ главнымъ является Micoderma vini который и совершаетъ часть тѣхъ медленныхъ и слабыхъ броженій, какія обусловливаютъ образованіе букета вина. Mycoderma vini подобно Mycoderma aceti живетъ и размножается на поверхности готоваго вина и не окисляетъ жидкости, а производитъ дображиваніе, заключающееся въ слѣдующемъ. Виноградный сокъ молодого вина содержитъ кромѣ углеводовъ еще бѣлковыя вещества. Въ старомъ винѣ этихъ бѣлковыхъ веществъ уже не имѣется, а есть азотистыя вещества, нисколько не напоминающія бѣлковыя. Вѣроятно бѣлковыя вещества распадаются и какъ это почти всегда происходитъ при расщепленіи бѣлковыхъ веществъ, образуютъ сахаръ, который разлагается подъ вліяніемъ Mycoderma vini съ образованіемъ новыхъ спиртовъ. Эти спирты образуютъ съ кислотами, получающимися большею частію при броженіи, сложные эфиры. Улучшеніе вина и заключается въ томъ, что появляется букетъ, запахъ. Интересно сопоставленіе результатовъ опыта съ наблюденіемъ винодѣловъ. Срокъ улучшенія, состариванія вина (по крайней мѣрѣ низшій сортъ) совпадаетъ съ

тѣмъ временемъ, которое необходимо для образованія сложныхъ эфировъ (отъ 4 до 5 лѣтъ). Реакція прямого дѣйствія кислотъ на спирты неудобна для полученія сложныхъ эфировъ, хотя съ многоатомными спиртами она является почти единственной. Обыкновенно примѣняютъ ту же реакцію, только видоизмѣненную. Прямая реакція не идетъ до конца, потому что образуется вода, которая будучи въ избыткѣ, омыляетъ эфиры, заставляя ихъ обратно распадаться на спиртъ и кислоту. Если эту воду будемъ удалять или связывать по мѣрѣ образованія сложныхъ эфировъ, то реакція идетъ до конца. Для этой цѣли можетъ служить сѣрная кислота, которая также служитъ для образованія промежуточныхъ соединеній (алкилосѣрной кислоты), а эти послѣднія и реагируютъ съ кислотой:

$$SO_2 < {}^{O.C_2H_5}_{OH} + C_2H_3O.OH = H_2SO_4 + {}^{C_2H_3O}_{C_2H_5} > O$$

Такъ какъ сложные эфиры летучи безъ разложенія, то обыкновенно эту реакцію связываютъ съ перегонкою. Берутъ соль кислоты или гидратъ кислоты, спиртъ, сѣрную кислоту и эту смѣсь перегоняютъ. Этотъ способъ полученія эфировъ пригоденъ лишь въ томъ случаѣ, когда реакція происходитъ между низшими кислотами и низшими спиртами, такъ какъ сѣрная кислота на нихъ не дѣйствуетъ. Когда же имѣемъ дѣло съ высшими спиртами, нелетучими безъ разложенія, то способъ нѣсколько измѣняютъ. Положимъ, имѣемъ уксусную кислоту и цетиловый спиртъ. Растворяемъ цетиловый спиртъ въ уксусной кислотѣ и этотъ растворъ насыщаемъ при низкихъ температурахъ соляной кислотой. Смѣсь оставляемъ стоять сутки и болѣе, чтобы дать время образоваться сложному эфиру. Соляная кислота связываетъ воду. Массу промываютъ водой для удаленія избытка хлороводорода и уксусной кислоты. Но все-таки при эфирѣ остается нѣкоторое количество спирта, не вошедшаго въ реакцію. Тогда еще разъ промываемъ смѣсь водой и снова растворяемъ въ кислотѣ, чтобы получить полное превра-

ченіе цетиловаго спирта въ сложный эфиръ. Сложные эфиры въ водѣ не растворимы, поэтому ихъ легко отмывать. Точно также поступаютъ и при высшихъ кислотахъ. Имѣемъ напр., этиловый спиртъ и стеариновую кислоту. Стеариновую кислоту растворяемъ въ спиртѣ и растворъ насыщаемъ соляной кислотой Даемъ смѣси стоять нѣкоторое время для образованія сложнаго эфира, затѣмъ промываемъ водой для удаленія избытка кислоты. Потомъ вновь растворяемъ въ кислотѣ для превращенія неизмѣненнаго спирта въ сложный эфиръ и такъ поступаемъ до тѣхъ поръ, пока не получимъ полнаго превращенія спирта въ сложный эфиръ. О чистотѣ сложнаго эфира судимъ по одинаковости точекъ плавленія двухъ смежныхъ порцій.

Самый общій способъ полученія сложныхъ эфировъ, очень удобный, ибо превращеніе совершается сполна, состоитъ въ дѣйствіи хлорангидридовъ кислотъ на спирты:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O$$

Реакція эта очень удобна для полученія среднихъ эфировъ многоатомныхъ спиртовъ. Такъ для глицерина, при прямомъ дѣйствіи на него гидрата кислоты, полнаго замѣщенія всѣхъ водныхъ остатковъ не получается: вторичный водный остатокъ остается нетронутымъ. Но реакція съ хлорангидридомъ кислоты идетъ легко и происходитъ полное замѣщеніе всѣхъ трехъ водныхъ остатковъ. Этимъ же способомъ можно замѣнять спиртовые водные остатки въ оксикислотахъ радикалами и опредѣлять число водныхъ остатковъ. Такъ было найдено, что виннокаменная кислота двуосновна, но четырехатомна. Точно также было опредѣлено число водныхъ остатковъ въ лимонной, яблочной и др. кислотахъ. При этой реакціи можно быть увѣреннымъ въ томъ, что всѣ спиртовые водные остатки замѣстятся сполна. Для низшихъ одноатомныхъ спиртовъ и для низшихъ кислотъ сложные эфиры представляютъ летучія жидкости, не растворимыя въ водѣ, но легко ею разлагающіяся, осо-

бенно, если вода содержитъ небольшое количество щелочи:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = C_2H_3O.OH + C_2H_5OH$$

МУРАВЬИНОЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ представляетъ жидкость, кипящую при 55°, получается при перегонкѣ смѣси муравьиной кислоты, этиловаго спирта и избытка сѣрной кислоты. Употребляется для фальсификаціи рома (ромовая эссенція) УКСУСНОЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ представляетъ жидкость, кипящую при 75°. Готовится по общему способу перегонкою уксуснокислаго натра съ этиловымъ спиртомъ и сѣрной кислотой. Обладаетъ особымъ слащавымъ запахомъ, очень характернымъ, служащимъ для опредѣленія уксусной кислоты. Уксусноэтиловый эфиръ идетъ въ большомъ количествѣ для приготовленія коллодіума, представляющаго растворъ невзрывчатаго пироксилина ($C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$ и $C_{12}H_{15}(NO_2)_5O_{10}$) въ уксусноэтиловомъ эфирѣ или спиртѣ.

УКСУСНОАМИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!O$ кипитъ при 140°; обладаетъ запахомъ грушъ (грушевая эссенція).

МАСЛЯНОЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ представляетъ жидкость съ ананаснымъ запахомъ (ананасная эссенція) Кипитъ 114,8°

ВАЛЕРІАНОАМИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} C_5H_9O \\ C_5H_{11} \end{matrix}\!\!>\!O$ представляетъ жидкость съ яблочнымъ запахомъ, только не такимъ сильнымъ, какъ у валеральдегида (яблочная эссенція).

Изъ сочетанія этихъ различныхъ эфировъ и нѣкоторыхъ другихъ веществъ, (альдегидовъ хлороформа и др.) получаются ФРУКТОВЫЯ ЭССЕНЦІИ, идущія въ фруктовыя воды, конфекты, вина и ликеры.

ГАЛОИДОЗАМѢЩЕННЫЯ КИСЛОТЫ.

Галоидозамѣщенныя кислоты получаются замѣщеніемъ водорода въ радикалѣ кислоты галоидомъ. Эти производныя образуются при прямомъ дѣйствіи галоидовъ на кислоты, при чемъ водородъ въ радикалѣ кислоты замѣщается пай за пай галои-

домъ. Такимъ образомъ при дѣйствіи хлора послѣдовательно получимъ, напр. изъ уксусной кислоты, три продукта замѣщенія

$CH_2Cl.COOH$ ---- МОНОХЛОРЪ-УКСУСНАЯ КИСЛОТА
$CHCl_2COOH$ ---- ДИХЛОРЪ-УКСУСНАЯ КИСЛОТА
CCl_3COOH ---- ТРИХЛОРЪ-УКСУСНАЯ КИСЛОТА

Для полученія моно и дихлоръ-уксусныхъ кислотъ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Гидратъ уксусной кислоты наливаютъ въ колбу и нагрѣваютъ почти до кипѣнія. Затѣмъ пропускаютъ хлоръ. Его лучше проводить надъ жидкостью, чтобы реагировали одни пары. Смотря по продолжительности воздѣйствія, продуктами замѣщенія являются моно или ди-замѣщенныя кислоты въ преобладающемъ количествѣ. Трихлоруксусная кислота готовится окисленіемъ хлораля при помощи азотной кислоты:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Бромированныя кислоты получаются при нагрѣваніи безводной уксусной кислоты съ бромомъ въ запаянной трубкѣ при 170° - 180°. Іодированныя кислоты образуются при дѣйствіи іодистаго калія на эфиры охлоренныхъ или обромленныхъ кислотъ. Эфиры іодированныхъ кислотъ затѣмъ разлагаются ѣдкимъ баритомъ при кипяченіи. Начиная съ пропіоновой кислоты $C_3H_6O_2$ при замѣщеніи водорода въ радикалѣ галоидомъ, возможны изомеры. Возьмемъ для примѣра, масляную кислоту: $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ Галоидъ можетъ замѣщать водородъ или въ группѣ CH_2, ближайшей къ карбоксильной группѣ, или же въ болѣе отдаленныхъ отъ карбоксила группахъ $-CH_2-$ и $-CH_3$. Для обозначенія этихъ изомеровъ примѣняютъ слѣдующую номенклатуру: ихъ обозначаютъ буквами греческаго алфавита. Тѣла перваго типа условно обозначаютъ буквою-α, второго типа -буквою-β, третьяго -γ и т. д., послѣдовательно идущими буквами греческаго алфавита. Въ нашемъ примѣрѣ имѣемъ такіе изомеры:

$CH_3-CH_2-CHCl-COOH-\alpha$ -ХЛОРОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
$CH_3-CHCl-CH_2-COOH-\beta$ -ХЛОРОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА
$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH-\gamma$ -ХЛОРОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

При прямомъ дѣйствіи галоидовъ получаются всегда α кислоты другіе изомеры образуются окольными путями. Галоидозамѣщенныя кислоты имѣютъ важное значеніе для химическаго синтеза. Для примѣра представимъ рядъ тѣлъ, которыя могутъ быть послѣдовательно получены, исходя изъ монохлоръ-уксусной кислоты: $CH_2Cl-COOH$ При нагрѣваніи монохлоръ уксусной кислоты съ разжиженною щелочью, получается ГЛИКОЛЕВАЯ или ОКСИУКСУСНАЯ кислота:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

При прямомъ дѣйствіи амміака, галоидъ замѣщается амидной группой NH_2; образуется АМИДОУКСУСНАЯ кислота или ГЛИКОКОЛЬ

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

При кипяченіи съ ціанистымъ каліемъ галоидъ замѣщается синеродной группой CN

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCl$$

Образуется ЦІАНОУКСУСНАЯ кислота. Чтобы ціанистый калій не реагировалъ съ свободной кислотой $\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix}$ слѣдуетъ брать какой либо эфиръ кислоты. Ціаноуксусная кислота можетъ быть обращена въ двуосновную кислоту, при нагрѣваніи съ растворомъ щелочи или кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2CN, HCl \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Образуется МАЛОНОВАЯ кислота

Ціановая группа въ ціаноуксусной кислотѣ можетъ быть замѣщена амидной при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія на ціаноуксусную кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Получается АМИДОПРОПІОНОВАЯ КИСЛОТА.

Амидопропіоновая кислота дѣйствіемъ азотистой кислоты можетъ быть переведена въ ОКСИПРОПІОНОВУЮ кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Это есть МОЛОЧНАЯ кислота (находится въ мясѣ -МЯСОМОЛОЧНАЯ или ЭТИЛЕНМОЛОЧНАЯ кислота).

ТІОКИСЛОТЫ

Тіокислоты или сѣрнопроизводныя кислотъ представляютъ собою кислоты, которыя на мѣстѣ кислорода воднаго остатка содержатъ сѣру. Общая формула ихъ $R-COSH$

Получаются тіокислоты дѣйствіемъ пятисѣрнистаго фосфора на кислоты при нагрѣваніи:

$$5\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + P_2S_5 = 5\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COSH \end{matrix} + P_2O_5.$$

Или получаются онѣ при дѣйствіи хлорангидридовъ на сульфгидратъ калія:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COCl \end{matrix} + KHS = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COSH \end{matrix} + KCl$$

Тіокислоты представляютъ жидкости съ отвратительнымъ запахомъ.

ТІОУКСУСНАЯ кислота $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COSH \end{matrix}$, кипитъ при 93°.

ОКСИКИСЛОТЫ.

(Двуатомныя одноосновныя кислоты)

$$C_nH_{2n}O_3$$

Спиртокислоты представляютъ тѣла, которыя кромѣ карбоксильной группы содержатъ еще спиртовой водный остатокъ:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Такъ какъ онѣ производятся отъ жирныхъ кислотъ замѣною одного атома водорода гидроксиломъ, то ихъ можно назвать ОКСИКИСЛОТАМИ или ЖИРНЫМИ ОКСИКИСЛОТАМИ. Оксикислоты обладаютъ смѣшаннымъ характеромъ, совмѣщая кислотный, обусловливаемый карбоксильной группой и спиртовой характеръ, зависящій отъ гидроксильной группы.

Оксикислоты могутъ давать сложные эфиры и соли. Водородъ

карбоксильной группы легко замѣщается металлами и спиртовыми остатками, а водородъ гидроксильной группы - кислотными остатками, образуя сложные эфиры.

Простѣйшія спиртокислоты будутъ двуатомныя одноосновныя кислоты. Онѣ представляютъ цѣпь углеродныхъ атомовъ на концѣ которой помѣщается карбоксилъ, а при одномъ изъ атомовъ углерода среди цѣпи - спиртовая водная группа. Напр., молочная кислота броженія имѣетъ слѣдующую формулу: $CH_3-CH.OH-COOH$ Низшимъ членомъ этого ряда является гипотетическій гидратъ угольной кислоты $CO{=}^{OH}_{OH}$. Хотя она и двуосновная кислота но обладаетъ одной реакціей приближающей ее къ ряду окси-кислотъ. Если возьмемъ тѣло $COCl_2$ и будемъ дѣйствовать на него водой, то Cl_2 замѣщается водными остатками

$$COCl_2 + 2H_2O = CO{=}^{OH}_{OH} + 2HCl$$

Но если вмѣсто воды возьмемъ замѣщенную воду - спиртъ, то получимъ:

$$COCl_2 + C_2H_5OH = CO{=}^{Cl}_{OC_2H_5} + HCl$$

Эта то реакція и приближаетъ угольную кислоту къ ряду оксикислотъ. Изомерія оксикислотъ зависитъ съ одной стороны отъ строенія радикала, т къ какъ оксикислоты могутъ быть произведены и отъ нормальныхъ кислотъ и отъ изокислотъ. Но главный родъ изомеріи оксикислотъ зависитъ отъ положенія воднаго остатка, при чемъ кислоты различаются, смотря по удаленію воднаго остатка отъ карбоксильной группы. Для низшаго члена ряда оксикислотъ, производимаго отъ уксусной кислоты, имѣется одинъ изомеръ:

$\overset{CH_2OH}{\underset{COOH}{|}}$ --- ГЛИКОЛЕВАЯ или ОКСИУКСУСНАЯ кислота.

Начиная съ ОКСИПРОПІОНОВОЙ кислоты, могутъ получаться изомеры: такъ напр., для пропіоновой кислоты: $\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}$ извѣстны два изомера: $\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}$ и $\overset{CH_2OH}{\underset{CH_2COOH}{|}}$ Эти изомеры $\overset{CH_3}{\underset{CH_2COOH}{|}}$ обозначаются въ послѣдовательномъ порядкѣ буквами греческаго алфавита Если водный остатокъ находится при углеродѣ,

стоящемъ рядомъ съ карбоксильной группой, то получается α-кислота; если гидроксилъ помѣщается при второмъ отъ карбоксильной группы углеродѣ, образуется β-кислота; при положеніи воднаго остатка у послѣдующихъ углеродовъ, будутъ получаться γ- δ- и т.д. кислоты.

Въ нашемъ примѣрѣ имѣемъ:

$CH_3-CHOH-COOH$ ОКСИПРОПІОНОВАЯ кислота или α- МОЛОЧНАЯ (ЭТИЛИДЕНМОЛОЧНАЯ) кислота

CH_2OH-CH_2-COOH – ОКСИПРОПІОНОВАЯ кислота или β- МОЛОЧНАЯ (ЭТИЛЕНМОЛОЧНАЯ) кислота.

Общіе способы полученія оксикислотъ.

1. Оксикислоты могутъ быть получены окисленіемъ гликолей, если только гликоль содержитъ первичную спиртовую группу CH_2OH Напр., бутеленгликоль $CH_3-CH_2-CHOH-CH_2OH$ при окисленіи даетъ оксикислоту $CH_3-CH_2-CHOH-COOH$ Въ немъ первичная спиртовая группа при окисленіи превращается въ карбоксильную, переходя чрезъ альдегидъ: $CH_3-CH_2-CHOH-COH$. Но бутеленгликоль такого состава $CH_3-CHOH-CHOH-CH_3$ не даетъ уже при окисленіи спиртокислоты. Въ этомъ гликолѣ не имѣется первичной спиртовой группы и при окисленіи такой гликоль распадается. Временно получается дикетонъ, который при дальнѣйшемъ окисленіи распадается на простыя кислоты При полученіи оксикислотъ изъ гликолей образуются различныя кислоты α, β, γ и т.д., смотря по положенію воднаго остатка.

Въ нашемъ примѣрѣ образуется α-кислота. Если бы водный остатокъ стоялъ у крайняго верхняго углерода, то получилась бы γ-кислота:

2. Обычный способъ полученія оксикислотъ изъ галоизамѣщенныхъ кислотъ, напр., $\begin{matrix}CH_2Cl\\ | \\ COOH\end{matrix}$ при нагрѣваніи съ водою:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ | \\ COOH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\ | \\ COOH\end{matrix} + HCl$$

Еще легче идетъ образованіе оксикислотъ, если къ водѣ при-

бавить небольшое количество щелочи или окиси серебра. Эти путемъ получаются α-кислоты, потому что галоидозамѣщенныя кислоты, употребляемыя для этой реакціи, образуются при прямомъ дѣйствіи галоидовъ, которые всегда становятся на мѣсто, рядомъ съ карбоксильной группой и при дѣйствіи воды галоиды замѣстятся воднымъ остаткомъ, образуя оксикислоту. Понятно изъ галоидозамѣщенныхъ кислотъ можно получать β, γ, δ.. и т.д. кислоты, смотря по положенію галоида въ нихъ, но эти кислоты получаются непрямымъ дѣйствіемъ галоидовъ, а косвенными путями и обыкновенно не употребляются для этой реакціи.

3. Оксикислоты получаются изъ альдегидовъ присоединеніемъ элементовъ синильной кислоты. При дѣйствіи на альдегидъ крѣпкой синильной кислоты, получается оксиціанюръ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

Этотъ оксиціанюръ нагрѣваніемъ съ соляной кислотой или со щелочью превращается въ оксикислоту; ціановая группа образуетъ карбоксилъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CN, HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Этимъ путемъ неминуемо образуется α-кислота, потому что ціановая группа стоитъ рядомъ со спиртовой и она при дальнѣйшихъ манипуляціяхъ перейдетъ въ карбоксилъ.

4. Разсмотримъ способъ полученія исключительно β, γ, δ и т.д. кислотъ. Оксикислоты по этому способу получаются изъ галоидогидриновъ, замѣняя галоидъ синеродной группой при кипяченіи съ ціанистымъ каліемъ:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + KCl$$

Синеродную группу превращаемъ въ карбоксильную при нагрѣваніи съ соляной кислотой:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN, HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Получается β-кислота; α-кислота этимъ способомъ не можетъ получиться, потому что между спиртовой группой и карбоксиломъ будетъ всегда стоять одна или нѣсколько группъ CH_2 Возьмемъ, напр., β-пропиленъ-гликоль: $CH_2OH-CH_2-CH_2OH$ получаемъ хлоранг~~и~~дринъ ему соотвѣтствующій: $CH_2OH-CH_2-CH_2Cl$ и кипятимъ его съ KCN:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + KCl$$

Образуется ціанюръ, который нагрѣваніемъ съ соляной кислотой переводится въ γ-оксикислоту:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN, HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Общія свойства оксикислотъ.

Общія свойства оксикислотъ нѣсколько разнятся сообразно съ мѣстомъ, занимаемымъ воднымъ остаткомъ. Иначе говоря, имѣются общія свойства, принадлежащія исключительно α-кислотамъ, β-кислотамъ и т.д. α-оксикислоты, содержащія спиртовой водный остатокъ рядомъ съ карбоксильной группой, общей формулы $\begin{matrix} R \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ отличаются своимъ стремленіемъ выдѣлить воду изъ двухъ частицъ кислоты и образовать сложные эфири ангидриды этихъ кислотъ. При нагрѣваніи этихъ кислотъ или просто при высушиваніи въ эксикаторѣ съ сѣрной кислотой, спиртовой водный остатокъ одной частицы кислоты реагируетъ съ водородомъ карбоксила другой частицы, выдѣляя воду, образуется ангидридъ кислоты:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} HO.OC \\ | \\ HOH_2C \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2-O-OC \\ | \\ COOH \quad CH_2OH \end{matrix}$$

Эта реакція легко идетъ дальше, еще выступаетъ частица воды и образуется ГЛИКОЛИДЪ

$$\begin{matrix} CH_2-O-OC \\ | \\ COOH \quad HOH_2C \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2-O-OC \\ | \\ CO-O-H_2C \end{matrix}$$

Для β-кислотъ, содержащихъ спиртовую группу черезъ один углеродъ отъ карбоксильной группы, общей формулы $R-CHOH-CH_2-COOH$ замѣтно стремленіе выдѣлять элементы воды и пе - реходить въ непредѣльныя кислоты. Такъ β-оксипропіоновая кислота переходитъ при нагрѣваніи въ АКРИЛОВУЮ кислоту:

$$CH_2(OH)-CH_2-COOH - H_2O = CH_2=CH-COOH$$

β-оксимасляная кислота при нагрѣваніи переходитъ въ КРОТОНОВУЮ кислоту:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH - H_2O = CH_3-CH=CH-COOH$$

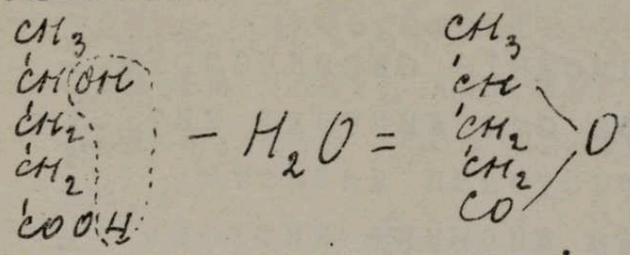
γ-оксикислоты, содержащія водный остатокъ черезъ два углерода отъ карбоксильной группы, общей формулы: $R-CHOH-CH_2-CH_2-COOH$ обладаютъ способностью образовать ВНУТРЕННІЕ АНГИДРИДЫ, назыв., ЛАКТОНАМИ. Лактоны получаются выдѣленіемъ частицы воды изъ одной частицы кислоты, образующейся изъ спиртового воднаго остатка и водорода карбоксильной группы. Напр., γ-оксимасляная кислота даетъ БУТИРОЛАКТОНЪ:

$$CH_2(OH)-CH_2-CH_2-COOH - H_2O = CH_2-CH_2-CH_2-CO > O$$

Изслѣдованіе лактоновъ было произведено нѣмецкимъ ученымъ *Fittig*'омъ, который приписывалъ способность образовать лактоны исключительно γ-оксикислотамъ, но позднѣйшія изслѣдованія показали, что образованіе лактоновъ свойственно β и δ-оксикислотамъ.

Свойства лактоновъ замѣчательны. Выдѣленіе воды изъ оксикислоты происходитъ среди водной жидкости. Если взять соль γ-оксикислоты и разложить ее сильной кислотой, то получается свободная γ-оксикислота, которая теряетъ воду и образуетъ внутренній ангидридъ лактонъ. Напр., нормальная

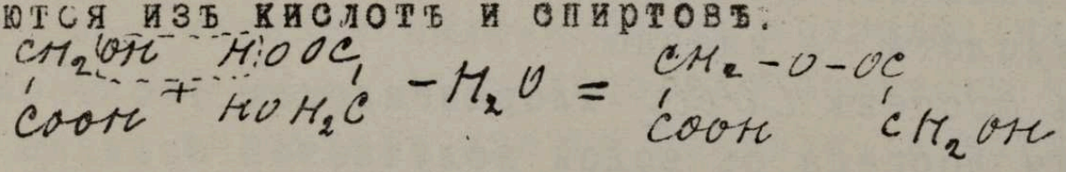
оксивалеріановая кислота образуетъ при подобныхъ условіяхъ ВАЛЕРОЛАКТОНЪ.



Лактоны представляютъ среднія тѣла (на лакмусъ не дѣйствуютъ) и ни въ какомъ случаѣ неспособны переходить въ кислоты прямымъ присоединеніемъ воды

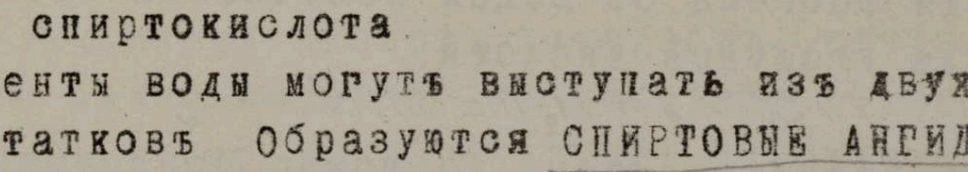
Для оксикислотъ интересно образованіе ангидридовъ, которые получаются выступленіемъ одной частицы воды изъ двухъ частицъ оксикислоты. Выступленіе частицы воды можетъ происходить тремя различными способами:

1) Элементы воды могутъ образоваться изъ спиртового воднаго остатка одной частицы кислоты и изъ водорода карбоксильной группы другой частицы Такимъ образомъ получаются ЭФИРНЫЕ АНГИДРИДЫ, подобно тому, какъ сложные эфиры образуются изъ кислотъ и спиртовъ.



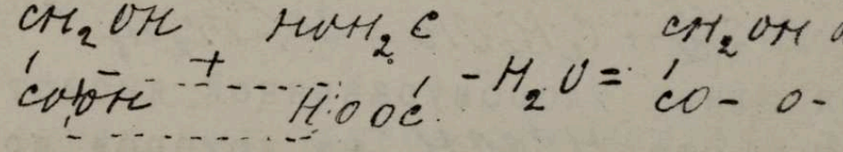
Получается спиртокислота

2) Элементы воды могутъ выступать изъ двухъ спиртовыхъ водныхъ остатковъ Образуются СПИРТОВЫЕ АНГИДРИДЫ которые вполнѣ соотвѣтствуютъ простымъ эфирамъ.



Получается дигликолевая двуосновная кислота

3) Можно представить что вода выступаетъ изъ двухъ водныхъ остатковъ карбоксильныхъ группъ, получаются настоящіе КИСЛОТНЫЕ АНГИДРИДЫ, соотвѣтствующіе ангидридамъ жирныхъ кислотъ.



Кислотные ангидриды оксикислотъ до сихъ поръ еще не получены.

Частное описаніе оксикислотъ.

Оксикислоты отличаются отъ жирныхъ кислотъ лишнимъ атомомъ кислорода, напр., уксусная кислота $\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}$ оксиуксусная $\overset{CH_2OH}{\underset{COOH}{|}}$ Общая формула жирныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$ слѣдовательно общая формула оксикислотъ будетъ : $C_nH_{2n}O_3$

Сообразно съ этой формулой, низшій членъ ряда оксикислотъ (при $n = 1$) будетъ CH_2O_3. Это есть гипотетическій гидратъ угольной кислоты. Эта кислота $CO{=}\overset{OH}{\underset{OH}{}}$ двуосновна, тогда какъ остальные члены ряда - одноосновныя кислоты.

Въ ней оба водные остатка расположены симметрично относительно карбонильной группы. Угольная кислота по характеру не относится къ оксикислотамъ, хотя отличается и отъ двуосновныхъ кислотъ, по образованію кислыхъ эфировъ, которыхъ эти кислоты не даютъ. Замѣчательно, что сближеніе формулъ отражается до извѣстной степени на свойствахъ угольной кислоты. А именно.

Возьмемъ фосгенъ $COCl_2$ -хлорангидридъ угольной кислоты. При реакціи фосгена съ водой получается соляная кислота и ангидридъ угольной кислоты:

$$COCl_2 + H_2O = 2HCl + CO_2$$

Если взять избытокъ воды, то можно представить образованіе угольной кислоты.

$$CO{=}\overset{Cl}{\underset{Cl}{}} + 2H_2O = CO{=}\overset{OH}{\underset{OH}{}} + 2HCl$$

Она представляется какъ двуосновная кислота. Если дѣйствовать замѣщенной водой (т. е спиртомъ), которая дѣйствуетъ менѣе энергично, то угольная кислота реагируетъ, какъ оксикислота. Въ ней появляются водные остатки, какъ будто неодинаковые по свойствамъ.

$$CO{=}\overset{Cl}{\underset{Cl}{}} + C_2H_5OH = CO{<}\overset{Cl}{\underset{OC_2H_5}{}} + HCl$$

Образуется эфиръ хлоромуравьиной кислоты. Это есть муравьиная кислота $HCOOH$ въ которой водородъ воднаго

остатка замѣщенъ алкильной группой, а водородъ радикала - хлоромъ. Эта реакція, указывающая неодинаковость свойствъ водныхъ остатковъ, приближаетъ угольную кислоту къ окси - кислотамъ. Дѣло въ томъ, что при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на оксикислоты, оба водныхъ остатка замѣщаются хлоромъ:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Кислотный хлоръ, связанный съ группой CO, реагируетъ легко съ водой и спиртами, образуя кислоты или кислотные эфиры, въ данномъ случаѣ монохлороуксусная кислота $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix}$, или ея эфиры. Спиртовой хлоръ совсѣмъ не реагируетъ съ водой и спиртами.

Слѣдующій членъ ряда (при $n = 2$) есть гликолевая или оксиуксусная кислота.

ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

Гликолевая кислота находится въ природѣ: напр., въ виноградѣ (*Vitis vinifera*) въ довольно большомъ количествѣ, но только когда виноградъ еще не созрѣлъ, а затѣмъ въ зрѣломъ виноградѣ гликолевая кислота исчезаетъ, замѣняясь, вѣроятно яблочной или виннокаменной, въ листьяхъ дикаго винограда (*Ampelopsis hederaceae*), въ организмахъ животныхъ и т.д.

Искусственно получается изъ хлоро или бромо-уксусной кислоты кипяченіемъ съ водой, лучше въ присутствіи щелочи или водной окиси серебра:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COOH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + KBr$$

Образуется изъ амидоуксусной кислоты при дѣйствіи азотистой кислоты.

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Гликолевая кислота получается окисленіемъ этиловаго спир-

та крѣпкой азотной кислотой по возможности медленно. Этотъ способъ для полученія гликолевой кислоты почти оставленъ, но для другихъ кислотъ, наприм., глицериновой примѣняется до сихъ поръ.

Практически поступаютъ такъ. Въ высокій цилиндръ наливаютъ посредствомъ воронки, доходящей до дна сосуда, слой спирта, потомъ слой воды, которая, вслѣдствіе большаго удѣльнаго вѣса, вытѣснитъ спиртъ наверхъ. Затѣмъ наливаютъ дымящейся азотной кислоты - она окажется въ самомъ низу. Сосудъ оставляютъ стоять недѣли на полто[illegible] при температурѣ 20°-22°. Спиртъ и кислота, раздѣленные слоемъ воды, мало по малу диффундируютъ, медленно реагируютъ между собой, при этомъ отъ дѣйствія азотной кислоты на спиртъ, происходятъ, во-первыхъ, сложные эфиры, во вторыхъ, продукты окисленія этиловаго спирта: уксусный альдегидъ CH_3COH, уксусная кислота $C_2H_4O_2$, ацеталь $CH_3-CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, гликолевая кислота $\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix}$ гліоксиловая кислота $\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}$, гліоксаль $\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$, щавелевая кислота $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$. Для отдѣленія этихъ продуктовъ другъ отъ друга по окончаніи процесса окисленія, всю жидкость выпариваютъ до густоты сиропа, чтобы отогнать летучіе продукты. Остается только смѣсь щавелевой, гликолевой, гліоксиловой кислотъ и гліоксаля, потому что они нелетучи. Сиропообразную жидкость, содержащую эти вещества, немного разбавляютъ водой и насыщаютъ известью при кипяченіи. Получаются - нерастворимая щавелевокислая известь и растворимыя известковыя соли гликолевой и гліоксиловой кислотъ, гліоксаль же остается нетронутымъ (онъ, какъ альдегидъ, не реагируетъ съ известью). Отфильтровываютъ эту жидкость отъ щавелевокислой извести и обрабатываютъ спиртомъ, который извлекаетъ одинъ гліоксаль, а известковыя соли кислотъ остаются нерастворенными. Ихъ выпариваютъ, растворяютъ въ водѣ и кипятятъ продолжительное время съ известковымъ молокомъ. При кипяченіи съ известковой водой кальціевая соль гліоксиловой

кислоты даетъ известковыя соли щавелевой и гликолевой кислотъ.

$$2\,\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2OH\\|\\COOH\end{matrix}$$

Растворъ известковой соли гликолевой кислоты отфильтровываютъ, перекристаллизовываютъ и разрушаютъ эквивалентнымъ количествомъ щавелевой кислоты, при этомъ выдѣляется свободная гликолевая кислота

Найденъ болѣе удобный способъ полученія гликолевой кислоты, не окисленіемъ этиловаго спирта, а изъ остатковъ отъ приготовленія гремучей ртути. При полученіи гремучей ртути происходитъ отчасти окисленіе этиловаго спирта. Маточный растворъ и служитъ для приготовленія гликолевой кислоты. Только слѣдуетъ въ самомъ началѣ выдѣлить при помощи сѣроводорода ртуть, всегда остающуюся въ маточномъ растворѣ

Гликолевая кислота легко растворима въ водѣ и когда въ чистомъ видѣ, то она хорошо и легко кристаллизуется, кристаллы ея постоянны на воздухѣ При окисленіи гликолевая кислота переходитъ въ щавелевую.

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\COOH\end{matrix} + O_2 = \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на гликолевую кислоту получается ХЛОРИСТЫЙ ХЛОРАЦЕТИЛЪ.

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\COOH\end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\COCl\end{matrix} + 2POCl_3 + 2Cl$$

Это есть хлорангидридъ хлороуксусной кислоты

Соли гликолевой кислоты легко растворимы и хорошо кристаллизуются. Мѣдная соль трудно растворима

Изъ гликолевой кислоты могутъ быть получены эфиры двухъ родовъ. Какъ спиртъ, гликолевая кислота образуетъ сложные эфиры съ кислотами, напр., $\begin{matrix}CH_2OC_2H_3O\\|\\COOH\end{matrix}$ АЦЕТИЛГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА.

Какъ кислота, она даетъ рядъ солей съ металлами и рядъ сложныхъ эфировъ со спиртовыми радикалами. Примѣромъ можетъ

служитъ ГЛИКОЛЭТИЛОВЫЙ эфиръ: $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}$

Для полученія кислотныхъ эфировъ исходятъ изъ хлоро-уксусной кислоты или ея эфировъ, дѣйствуя щелочными солями кислотъ, напримѣръ:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OC_2H_3O \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + KCl$$

Спиртовые эфиры получаются при дѣйствіи іодистыхъ алкилей на соли гликолевой кислоты, напримѣръ,

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOAg \end{matrix} + C_2H_5J = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + AgJ$$

Будучи спиртомъ, гликолевая кислота образуетъ съ другими спиртами СМѢШАННЫЕ ЭФИРЫ. Таковъ, напримѣръ, смѣшанный этилгликолевый эфиръ: $\begin{matrix} CH_2.OC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, или ЭТИЛГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА. Этотъ эфиръ, очевидно, изомеренъ со сложнымъ гликолэтиловымъ эфиромъ. Но тогда, какъ послѣдній имѣетъ свойства спирта, первый есть кислота.

----)(----

МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА

Для молочной или оксипропіоновой кислоты по теоріи возможны два изомера:

$CH_3-CHOH-COOH$ - α - оксипропіоновая

CH_2OH-CH_2-COOH - β - оксипропіоновая

Названія молочныхъ кислотъ производятъ въ зависимости отъ строенія радикала, входящаго въ составъ кислоты. Въ данномъ случаѣ радикаломъ называется все то, что остается отъ формулы послѣ выдѣленія воднаго остатка и карбоксила. Такимъ радикаломъ для α кислоты является ЭТИЛИДЕННАЯ группа

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \text{ ------ } \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \end{matrix}$$

Кислота и назвается ЭТИЛИДЕНМОЛОЧНОЙ кислотой. Для β-кислоты радикаломъ является непредѣльный углеводо

родъ ЭТИЛЕНЪ.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} \;\text{----}\; \begin{matrix} | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \end{matrix}$$

поэтому β-кислота называется ЭТИЛЕНМОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ.

Молочная кислота встрѣчается въ природѣ въ готовомъ видѣ и является продуктомъ прокисанія различныхъ веществъ. Находится въ желудочномъ соки, въ кишечномъ соки, въ квасу, въ кислой капустѣ, въ соленыхъ огурцахъ, хлѣбѣ. (Хлѣбное броженіе, при приготовленіи тѣста, состоитъ въ томъ, что подъ вліяніемъ дрожжей происходитъ въ немъ спиртовое брожение, но рядомъ съ нимъ течетъ и молочнокислое броженіе, отсюда и происходитъ названіе "кислаго"). Имѣется въ кумысѣ, прокисломъ молокѣ и всюду, гдѣ происходитъ прокисаніе органическихъ веществъ, первымъ продуктомъ является молочная кислота, которая при дальнѣйшемъ ходѣ процесса исчезаетъ, превращаясь въ масляную кислоту и вообще замѣняясь другими кислотами.

Этилиденомолочная кислота.

Этилиденомолочная кислота (молочная кислота броженія) готовится по общему способу изъ α-хлоропропіоновой кислоты кипяченіемъ съ водой въ присутствіи щелочи:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCl$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH{\cdot}OH \\ | \\ COOH \end{matrix} +$$

. Интересно синтетическое полученіе этой кислоты изъ ацетальдегида при кипяченіи съ синильной кислотой.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + CNH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CN \end{matrix}$$

Получается нитрилъ, который омыляется соляной кислотой, образуя кислоту:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CN.HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Эта кислота готовится искусственно такъ какъ имѣетъ употребленіе въ видѣ солей въ медицинѣ, броженіемъ сахара

$C_6H_{12}O_2 = 2C_3H_6O_3$

Совершается тотъ же процессъ, что и при полученіи масляной кислоты (стр. 58). Берется свекловичный сахаръ, превращается въ смѣсь глюкозъ посредствомъ виннокаменной кислоты. Затѣмъ прибавляютъ фермента въ видѣ гнилого сыра, вмѣстѣ съ прокисшимъ молокомъ и углекислой известью. Броженію не даютъ итти до конца, а останавливаютъ на томъ пунктѣ, когда масса загустѣетъ, образуется молочная кислота, дающая известковую соль, мало растворимую въ водѣ. Эту соль и перерабатываютъ дальше. Но когда собственно хотятъ приготовить молочную кислоту, а не масляную, то лучше брать не мѣлъ, а окись ~~цинка~~ ZnO. Удобнѣе получить цинковую соль молочной кислоты броженія, такъ какъ она трудно растворима и хорошо кристаллизуется. Соль просто перекристаллизовываютъ изъ горячей воды. Затѣмъ вновь размѣшиваютъ съ водой и разлагаютъ сѣроводородомъ. Образуются сѣрнистый цинкъ и свободная молочная кислота. Ее отфильтровываютъ, выпариваютъ и дѣлаютъ эфирную вытяжку. Молочная кислота растворяется, а остальные продукты остаются нерастворенными. Изъ этихъ продуктовъ укажемъ на МАННИТЪ - шестиатомный спиртъ $C_6H_8(OH)_6$. При образованіи масляной кислоты выдѣляется водородъ, который въ моментъ выдѣленія дѣйствуетъ на глюкозу, образуя маннитъ. Эфирную вытяжку кислоты испаряютъ, растворяютъ въ водѣ и выпариваютъ - получается сиропообразная жидкость съ очень кислымъ вкусомъ, представляющая продажную молочную кислоту. Она не соотвѣтствуетъ формулѣ $C_3H_6O_3$. И до сихъ поръ еще не получена кислота формулы $C_3H_6O_3$, потому что при испареніи воднаго раствора кислоты или просто при стояніи подъ эксикаторомъ съ сѣрной кислотой, кислота частью выдѣляетъ конституціонную воду ранѣе воды - растворителя, образуя ангидридъ.

Молочная кислота растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. При нагрѣваніи она теряетъ воду и переходитъ въ ангидридъ, называемый ЛАКТИДОМЪ. Если жидкость перегонять осторожно

то можно получить чистый ангидридъ. Лактидъ перегоняется при 250° Прежде лактидъ разсматривали, какъ внутренній ангидридъ молочной кислоты:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{matrix} > O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

отвѣчаетъ H_2O и CO.

Но послѣ изслѣдованій фиттига, обнаружившаго что образованіе внутреннихъ ангидридовъ, главнымъ образомъ свойственно γ-кислотамъ; α-кислоты образуютъ сложные эфиры чрезъ выдѣленіе воды изъ двухъ частицъ кислоты, формулу лактида принимаютъ такой

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} HOOC \\ | \\ HOHC \\ | \\ H_3C \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH-O-OC \\ | \\ CO-O-HC \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Въ пользу такого строенія лактида говоритъ также опредѣленіе плотности пара, произведенное Анри (*Henri*), который нашелъ, что плотность пара лактида соотвѣтствуетъ удвоенной частицѣ.

Но въ принятіи этой удвоенной формулы лактида являются сомнѣнія. Во-первыхъ плотность паровъ опредѣлялась при температурѣ около 300° высшей, чѣмъ температура кипѣнія лактида (250°). Если же мы возьмемъ, наприм., уксусную кислоту и будемъ опредѣлять плотность паровъ ея при температурѣ, немного высшей 118°, то получимъ формулу, соотвѣтствующую удвоенной частицѣ кислоты $C_4H_8O_4$. Подобное явленіе замѣчается для всѣхъ кислотъ. Если опредѣлять плотность паровъ вблизи точекъ кипѣнія, то получаются формулы неправильныя, удвоенныя. Если бы имѣли тѣло, состава углеводорода, то можно было бы нагрѣваніе вести выше 350° и тогда опредѣленіе плотности пара имѣло бы рѣшающее значеніе Но главное соображеніе, мѣшающее принять вторую формулу лактида, это то, что удвоеніе частицы лактида противорѣчило бы всѣмъ аналогіямъ. Гликолидъ - сложный эфиръ гликолевой кислоты, не летучъ безъ разложенія, лактидъ же противуполож-

ность гликолиду, перегоняется безъ разложенія. Это противорѣчитъ общему характеру органическихъ соединеній - уменьшенію прочности органическихъ веществъ при увеличеніи сложности строенія ихъ. Вѣроятно, причиной невѣрнаго заключенія о строеніи лактида послужило то обстоятельство, что лактидъ кипитъ при высокой температурѣ и должно быть отчасти разлагается.

При болѣе быстромъ нагрѣваніи молочная кислота распадается съ образованіемъ ацетальдегида и муравьиной кислоты:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Если нагрѣваніе усилить, то муравьиная кислота распадается на воду и окись углерода

$$\begin{matrix} H \\ | \\ COOH \end{matrix} = CO + H_2O$$

Тоже самое получается при нагрѣваніи съ разжиженной сѣрной кислотой.

При окисленіи молочная кислота даетъ уксусную кислоту и угольную:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

Кромѣ обыкновенной молочной кислоты, не дѣйствующей на плоскость поляризаціи, существуетъ другое видоизмѣненіе ея - ПАРАМОЛОЧНАЯ (правая молочная кислота), которая находится въ мышечномъ сокѣ. Она можетъ быть извлечена изъ сока рядомъ операцій, имѣющихъ цѣлью отдѣлить ее отъ постороннихъ веществъ. Она имѣетъ этилиденное строеніе. При нагрѣваніи паромолочная кислота, какъ и обыкновенная молочная кислота, образуетъ ангидридъ. При быстромъ нагрѣваніи распадается на ацетальдегидъ и муравьиную кислоту. При окисленіи даетъ уксусную и угольную кислоты. Ея свойства почти тѣ же, что обыкновенной молочной кислоты и по химическимъ отношеніямъ она не отличается отъ послѣдней. Главное отличіе обѣихъ кислотъ наблюдается въ ихъ отношеніи к

поляризованному лучу. Парамолочная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, всѣ соли ея влѣво. Обыкновенная молочная кислота и ея соли не дѣйствуютъ на поляризованный лучъ.

Въ 1890 г. была получена ЛѢВАЯ МОЛОЧНАЯ кислота - Шардингеромъ, который открылъ новую бациллу (*Bacillus acidi laevolactici*), подъ вліяніемъ которой сахаръ бродитъ съ образованіемъ этой кислоты. Она во всемъ сходна съ правой кислотой, только вращеніе ея лѣвое.

Здѣсь мы встрѣчаемся съ новымъ родомъ изомеріи. Веществамъ свойственны одни и тѣ-же химическія отношенія, но они отличаются другъ отъ друга по нѣкоторымъ физическимъ признакамъ, какъ молочныя кислоты - по своему отношенію къ поляризованному лучу.

Этотъ родъ изомеріи, въ отличіе отъ обыкновенной химической изомеріи, называется ФИЗИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРІЕЙ. Слѣдуетъ замѣтить, что обыкновенныя структурныя формулы нисколько не касаются расположенія атомовъ или атомныхъ группъ въ пространствѣ. Онѣ указываютъ лишь на ихъ химическія соотношенія, о которыхъ мы узнаемъ, изучая химическія реакціи.

Физическая же изомерія касается распредѣленія атомовъ въ пространствѣ, разсматриваетъ пространственное отношеніе составныхъ частей соединеній. Предложено нѣсколько остроумныхъ гипотезъ, дающихъ способъ представленія атомовъ, распредѣленныхъ въ пространствѣ.

Соли парамолочной кислоты немного растворимѣе въ водѣ, чѣмъ соли обыкновенной молочной кислоты. Парамолочная кислота представляетъ замѣчательное физіологическое явленіе. Во время произведенія мускульной работы количество молочной кислоты увеличивается, а при полномъ покоѣ мускуловъ уменьшается и вовсе исчезаетъ. Съ этимъ явленіемъ связанъ біологическій вопросъ - образованіе молочной кислоты есть ли послѣдствіе мускульной дѣятельности или наоборотъ?

Этиленмолочная кислота.

Этиленмолочная или гидраклиловая кислота была получена Вислиценусомъ изъ хлоргидрина этиленгликоля при дѣйствіи ціанистаго калія

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + KCl$$

Изъ этого ціанюра при нагрѣваніи съ соляной кислотой и получается этиленмолочная кислота.

Эрлемейеръ получилъ ее дѣйствіемъ на акриловую кислоту галоидоводородныхъ кислотъ. При этой реакціи двойная связь разрывается, галоидъ присоединяется къ углероду, наиболѣе оводороженному. а водородъ къ другому углероду

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Получается β-іодопропіоновая кислота, іодъ которой при дѣйствіи водной окиси серебра замѣщается воднымъ остаткомъ и получается этиленмолочная кислота.

Этиленмолочная кислота находится въ мясѣ, вмѣстѣ съ парамолочной кислотой. Эта кислота отлична отъ этилиденмолочныхъ кислотъ. При нагрѣваніи не даетъ ангидрида, а распадается. При окисленіи даетъ не уксусную, а щавелевую кислоту.

---)///(---

АМИДОКИСЛОТЫ

Амидокислоты или аминовыя кислоты представляютъ такія одноатомныя жирныя кислоты, въ которыхъ одинъ атомъ водорода въ радикалѣ замѣщенъ группой NH_2 напр., $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ Или амидокислоты можно представить, какъ оксикислоты въ которыхъ спиртовой водный остатокъ замѣщенъ амидо-группой $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ ... $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ Число изомеровъ амидокислотъ отвѣчаетъ числу изломеровъ оксикислотъ съ тѣмъ же числомъ паевъ углерода

Способы полученія.

1) Амидокислоты получаются изъ хлороуксусныхъ кислотъ при дѣйствіи амміака, подобно тому, какъ амины образуются изъ галоидныхъ соединеній спиртовыхъ радикаловъ:

$$\begin{matrix} CH_2.Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

2) Образуются амидокислоты изъ альдегидъ-амміаковъ при дѣйствіи синильной кислоты. Альдегидъ-амміакъ можно разсматривать какъ тѣло, содержащее водный остатокъ. Именно при присоединеніи амміака, а можетъ быть при соединеніи съ синильной кислотой, происходитъ такое распредѣленіе атомовъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \cdot NH_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$$

При дѣйствіи на альдегидъ-амміакъ синильной кислоты получается нитрилъ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + H_2O$$

Нитрилъ кипяченіемъ съ соляной кислотой переводится въ амидокислоту:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CN.HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Получается α-амидопропіоновая кислота или АЛАНИНЪ

3) При дѣйствіи на галоидопроизводныя кислотъ получается ціанюръ

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCl$$

дѣйствуя на послѣдній водородомъ въ моментъ выдѣленія, получаемъ амидокислоту

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_4 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Общія свойства

Амидокислоты представляютъ тѣла, легко растворимыя въ водѣ, хорошо кристаллизующіяся, нерастворимыя въ спиртѣ и

эфирѣ, сладкія на вкусъ Онѣ не перегоняются безъ разложенія, хотя нѣкоторыя при осторожномъ нагрѣваніи возгоняются Амидная группа въ кислотахъ держится крѣпко также хорошо связана, какъ и въ спиртовыхъ аминахъ, ибо она находится въ томъ же положеніи, какъ и тамъ, напр. $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ Онѣ не разлагаются щелочами. $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$

При дѣйствіи азотистой кислоты амидокислоты переходятъ въ оксикислоты.

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HNO_2 = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + N_2 + H_2O$$

Въ виду того, что амидокислоты содержатъ карбоксильную и амидную группы, онѣ одновременно обладаютъ кислотнымъ и основнымъ характеромъ Какъ съ металлическими окислами, такъ и съ кислотами онѣ образуютъ солеобразныя соединенія, напримѣръ, $\begin{matrix} CH_2NH_2, HCl \\ | \\ COOH \end{matrix}$

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ COO \\ COO \\ CH_2NH_2 \end{matrix} > Cu + H_2O = Cu(C_2H_4NO_2)_2$$

Металлическія соли амидокислотъ соединяются съ солями другихъ кислотъ, образуя двойныя соли, напримѣръ.

$$Cu(NO_3)_2 \cdot Cu(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$$

Водородъ карбоксильной группы можетъ быть замѣщенъ какъ металломъ, такъ и спиртовымъ радикаломъ.

Слѣдуетъ замѣтить, что въ амидокислотахъ имѣются основной и кислотный элементы, но такъ какъ амидокислоты представляютъ среднія тѣла, то эти двѣ функціи не могутъ оставаться свободными и насыщаютъ другъ друга Вѣроятно, обѣ функціи связываютъ другъ друга и образуютъ амміачную соль $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CO-O \end{matrix} \diagdown NH_3$. Можетъ быть двѣ частицы кислоты соединены между собою, трудно опредѣлить это такъ какъ амидокислоты не перегоняются безъ разложенія Но для простоты пишутъ формулы амидокислотъ такъ. $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$

Низшимъ членомъ ряда должна быть кислота, соотвѣтствующая муравьиной $\begin{matrix} H \\ | \\ COOH \end{matrix}$, въ которой водородъ замѣстится

группой NH_2, $CO{-}^{NH_2}_{OH}$ - амидомуравьиная кислота. Но эту кислоту правильнѣе разсматривать, какъ производную угольной кислоты $CO{=}^{OH}_{OH}$, въ которой водный остатокъ замѣстится амидогруппой. Это будетъ КАРБАМИНОВАЯ кислота.

Слѣдующимъ членомъ является АМИДОУКСУСНАЯ кислота или ГЛИКОКОЛЬ.

Гликоколь получается очень часто при обработкѣ различныхъ животныхъ продуктовъ кипяченіемъ съ сѣрной кислотой или щелочью. Обильный выходъ гликоколя получается при обработкѣ столярнаго клея сѣрной кислотой или баритовой водой при кипяченіи, отсюда и названіе гликоля (клеевая сласть).

Амидокислоты играютъ очень важную роль въ жизненныхъ процессахъ. Онѣ находятся въ готовомъ видѣ въ животныхъ организмахъ, гдѣ онѣ имѣютъ большое физіологическое значеніе. При распаденіи бѣлковыхъ веществъ отъ дѣйствія баритовой воды (какъ показали работы Шютценбергера) образуется масса амидокислотъ.

Гликоколь можетъ быть полученъ изъ хлороуксусной кислоты при дѣйствіи амміака.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

Этотъ способъ не очень удобенъ по малому выходу гликоколя. Лучшій способъ полученія гликоколя изъ гиппуровой кислоты или БЕНЗОИЛГЛИКОКОЛЯ. Это вещество находится въ мочѣ травоядныхъ животныхъ. По составу $\begin{matrix} CH_2NHC_6H_5CO \\ | \\ COOH \end{matrix}$ гиппуровая кислота представляетъ такой гликоколь, въ которомъ одинъ атомъ водорода группы NH_2 замѣщенъ радикаломъ бензойной кислоты. C_6H_5COOH Гиппуровая кислота при нагрѣваніи съ крѣпкой соляной кислотой распадается на бензойную кислоту и гликоколь, который получается въ видѣ хлористоводородной соли:

$$\begin{matrix} CH_2NHC_6H_5CO \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O + HCl = \begin{matrix} CH_2NH_2,HCl \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_6H_5COOH$$

Гликоколь представляетъ вещество легко растворимое въ водѣ, нерастворимое въ абсолютномъ спиртѣ, отчасти растворимое въ разведенномъ спиртѣ и нерастворимое въ эфирѣ. Хорошо кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ призмахъ. Къ гликоколю примыкаютъ нѣкоторыя вещества, встрѣчающіяся въ организмахъ.

САРКОЗИНЪ или МЕТИЛГЛИКОКОЛЬ $C_3H_7NO_2$ представляетъ гликоколь $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ COOH \end{matrix}$, въ которомъ одинъ атомъ водорода группы NH_2 замѣщенъ метиловой группой CH_3, $\begin{matrix} CH_2NHCH_3 \\ COOH \end{matrix}$. Саркозинъ является продуктомъ расщепленія креатина, входящаго въ составъ мышцъ животныхъ и кофеина - составной части кофе и чая.

Саркозинъ можно получить синтетически изъ монохлороуксусной кислоты при дѣйствіи на нее монометиламина

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ COOH \end{matrix} + NH_2CH_3 = \begin{matrix} CH_2NHCH_3 \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

По свойствамъ саркозинъ сходенъ съ гликоколемъ, не растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ, растворимъ въ водѣ, хорошо кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ. Возгоняется не разлагаясь.

Къ саркозину же относится КРЕАТИНЪ $C_4H_9N_3O_2$, открытый Шеврелемъ и изслѣдованный Либихомъ. Креатинъ находится въ мясѣ, мышечномъ сокѣ. Изъ мяса онъ добывается такимъ образомъ: мясо, изрубленное на мелкіе куски, выщелачиваютъ холодной водой, нагрѣваютъ до свертыванія бѣлковъ (для выдѣленія альбумина), отфильтровываютъ. Затѣмъ прибавляютъ баритовой воды для удаленія фосфорной кислоты), снова фильтруютъ и упариваютъ жидкость до консистенціи креатина. Его перекристаллизовываютъ изъ воды. Тутъ же имѣется и молочная кислота въ некристаллическомъ видѣ, ее можно извлечь эфиромъ. Кристаллики креатина очень мелки и въ соединеніи съ мяснымъ сокомъ находятся въ бульонѣ Либиха. Искусственно креатинъ получается изъ саркозина

при дѣйствіи ціанамида

$$\begin{matrix} CH_2NH.CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CN \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-N-CH_3 \\ | \\ COOH\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

Оба вещества слагаются въ одну массу, образуя креатинъ, при этомъ азотъ группы CN превращается въ амидную группу NH

Креатинъ при нагрѣваніи съ баритовой водой распадается на угольную кислоту, амміакъ и саркозинъ.

$$\begin{matrix} CH_2-N-CH_3 \\ | \\ COOH\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2NHCH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 + 2NH_3$$

Эта реакція указываетъ на строеніе креатина. Подобное разложеніе свойственно амидамъ угольной кислоты и подводитъ строеніе креатина подъ амиды угольной кислоты.

Если креатинъ нагрѣвать съ разжиженными кислотами, то отъ него отщепляются элементы воды, и креатинъ превращается въ особое вещество, представляющее какъ бы ангидридъ креатина и называемое КРЕАТИНИНОМЪ $C_4H_7N_3O$

$$\begin{matrix} CH_2-N-CH_3 \\ | \\ COOH\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2-N-CH_3 \\ | \\ CO-NH-C=NH \end{matrix}$$

Креатинъ въ мясѣ не находится готовымъ, но въ такомъ видѣ имѣется въ мочѣ, отсюда обыкновенно и добывается

БЕТАЛИНЪ или ТРИМЕТИЛГЛИКОКОЛЬ $C_5H_{11}NO_2$ встрѣчается въ свекловицѣ (*Beta vulgaris*) отсюда и происходитъ его названіе. Синтетически беталинъ получается, если на монохлоруксусную кислоту дѣйствовать триметиламиномъ:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2-N(CH_3)_3 \\ | \\ CO-O \end{matrix} + HCl$$

При приготовленіи сахара изъ свекловицы беталинъ проходитъ чрезъ всѣ операціи и остается въ некристаллическомъ осадкѣ, откуда его можно добыть. Свойства имѣетъ гликоколя.

Изъ другихъ амидокислотъ интересна α — АМИДОКАПРОНОВАЯ кислота или ЛЕЙЦИНЪ $C_6H_{13}NO_2$. Эта кислота очень распространена въ организмахъ животныхъ, такъ она содержится въ

печени, селезенкѣ, въ поджелудочной железѣ, въ мозгу. Найдена также въ нѣкоторыхъ растеніяхъ.

Лейцинъ образуется вмѣстѣ съ ТИРОЗИНОМЪ $C_9H_9(NH_2)O_3$ (принадлежащимъ къ числу ароматическихъ амидокислотъ), при распаденіи бѣлковыхъ и клеевыхъ веществъ, подвергаемыхъ различнымъ реакціямъ. Составъ лейцина таковъ:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHNH_2-COOH$$

Вюрцъ, которому принадлежитъ большая часть синтезовъ веществъ, находимыхъ въ организмахъ, получалъ лейцинъ изъ альдегида изовалеріановой кислоты, отчего, вѣроятно, лейцинъ искусственный былъ отличенъ отъ естественнаго по растворимости и точкѣ плавленія, представляя изомеръ. Вюрцъ бралъ альдегидъ изовалеріановой кислоты: $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COH$ получалъ изъ него альдегидъ-амміакъ:

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COH, NH_3 \qquad CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-OH$$

На альдегидъ амміакъ Вюрцъ дѣйствовалъ синильной кислотой, при чемъ получался ціанюръ съ выдѣленіемъ воды.

$$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-OH + HCN = CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-CN + H_2O$$

При нагрѣваніи ціанюра съ соляной кислотой получалась амидокислота: $(CH_3)_2CH-CH_2-CHNH_2-COOH$

---)///(---

АЛЬДЕГИДОКИСЛОТЫ

Альдегидокислоты не имѣютъ особаго значенія. ГЛІОКСИЛОВАЯ кислота $\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}$ образуется изъ этиловаго спирта при окисленіи его крѣпкой азотной кислотой вмѣстѣ съ гликолевой и щавелевой кислотами (стр.) Какъ одноосновная кислота она даетъ съ основаніями соли, а благодаря присутствію группы COH показываетъ всѣ свойства альдегидовъ.

Возстановляетъ амміачный растворъ солей серебра, образуя зеркальную поверхность; даетъ съ кислыми сѣрнистокислыми щелочными солями кристаллическія соединенія. При окисленіи она даетъ щавелевую кислоту; при возстановленіи образуется гликолевая кислота. При кипяченіи гліоксиловой кислоты или ея солей съ известковой водой или со щелочами, образуются гликолевая и щавелевая кислоты.

---)////(---

КЕТОНОКИСЛОТЫ

Кетонокислоты представляютъ сочетаніе кислотнаго типа съ кетоннымъ и потому показываютъ свойства кислотъ и кетоновъ. Подобно кислотамъ даютъ соли и эфиры и подобно кетонамъ кетонокислоты при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія переходятъ въ соотвѣтствующія двуатомныя оксикислоты, при чемъ кетонная группа CO превращается во вторичную спиртовую группу $CH.OH$

$$CH_3-CO-CO.OH+H_2=CH_3-CH.OH-COOH$$

соединяются съ кислыми сѣрнисто-щелочными солями въ кристаллическія соединенія и съ синильной кислотой образуютъ оксиціанистыя соединенія:

$$CH_3-CO-COOH+HCN=CH_3-COH\begin{cases}CN\\COOH\end{cases}$$

Кетонокислоты раздѣляются по сложности состава на нѣсколько типовъ. Простѣйшая кетонокислота есть ПИРОВИНОГРАДНАЯ $\begin{matrix}CH_3\\CO\\COOH\end{matrix}$ Въ ней кетонная группа CO непосредственно связана съ карбоксиломъ. Такія кетонокислоты могутъ быть разсматриваемы, какъ соединенія кислотныхъ радикаловъ съ карбоксиломъ, или какъ производныя муравьиной кислоты $\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$, въ которой водородъ, связанный съ углеродомъ, замѣщенъ кислотными радикалами, поэтому напримѣръ, кислота $\begin{matrix}CH_3\\CO\\COOH\end{matrix}$ называется АЦЕТОКАРБОНОВОЙ или АЦЕТОМУРАВЬИНОЙ кислотой.

Получаются эти кетонокислоты изъ кислотныхъ ціанюровъ,

которые образуются замѣной кислотнаго воднаго остатка группой CN Кислотные ціанюры получаются изъ галоидоангидридовъ кислотъ двойнымъ обмѣномъ съ KCN или $AgCN$, при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ.

$$CH_3-COCl + KCN = CH_3-CO-CN + KCl$$

При нагрѣваніи кислотныхъ ціанюровъ съ крѣпкой соляной кислотой, образуются кетонокислоты

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CN, HCl \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Кислотные ціанюры при дѣйствіи соляной кислоты на холоду, переходятъ въ кислотный амидъ

$$CH_3-CO-CN + HCl + H_2O = CH_3-CO-CONH_2, HCl$$

При нагрѣваніи происходитъ гидратація амида и образуется свободная кетонокислота.

$$CH_3-CO-CN + HCl + H_2O = CH_3-CO-COOH + NH_4Cl$$

Болѣе сложныя кетонокислоты получаются дѣйствіемъ металлическаго натрія на эфиры жирныхъ одноосновныхъ кислотъ. Такъ при дѣйствіи натрія на уксусно-этиловый эфиръ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \\ + \\ CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH.Na \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 + H_2$$

одна изъ оксиэтиловыхъ группъ отходитъ въ видѣ алкилята натрія, чрезъ что освобождается одна единица сродства углерода въ одной частицѣ эфира $\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}$ (ацетилъ). Въ другой частицѣ эфира, подъ вліяніемъ натрія, изъ группы CH_3 выдѣляются два водорода, одно изъ освободившихся сродствъ углерода замѣщается натріемъ, а другое сродство идетъ на соединеніе съ ацетиломъ $\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}$ Получается тѣло, представляющее удвоенную частицу уксусноэтиловаго эфира: натріевое соединеніе этиловаго эфира ацетоуксусной кислоты - НАТРО - АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИРЪ

Натрій въ этомъ соединеніи съ величайшей легкостью замѣщается водородомъ при дѣйствіи воды, особенно легко при

дѣйствіи разжиженныхъ кислотъ

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH$$

Получается чистый АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИРЪ Изъ него осторожнымъ омыленіемъ можно получить свободную кетонокислоту $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ Осторожность соблюдается въ томъ отношеніи, чтобы щелочь была разжиженная (лучше брать баритъ).

Свойства кетонокислотъ сложныхъ различны, смотря потому, какую кетонокислоту имѣемъ

Тѣ кетонокислоты, въ которыхъ карбонильная группа CO отдѣляется отъ карбоксила одной группой CH_2, напр., $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ отличаются своей непрочностью въ свободномъ состояніи, при нагрѣваніи легко распадаются съ образованіемъ кетоновъ. Въ видѣ эфировъ онѣ прочнѣе, чѣмъ въ свободномъ состояніи

Если карбонильная группа CO отдѣляется отъ карбоксильной группы двумя или нѣсколькими группами CH_2 или группой C_6H_4 (остаткомъ отъ бензола C_6H_6), напримѣръ, $\begin{matrix} R \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ то такія кетонокислоты являются прочными въ свободномъ состояніи. Кетонокислоты мало прочныя имѣютъ большій интересъ, чѣмъ прочныя.

Низшій членъ этихъ непрочныхъ кетонокислотъ есть АЦЕТОУКСУСНАЯ кислота $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, отъ которой производятся всѣ прочія кислоты. Она можетъ быть разсматриваема, какъ уксусная кислота, въ которой одинъ атомъ водорода въ метиловой группѣ замѣщенъ ацетиломъ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \end{matrix}$, или какъ ацетонъ $CH_3-CO-CH_3$, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ карбоксильной группой, отсюда происходитъ ея названіе. АЦЕТОНКАРБОНОВАЯ кислота.

Водородъ группы CH_2 въ ацетоуксусной кислотѣ способенъ вымѣниваться съ большою легкостью на разнообразные элементы и группы. Такъ при дѣйствіи натрія на этиловый эфиръ

ацетоуксусной кислоты получается $\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHNa \\ COOH \end{matrix}$ НАТРО-АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИРЪ, который при дѣйствіи іодистаго алкиля даетъ ЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ ЭТИЛАЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5J = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaJ$$

Когда одинъ атомъ водорода замѣстится алкильной группой, то другой атомъ легко уже замѣщается натріемъ. Получается соединеніе $\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CNaC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, представляющее натріевую производную этиловаго эфира этилацетоуксусной кислоты- НАТРО- ЭТИЛАЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИРЪ.

Натрій въ этомъ соединеніи можно замѣнить какой угодно алкильной группой и получить нѣсколько большее осложненіе. Напр., при дѣйствіи на это соединеніе іодистаго алкиля получается: $\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 - C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ ЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ ДИЭТИЛАЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

Можно еще произвести замѣщеніе, если вводить кислотные эфиры. Напримѣръ, подѣйствуемъ этиловымъ эфиромъ хлороуксусной кислоты на натріевую производную ацетоуксусной кислоты.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Cl \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

Получается АЦЕТОЯНТАРНЫЙ ЭФИРЪ

При дѣйствіи эфира хлороугольной кислоты на натріевую производную ацетоуксуснаго эфира, получается АЦЕТОМАЛОНОВЫЙ ЭФИРЪ:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CHNa \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + CO\begin{matrix} Cl \\ -OC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH-COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

Въ ацетоуксусныхъ эфирахъ водородъ метиленовой группы CH_2 можетъ замѣщаться не только натріемъ, но и галоидами Хлоръ и бромъ легко замѣщаютъ тотъ и другой водородъ. Получаются, наприм., такія соединенія.

$CH_3-CO-CCl(C_2H_5)-COOC_2H_5$ - ЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ ХЛОРОЭТИЛАЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

$CH_3-CO-CCl_2-COOC_2H_5$ ЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ ДИХЛОРАЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

галоиды опять можно замѣщать всевозможными группами.

Эта сложность производныхъ пріобрѣтаетъ большій интересъ, если обратить вниманіе на продукты расщепленія кетонокислотъ, которое происходитъ подъ вліяніемъ щелочей.

Если дѣйствовать на эфиръ ацетоуксусной кислоты слабой щелочью или баритовой водой, то образуется кетонъ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

Если предварительно ввести въ метиленовую группу CH_2, вмѣсто водорода алкильную группу, одну или двѣ, получимъ кетонъ любой сложности:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C(C_2H_5)_2 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH(C_2H_5)_2 \end{array} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

Образуется ДИЭТИЛАЦЕТОНЪ.

Если дѣйствовать на эфиръ ацетоуксусной кислоты крѣпкой щелочью (спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали), то кетонокислота расщепляется съ образованіемъ кислотъ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2 \\ COOC_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Образующійся эфиръ $\begin{array}{l} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array}$ омыляется щелочью и получается новая кислота:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ COOK \end{array} + C_2H_5OH$$

Если сначала ввести въ метиленовую группу CH_2, какой либо радикалъ, то можно получить кислоту, какой угодно сложности одноосновную, двуосновную.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CHC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_2 \\ COOK \end{array} + C_2H_5OH$$

Получается МАСЛЯНАЯ кислота.

Вводя въ группу CH_2 вмѣсто водорода группу $-CH_2-COOC_2H_5$ получимъ ацетоянтарный эфиръ. Дѣйствуя на этотъ эфиръ крѣпкой щелочью получимъ янтарную кислоту - двуосновную:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 3KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} CH_2COOK \\ | \\ CH_2COOK \end{array} + 2C_2H_5OH$$

Обѣ реакціи распаденія (распаденіе на кетоны и кислоты) происходятъ большей частью одновременно. При употребленіи слабаго ѣдкаго кали или баритовой воды, реакція идетъ больше въ сторону образованія кетоновъ, между тѣмъ какъ съ крѣпкимъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали образуются въ большемъ количествѣ кислоты.

Точно также къ дѣйствію щелочей относятся хлоропроизводныя кетонокислотъ. Такъ изъ эфира хлорэтилацетоуксусной кислоты при дѣйствіи разжиженной щелочи получается МЕТИЛПРОПИЛКЕТОНЪ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CCl.C_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHClC_2H_5 \end{array} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

При дѣйствіи крѣпкой щелочи на это соединеніе образуется α- ХЛОРОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CClC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + C_2H_5OH$$

Изъ эфира дихлорацетоуксусной кислоты при дѣйствіи слабой щелочи, получается ДИХЛОРАЦЕТОНЪ:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + K_2CO_3 + C_2H_5OH$$

При дѣйствіи крѣпкой щелочи на это соединеніе образуется ДИХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ COOK \end{array} + C_2H_5OH$$

При дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія ацетоуксусные эфиры переходятъ въ соотвѣтствующія β- оксикислоты (молочнаго ряда)

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_2H_5OH$$

Ацетоуксусные эфиры соединяются съ синильной кислотой, образуя оксиціанистыя соединенія:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C-CN \\ | \\ OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Изъ оксиціанистаго соединенія при кипяченіи съ соляной кислотой получается окситировинная кислота:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C-CN.HCl \\ | \\ OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH-COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_2H_5OH + NH_4Cl$$

Частное описаніе кетонокислотъ.

Низшій членъ ряда кетонокислотъ есть ПИРОВИНОГРАДНАЯ или АЦЕТОКАРБОНОВАЯ кислота $CH_3-CO-COOH$, которая получается сухой перегонкой винной или виноградной кислоты (откуда и происходитъ названіе ея). Пировиноградная кислота есть жидкость, легко растворимая въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ; кипитъ при 165-170°, лишь слегка разлагаясь; обладаетъ запахомъ уксусной кислоты и мясного экстракта. Она служитъ для синтеза производныхъ кетонокислотъ.

Изъ другихъ кислотъ укажемъ на АЦЕТОУКСУСНУЮ кислоту $CH_3-CO-CH_3-COOH$, которая въ видѣ эфировъ играетъ очень важную роль въ синтезѣ, какъ это видно изъ предыдущаго.

Изъ высшихъ кетонокислотъ интересна АЦЕТОПРОПІОНОВАЯ или ЛЕВУЛИНОВАЯ кислота $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$. Эта кислота является продуктомъ распаденія всѣхъ сахаристыхъ веществъ (тростниковый сахаръ, левулоза, клѣтчатка, камеди, крахмалъ и др) при нагрѣваніи ихъ съ разжиженной сѣрной кислотой.

Левулиновая кислота представляетъ листоватые кристаллы, плавящіеся при 33,° кипящіе при 239.°

---)///(---

ДВУОСНОВНЫЯ КИСЛОТЫ.
(Двуатомныя двуосновныя кислоты)

Двуосновныя кислоты содержатъ двѣ карбоксильныхъ группы Общіе способы полученія этихъ кислотъ представляютъ видоизмѣненія тѣхъ, которые служатъ для полученія одноосновныхъ кислотъ, разница въ томъ, что здѣсь происходитъ двойное образованіе карбоксила.

Подобно тому, какъ одноосновныя кислоты получаются окисленіемъ одноатомныхъ спиртовъ, двуосновныя кислоты образуются окисленіемъ двуатомныхъ спиртовъ - гликолей:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2O_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$$

Одноосновныя кислоты получаются изъ соотвѣтствующихъ ціанюровъ при дѣйствіи кислотъ или щелочей. Двуосновныя кислоты образуются при дѣйствіи щелочей или кислотъ на ціанистыя соединенія двужэквивалентныхъ радикаловъ (нитрилы соотвѣтственныхъ двуосновныхъ кислотъ). Для этого исходятъ изъ галоидопроизводныхъ двуатомныхъ спиртовъ; напр., изъ двубромистаго этилена $C_2H_4Br_2$. Дѣйствуютъ на эту производную ціанистымъ каліемъ при кипяченіи; галоиды замѣстятся ціановыми группами:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 2KBr$$

Полученное диціанистое соединеніе нагрѣваніемъ съ соляной кислотой или щелочью переводятъ въ двуосновную кислоту:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CN \end{matrix} + 2HCl + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

Образуются двуосновныя кислоты изъ ціанистыхъ производ-

ныхъ одноосновныхъ кислотъ - превращеніемъ ціановой группы въ карбоксилъ.

II.
$$\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix} + KOH + H_2O = \begin{matrix} COOK \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_3$$

Двуосновныя кислоты получаются окисленіемъ оксикислотъ:

III.
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$$

IV. Одинъ изъ общихъ способовъ для синтеза двуосновныхъ кислотъ основывается на превращеніи ацетоуксусныхъ эфировъ. Онъ состоитъ въ слѣдующемъ: въ ацетоуксусные эфиры вводятъ кислотный эфиръ и полученныя, такимъ образомъ, соединенія разлагаютъ крѣпкимъ растворомъ щелочи. Такъ, напр., изъ эфира ацетомалоновой кислоты при дѣйствіи крѣпкой щелочи образуется МАЛОНОВАЯ кислота:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CO.OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} CH_2COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

V. Для полученія высшихъ двуосновныхъ кислотъ существуетъ спеціальный способъ, имѣющій въ основаніи одинъ изъ способовъ полученія параффиновъ. Въ случаѣ полученія параффина исходятъ изъ галоидопроизводной углеводорода и дѣйствуютъ на нее металлическимъ натріемъ.

$$2C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_{10}$$

При полученіи двуосновной кислоты исходятъ изъ галоидозамѣщенной одноосновной кислоты (обыкновенно изъ ея эфира, чтобы закрѣпить карбоксилъ). Галоидъ отнимаютъ при помощи металлическаго серебра, взятаго въ молекулярномъ состояніи. Если на щелочной растворъ серебряной соли дѣйствовать на холоду какимъ нибудь возстановителемъ, напр., желѣзнымъ купоросомъ, виноградным сахаромъ, то серебро является въ чрезвычайно мелкораздѣленномъ состояніи, въ такомъ видѣ оно дѣйствуетъ энергичнѣе. Какъ примѣръ покажемъ полученіе по этому способу янтарной кислоты. Беремъ эфиръ іодоуксусной кислоты и подѣйствуемъ молекуляр-

нымъ серебромъ:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2J \\ + \\ COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2J \end{matrix} + 2Ag = \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2AgJ$$

Образуется эфиръ янтарной кислоты, изъ котораго/омыленіемъ щелочью можно получить свободную кислоту:

Общія свойства.

Двуосновныя кислоты не перегоняются безъ разложенія, хотя нѣкоторыя при осторожномъ нагрѣваніи возгоняются. Эти кислоты тверды при обыкновенныхъ условіяхъ. Растворимы въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, хорошо кристаллизуются.

Способны образовать при нагрѣваніи ангидриды, но только ВНУТРЕННІЕ (въ предѣлахъ одной частицы), а внѣшніе ангидриды, получаемые соединеніемъ двухъ частицъ кислоты чрезъ выдѣленіе элементовъ воды изъ двухъ водныхъ остатковъ, неизвѣстны для двуосновныхъ кислотъ.

При образованіи ангидридовъ наблюдается фактъ, подобный тому, какой мы видѣли въ оксикислотахъ. Ангидриды образуются легко, когда карбоксильныя группы раздѣлены другъ отъ друга не менѣе, какъ двумя углеродами; точно также въ оксикислотахъ образованіе внутреннихъ ангидридовъ начинается только съ γ-кислотъ. Въ такомъ случаѣ прямо при нагрѣваніи кислоты получается ангидридъ. Если же въ кислотѣ карбоксильныя группы непосредственно соединены между собой, или связаны съ однимъ и тѣмъ же углеродомъ, то такая кислота при нагрѣваніи съ большей или меньшей легкостью распадается на угольную кислоту и одноосновную жирную кислоту. Такъ, наприм., малоновая кислота при нагрѣваніи расщепляется съ образованіемъ угольной кислоты и уксусной.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2$$

Изъ щавелевой кислоты образуется муравьиная кислота, изъ изо-янтарной - пропіоновая кислота.

Заключая въ себѣ двѣ карбоксильныя группы, кислоты этого ряда способны давать кислыя и среднія соли, кислые эфиры или эфирныя кислоты (подобно сѣрной кислотѣ) и среднія эфиры.

Ангидриды двуосновныхъ кислотъ получаются нагрѣваніемъ кислотъ или дѣйствіемъ на нихъ пятихлористаго фосфора.

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} O + PCl_3O + 2HCl$$

Ангидриды дикарбоновыхъ кислотъ по своимъ свойствамъ и реакціямъ сходны съ ангидридами одноосновныхъ жирныхъ кислотъ, они постепенно растворяются въ водѣ, легче при нагрѣваніи, при чемъ они переходятъ обратно въ кислоты.

При дѣйствіи двухъ частицъ пятихлористаго фосфора на двуосновныя кислоты сначала образуются ангидриды, которые затѣмъ переходятъ въ хлорангидриды соотвѣтствующихъ кислотъ:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-COCl \\ | \\ CH_2-COCl \end{matrix} + 2PCl_3O + 2HCl$$

Эти хлорангидриды по своему химическому характеру сходны съ одноатомными хлорангидридами.

Если радикаломъ кислоты назвать остатокъ, получающійся за вычетомъ водныхъ остатковъ то для двуосновныхъ кислотъ радикалами являются двуатомныя остатки, для щавелевой кислоты такимъ радикаломъ является остатокъ C_2O_2 ОКСАЛИЛЪ, для малоновой $CH_2(CO)_2$ МАЛОНИЛЪ, для янтарной $C_2H_4(CO)_2$ СУКЦИНИЛЪ.

Амидныя производныя дикарбоновыхъ кислотъ по своимъ свойствамъ и способамъ образованія совершенно аналогичны амидамъ одноосновныхъ кислотъ. Такъ какъ двуосновныя кислоты содержатъ двѣ карбоксильныя группы, то между ними существуютъ КИСЛЫЕ АМИДЫ, или АМИНОВЫЯ КИСЛОТЫ и ДІАМИДЫ.

Замѣщеніемъ двухъ атомовъ водорода въ одной частицѣ двуатомными кислотными радикалами производя-

Эти производныя можно получать изъ кислыхъ и среднихъ амміачныхъ солей выдѣленіемъ одной или двухъ частицъ воды. Выдѣляя частицу воды, кислая амміачная соль образуетъ аминовую кислоту.

$$\begin{matrix} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2-CONH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

Получается СУКЦИНАМИНОВАЯ кислота. При выдѣленіи двухъ частицъ воды изъ кислой амміачной соли получается имидъ:

$$\begin{matrix} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \diagdown NH$$

Образуется СУКЦИНИМИДЪ. Выдѣленіемъ двухъ частицъ воды изъ средней амміачной соли получается амидъ.

$$\begin{matrix} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COONH_4 \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} CH_2-CONH_2 \\ | \\ CH_2-CONH_2 \end{matrix}$$

Образуется СУКЦИНАМИДЪ. При выдѣленіи изъ средней амміачной соли четырехъ частицъ воды образуются КИСЛОТНЫЕ НИТРИЛЫ или ЦІАНИДЫ двуатомныхъ спиртовыхъ радикаловъ.

$$\begin{matrix} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COONH_4 \end{matrix} - 4H_2O = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}$$

Получается ЦІАНИСТЫЙ ЭТИЛЕНЪ.

Изомерія двуатомныхъ кислотъ зависитъ отъ изомеріи двуатомныхъ группъ C_nH_{2n}. Для первыхъ двухъ членовъ ряда (щавелевой и малоновой) изомеровъ не извѣстно и по теоріи ихъ не должно быть. Для третьяго члена ряда $C_4H_6O_4$ возможны два изомера $\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix}$ ЭТИЛЕНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА или ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА и $C_3H_5-CH<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ ЭТИЛИДЕНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА или ИЗО-ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА. Для формулы $C_3H_6<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ возможны четыре изомера.

Частное описаніе двуосновныхъ кислотъ

Общая формула двуосновныхъ кислотъ можетъ быть получена изъ общей формулы одноосновныхъ кислотъ $C_nH_{2n}O_2$. При образованіи дикарбоновой кислоты изъ одноосновной, три атома водорода выступаютъ, а на ихъ мѣсто входятъ атомъ кислоро-

да и водный остатокъ Въ общей сложности два водорода выступаютъ, а два кислорода прибавляются $\frac{CH_3}{COOH}$, - $\frac{COOH}{COOH}$ Слѣдовательно общая формула дикарбоновыхъ кислотъ такова $C_n H_{2n-2} O_4$ Сообразно съ этой формулой низшій членъ этого ряда долженъ содержать не менѣе двухъ углеродовъ

Двуосновныя кислоты ряда

ЩАВЕЛЕВАЯ к. - $C_2 H_2 O_4$	$C_7 H_{12} O_4$ - ПИМЕЛИНОВАЯ к.
МАЛОНОВАЯ к. - $C_3 H_4 O_4$	$C_8 H_{14} O_4$ - ПРОВКОВАЯ (субериновая)
ЯНТАРНАЯ к. - $C_4 H_6 O_4$	$C_9 H_{16} O_4$ - ЛЕПАРГИЛОВАЯ к.
ПИРОВИННАЯ к - $C_5 H_8 O_4$	$C_{10} H_{18} O_4$ - СЕБАЦИНОВАЯ к
АДИПИНОВАЯ к. - $C_6 H_{10} O_4$	$C_{17} H_{32} O_4$ - РОПЕЛОВАЯ к.

Самыя важныя изъ дикарбоновыхъ кислотъ щавелевая $C_2 H_2 O_4$ и янтарная $C_4 H_6 O_4$, почему весь рядъ называется ЩАВЕЛЕВОЯНТАРНЫМЪ.

ЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА $C_2 H_2 O_4$

Щавелевая кислота (Acidum. oxalicum) весьма распространена въ природѣ, она встрѣчается въ видѣ кислой каліевой соли въ растеніяхъ родовъ *Oxalis* и *Rumex*, въ корнѣ ревеня (кальціевая соль) въ *Boletus* (въ свободномъ состояніи) и т д Находится въ организмѣ животныхъ - въ мочѣ, и при болѣзни мочевого пузыря отлагается въ большомъ количествѣ, образуя мочевые камни, которые обыкновенно состоятъ изъ мочевой кислоты и фосфатовъ, а иногда - изъ щавелевокислой извести. Отдѣленіе щавелевокислой извести представляетъ самое мучительное видоизмѣненіе этой болѣзни, такъ как соль кристаллизуется въ видѣ длинныхъ триклиническихъ кристалловъ съ жесткими концами, которые сильно раздражаютъ слизистую оболочку

Щавелевая кислота можетъ быть получена по общимъ способамъ, которые въ примѣненіи къ ней представляютъ большой теоретическій интересъ.

1) Для полученія щавелевой кислоты изъ ціанюровъ должно

взять такой ціанюръ, который не содержалъ бы радикала Это есть ДИЦІАНЪ $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$ Дицізнъ есть нитрилъ щавелевой кислоты, получается прокаливаніемъ синеродистаго серебра, или ртути $Hg(CN)_2 = C_2N_2 + Hg$ Если газообразный дициянъ проводить въ слегка нагрѣтую соляную кислоту, то образуется щавелевая кислота

$$\begin{matrix} CN, HCl \\ | \\ CN, HCl \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2NH_4Cl$$

2) Щавелевая кислота можетъ быть получена по общему способу - изъ угольнаго ангидрида при дѣйствіи металлорганическихъ соединеній калія или натрія. такъ радикалъ въ этомъ соединеніи долженъ отсутствовать, то придется брать металлическій калій или натрій. Если привести металлическій калій или натрій во взаимодѣйствіе съ угольнымъ ангидридомъ при 200°, то все слагается въ соль щавелевой кислоты.

$$2CO_2 + 2Na = \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

3) Щавелевая кислота образуется при окисленіи жировъ азотной кислотой, при окисленіи этиленгликоля и всѣхъ продуктовъ его окисленія гликолевой и гліоксиловой кислотъ и гліоксаля Вообще щавелевая кислота является постояннымъ продуктомъ окисленія органическихъ веществъ съ большимъ частичнымъ вѣсомъ, каковы различные виды сахара, крахмалъ, клѣтчатка. Такъ какъ щавелевую кислоту трудно очистить отъ ея солей, особенно каліевыхъ, то когда хотятъ имѣть щавелевую кислоту въ совершенно чистомъ видѣ, получаютъ ее изъ свекловичнаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ представляющаго въ химическомъ отношеніи очень чистый продуктъ Сахаръ обрабатываютъ азотной кислотой (уд. в 1,3) при нагрѣваніи, тогда появляются краснобурые пары, послѣ прекращенія отдѣленія которыхъ, жидкость выпариваютъ, при чемъ выкристаллизовывается щавелевая кислота. Такой способъ дорогъ и пригоденъ для полученія небольшихъ коли-

чествъ щавелевой кислоты. Въ техникѣ видоизмѣняютъ этотъ способъ, получая кислоту изъ древесныхъ опилокъ или стружекъ окисленіемъ ихъ смѣсью ѣдкаго кали и натра, взятыхъ въ равныхъ частяхъ. Это дѣлается, исключительно, съ экономической цѣлью: натръ дешевле, но онъ недостаточно энергиченъ для окисленія, почему и прибавляютъ ѣдкаго кали. Сплавъ ѣдкаго кали и натра нагрѣваютъ съ опилками на желѣзной сковородѣ при 240°.- 250°. Получается бурая масса, ее выщелачиваютъ водой и растворъ выпариваютъ до кристаллизаціи. Полученныя такимъ образомъ щавелево-щелочныя соли превращаютъ въ нерастворимую известковую соль, которую уже разлагаютъ сѣрной кислотой. Щавелевая кислота кристаллизуется изъ воды большими моноклиноэдрическими призмами, содержащими двѣ частицы воды $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Кристаллизаціонную воду кислота теряетъ легко; уже при 20° кислота вывѣтривается и превращается въ бѣлый порошокъ. Въ водѣ легко растворима: 1 часть кислоты требуетъ для растворенія 8-9 частей воды; растворима въ спиртѣ и эфирѣ. При 100° щавелевая кислота теряетъ всю кристаллизаціонную воду при 150-160° начинаетъ возгоняться безъ разложенія, но при болѣе высокой температурѣ распадается на муравьиную и угольную кислоты:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$$

Муравьиная кислота въ свою очередь разлагается на окись углерода и воду, такъ что при быстромъ нагрѣваніи получаются всѣ продукты распаденія щавелевой кислоты:

$$2C_2H_2O_4 = 2CO_2 + CH_2O_2 + CO + H_2O$$

Сѣрная кислота разлагаетъ щавелевую кислоту на окись углерода, угольный ангидридъ и воды:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$$

Эти реакціи примѣняются для добыванія окиси углерода. При нагрѣваніи щавелевой кислоты съ глицериномъ до 100-110°

получаются угольная и муравьиная кислоты (стр. 42). Щавелевая кислота есть прекрасное возстанавляющее средство и, какъ таковое, примѣняется для установленія титра раствора марганцево-каліевой соли. Соли щавелевой кислоты нерастворимы въ водѣ, за исключеніемъ солей щелочныхъ металловъ и то среднихъ, а кислыя трудно растворимы. Продажная "ЩАВЕЛЕВАЯ СОЛЬ" представляетъ сочетаніе частицы кислой соли съ частицей свободной кислоты $C_2HKO_4 + C_2H_2O_4$ это есть какъ бы двойная соль. Известковая соль $C_2CaO_4 + H_2O$ будучи нерастворима въ водѣ и уксусной кислотѣ, служитъ для открытія кальція въ присутствіи магнія. Щавелевая кислота даетъ эфиры кислые и средніе. Кислые эфиры отличаются непостоянствомъ и при нагрѣваніи распадаются съ образованіемъ средняго эфира и свободной кислоты.

ЩАВЕЛЕВОМЕТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix}$ получается перегонкой щавелевой кислоты съ метиловымъ спиртомъ и съ сѣрной кислотой. Онъ кристаллизуется большими ромбическими пластинками, легко растворимыми въ водѣ и спиртѣ, обладаетъ ароматическимъ запахомъ, плавится при 51°, перегоняется при 163°

ЩАВЕЛЕВОЭТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ представляетъ жидкость съ ароматическимъ запахомъ. Кипитъ при 186°. Трудно растворяется въ водѣ и легко распадается на щавелевую кислоту и этиловый спиртъ.

ЭТИЛЩАВЕЛЕВАЯ КИСЛОТА $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ есть жидкость, кипящая при 88°. Легко разлагается водой на щавелевую кислоту и спиртъ. Соли эфирныхъ кислотъ постояннѣе. Калійная соль получается въ видѣ кристаллическихъ осадковъ.

Изъ амміачныхъ производныхъ щавелевой кислоты укажемъ на ОКСАМИНОВУЮ кислоту $\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ и ОКСАМИДЪ $\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$ Получаются эти производныя по общему способу перегонкой амміачныхъ солей.

МАЛОНОВАЯ КИСЛОТА $C_3H_4O_4$

Эта кислота была впервые приготовлена Дессенемъ окисле-

ніемъ яблочной кислоты, откуда и получила названіе (Malum-яблоко). Лучше всего получать малоновую кислоту изъ хлороуксусной кислоты, переходя черезъ ціанюръ:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCl$$

Нагрѣвая полученный ціанюръ съ соляной кислотой получимъ малоновую кислоту:

$$\begin{matrix} CH_2CN, HCl \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Малоновая кислота хорошо растворима въ водѣ и хорошо кристаллизуется. Соли трудно растворимы за исключеніемъ щелочныхъ солей. Въ малоновой кислотѣ находится метиленовая группа CH_2 между двумя карбоксилами. Такое положеніе придаетъ особый характеръ водороду этой группы, съ чѣмъ мы уже встрѣтились при разсмотрѣніи эфировъ ацетоуксусной кислоты. Именно водородъ этой группы обладаетъ кислотнымъ характеромъ. Здѣсь мы видимъ такое же вліяніе окружающихъ метиленъ CH_2 электроотрицательныхъ группъ на водородъ, какое имѣетъ группа NO_2 нитроэтанѣ $C_2H_5NO_2$. Въ эфирахъ малоновой кислоты водородъ метиленовой группы легко замѣщается щелочными металлами. Изъ этихъ соединеній подобно тому какъ изъ соединеній эфировъ ацетоуксусной кислоты, можно получать всевозможные усложненные типы. Поэтому малоновая кислота имѣетъ большой теоретическій интересъ.

ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА $C_4H_6O_4$

Янтарная кислота находится въ большомъ количествѣ въ янтарѣ и въ нѣкоторыхъ другихъ смолахъ, въ нѣкоторыхъ видахъ лигнита (бураго угля), находится на ряду съ щавелевой кислотой между продуктами окисленія органическихъ веществъ. Имѣется въ различныхъ растеніяхъ, въ организмѣ животныхъ. Является въ маломъ количествѣ при спиртовомъ броженіи сахара и при броженіи известковой соли яблочной кислоты. Обыкновенно янтарная кислота получается при сухой перегонкѣ

янтаря. Плохіе сорта янтаря, негодные для подѣлокъ, подвергаютъ сухой перегонкѣ. Въ перегонкѣ получается дегтярная часть и водный растворъ. Въ водной части дистиллата и находится янтарная кислота. Она перегоняется не какъ таковая, а какъ ангидридъ. Послѣ перегонки водную часть опять нагрѣваютъ съ водой для превращенія ангидрида въ кислоту и для очищенія кислоту перекристаллизовываютъ. Синтетически кислота была получена изъ двубромистаго этилена, переходя черезъ ціанюръ:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2KCN = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + 2BrK$$

При дѣйствіи щелочи или кислоты на ціанистый этиленъ и получается обыкновенная ЭТИЛЕННЯНТАРНАЯ кислота:

$$\begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + 2KOH + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2-COOK \\ | \\ CH_2-COOK \end{matrix} + 2NH_3$$

Эта реакція вмѣстѣ съ тѣмъ доказываетъ строеніе обыкновенной янтарной кислоты: группа этилена связываетъ двѣ карбоксильныхъ группы. Янтарная кислота кромѣ того получается изъ β-бромопропіоновой кислоты кипяченіемъ съ ціанистымъ каліемъ:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + KBr$$

Образовавшійся ціанюръ нагрѣваніемъ съ соляной кислотой переводится въ янтарную кислоту:

$$\begin{matrix} CN, HCl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Янтарная кислота въ свободномъ состояніи напоминаетъ по своимъ свойствамъ щавелевую кислоту. Кристаллизуется моноклиноэдрическими призмами, легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Соли янтарной кислоты нерастворимы за исключеніемъ среднихъ щелочныхъ солей. Изъ солей особенно интересна основная желѣзная соль, которая абсолютно нерастворима въ водѣ и служитъ по Розе для количественнаго

отдѣленія желѣза отъ алюминія. Янтарная кислота образуетъ всевозможныя производныя; изъ нихъ укажемъ на хлорангидридъ $\begin{matrix} COCl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COCl \end{matrix}$ ХЛОРИСТЫЙ СУКЦИНИЛЪ, маслообразная жидкость, застывающая при 0° и кипящая при 190°. Янтарная кислота кипитъ при 235°, выдѣляя при этомъ элементы воды и превращаясь въ янтарный ангидридъ:

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2\,CO \\ CH_2\,CO \end{matrix} > O$$

Ангидридъ представляетъ кристаллическое тѣло, имѣетъ постоянную точку кипѣнія 250°. При нагрѣваніи съ водой ангидридъ обратно переходитъ въ янтарную кислоту. Ангидридъ образуется также нагрѣваніемъ янтарной кислоты съ хлористымъ ацетиломъ:

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ COCl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\,CO \\ CH_2\,CO \end{matrix} > O + HCl + \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

Обыкновенная янтарная кислота представляетъ этиленное строеніе $\begin{matrix} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{matrix}$. Но есть другой изомеръ, представляющій этилиденное строеніе $CH_3-CH<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$. Это есть ИЗО-ЯНТАРНАЯ кислота или ЭТИЛИДЕНЯНТАРНАЯ кислота. Получается она искуственно изъ α- хлорпропіоновой кислоты, переходя черезъ ціанюръ:

$$(1)\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CHCl \\ COOH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH_3 \\ CH-CN \\ COOH \end{matrix} + KCl$$

$$(2)\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH-CN, HCl \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH-COOH \\ COOH \end{matrix} + NH_4Cl$$

Изоянтарная кислота можетъ быть также получена изъ малоноваго эфира дѣйствіемъ металлическаго натрія и іодистаго метила. Эта кислота отличается отъ обыкновенной янтарной кислоты меньшей нерастворимостью ихъ солей. Изоянтарная кислота кристаллизуется иглами или призмами, которыя плавятся при 130°. При нагрѣваніи до 150° не даетъ ангидрида, а распадается на пропіоновую кислоту и угольный ангидридъ:

$$CH_3-\begin{matrix} COOH \\ CH \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + CO_2$$

При окисленіи азотной кислотой жировъ, получается, кромѣ янтарной и щавелевой кислотъ, цѣлый рядъ твердыхъ кристаллическихъ кислотъ общей формулы $C_n H_{2n-2} O_4$. Изъ этихъ высшихъ кислотъ укажемъ на СУБЕРИНОВУЮ или ПРОБКОВУЮ кислоту $C_8 H_{14} O_4$. Она получается при окисленіи азотной кислотой пробокъ или маслъ: клещевиннаго или льняного. Она образуетъ длинныя иглы или таблицы; плавится при 140°; при осторожномъ нагрѣваніи возгоняется безъ разложенія. Она растворяется въ 200° частяхъ воды холодной, легче въ горячей, въ спиртѣ и эфирѣ. Искусственно пробковая кислота получается по общему способу изъ галоидозамѣщенныхъ одноосновныхъ жирныхъ кислотъ (бромоизомасляной) при дѣйствіи молекулярнаго серебра.

-.-.-)///(.-.-.-

ДВУОСНОВНЫЯ ОКСИКИСЛОТЫ.

Отъ щавелевой кислоты $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ не можетъ быть произведена спиртокислота (оксикислота). Отъ малоновой кислоты возможно произвести двѣ оксикислоты:

1) МОНООКСИМАЛОНОВАЯ или ТАРТРОНОВАЯ кислота $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ образуется при дѣйствіи на хлоро, или бромо-малоновую кислоту водною окисью серебра:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + AgBr$$

Тартроновая кислота есть твердое тѣло, кристаллизующееся въ призмахъ; легко растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Плавится при 145°. При 155° выдѣляетъ углекислый газъ и воду, превращаясь въ гликолидъ:

$$2 \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 - O - OC \\ | \\ CO - O - CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 + 2H_2O$$

2) ДІОКСИМАЛОНОВАЯ или МЕЗОКСАЛЕВАЯ кислота $\begin{matrix} COOH \\ | \\ C - OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ образуется изъ двубромомалоновой кислоты при кипяченіи съ баритовой водой или съ водной окисью серебра:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2AgOH = \begin{matrix} COOH \\ | \\ C - OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2AgBr$$

Мезоксалевая кислота получается также путемъ сложныхъ реакцій изъ мочевой кислоты. Мезоксалевая кислота представляетъ рѣдкій примѣръ соединенія, въ которомъ содержится углеродъ, соединенный съ двумя гидроксилами. При кипяченіи она выдѣляетъ углекислый газъ и воду, превращаясь въ глиоксиловую кислоту:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ C-OH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O + CO_2$$

Оксикислоты, соотвѣтствующія янтарной кислотѣ преставляютъ наибольшую важность:

1) МОНООКСИЯНТАРНАЯ или ЯБЛОЧНАЯ кислота - $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$
(трехатомная двуосновная кислота)

2) ДІОКСИЯНТАРНАЯ или ВИННАЯ кислота
(четырехатомная двуосновная кислота) — $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$

ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА $C_4H_6O_5$

Строеніе яблочной кислоты этиленное $\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, что доказывается реакціей оводораживанія: при дѣйствіи іодоводородной кислоты, яблочная кислота переходитъ въ обыкновенную этиленянтарную кислоту. Всѣ остальныя реакціи яблочной кислоты подтверждаютъ ея этиленное строеніе, а также это доказываетъ синтетическое полученіе ея. Яблочная кислота попадается очень часто въ природѣ: въ плодахъ, преимущественно въ яблокахъ и грушахъ, въ ягодахъ: въ клубникѣ, земляникѣ, малинѣ, ежевикѣ, крыжовникѣ и т.д. Находится въ зрѣломъ винограде, а потому и въ виноградномъ винѣ. По крайней мѣрѣ, тщательныя изслѣдованія показали, что въ винѣ кромѣ виннокаменной кислоты есть всегда и яблочная, хотя въ маломъ количествѣ. Въ плодахъ яблочная кислота находится преимущественно въ періодъ ихъ незрѣлости, но и въ зрѣлыхъ плодахъ она остается въ маломъ количествѣ. Матеріаломъ для полученія яблочной кислоты служатъ ягоды рябины (Sorbus

aucuparia), которыя содержатъ кромѣ другихъ кислотъ и яблочную кислоту; особенно незрѣлыя ягоды. Ихъ и употребляютъ въ этотъ періодъ для полученія яблочной кислоты. Поступаютъ такимъ образомъ. Отжимаютъ сокъ изъ рябиновыхъ ягодъ, кипятятъ, (для удаленія бѣлковъ), насыщаютъ известью до щелочной реакціи, тогда образуется средняя известковая соль яблочной кислоты, трудно растворимая, а при кипяченіи даже совсѣмъ нерастворимая). Этой соли даютъ отстояться, фильтруютъ, осадокъ собираютъ и промываютъ. Онъ состоитъ изъ средней известковой соли яблочной кислоты и избытка извести. Осадокъ вносятъ въ нагрѣтую до кипяченія и сильно разжиженную азотную кислоту (1 часть кислоты на 10 частей воды), до тѣхъ поръ пока онъ перестанетъ растворяться. Образуется кислая известковая соль яблочной кислоты, растворимая болѣе средней соли. При охлажденіи получаются большія кристаллы кислой соли. Эту соль, очищенную кристаллизаціей, растворяютъ въ горячей водѣ и осаждаютъ свинцовымъ сахаромъ; образующуюся свинцовую соль яблочной кислоты разлагаютъ сѣроводородомъ, получаются сѣрнистый свинецъ и свободная кислота. Водный растворъ яблочной кислоты выпариваютъ на водяной банѣ. При выпариваніи раствора до густоты сиропа, при стояніи въ сухомъ мѣстѣ (подъ эксикаторомъ), получается кристаллическая яблочная кислота въ видѣ большихъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ, въ спиртѣ, но мало въ эфирѣ и сырѣющихъ на воздухѣ. Большая часть солей яблочной кислоты мало растворима, хорошо растворяются только среднія щелочныя соли. При нагрѣваніи яблочная кислота не перегоняется безъ разложенія, а отщепляетъ элементы воды и образуетъ непредѣльную кислоту ФУМАРОВУЮ:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

При окисленіи яблочная кислота переходитъ въ МАЛОНОВУЮ кис

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 + H_2O$$

При нагрѣваніи съ іодоводородной кислотой (при возстановленіи) яблочная кислота переходитъ въ обыкновенную этиленянтарную кислоту. Такое же превращеніе совершается при броженіи известковой соли яблочной кислоты. Растворъ известковой соли въ водѣ оставляютъ стоять на воздухѣ, растворъ покрывается плѣсенью, при этомъ совершается функціонированіе низшихъ растеній, отчего происходитъ оводораживаніе, влекущее за собой образованіе янтарной кислоты. При нагрѣваніи яблочной кислоты съ бромоводородной образуется бромоянтарная кислота. Яблочная кислота извѣстна въ нѣсколькихъ оптически различныхъ видоизмѣненіяхъ, вполнѣ соотвѣтствующихъ таковымъ же видоизмѣненіямъ винной кислоты (см. ниже). Природная яблочная кислота въ разведенномъ состояніи вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. По мѣрѣ концентраціи ея раствора дѣйствіе на поляризованный лучъ уменьшается. Если возьмемъ растворъ съ равными количествами воды и кислоты, то вращательное дѣйствіе кислоты равно нулю. При болѣе крѣпкихъ растворахъ яблочная кислота начинаетъ вращать плоскость поляризаціи вправо. Синтетически яблочная кислота получается изъ монобромоянтарной кислоты при дѣйствіи водной окиси серебра:

$$\begin{matrix} COOH \\ CHBr \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + AgOH = \begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + AgBr$$

Эта кислота сходна съ естественной по реакціямъ и свойствамъ солей, но вовсе не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ.

Къ яблочной кислотѣ примыкаютъ нѣкоторыя аммiачныя производныя, играющія весьма важную роль въ жизни растеній. АСПАРАГИНЪ или АМИДОСУКЦИНАМИНОВАЯ кислота $\begin{matrix} CONH_2 \\ CHNH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ представляетъ яблочную кислоту, въ которой спиртовой и одинъ кислотный водные остатки замѣщены группами NH_2. Это есть АМИДОАМИНЪ.

Аспарагинъ по изслѣдованіямъ Бородина встрѣчается весьма

вѣроятно почти во всѣхъ растеніяхъ. Аспарагинъ образуется при проростаніи сѣмянъ или при культурѣ растеній въ темнотѣ, такъ какъ при этихъ условіяхъ идетъ преимущественно распаденіе бѣлковъ съ образованіемъ аспарагина. Этотъ процессъ распаденія бѣлка идетъ и на свѣту, но аспарагинъ не накопляется при этихъ условіяхъ (какъ показали микроскопическія изслѣдованія Pfeffer'a), потому что онъ сей-часъ же вступаетъ въ соединеніе съ образующимися, во время ассимиляціи углерода, углеводородами и даетъ бѣлокъ. Аспарагина въ особенности много въ спаржѣ (откуда и названіе его Asparagus officinalis), такъ какъ она растетъ подъ слоемъ навоза, слѣдовательно въ темнотѣ. Количество аспарагина иногда доходитъ въ зернахъ до 25% напр., въ прорастающихъ сѣменахъ Lupinus luteus. Но какъ только въ растеніи выставленномъ на свѣтъ, появятся зерна хлорофила, аспарагинъ исчезаетъ.

Приготовляютъ аспарагинъ изъ стручковыхъ растеній: изъ вики, гороха, бобовъ и др. Напримѣръ, горохъ заставляютъ прорастать въ темнотѣ, въ сыромъ мѣстѣ. Когда появятся корешки, отжимаютъ сокъ, кипятятъ (для удаленія бѣлковыхъ веществъ и фосфорной кислоты), испаряютъ до густоты сиропа, при этомъ выдѣляются кристаллы аспарагина, которые затѣмъ очищаютъ перекристаллизаціей изъ воды. Аспарагинъ образуетъ блестящіе жесткіе кристаллы, не сырѣющіе на воздухѣ. По свойствамъ и растворимости аспарагинъ напоминаетъ гликоколь. Въ водѣ аспарагинъ растворимъ, въ абсолютномъ спиртѣ и эфирѣ нерастворимъ. Не перегоняется безъ разложенія. Представляя кислоту и амидъ (основаніе), аспарагинъ соединяется съ основаніями и кислотами, образуя соли. При кипяченіи съ водою, лучше со щелочью, аспарагинъ переходитъ въ АСПАРАГИНОВУЮ кислоту, при этомъ амміачная группа въ карбоксилѣ отщепляется, выдѣляя амміакъ:

$$\begin{array}{l} CO.NH_2 \\ CH.NH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} COOK \\ CH.NH_2 \\ CH_2 \\ COOK \end{array} + NH_3 + H_2O$$

Аспарагиновая или амидоянтарная кислота находится въ нѣкоторыхъ растеніяхъ (въ сѣменахъ тыквы), встрѣчается въ остаткѣ отъ приготовленія свекловичнаго сахара (въ свекловичной патокѣ). Собственно, въ свекловицѣ аспарагиновой кислоты, какъ таковой, не имѣется, а находится аспарагинъ. При полученіи сахара свекловичный сокъ обрабатываютъ известью (дефекація). Вѣроятно, аспарагинъ при этомъ и переходитъ въ аспарагиновую кислоту. Аспарагиновая кислота образуется также при обработкѣ бѣлковыхъ веществъ щелочами. И аспарагинъ и аспарагиновая кислота представляютъ производныя яблочной кислоты. Это доказывается тѣмъ, что при дѣйствіи азотистой кислоты на оба продукта образуется яблочная кислота. При перегонкѣ яблочная кислота отщепляетъ элементы воды и получаются ФУМАРОВАЯ кислота и МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИДЪ; ангидридъ перегоняется, а кислота получается въ остаткѣ. Малеиновый ангидридъ при дѣйствіи воды переходитъ въ МАЛЕИНОВУЮ кислоту, изомерную съ фумаровой.

ФУМАРОВАЯ кислота $\begin{matrix} COOH \\ CH \\ \| \\ CH \\ COOH \end{matrix}$ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, наприм., въ большей части грибовъ, въ трюфеляхъ, въ исландскомъ мхѣ, въ *Fumaria officinalis* Образуетъ мелкія призмы, трудно растворимыя въ водѣ.

МАЛЕИНОВАЯ кислота образуетъ крупныя призмы, отвратительнаго кислаго вкуса, вызывающаго какъ бы царапающее ощущеніе въ глоткѣ. Отличается отъ фумаровой большей растворимостью въ водѣ, точно также соли малеиновой кислоты болѣе растворимы, чѣмъ соли фумаровой кислоты.

Фумаровая и малеиновая кислоты способны переходить другъ въ друга. Если фумаровую кислоту подвергать нагрѣванію до 200°, то она почти вся распадается на малеиновый ангидридъ и воду, ангидридъ соединяясь съ водой образуетъ малеиновую кислоту. Обратно если малеиновый ангидридъ перевести въ кислоту и нагрѣвать продолжительное время до 180°, то образуется фумаровая кислота. При возстановленіи (дѣйствіемъ

водорода въ моментъ выдѣленія) малеиновая и фумаровая кислоты переходятъ въ одну и ту же этиленянтарную кислоту. Точно также съ бромоводородомъ обѣ кислоты даютъ моно-бромянтарную кислоту. Фиксируя бромъ, обѣ кислоты образуютъ двѣ различныя дибромянтарныя кислоты. Фумаровая кислота даетъ собственно дибромянтарную кислоту $\begin{matrix} CHBr-COOH \\ CHBr-COOH \end{matrix}$ а малеиновая образуетъ ИЗОДИБРОМЯНТАРНУЮ кислоту $\begin{matrix} COOH \\ CBr_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ Изомерія фумаровой и малеиновой кислотъ можетъ обусловливаться строеніемъ радикала C_2H_2, для котораго возможны два строенія: $\begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}$ и $\begin{matrix} CH_2 \\ C \end{matrix}$, соотвѣтственно этому кислоты должны имѣть слѣдующія формулы:

$\begin{matrix} COOH \\ CH \\ CH \\ COOH \end{matrix}$ и $CH_2 = \begin{matrix} COOH \\ C \\ COOH \end{matrix}$

Но второе распредѣленіе атомовъ исключается, потому что при реакціяхъ присоединенія должно ждать появленія этилиденянтарной кислоты $CH_3-\begin{matrix} COOH \\ CH \\ COOH \end{matrix}$, или ея производныхъ; на самомъ же дѣлѣ получаются производныя этиленянтарной кислоты: $\begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix}$; такъ при бромированіи обѣ кислоты образуютъ дибромянтарныя кислоты этиленнаго строенія.

Можно представить строеніе малеиновой кислоты такъ: $\begin{matrix} CH_2 \\ C(COOH)_2 \end{matrix}$ Такому представленію противорѣчатъ свойства малеиновой кислоты, (она должна бы легко выдѣлять углекислоту при нагрѣваніи, такъ какъ заключаетъ при одномъ атомѣ углерода двѣ карбоксильныхъ группы) и реакціи присоединенія. Если бы малеиновая кислота имѣла вышеприведенную формулу строенія, то должно было бы ждать при реакціяхъ присоединенія, появленія этилиденянтарной кислоты и ея производныхъ, что однако не имѣетъ здѣсь мѣста.

---)///(---

ВИННАЯ КИСЛОТА $C_4H_6O_6$

Формула винной (виннокаменной) кислоты соотвѣтствуетъ формулѣ обыкновенной этиленянтарной кислоты:

$\begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix}$ ----- $\begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COOH \end{matrix}$

Это есть ДІОКСИЯНТАРНАЯ кислота. Такое строеніе винной кислоты доказывается тѣмъ, что при обводораживающемъ дѣйствіи іодоводородной кислоты, она переходитъ въ обыкновенную этиленянтарную кислоту, превращаясь сперва въ яблочную:

$$(1)\quad \begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COOH \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + H_2O + J_2$$

$$(2)\quad \begin{matrix} COOH \\ CHOH \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + 2HJ = \begin{matrix} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix} + H_2O + J_2$$

Этой формулѣ винной кислоты соотвѣтствуютъ четыре изомерныхъ видоизмѣненія:

1) ПРАВАЯ ВИННАЯ КИСЛОТА вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. 2) ЛѢВАЯ ВИННАЯ КИСЛОТА - вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. 3) ВИНОГРАДНАЯ КИСЛОТА (паравинная) не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ, но способна при извѣстныхъ условіяхъ распадаться на правую и лѣвую винныя кислоты. 4) НЕДѢЯТЕЛЬНАЯ ВИННАЯ КИСЛОТА (мезовинная), не дѣйствуетъ на поляризованный лучъ и не способна распадаться на правую и лѣвую кислоты.

Въ химическомъ отношеніи эти кислоты почти тождественны, а главное отличіе ихъ заключается въ дѣйствіи на поляризованный лучъ. Здѣсь мы опять встрѣчаемся съ физической изомеріей. Вѣроятно эти изомеры отличаются различнымъ расположеніемъ атомовъ въ пространствѣ. Разсмотрѣніе формулъ показало, что физическая изомерія зависитъ отъ присутствія асимметрическаго атома углерода, т.е. C, у котораго всѣ единицы сродства насыщены различными группами. Во всѣхъ соединеніяхъ, вращающихъ въ жидкомъ видѣ поляризованный свѣтъ, присутствуетъ одинъ или нѣсколько такихъ асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ, слѣдовательно способность вращенія связана съ присутствіемъ асимметрическихъ углеродныхъ атомовъ (см. Стереохимію). Замѣчательно, что эти четыре изомера легко переходятъ одинъ въ другой при на-

грѣваніи съ небольшимъ количествомъ воды въ запаянныхъ трубкахъ; смотря по температурѣ нагрѣва будетъ получаться тотъ или другой изомеръ.

Самая обыкновенная винная кислота есть ПРАВАЯ ВИННАЯ КИСЛОТА (Acidum tartaricum). Она попадаетъ въ плодахъ и ягодахъ рядомъ съ яблочной кислотой. Въ растеніяхъ винная кислота находится частью въ свободномъ состояніи, но главнымъ образомъ въ видѣ кислой калійной соли, наприм., въ винограде, рябинѣ и т.д., а иногда въ видѣ известковой соли При броженіе виноградного сока, находящійся въ немъ кислый виннокислый калій (ВИННЫЙ КАМЕНЬ-tartarus crudus) осѣдаетъ въ видѣ кристаллической корки на днѣ бочекъ по мѣрѣ накопленія спирта, потому что винный камень мало растворимъ въ водѣ, а еще менѣе въ спиртѣ. Въ коркѣ кромѣ виннаго камня находится еще известковая соль винной кислоты и красящія вещества, такъ что корка сильно окрашена въ темный цвѣтъ. Эта корка и получается для полученія винной кислоты. Винный камень сначала очищаютъ кристаллизаціей изъ горячей воды, затѣмъ переводятъ въ известковую соль, насыщая растворъ его мѣломъ до средней реакціи, при этомъ образуется средняя известковая соль, нерастворимая въ водѣ (почему она осѣдаетъ на дно) и средняя каліевая соль. Осадокъ отфильтровываютъ, а растворъ обрабатываютъ хлористымъ кальціемъ и получаютъ новый осадокъ известковой соли. Весь осадокъ известковой соли винной кислоты промываютъ и обрабатываютъ сѣрной кислотой, которой берутъ избытокъ для болѣе полнаго разложенія. Получается гипсъ и свободная винная кислота. Гипсъ отцѣживаютъ, а растворъ кислоты обезцвѣчиваютъ углемъ и испаряютъ до кристаллизаціи. Правая винная кислота выдѣляется въ видѣ большихъ моноклиноэдрическихъ призмъ съ геміэдрическими плоскостями. Эти плоскости характерны для кристалловъ винной кислоты и находятся всегда на одной сторонѣ кристалловъ. Винная кислота легко растворима въ водѣ: 100 частей воды растворяютъ болѣе 100

частей кислоты. Растворъ кислоты вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Винная кислота образуетъ кристаллы безъ кристаллизаціонной воды. При нагрѣваніи (170°) винная кислота плавится, превращаясь въ ангидриды ВНУТРЕННІЕ и ВНѢШНІЕ. Если подвергнуть винную кислоту сухой перегонкѣ, то распространяется запахъ, сильно напоминающій запахъ жженыхъ углеводовъ. Это приписывается мало изслѣдованному веществу ДИПИРАЦЕТОНУ. Между продуктами сухой перегонки винной кислоты замѣчательны ПИРОВИНОГРАДНАЯ кислота $CH_3-CO-COOH$ и ПИРОВИННАЯ или метилянтарная $CH_3-CH(COOH)-CH_2-COOH$. Самая характерная соль для правой винной кислоты - КИСЛАЯ КАЛІЙНАЯ соль или ВИННЫЙ КАМЕНЬ $C_4H_5KO_6$ Эта соль трудно растворима въ водѣ (1 часть соли требуетъ 250 частей воды при 10°). Въ чистомъ состояніи употребляется въ медицинѣ подъ названіемъ КРЕМОРТАРТАРА (Cremor tartari). Средняя калійная соль легко растворима въ водѣ. Виннокислый калій-натрій $C_4H_4KNaO_6+4H_2O$ получается насыщеніемъ виннаго камня содой до средней реакціи. Употребляется въ медицинѣ, какъ легкое слабительное средство, подъ названіемъ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ (Tartarus natronatus). Легко растворима въ водѣ и хорошо кристаллизуется въ большимъ ромбическихъ призмахъ съ геміэдрическими плоскостями. Средняя и кислая натріевыя соли легко растворимы въ водѣ. Средняя амміачная соль хорошо растворима, а кислая трудно растворима. Средняя известковая соль $C_4H_4CaO_6+4H_2O$ въ чистой водѣ почти нерастворима; но присутствіе различныхъ растворимыхъ солей увеличиваетъ ея растворимость. Содержится въ сокѣ александрійскаго листа, въ виноградѣ. Для винной кислоты извѣстны соли, гдѣ металлъ замѣщаетъ водороды спиртовыхъ водныхъ остатковъ. Такія соли получены въ чистомъ видѣ для мѣди и свинца:

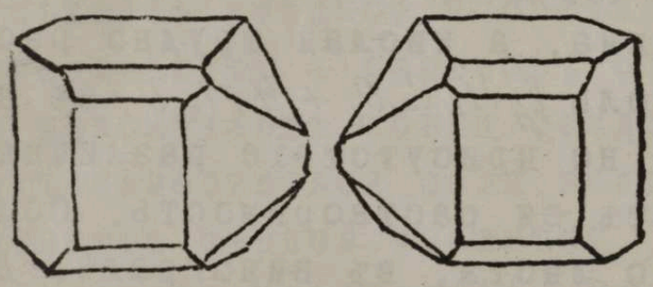
$CH(OH)-CH(OH)-Cu-COOH$, $CH(OH)-CH(OH)-Pb-COONa$

Образованіе мѣдной соли объясняетъ тотъ фактъ, что мѣдь въ присутствіи винной кислоты не осаждается щелочами, потому

что, замѣщая водородъ, мѣдь теряетъ свои свойства и не реагируетъ со щелочами, подобно тому, какъ хлоръ въ соединеніи $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ теряетъ способность реагировать съ серебромъ. Повидимому и съ желѣзомъ винная кислота образуетъ подобное соединеніе, хотя въ чистомъ видѣ оно не получено, но предположеніе о подобномъ соединеніи вытекаетъ изъ того, что соль окиси желѣза не осаждается щелочами въ присутствіи винной кислоты. Замѣчательна еще соль РВОТНЫЙ КАМЕНЬ (Tartarus emeticus), представляющій винный камень, въ которомъ водородъ другого кислотнаго остатка замѣщенъ одноатомною группою СТИБИЛОМЪ (SbO) на составъ рвотнаго камня, по которому формула его такова:

$$\begin{matrix} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO(SbO) \\ | \\ COO \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COO \end{matrix} \Big\rangle Sb\text{-}O\text{-}K$$

Впрочемъ есть другое воззрѣніе въ химическомъ ЛѢВАЯ ВИННАЯ КИСЛОТА правой. Легко растворима въ водѣ, отношеніи аналогична кристаллизуется безъ воды, образуя косыя моноклиноэдрическія призмы съ геміэдрическими плоскостями. Но въ оріентированіи этихъ плоскостей замѣчается отличіе отъ кристалловъ правой винной кислоты. Въ кристаллахъ лѣвой винной кислоты геміэдрическія плоскости находятся не на тѣхъ же мѣстахъ, на какихъ у правой, а на соотвѣтствующихъ имъ (фиг.5). Эти кристаллическія формы не могутъ быть наложены одна на другую, но представляютъ какъ бы зеркальное изображеніе одно другой. Лѣвая винная кислота вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво на то же число градусовъ, на какое правая кислота отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо.



Правая вин.кис. Лѣвая вин.кис.

ВИНОГРАДНАЯ КИСЛОТА (ПАРАВИННАЯ) была находима въ винограде, но является сомнѣніе въ существованіи ея тамъ, какъ сомнительнаго продукта. Можетъ быть она образуется изъ

винной кислоты при манипуляціяхъ съ ней. Подтвержденіемъ этого являются факты, наблюдаемые на заводахъ, гдѣ добывается винная кислота. При выпариваніи винной кислоты при низкихъ температурахъ (50°) виноградной кислоты вовсе не образуется. При выпариваніи же винной кислоты съ помощью перегрѣтаго пара образуется большое количество виноградной кислоты. Поэтому скорѣе слѣдуетъ принять положеніе, что виноградная кислота является продуктомъ превращенія правой винной кислоты. Виноградная кислота (Acidum racemicum) представляетъ большое сходство съ правой и лѣвой винными кислотами, только она труднѣе ихъ растворима въ водѣ, въ 100 частяхъ воды растворяется только 20 частей виноградной кислоты. Кристаллизуется съ одной частицей воды въ кристаллахъ ромбической системы; эти кристаллы, равно какъ и кристаллы ея солей, никогда не представляютъ геміэдрическихъ плоскостей. На поляризованный свѣтъ совсѣмъ не дѣйствуетъ. Виноградную кислоту легко получить изъ правой винной кислоты, нагрѣвая послѣднюю въ запаянной трубкѣ съ небольшимъ количествомъ воды (на 10 частей кислоты - 1 часть воды) до 175°, впродолженіе сутокъ и болѣе, тогда винная кислота частью превращается въ виноградную, изъ которой легко получить лѣвую винную кислоту, чѣмъ и пользуются на практикѣ. Если приготовить изъ виноградной кислоты натріевоамміачную соль. $C_4O_6NaCOOH$ $COOH$ $COONH_4$ и кристаллизовать ее, то получится не двойная соль этой кислоты, а образуются кристаллы солей правой и лѣвой винныхъ кислотъ. На практикѣ поступаютъ такъ: берутъ двѣ равныя части виноградной кислоты и насыщаютъ одну ѣдкимъ натромъ, а другую амміакомъ, затѣмъ смѣшиваютъ эти соли и оставляютъ смѣсь кристаллизоваться. Тогда появляются большіе призматическіе кристаллы съ геміэдрическими плоскостями, которые во всемъ между собой тож -

дественны, за исключеніемъ гемiэдрическихъ плоскостей, находящихся на правой или лѣвой сторонѣ кристалловъ. Существуетъ нѣсколько методовъ для раздѣленія правой и лѣвой кислотъ. Пастеръ прямо отбиралъ кристаллики той и другой формы; изъ правыхъ кристалловъ получается правая винная кислота, изъ лѣвыхъ - лѣвая. Для ускоренія полученія соли лѣвой кислоты лучше воспользоваться предложеніемъ Жернева: приготовить пересыщенный растворъ натріево-амміачной соли и въ такой растворъ бросить кристаллъ лѣвой соли, который вызываетъ выдѣленіе соли исключительно лѣвой кислоты.

Можно раздѣлять кислоты при помощи культуры плѣсени (*Penicillum glaucum*). Этотъ способъ основанъ на томъ, что правая винная кислота легко разлагается при броженіи, а лѣвая трудно измѣняется. Если смѣшать въ растворѣ одинаковыя количества правой и лѣвой кислотъ, то онѣ соединяются съ замѣтнымъ выдѣленіемъ тепла и снова образуется виноградная кислота. Виноградная кислота только потому не показываетъ оптической дѣятельности, что правая и лѣвая кислоты взаимно нейтрализуютъ присущія имъ оптическія свойства.

НЕДѢЯТЕЛЬНАЯ или МЕЗОВИННАЯ кислота получается при нагрѣваніи правой винной кислоты до 160° съ водой. По своимъ свойствамъ эта кислота сходна съ правой винной кислотой, но кислая калійная соль ея легко растворима. Кристаллизуется она подобно виноградной кислотѣ съ одной частицей кристаллизаціонной воды. Отличается отъ виноградной кислоты тѣмъ, что двойная натріево-амміачная соль ея не распадается при кристаллизаціи на оптически-дѣятельныя винныя кислоты. Мезовинная кислота легко растворима въ водѣ (100 частей кислоты растворяются въ 80 частяхъ воды) Растворъ ея совсѣмъ не вращаетъ плоскости поляризаціи. Виноградная кислота при нагрѣваніи съ водой въ запаянной трубкѣ до 175° переходитъ въ оптически недѣятельную винную кислоту. Обратно, не-дѣйствующая винная кислота при нагрѣваніи съ водой при той

же температурѣ переходитъ въ виноградную кислоту. Въ растворѣ между этими двумя кислотами наступаетъ состояніе равновѣсія, но удаленіемъ одной изъ кислотъ равновѣсіе нарушается и образуется новое количество удаленной кислоты. И многократными нагрѣваніями и удаленіями образующейся кислоты можно довести превращеніе до конца.

Примѣчаніе. Какую винную кислоту не нагрѣвать съ водой въ запаянной трубкѣ, всегда образуется система двухъ кислотъ: виноградная и мезавинная.

Замѣчательна работа Юнгфлейша (Jungfleisch), получившаго недѣйствующую винную кислоту синтетически, исходя изъ янтарной. Янтарная кислота въ свою очередь была получена имъ, исходя изъ непредѣльнаго углеводорода этилена C_2H_4. Изъ этилена былъ полученъ дибромистый этиленъ $C_2H_4Br_2$. Изъ дибромистаго этилена былъ образованъ дицианистый этиленъ $C_2H_4(CN)_2$. Изъ этого діанюра омыленіемъ соляной кислотой была получена янтарная кислота $C_4H_6O_4$. Изъ янтарной кислоты образуется дибромянтарная кислота $C_4H_4Br_2O_4$. Изъ этой кислоты дѣйствіемъ водной окисью серебра получается оптически недѣятельная винная кислота.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2AgOH = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2AgBr$$

Изъ оптически недѣятельной кислоты легко получить оптически дѣйствующія правую и лѣвую винныя кислоты, переходя черезъ виноградную кислоту. Работа Юнгфлейша имѣетъ важное историческое значеніе. До этой работы защитники жизненной силы утверждали, что въ синтетическомъ полученіи тѣлъ совершенно сходныхъ по химическимъ и физическимъ свойствамъ съ естественными веществами, положенъ предѣлъ нашему синтезу: что получить искусственно тѣла, вращающія плоскость поляризаціи мы не можемъ. И дѣйствительно до работы Юнгфлейша были получены синтетически яблочная, молоч-

ная и др кислоты, которыя не дѣйствовали на поляризованный свѣтъ, хотя онѣ совершенно были подобны по другимъ свойствамъ соотвѣтствующимъ кислотамъ оптически дѣйствующимъ. А Юнгфлейшъ получилъ искусственно соединеніе, изъ котораго легко образовать оптически дѣйствующія тѣла

---)///(---

ГЛИЦЕРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_3H_6O_4$

Глицериновая или діоксипропіоновая кислота $\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ COOH \end{matrix}$ есть трехатомна-одноосновная кислота. Получается она окисленіемъ глицерина. Окисленіе глицерина совершается по тому же способу, какъ и въ случаѣ полученія гликолевой кислоты изъ виннаго спирта. Въ высокій цилиндръ наливаютъ черезъ воронку, доходящую до дна, слой глицерина, потомъ слой воды, которая вслѣдствіе большаго удѣльнаго вѣса займетъ нижнее положеніе. Затѣмъ вливаютъ черезъ ту же воронку дымящейся азотной кислоты (уд. в. 1,4), которая окажется въ самомъ низу. Смѣсь оставляютъ стоять при обыкновенной температурѣ. Глицеринъ и азотная кислота будутъ постепенно диффундировать черезъ слой воды и глицеринъ понемногу обратится въ глицериновую кислоту. Продуктъ окисленія переводятъ въ известковую соль. Известковая соль глицериновой кислоты мало растворима въ водѣ, она кристаллизуется въ видѣ корки. Ее очищаютъ перекристаллизаціей и освобождаютъ глицериновую кислоту, дѣйствуя эквивалентнымъ количествомъ щавелевой кислоты при кипяченіи. Отфильтровываютъ растворъ отъ щавелевокислой извести. Фильтратъ кипятятъ съ небольшимъ количествомъ окиси свинца для опредѣленія всей щавелевой кислоты. Изъ отфильтрованной жидкости свинецъ удаляютъ сѣроводородомъ и фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ. Глицериновая кислота - густая сиропообразная жидкость, смѣшивающаяся съ водою и спиртомъ.

---)///(---

ЛИМОННАЯ КИСЛОТА $C_6H_8O_7$

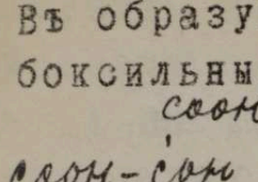
Лимонная кислота (Acidum citricum) есть оксикислота четырехатомная-трехосновная Она находится въ свободномъ состояніи въ лимонахъ, апельсинахъ, смородинѣ, брусникѣ, клюквѣ, свеклѣ Готовится изъ лимоннаго сока слѣдующимъ образомъ. Отжимаютъ лимонный сокъ, кипятятъ его (для удаленія бѣлковъ), фильтруютъ, насыщаютъ известью, извлекаютъ образующуюся известковую соль, разлагаютъ ее сѣрной кислотой и выпариваютъ до кристаллизаціи Синтетически лимонная кислота была получена Гримо, а затѣмъ Байеромъ, который исходилъ изъ яблочной кислоты Синтезъ лимонной кислоты вмѣстѣ съ тѣмъ уясняетъ ея строеніе До этого было извѣстно, что лимонная кислота трехосновна и четырехатомна, но структура ея не была опредѣлена Синтезъ же прямо указываетъ расположеніе атомовъ Гримо слѣдующимъ образомъ произвелъ синтезъ лимонной кислоты. онъ исходилъ изъ симметричнаго дихлоргидрина $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ Окисленіемъ симметричнаго дихлоргидрина былъ получен симметричный дихлорацетонъ: $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ Это тѣло, обладая свойствами кетона, способно присоединять элементы синильной кислоты, при чемъ, вѣроятно, въ это же время происходитъ такое распредѣленіе атомовъ, что образуется водный остатокъ. кислородъ карбонильной группы образуетъ съ водородомъ кислоты HCN гидроксилъ, освободившееся сродство углерода замѣщается одноатомной синеродной группой

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + HCN = CN-\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ C-OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

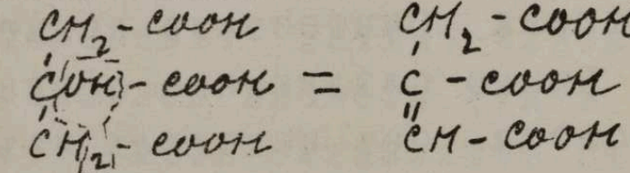
Этотъ оксиціанюръ омыленіемъ крѣпкой соляной кислотой превращается въ соотвѣтствующую дихлорацетоновую кислоту $COOH-\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ Дѣйствуя на эту кислоту ціанистымъ каліемъ при кипяченіи, замѣщаемъ хлоры ціанистыми группами

$$COOH-\begin{matrix} CH_2-CN \\ | \\ COH \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix}$$

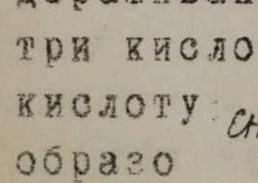
Въ образующемся диціанюрѣ ціановыя группы замѣщаются карбоксильными группами при кипяченіи съ соляной кислотой:



Получается кислота тождественная съ естественной лимонной кислотой. Лимонная кислота растворима легко въ водѣ, довольно легко въ спиртѣ и очень трудно въ эфирѣ. Кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ призмахъ съ одной частицей кристаллизаціонной воды. Соли лимонной кислоты въ общемъ сходны съ солями винной кислоты. Но кислая калійная соль легко растворима въ водѣ, какъ и всѣ щелочныя соли лимонной кислоты. Лимонная кислота даетъ растворимыя соли, наприм. соль окиси желѣза, употребляемая въ медицинѣ. Лимонная кислота при нагрѣваніи до 175° отдаетъ элементы воды и превращается въ АКОНИТОВУЮ КИСЛОТУ



Аконитовая кислота встрѣчается въ природѣ въ растеніяхъ въ волкобоѣ, или борцѣ (Aconitum napellus), въ горицвѣтѣ (Adonis vernalis), въ рѣчномъ хвощѣ (Equisetum flaviotile), въ сахарномъ тростникѣ. Если аконитовую кислоту подвергнуть сильнѣйшему нагрѣванію, то выдѣляется углекислый газъ и образуются три изомера состава: $C_5H_6O_4$. Получаются кислоты: ИТАКОНОВАЯ, ЦИТРАКОНОВАЯ, МЕЗАКОНОВАЯ. Вопросъ о группировкѣ ихъ атомовъ имѣетъ такой же интересъ, какъ вопросъ объ изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ. При оводораживаніи (дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія) всѣ три кислоты переходятъ въ пировинную или метилянтарную кислоту



Онѣ всѣ три могутъ присоединять бромъ и образовать различныя дибромпировинныя кислоты, но всѣ онѣ суть производныя той же пировинной кислоты. Всѣ три изомера присоединяютъ элементы бромистоводородной кислоты, образуя одну и ту же монобромопировинную кислоту

при чемъ мезаконовая кислота реагируетъ съ бромоводородомъ только при нагрѣваніи до 140°, тогда какъ итаконовая и цитраконовая кислоты реагируютъ на холоду. Эти кислоты по своей формулѣ $C_5H_6O_4$ отличаются отъ формулы пировинной кислоты двумя $C_5H_8O_4$ водородами, слѣдовательно онѣ представляютъ непредѣльныя тѣла, въ нихъ имѣется нѣкоторая двойная связь. Отъ пировинной кислоты можно произвести двѣ непредѣльныхъ кислоты (не считая тѣхъ случаевъ, когда имѣются свободныя сродства углерода, или имѣется кольцеобразное соединеніе трехъ углеродовъ). Структуры непредѣльныхъ кислотъ, производимыхъ отъ пировинной, таковы

$$CH_3-\overset{\overset{COOH}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}H \qquad CH_2=\overset{\overset{COOH}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}H_2$$

Обѣ эти кислоты, получаемыя изъ пировинной, даютъ при оводораживаніи одну и ту же пировинную кислоту. Онѣ фиксируютъ бромъ, давая различныя дибромпировинныя кислоты. При соединяютъ элементы бромоводорода, образуя одну и ту же монобромпировинную кислоту. Изъ нашихъ трехъ кислотъ не всѣ имѣютъ одинаковую формулу. Итаконовая кислота имѣетъ нѣсколько иное строеніе, чѣмъ цитраконовая и мезаконовая кислоты. Именно, итаконовой кислотѣ принадлежитъ структура

$$CH_2=\overset{\overset{COOH}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}H_2$$

Это доказывается между прочимъ тѣмъ, что она при электролизѣ даетъ изо-аллиленъ $CH_2=C=CH_2$ формула обыкновеннаго аллилена $CH_3-C\equiv CH$. Въ немъ имѣется тройная связь и метиловая группа. Разница между этими изомерами та, что аллиленъ съ двойной связью не даетъ взрывныхъ осадковъ съ мѣдью и серебромъ. Такъ какъ итаконовая кислота даетъ при электролизѣ изо-аллиленъ, то слѣдовательно оводораживаніе не происходитъ и ей принадлежитъ формула, не содержащая группы CH_3. Итаконовая кислота изомерна съ цитраконовой. Итраконовой цит

раконовый ангидриды получаются прямо изъ кислотъ. При перегонкѣ аконитовой кислоты, собственно, и получаются ангидриды итаконовой и цитраконовой кислотъ. Итаконовый ангидридъ съ водой легко образуетъ итаконовую кислоту. Итаконовый ангидридъ легко переходитъ при 210° въ цитраконовый ангидридъ. Нагрѣвая цитраконовую кислоту до 100° или ея водный растворъ до 150° въ запаянной трубкѣ, получимъ итаконовую кислоту. Итаконовая кислота при перегонкѣ распадается на воду и цитраконовый ангидридъ. Цитраконовой и мезаконовой кислотамъ соотвѣтствуетъ формула: $CH_3-\overset{COOH}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{CH}-COOH$ При электролизѣ этихъ кислотъ образуется обыкновенный аллиленъ. Здѣсь мы имѣемъ совершенное уподобленіе изомеріи фумаровой и малеиновой кислотъ. Цитраконовая кислота по своему химическому характеру стоитъ въ такомъ же отношеніи къ мезаконовой, какъ малеиновая кислота къ фумаровой. Малеиновой и фумаровой кислотамъ соотвѣтствуетъ формула: $\overset{COOH}{\overset{|}{CH}}=\overset{|}{CH}-COOH$ а цитраконовой и мезаконовой кислотамъ соотвѣтствуетъ формула: $CH_3-\overset{COOH}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{CH}-COOH$ Различіе въ формулахъ состоитъ въ томъ, что въ формулахъ цитраконовой и мезаконовой кислотъ на мѣстѣ водорода стоитъ группа CH_3. Вѣроятно здѣсь слѣдуетъ ждать той же причины изомеріи, какъ и въ фумаровой и малеиновой кислотахъ. Цитраконовая и мезаконовая кислоты также отличаются и переходятъ другъ въ друга. Мезаконовая кислота образуется при нагрѣваніи цитраконовой кислоты съ небольшимъ количествомъ воды до 200° и получается въ перегонѣ отъ аконитовой кислоты. Она образуется также нагрѣваніемъ цитраконовой кислоты съ концентрированной іодоводородной кислотой. Цитраконовая кислота образуется подобно малеиновой изъ ея ангидрида нагрѣваніемъ съ водой. Мезаконовая кислот ангидрида не даетъ, а при нагрѣваніи до 250° распадается на цитраконовый ангидридъ и воду, подобно тому какъ фумаровая кислота распадается на малеиновый ангидридъ и воду.

Цитраконовая кислота распадается при перегонкѣ на ангидридъ ея и воду. При перегонкѣ аконитовой кислоты мезаконовая кислота получается въ остаткѣ, подобно фумаровой. Цитраконовая же кислота возгоняется въ видѣ ангидрида, какъ и малеиновая кислота.

Цитраконовая кислота представляетъ МЕТИЛМАЛЕИНОВУЮ кислоту, а мезаконовая кислота есть МЕТИЛФУМАРОВАЯ кислота.

---)///0///(---

18 $\frac{1}{III}$ 98 года

А. Максимовъ

СОЕДИНЕНІЯ
АРОМАТИЧЕСКАГО РЯДА

ВВЕДЕНІЕ

Подобно тому, какъ основнымъ исходнымъ тѣломъ для соединеній жирнаго ряда служитъ предѣльный углеводородъ МЕТАНЪ CH_4 тѣла ароматической группы производятся отъ одного типа непредѣльнаго ряда, общей формулы $C_n H_{2n-6}$ БЕНЗОЛА $C_6 H_6$ Эта разница родоначальниковъ той и другой группы рѣзко отражается на всѣхъ реакціяхъ соединеній обоихъ рядовъ.

Непредѣльныя тѣла жирнаго ряда обладаютъ способностью къ реакціямъ прямого соединенія, стремленіемъ къ разрыву двойной связи или болѣе сложной связи и къ переходу въ предѣльныя соединенія. Въ ароматической группѣ мы видимъ обратное явленіе. Насколько ароматическія соединенія склонны къ реакціямъ замѣщенія и двойного обмѣна, настолько они упорно противятся реакціямъ присоединенія разныхъ группъ, стремясь сохранить свой основной типъ.

Тѣла предѣльныя общей формулы $C_n H_{2n}$ получаются съ трудомъ Даже предѣльныя соединенія, полученныя какимъ либо путемъ легко переходятъ въ непредѣльныя тѣла, стремясь образовать соединенія типа бензола. Кромѣ того ароматическія соединенія имѣютъ много реакцій, отличныхъ отъ реакцій соединеній жирнаго ряда. Перечислимъ нѣкоторыя изъ особенностей, свойственныхъ ароматическимъ тѣламъ.

Ароматическія тѣла легко даютъ НИТРОТѢЛА. Въ жирномъ ряду нитротѣла получаются окольными путями, переходя черезъ іодоры $C_2 H_5 J + AgNO_2 = C_2 H_5 NO_2 + AgJ$.
Въ ароматической группѣ подобныя соединенія получаются прямымъ дѣйствіемъ азотной кислоты на углеводороды съ выдѣленіемъ воды:

$$C_6 H_6 + HNO_3 = C_6 H_5 (NO_2) + H_2 O.$$

Эта реакція свойственна не только ароматическимъ углеводо-

родамъ, но и производнымъ ихъ. Если въ бензолѣ на мѣстѣ водорода стоитъ спиртовая, карбоксильная группа, галоидъ реакція съ азотной кислотой идетъ подобнымъ же образомъ, даже легче, потому что нѣтъ надобности брать гидратъ азотной кислоты, а можно пользоваться разжиженной кислотой или ея солями. При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что азотная кислота всегда реагируетъ не съ боковыми группами, а съ ядромъ; напр. при дѣйствіи азотной кислоты на одноатомный спиртъ бензола - ФЕНОЛЪ C_6H_5OH реакція идетъ такъ:

$$C_6H_5OH + HNO_3 = C_6H_4NO_2.OH + H_2O$$

увеличивая время воздѣйствія, энергію реакціи и прибавляя H_2SO_4 для отнятія воды, удается ввести вторую, третью нитрогруппы, замѣщая два или три водорода въ радикалѣ и получить ди и тринитросоединенія, напр.:

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$

Четвертый, пятый и шестой водороды ядра прямо не замѣщаются группой NO_2. Нитротѣла при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія (амальгамой натрія) легко превращаются въ амины:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

Получается амидобензолъ или анилинъ. Подобное отношеніе ароматическихъ тѣлъ является и къ сѣрной кислотѣ, съ которой они образуютъ СУЛЬФОНОВЫЯ КИСЛОТЫ. Сульфоновыя кислоты или сульфокислоты представляютъ сѣрную кислоту $SO_2 < {OH \atop OH}$ въ которой одинъ водный остатокъ замѣщенъ какимъ нибудь радикаломъ, напр. $SO_2 < {C_6H_5 \atop OH}$. Сульфоновыя кислоты можно представить какъ соединенія какого нибудь радикала съ остаткомъ сѣрнистой кислоты HSO_3. Сульфоновыя кислоты и могутъ быть получены изъ сѣрнистой кислоты введеніемъ въ нее радикала. Для тѣлъ жирнаго ряда извѣстны сульфокислоты, но получаются онѣ при особыхъ условіяхъ (окисленіемъ меркаптановъ, дѣйствіемъ сѣрнаго ангидрида SO_3 на уксусную кислоту). Въ ароматической же группѣ сульфоновыя кислоты получаются получаются прямымъ дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты или лучше нордгаузенской на ароматическія углеводороды и ихъ

производныя, при чемъ боковыя группы не реагируютъ, а взаимодѣйствуетъ только ядро, напр.

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5.HSO_3 + H_2O$$

получается СУЛЬФОБЕНЗОЛОВАЯ КИСЛОТА; или

$$C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_4HSO_3OH + H_2O$$

$$C_6H_5COOH + H_2SO_4 = C_6H_4HSO_3COOH + H_2O$$

образуется СУЛЬФОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА. При болѣе продолжительномъ воздѣйствіи сѣрной кислоты получаются ди и полизамѣщенныя производныя. Ароматическія соединенія имѣютъ реакціи, которыхъ въ жирномъ ряду нѣтъ, хотя правда въ послѣднее время и воспроизведены были подобныя реакціи (образованіе діазосоединеній), но получаются онѣ съ величайшею трудностью и не представляютъ такой характерности Эти особыя реакціи ароматическихъ тѣлъ суть образованіе АЗО и ДІАЗОСОЕДИНЕНІЙ. Эти тѣла получаются двумя противуположными реакціями: возстановленіемъ (раскисленіемъ) нитротѣлъ (получаются азо-соединенія) и окисленіемъ амидопроизводныхъ (аминовъ) при помощи азотистой кислоты (получаются діазосоединенія). Въ жирномъ ряду при дѣйствіи азотистой кислоты на амины группа NH_2 замѣщается воднымъ остаткомъ:

$$R.NH_2 + HNO_2 = R.OH + N_2 + H_2O$$

Въ ароматической группѣ подобная реакція получается какъ конечный результатъ взаимодѣйствія. Но при этомъ являются промежуточныя соединенія, въ которыхъ азотъ не выдѣляется, а остается въ частицѣ. Возьмемъ водный растворъ соли амидопроизводнаго соединенія и подѣйствуемъ азотистой кислотой на холоду. Вышеприведенная реакція въ жирномъ ряду происходитъ при всякой температурѣ, а въ ароматической группѣ такая реакція идетъ исключительно при низкихъ температурахъ:

$$C_6H_5NH_2,HCl + HNO_2 = C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

Получается діазотѣло - хлористый діазобензолъ. Въ немъ

находится АЗОТИСТАЯ ГРУППА -N=N-. Какъ двуэквивалентная, она способна связать двѣ одноэквивалентныхъ группы. Она является звеномъ, связующимъ радикалъ ароматическаго соединенія (фенильную группу) съ радикаломъ кислоты входящей въ составъ анилина:

$$C_6H_5NH_2, HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5-N=N-NO_3 + 2H_2O$$

Получается азотнокислый діазобензолъ. Если дѣйствовать азотистой кислотой на свободное амидосоединеніе, взятое въ спиртовомъ или эфирномъ растворѣ, то реакція идетъ подобнымъ же образомъ и получается діазо-амидосоединеніе:

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N_2NH.C_6H_5 + 2H_2O$$

Образуется діазоамидобензолъ. Если образующееся діазосоединеніе нагрѣвать съ водой или не брать предосторожностей для охлажденія, то получится тотъ же продуктъ, что и въ жирномъ ряду:

$$C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HNO_3$$

Азотѣла получаются раскисленіемъ нитротѣлъ. Въ нихъ азотистая группа -N=N- соединяетъ два бензольныхъ радикала, напр. $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ азобензолъ. При дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія на нитротѣла жирнаго ряда, получаются амины:

$$C_2H_5NO_2 + 6H = C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

Въ ароматиччской группѣ образуется много промежуточныхъ тѣлъ. Если желаемъ получить всѣ промежуточныя соединенія, то слѣдуетъ дѣйствовать слабымъ раскислительнымъ средствомъ, напр., сѣрнистою щелочью, алкилятомъ щелочного металла, спиртовымъ растворомъ щелочи, а не амальгамой натрія, ибо въ послѣднемъ случаѣ ходъ реакціи вполнѣ аналогиченъ тому, какой имѣемъ въ жирномъ ряду:

$$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ + \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>O + 3H_2O$$

Получается первый продуктъ раскисленія АЗОКСИБЕНЗОЛЪ. При дѣйствіи слабаго возстановителя идетъ одновременно такая реакція:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>O + 2H = \begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!> + H_2O$$

Получается АЗОБЕНЗОЛЪ. Реакція возстановленія продолжается:

$$\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}$$

Образуется ГИДРАЗОБЕНЗОЛЪ. Продолжая раскислять получимъ АНИЛИНЪ.

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix} + 2H = 2C_6H_5NH_2$$

Конечный продуктъ реакціи возстановленія нитротѣлъ тотъ же, что и въ жирномъ ряду (нитрогруппа превращается въ амидогруппу).

Въ образованіи азо и діазосоединеній видна особенная способность ароматическихъ тѣлъ связываться посредствомъ азота. Названіе азо и діазотѣлъ объясняется тѣмъ, что въ азосоединеніяхъ, напр., $\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}$ на одну группу C_6H_5 приходится одинъ атомъ азота, а въ діазотѣлахъ, напр., $C_6H_5N_2Cl$ на одну группу C_6H_5 приходится два атома азота.

Діазотѣла - соединенія мало прочныя легко разлагаются со взрывомъ при нагрѣваніи въ силу нестойкой способности къ различнымъ реакціямъ. Азотѣла гораздо прочнѣе, перегоняются безъ разложенія. Всѣ азосоединенія окрашены.

---)))(((---

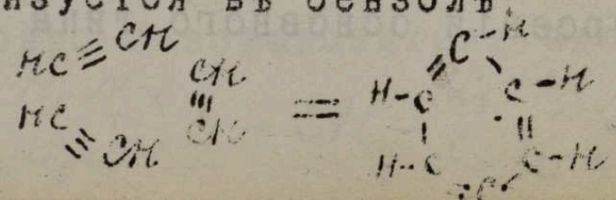
СТРОЕНІЕ АРОМАТИЧЕСКИХЪ ТѢЛЪ.

Особенность реакцій ароматическихъ соединеній очевидно должна зависѣть отъ особаго строенія, свойственнаго всѣмъ ароматическимъ тѣламъ, такъ какъ разобранныя особенности принадлежатъ всѣмъ ароматическимъ тѣламъ. Тѣла ароматическаго ряда всѣ производятся отъ бензола. Общія реакціи въ ароматической группѣ настолько полно разработаны, что всѣ производныя можно синтетически получить изъ бензола или привести къ бензолу. Такимъ образомъ эти производныя представляютъ замѣщенный бензолъ, поэтому не въ ихъ строеніи слѣдуетъ искать причины особенностей ароматиччскихъ тѣлъ, а исключительно въ строеніи основного типа - бензола.

Первая по времени гипотеза о строеніи бензола была предложена Кекюле (1865). Въ силу этой гипотезы формула бензола представляется состоящей изъ шести углеродовъ, связанныхъ кольцеобразно. Связь попеременно является двойной и простой. У каждаго углерода на образованіе цѣпи идетъ три единицы сродства, а четвертая единица сродства насыщена водородомъ: Всѣ факты подтверждаютъ это строеніе. Единственно изслѣдованія Томсона по этому вопросу противорѣчили гипотезѣ Кекюле. Именно, по изслѣдованіямъ Томсона теплота сгоранія тѣлъ съ двойной углеродной связью отличается отъ теплоты сгоранія тѣлъ съ простою связью. Это и привело Томсона къ заключенію, что въ бензолѣ углероды связаны простою связью. Опыты Томсона мало убѣдительно, потому что при вычисленіи приходится пользоваться способомъ наименьшихъ квадратовъ.

Кромѣ формулы Кекюле Ладенбургомъ была предложена ПРИЗМАТИЧЕСКАЯ формула бензола. По Ладенбургу каждый атомъ углерода бензола соединенъ простою связью съ тремя другими углеродными атомами и занимаетъ уголъ призмы. Но эта формула не во всѣхъ случаяхъ подтверждается фактами: напр., она не можетъ быть приложена къ выводу строенія нафталина, антрацена.

Кромѣ косвенныхъ подтвержденій формулы Кекюле, существуютъ прямыя доказательства. Изъ нихъ одно разсмотрѣно - образованіе мезитилена или симметричнаго триметилбензола изъ ацетона при дѣйствіи сѣрной кислоты или ѣдкаго кали, эта реакція является общею для всѣхъ кетоновъ. Еще подтвержденіемъ формулы Кекюле служитъ синтетическое полученіе бензола изъ ацетилена (Бертело). Ацетиленъ C_2H_2 въ начинающемъ краснокалильномъ жару полимеризуется въ бензолъ:



Реакціи самого бензола подтверждаютъ кольцеобразность его строенія. Присоединеніе къ бензолу не идетъ дальше C_nH_{2n}: $C_6H_6Cl_6$ или C_6H_{12}

Для нѣкоторыхъ производныхъ, примѣняя универсальную реакцію оводораживанія Бертело, удалось получить тѣла формулы C_nH_{2n+2} напр. C_6H_{14}, но тогда получаются тѣла жирнаго ряда. Это подтверждаетъ представленіе бензола, какъ кольцеобразно связаннаго. Къ бензолу удается присоединить хлоръ или бромъ, при этомъ присоединеніе галоида совершается въ три пріема - каждый разъ присоединяется по два атома галоида. Это указываетъ на то, что въ бензолѣ имѣются три двойныхъ связи, при каждомъ присоединеніи происходитъ разрушеніе одной или двойныхъ связей.

Продукты прямого присоединенія хлора къ бензолу получаются трудно и мало прочны. Обыкновенными реакціями для бензола являются реакціи замѣщенія: C_6H_5Cl, $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_3Cl_3$... Эти производныя рѣзко отличаются отъ подобныхъ соединеній жирнаго ряда. Въ галоидозамѣщенныхъ производныхъ бензола галоидъ не вымѣнивается на гидроксилъ (при дѣйствіи окиси серебра) на амидо-группу (при дѣйствіи амміака) и т.д. и вступаетъ въ реакцію почти только съ металлическимъ натріемъ, который при нагрѣваніи отнимаетъ элементы галоида:

$$C_6H_5Cl + CH_3Cl + 2Na = 2NaCl + C_6H_5CH_3.$$

Вмѣстѣ съ тѣмъ эта реакція служитъ для полученія гомологовъ бензола. Полученіе гомологовъ идетъ совершенно также, какъ и параффиновъ. Такимъ образомъ, замѣщая одинъ, два и т.д. водорода въ бензолѣ метильными группами, получимъ гомологическій рядъ:

C_6H_6 - - - - - - - - - бензолъ
$C_6H_5CH_3$ - - - - - - - - - метилъ-бензолъ или толуолъ
$C_6H_4(CH_3)_2$ - - - - - - - диметилбензолъ или ксилолъ
$C_6H_3(CH_3)_3$ - - - - - - триметилбензолъ или псевдокумолъ
$C_6H_2(CH_3)_4$ - - - - - - тетраметилбензолъ или дуролъ
$C_6(CH_3)_6$ - - - - - - - гексаметилбензолъ.

Начиная съ третьяго члена, является разнообразная изомерія. Когда вступаетъ вторая группа CH_3 она замѣщаетъ или водородъ ядра бензола, или водородъ первой метильной группы, напр. $C_6H_4(CH_3)_2$ диметилбензолъ и $C_6H_5CH_2.CH_3$ этилбензолъ. Группы, вступающія не въ ядро углеводородовъ называются боковыми цѣпями. Въ боковыхъ цѣпяхъ возможна изомерія своего рода, напр. $C_6H_5C_3H_7$ пропилбензолъ, можетъ быть нормальнаго или изостроенія. Въ боковыхъ цѣпяхъ вообще является изомерія, свойственная тѣламъ жирнаго ряда. Боковыя цѣпи мы можемъ подвергать всѣмъ превращеніямъ съ какими встрѣчались въ жирномъ ряду. Напр., въ группѣ CH_3 въ соединеніи $C_6H_5CH_3$ мы можемъ водородъ замѣстить воднымъ остаткомъ, получится $C_6H_5CH_2OH$ бензойный спиртъ; можемъ два водорода въ группѣ CH_3 замѣстить кислородомъ, образуется $C_6H_5.COH$ бензойный альдегидъ или масло горькихъ миндалей; можемъ всѣ три водорода въ группѣ CH_3 замѣстить кислородомъ и воднымъ остаткомъ, получится C_6H_5COOH бензойная кислота. Но если группа замѣщаетъ водородъ въ самомъ ядрѣ бензола, то тутъ изомерія имѣетъ совершенно своеобразный характеръ.

Вступленіе кислорода въ бензольное ядро не можетъ происходить во всѣхъ тѣхъ разнообразныхъ количествахъ, какія имѣются въ жирномъ ряду. По представленію Кекюле углероды, входящіе въ ядро бензола имѣютъ только по одной свободной единицѣ сродства, потому кислородъ вступаетъ въ видѣ низшей степени окисленія въ видѣ воднаго остатка: (OH) Получаются фенолы - особый типъ спиртовъ Дальше окисленіе не можетъ итти и фенолы не могутъ давать черезъ окисленіе соотвѣтствующихъ альдегидовъ, кетоновъ и кислотъ.

Кислородъ можетъ вступать еще особымъ образомъ - въ видѣ двухъ паевъ: напр. $C_6H_4O_2$. Эти атомы кислорода такъ располагаются, что одной единицей сродства они связаны

съ атомами углерода, а остающимися сродствами соединяются между собою, напр $C_6H_4O_2$ $C_6H_4{<}^{O}_{O}$. Эти тѣла называются ХИНОНАМИ.

Феноли отличны отъ спиртовъ. Они не показываютъ спиртовой реакціи (не даютъ при прямомъ сливаніи съ кислотами сложныхъ эфировъ, хотя сложные эфиры и получаются для феноловъ, но окольными путями при помощи хлорангидридовъ кислотъ). Феноли показываютъ скорѣе кислотный характеръ. Со щелочами они даютъ солеобразныя соединенія, называемыя ФЕНОЛАТАМИ, напр.

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$$

Получается фенолатъ натрія. Такой характеръ феноловъ объясняется, если взглянуть на положеніе воднаго остатка въ нихъ. Этотъ водный остатокъ въ фенолахъ такъ же расположенъ, какъ и въ третичныхъ спиртахъ, т.е. соединенъ съ неводороженнымъ углеродомъ. Третичный спиртъ $CH_3{>}C{<}^{CH_3}_{CH_3}{>}OH$ показываетъ слабыя основныя свойства (только нѣсколько процентовъ его превращается въ сложный эфиръ при сливаніи съ кислотой); въ немъ замѣтно вліяніе массы водорода (электроположительнаго элемента) которая имѣется въ частицѣ спирта. Въ фенолахъ же много углерода - элемента электроотрицательнаго, что и обуславливаетъ кислотный характеръ феноловъ.

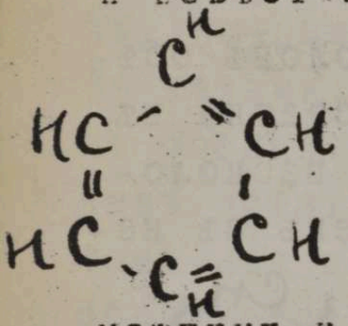
Такое же вліяніе бензольнаго ядра (массы углерода) замѣчается въ тѣхъ случаяхъ, когда на мѣстѣ водорода въ ядрѣ находится группа NH_2 напр $C_6H_5NH_2$ анилинъ. Эти тѣла носятъ совсѣмъ другой характеръ, чѣмъ въ жирномъ ряду. Амины жирнаго ряда представляютъ сильныя основанія, являясь болѣе сильными щелочами, чѣмъ амміакъ, который вытѣсняется аминами изъ его соединеній. Анилины же проявляютъ слабыя основныя свойства по причинѣ вліянія электроотрицательнаго ядра. Анилины даютъ со всѣми кислотами соли, прочныя, водою неразрушающіяся, по щелочной реакціи они

не показываютъ, на лакмусъ не дѣйствуютъ, не вытѣсняютъ металловъ изъ ихъ солей; аміачнаго запаха не имѣютъ. Подобнымъ же образомъ бензольное ядро вліяетъ и на всѣ остальныя замѣщенія водорода въ радикалѣ.

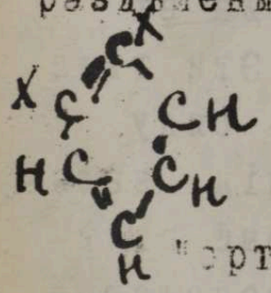
--))((--

ИЗОМЕРІЯ АРОМАТИЧЕСКИХЪ ТѢЛЪ

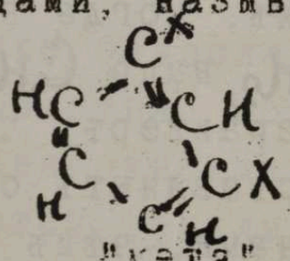
Главная изомерія ароматическихъ тѣлъ зависитъ отъ положенія въ бензольномъ ядрѣ группъ, вступающихъ вмѣсто водорода. По формулѣ бензола Кекюле для бензола возможенъ и извѣстенъ только одинъ изомеръ. Для однозамѣщеннаго бензола не должно быть изомеровъ, ибо положеніе вступающихъ вмѣстѣ водорода группъ, будетъ симметрично, аналогично. Изомерныхъ монопроизводныхъ бензола неизвѣстно.



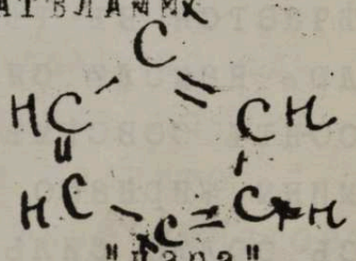
Для двузамѣщенныхъ бензоловъ являются возможными и извѣстны изомеры. Вступающія группы могутъ находиться или у рядомъ стоящихъ углеродовъ, или черезъ одинъ, или, наконецъ, черезъ два углерода. Такимъ образомъ получаются три ряда изомерныхъ тѣлъ. Первый рядъ изомерныхъ соединеній когда вступающія группы стоятъ рядомъ, наз. ОРТОТѢЛАМИ. Второй рядъ ароматическихъ тѣлъ, гдѣ группы раздѣлены однимъ углеродомъ, наз. МЕТАТѢЛАМИ. Третій рядъ ароматическихъ соединеній, въ которыхъ группы раздѣлены двумя углеродами, называется ПАРАТѢЛАМИ.



"орто"



"мета"



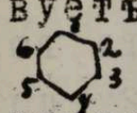
"пара"

Этотъ рядъ изомеріи имѣетъ громадное значеніе, какъ въ практическомъ отношеніи, такъ и въ теоретическимъ. Разница въ свойствахъ разныхъ изомеровъ бываетъ очень значительна. Для всѣхъ почти двузамѣщенныхъ тѣлъ существу-

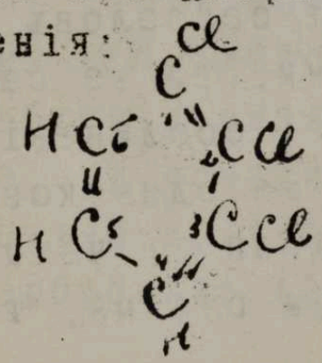
етъ одно видоизмѣненіе, обладающее особыми свойствами. Напр., ализаринъ есть діоксиантрахинонъ, изъ 10 изомеровъ, но только одно видоизмѣненіе, именно, обусловливаемое ортоположеніемъ, есть краска, замѣняющая марену. Между тѣмъ какъ другіе изомеры или даютъ краски менѣе цѣнныя, или вовсе не даютъ.

Изъ трехъ изомеровъ діоксибензойной кислоты $C_6H_4 \begin{smallmatrix} -COOH \\ -OH \end{smallmatrix}$ только тотъ имѣетъ цѣнное значеніе, въ которомъ группы COOH и OH находятся въ ортоположеніи; это есть салициловая кислота. Ванилинъ, имѣющійся въ ванили, готовится искуственно. Онъ представляетъ собою бензолъ C_6H_6 въ которомъ одинъ водородъ замѣщенъ группой COH (другая) гидроксиломъ, а третій - группой OCH_3: $C_6H_3 \begin{smallmatrix} -COH \\ -OH \\ -OCH_3 \end{smallmatrix}$ здѣсь три вступающія группы могутъ имѣть много расположеній; но только одно изъ нихъ даетъ ванилинъ.

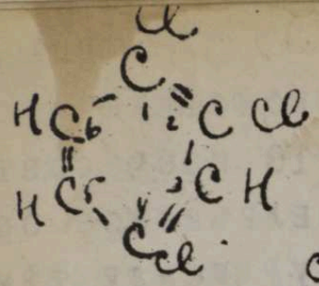
Для трехзамѣщенныхъ тѣлъ, когда всѣ три группы одинаковы (тутъ уже не все равно - одинакія группы или разныя) возможны три изомера. Для обозначенія изомеровъ существуетъ особый пріемъ. Представимъ себѣ бензольное ядро



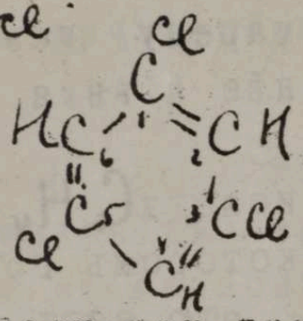
и обозначимъ вершины шестиугольника цифрами, начиная съ единицы, въ какомъ угодно послѣдовательномъ порядкѣ; вступающія группы и будемъ обозначать соотвѣтствующими цифрами. Такой способъ обозначенія можно ввести и для двузамѣщенныхъ бензоловъ. Такъ ортоположеніе обозначается: (1,2 или 1,6) метаположеніе (1,3 или 1,5) параположеніе (1,4). Для трехзамѣщенныхъ бензоловъ этотъ способъ обозначенія необходимъ. Разсмотримъ соединеніе Эти три хлора въ трихлорбензолѣ могутъ имѣть такія положенія:



$= C_6H_3Cl_3 = (1,2,3) = (1,2,6) = (3,4,5) = (4,5,6) =$ и

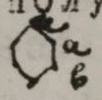


$= C_6H_3Cl_3 - (1,2,4) = (1,3,4) = (1,4,5) = (1,4,6) = a$

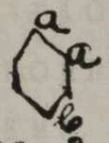


$= C_6H_3Cl_3 = (1,3,5) = (2,4,6) = S.$

Если три группы неодинаковы, двѣ подобны, а третья отлична отъ нихъ, напр. въ дихлорнитробензолѣ $C_6H_3Cl_2NO_2$ тогда число изомеровъ удваивается. Исходя изъ ортоположенія хлоровъ получимъ два изомера:

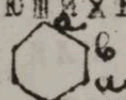


(1.2.3)

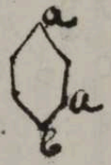


(1.2.4)

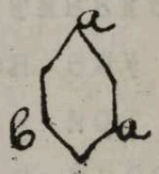
при чемъ нитрогруппа будетъ на 3 или 4 мѣстѣ. При метаположеніи хлоровъ нитрогруппа можетъ стоять въ одномъ изъ слѣдующихъ положеній:



(1,2,3)



(1,3,4)



(1.3.5)

занимая мѣста 2,4,5.

При парарасположеніи хлоровъ нитрогруппа займетъ только одно положеніе (1,2,4), находясь на мѣстѣ 2, потому что всѣ четыре мѣста симметричны относительно другъ друга.

Когда всѣ три вступающія группы различны, число изомеровъ утраивается. Когда въ трехъ-замѣщенныхъ бензолахъ вступающія группы одинаковы, то иногда употребляется такое обозначеніе: (1,2,3)=(v) voisin (1,3,5)=(S) simmetrique (1,2,4)=(a) assimetrique. Для четырехъ-замѣщенныхъ тѣлъ въ томъ случаѣ, когда всѣ группы одинаковы, число изомеровъ будетъ такое же какъ и для двузамѣщенныхъ бензоловъ, потому что въ соединеніи $C_6H_2Cl_4$ для H_2 правильнымъ, тѣ же разсужденія, какія раньше были приложены для Cl_2 въ соединеніи $C_6H_4Cl_2$. Для тѣлъ пяти замѣщенныхъ при всѣхъ одинаковыхъ группахъ имѣется одинъ случай изомеріи. Если въ четырехъ и пяти замѣщенныхъ соединеніяхъ всѣ группы различны, то ко-

личество изомеровъ дѣлается громаднымъ. Въ ароматическомъ ряду также какъ и въ жирномъ наблюдается то явленіе, что чѣмъ больше число изомеровъ, тѣмъ они сходнѣе и тѣмъ ихъ труднѣе раздѣлить. Имѣя дѣло съ какимъ нибудь замѣщеннымъ бензоломъ часто бываетъ необходимо опредѣлить, съ какимъ изомеромъ имѣемъ дѣло. Какимъ образомъ узнать гдѣ находятся вступившія группы? Это дѣлается на основаніи ряда соображеній и опытовъ, которые приводятъ къ опредѣленію ХИМИЧЕСКАГО МѢСТА. Опредѣленіе химическаго мѣста всегда совершается для двузамѣщенныхъ бензоловъ, потому что трехъ и четырехъ-замѣщенныя тѣла, могутъ быть приведены къ двузамѣщеннымъ и вообще отъ двузамѣщенныхъ соединеній легко перейти къ болѣе сложнымъ. Опредѣленіе химическаго мѣста совершается на основаніи слѣдующихъ соображеній.

Общія реакціи для ароматическихъ соединеній разработаны весьма подробно: можно всякую данную группу замѣстить какою угодно другою. Это замѣщеніе совершается большею частію гладкими реакціями т.е. получается полный теоретическій выходъ. При замѣщеніи одной группы другой, онѣ не мѣняютъ своихъ мѣстъ. Напр., если группу NO_2, находящуюся въ ортоположеніи, замѣстить группой NH_2, то послѣдняя непремѣнно станетъ на мѣсто NO_2 и вновь получится производная въ ортоположеніи. Это почти общая правильность для всѣхъ замѣщеній. (Исключеніе составляетъ сплавленіе сульфотѣлъ съ KOH. замѣщеніе переходитъ изъ одного ряда въ другой.)

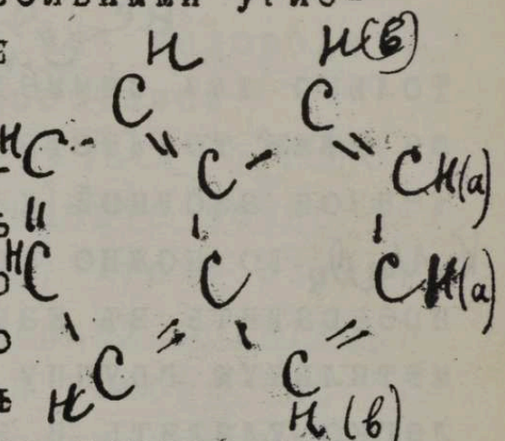
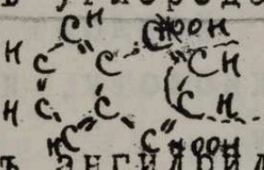
Положимъ у насъ имѣется динитробензолъ $C_6H_4(NO_2)_2$ группы NO_2 въ этомъ соединеніи легко могутъ быть превращены въ группы NH_2, дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія получится діамидобензолъ $C_6H_4(NH_2)_2$ окисляя амидосоединеніе при помощи азотистой кислоты, получимъ діазо-тѣло. Діазотѣло подвергаемъ дѣйствію азотной кислоты, получается пербромидъ (бромистыя діазо-соединенія могутъ соедк-

няться съ двумя паями брома, образуя перброми́ды, напр. $C_6H_5N_2BrBr_2$ перброми́дъ-діазобензола). При перегонкѣ пер-бромида получаются бромопродукты, между прочимъ $C_6H_4Br_2$ Бромъ въ этомъ соединеніи могутъ быть замѣщены алкильными группами. Для этого возьмемъ смѣсь дибромбензола съ бромистымъ метиломъ или этиломъ и подѣйствуемъ на нее металлическимъ натріемъ, получится, напр., диметилбензолъ. Эти алкильныя группы будутъ на тѣхъ же мѣстахъ, гдѣ были и нитр группы. Можно иначе подойти къ диметилбензолу. Подѣйствуемъ на соединеніе $C_6H_4(NH_2)_2$, азотистой кислотой въ водномъ растворѣ при нагрѣваніи, получимъ двуатомный фенолъ $C_6H_4(OH)_2$ Водные остатки въ фенолѣ можно замѣстить хлоромъ, дѣйствуя пятихлористымъ фосфоромъ, получится дихлорбензолъ $C_6H_4Cl_2$, изъ котораго по предыдущему получимъ диметилбензолъ. Вообще водородъ бензольнаго ядра замѣстить какими угодно группами и въ концѣ придти къ замѣщенію алкильными группами.

Алкильныя группы, представляющія боковыя цѣпи, замѣчательны по своимъ реакціямъ окисленія. Если напр., подѣйствуемъ на соединеніе $C_6H_5\text{-}CH_3$ хромовою смѣсью (сѣрная кислота и двухромовокислый калій), то группа CH_3 превращается въ карбоксилъ C_6H_5COOH. Если будемъ окислять соединеніе $C_6H_5CH_2CH_3$ то получится C_6H_5COOH. Вообще при окисленіи такихъ ароматическихъ соединеній, въ каждой боковой цѣпи вытѣсняется все за исключеніемъ одного атома углерода, замѣщающаго водородъ бензольнаго ядра, который образуетъ карбоксильную группу. Если подвергнемъ окисленію хромовою смѣсью соединеніе $C_6H_4(CH_3)_2$ то обѣ метильныя группы превратятся въ карбоксильныя и пооучится дикарбоновая кислота. Такимъ образомъ всегда можно придти къ дикарбоновымъ кислотамъ. Карбоксильныя группы въ дикарбоновой кислотѣ, какъ и во всякомъ двузамѣщенномъ бензолѣ, могутъ имѣть одно изъ слѣдующихъ положеній: (1,2), (1,3), (1 4)

Если разъ навсегда сумѣемъ отличить эти три кислоты одну отъ другой и по даннымъ свойствамъ установить орто, мета или пара-положеніе, то тѣмъ самымъ, исходя обратно изъ кислотъ, мы уже можемъ заключить о положеніи группъ въ данномъ соединеніи.

Извѣстны три дикарбоновобензойныхъ кислоты: 1) ФТАЛЕВАЯ, 2) ИЗОФТАЛЕВАЯ, 3) ТЕРЕФТАЛЕВАЯ. Эти три кислоты легко распознаваемы. Опредѣлимъ въ нихъ положеніе карбоксиловъ.

Фталевая кислота имѣетъ карбоксилы въ ортоположеніи (1,2). Фталевая кислота между прочимъ получается окисленіемъ нафталина, строеніе котораго довольно хорошо установлено. Формула нафталина  . Онъ представляетъ два бензольныхъ ядра, связанныхъ между собою бензольными углеродами: при окисленіи нафталина получается бензолдикарбоновая кислота: $C_6H_4(COOH)_2$. Такъ какъ изъ тѣла $C_{10}H_8$ получилось соединеніе $C_8H_6O_4$, то одно изъ ядеръ окислилось, но не совсѣмъ, выдѣлились только два атома углерода. Естественно предположить, что эти два выступившихъ атома углерода будутъ (а,а), а не (в,в), потому что въ противномъ случаѣ, пришлось бы предположить, что получившіяся карбоксильныя группы должны вновь присоединиться къ каждому изъ углеродовъ, участвующихъ въ общей связи. Такого присоединенія при реакціяхъ окисленія не происходитъ. Слѣдовательно карбоксилы будутъ связаны съ углеродами, пошедшими на связь двухъ бензольныхъ ядеръ:  . Подтверждается это еще тѣмъ фактомъ, что фталевая кислота при простомъ нагрѣваніи даетъ ангидридъ. Это свойство принадлежитъ только такимъ кислотамъ, у которыхъ карбоксильныя группы отдѣлены другъ отъ друга двумя паями углерода. Для примѣра укажемъ на изомеры янтарной кислоты. Обыкновенная янтарная кислота или этиленъ-янтарная кислота, дающая

ангидридъ, имѣетъ составъ: Этилиденъ-янтарная кислота не дающая ангидрида, имѣетъ составъ: Изофталевая кислота получается окисленіемъ мезитилена или симметричнаго триметилбензола: Строеніе мезитилена видно изъ синтеза его изъ анетона и доказывается еще тѣмъ, что изъ мезитилена при замѣщеніи одного пая водорода напр., группой NO_2 получается одинъ изомеръ. Если бы группы CH_3 были не въ симметричномъ положеніи, то возможны были два нитротѣла: группа NO_2 могла бы быть въ двухъ положеніяхъ:

Только для симметричнаго расположенія группъ CH_3 получаются тѣла тождественныя. Если окислять мезитиленъ разжиженной азотной кислотой или марганцево-кислымъ каліемъ $KMnO_4$ то можно группы CH_3 послѣдовательно, одну за другой превратить въ карбоксильныя. Замѣстимъ въ мезитиленѣ одну метильную группу карбоксиломъ. Эту карбоксильную группу легко удалить и замѣстить водородомъ - стоитъ перегнать съ известью. При этой перегонкѣ выдѣляется угольная кислота и карбоксилъ замѣщается водородомъ.

Въ данномъ случаѣ получится диметилбензолъ или ксилолъ $C_6H_4(CH_3)_2$, въ которомъ группы CH_3 находятся въ метаположеніи (1.5 или 1.3). Ксилолъ окисляется и при окисленіи даетъ изофталевую кислоту, которая слѣдовательно представляетъ метакислоту.

Положеніе карбоксильныхъ группъ въ терефталевой кислотѣ въ параположеніи доказано Ладенбургомъ. Исходятъ изъ такого дибромбензола, который черезъ замѣщеніе бромовъ метильными группами, а затѣмъ черезъ окисленіе даетъ те-

рефталевую кислоту, т.е. возьмемъ дибромбензолъ (1,4) $C_6HHHHBr_2$. Если докажемъ, что бромы въ дибромбензолѣ находятся въ нараположеніи, то очевидно и замѣщающія ихъ карбоксильныя группы будутъ также въ нараположеніи. Если бромы имѣются въ нараположеніи, то получаемыя изъ дибромбензола мононитро-тѣла будутъ симметричны, тождественны. Нитрируемъ данный дибромбензолъ при помощи азотной кислоты, взятой въ крѣпкомъ растворѣ. Положимъ, что группа NO_2 станетъ на мѣсто съ указателемъ (1):

$$C_6HHHHBr_2 + HNO_3 = C_6NO_2HHHBr_2 + H_2O$$

Получается мононитродибромо-бензолъ. Изучаемъ это соединеніе, т.е. опредѣлимъ его точку кипѣнія, удѣльный вѣсъ, растворимость, плотность, словомъ характеризуемъ его. Затѣмъ это нитротѣло возстановляемъ дѣйствіемъ водорода in statu nascendi, т.е. группу NO_2 замѣняемъ амидогруппой:

$$C_6NO_2HHHBr_2 + 6H = C_6NH_2HHHBr_2 + 2H_2O$$

Образуется дибромоанилинъ. Полученное соединеніе можно было бы нитрировать, но неудобно, потому что въ этомъ случаѣ группа NH_2 окислилась бы, замѣстившись воднымъ остаткомъ, поэтому сначала группу NH_2 закрѣпляютъ при помощи кислотнаго радикала. Если дѣйствовать на дибромоанилинъ хлорангидридомъ кислоты, то водородъ группы NH_2 замѣстится кислотнымъ радикаломъ:

$$C_6NH_2HHHBr_2 + C_2H_3OCl = C_6(NHC_2H_3O)HHHBr_2 + HCl$$

Закрѣпивъ амидогруппу, нитрируемъ послѣднее соединеніе; при этомъ группа NO_2 завѣдомо станетъ на какое либо другое мѣсто, напр., на мѣсто водорода съ указателемъ (2), получится: $C_6(NHC_2H_3O)NO_2HHBr_2$

Дѣйствуя на это соединеніе ѣдкой щелочью, возстановляемъ амидную группу NH_2:

$$C_6(NHC_2H_3O)NO_2HHBr_2 + KOH = C_2H_3KO_2 + C_6NH_2NO_2HHBr_2$$

Продукты замѣщенія анилина могутъ служить для приготовленія продуктовъ замѣщенія бензола, такъ какъ они при дѣйст-

віи азотистаго эфира разлагаются:

$$C_6H_4XNH_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix} > O = C_6H_5X + C_2H_4O + N_2 + H_2O$$

Поэтому, дѣйствуя на соединеніе: $C_6NH_2NO_2HHBr_2$ азотистой кислотой на холоду, получаемъ діазотѣло, затѣмъ прибавивъ спирта C_2H_6O впускаютъ при нагрѣваніи азотистую кислоту, получаютъ по вышеприведенной реакціи мононитродибромбензолъ $C_6HNO_2HHBr_2$ опять изучаемъ его свойства. Оказывается, что это тѣло совершенно тождественно съ ранѣе полученнымъ, но въ немъ группа NO_2 завѣдомо стоитъ на мѣстѣ H_2. Беремъ вторично ранѣе добытое соединеніе $C_6(NHC_2H_3O)NO_2HHBr_2$ и производимъ послѣдовательно слѣдующія операціи:

$$C_6(NHC_2H_3O)NO_2HHBr_2 + 6H = C_6(NHC_2H_3O)NH_2HHBr_2 + 2H_2O$$

$$C_6(NHC_2H_3O)NH_2HHBr_2 + C_2H_3OCl = C_6(NHC_2H_3O)(NHC_2H_3O)HHBr_2 + HCl$$

$$C_6(NHC_2H_3O)(NHC_2H_3O)HHBr_2 + HNO_3 = C_6(NHC_2H_3O)(NHC_2H_3O)NO_2HBr_2 + H_2O$$

$$C_6(NHC_2H_3O)(NHC_2H_3O)NO_2HBr_2 + 2KOH = C_6NH_2NH_2NO_2HBr_2 + 2C_2H_3KO_2$$

$$C_6NH_2NH_2NO_2HBr_2 + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix} > O = C_6HHNO_2HBr_2 + 2C_2H_4O + 2N_2 + 2H$$

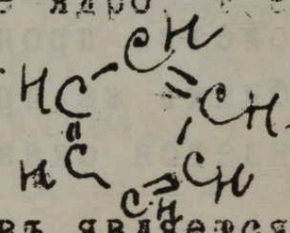
Снова получимъ мононитробензолъ, изучая который, увидимъ, что онъ по своимъ свойствамъ тождественъ съ нитротѣлами, полученными раньше, но только въ данномъ случаѣ группа NO_2 стоитъ на мѣстѣ водорода съ указателемъ (3).

Взявъ соединеніе $C_6(NHC_2H_3O)(NHC_2H_3O)NO_2HBr_2$ и продѣлавъ съ нимъ вышеприведенныя манипуляціи, придемъ вновь къ мононитробензолу, въ которомъ группа NO_2 будетъ стоять на мѣстѣ водорода съ указателемъ (4) и который по своимъ свойствамъ совершенно подобенъ ранѣе полученнымъ нитросоединеніямъ. Полученіе тождественныхъ нитро-тѣлъ возможно, очевидно, только въ томъ случаѣ, когда бромы находятся въ параположеніи, потому что находясь въ орто или мета положеніяхъ, нитросоединенія были бы нетождественны, ибо положеніе группы NO_2 относительно бромовъ было бы неодинаково. Такимъ образомъ во взятомъ дибромбензолѣ бромы

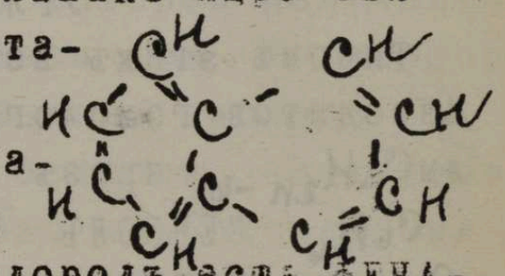
имѣются въ параположеніи, слѣдовательно получаемая изъ него дикарбоновобензойная кислота - терефталевая, имѣетъ карбоксилы въ параположеніи и есть пара-кислота

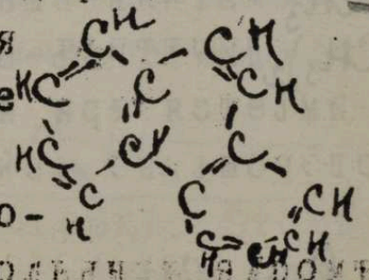
ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ ТѢЛЪ АРОМАТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ.

Будемъ разсматривать ароматическія соединенія подобно тѣламъ жирнаго ряда, по типамъ. Такимъ образомъ, будемъ имѣть слѣдующія группы: углеводороды, галоидныя производныя, нитросоединенія, амидосоединенія, діазо и азосоединенія, сульфокислоты, фенолы, спирты, альдегиды, кетоны (хиноны) кислоты, оксикислоты, распологая ихъ въ гомологическіе ряды. Но необходимо болѣе крупное (общее) дѣленіе, въ виду массы матеріала, огромнаго количества тѣлъ, хорошо изученныхъ и имѣющихъ практическое значеніе На этомъ основаніи, сначала разсмотримъ производныя ароматическаго ряда, содержащія одно бензольное ядро, т.е. образующіяся присоединеніемъ боковыхъ цѣпей.



Потомъ разсмотримъ производныя, заключающія два бензольныхъ ядра, непосредственно связанныхъ между собой. Типомъ этихъ веществъ является НАФТАЛИНЪ $C_{10}H_8$. Въ нафталинѣ два бензольныхъ ядра связаны бензольнымъ же углеродомъ. Отъ нафталина производится рядъ тѣлъ, подобныхъ тѣмъ, которыя получаются изъ бензола. Далѣе разсмотримъ производныя, содержащія три бензольныхъ ядра. Типическій углеводородъ есть ФЕНАНТРЕНЪ $C_{14}H_{10}$ $C_{18}H_{12}$ фенантренъ и его производныя сравнительно мало изслѣдованы. Есть еще производныя отъ углеводорода ХРИЗЕНА содержащаго четыре бензольныхъ ядра. Производныя съ тройнымъ и четверянымъ бензольнымъ ядромъ представляютъ мало интереса.





Одно вещество съ тройнымъ бензольнымъ ядромъ имѣется

важное практическое значеніе. Это АНТРАХИНОНЪ $C_{14}H_8O_2$ по внѣшности антрахинонъ представляетъ три бензольныхъ ядра. Но изъ реакцій видно, что срединные углероды не носятъ бензольнаго характера. Они легко обводораживаются, окисляются, отщепляются, вообще носятъ характеръ, свойственный углеродамъ жирнаго ряда, такъ что въ антраценѣ, собственно, два бензольныхъ ядра, соединенныхъ жирными углеродами (остаткомъ этана), тогда какъ въ фенантренѣ срединные угли суть остатки бензольнаго ядра. Хорошая разработка общихъ реакцій въ ароматической группѣ облегчаетъ изученіе ароматическихъ соединеній. Реакціи феноловъ повторяются и въ спиртахъ другихъ ароматическихъ углеводородовъ, такъ что феноли съ однимъ бензольнымъ ядромъ сходны съ фенолами нафталины (нафтоли), фенантрена. Такимъ образомъ, изучивъ хорошо свойства производныхъ съ однимъ бензольнымъ ядромъ, о подобныхъ же производныхъ съ нѣсколькими бензольними ядрами придется сказать только нѣсколько словъ.

--))((--

УГЛЕВОДОРОДЫ БЕНЗОЛЬНАГО РЯДА

Типомъ этихъ веществъ служитъ БЕНЗОЛЪ C_6H_6. Отъ него производится гомологическій рядъ углеводородовъ общей формулы C_nH_{2n-6} чрезъ вхожденіе метиловыхъ группъ:

C_6H_6 БЕНЗОЛЪ

$C_6H_5CH_3$ МЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ или ТОЛУОЛЪ

$C_6H_4(CH_3)_2$ ДИМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ или КСИЛОЛЪ

Тутъ имѣется три изомера нормальныхъ и четвертый изомеръ, въ которомъ не двѣ метильныхъ группы, а одна этиловая

$C_6H_3(CH_3)_3$ ТРИМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ

Здѣсь даже нѣтъ общихъ названій въ виду огромнаго количества изомеровъ. Такъ, напр., три метиловыхъ группы могутъ быть расположены симметрично, получается симметричный три-

МЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ или МЕЗИТИЛЕНЪ. Расположеніе метиловыхъ группъ можетъ быть несимметрично получается ПСЕВДОКУМОЛЪ или на мѣсто одного атома водорода въ бензольномъ ядрѣ вступаетъ изопропиловая группа, получается КУМОЛЪ.

$C_6H_2(CH_3)_4$ ТЕТРАМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ одинъ изъ изомеровъ его носитъ названіе ДУРОЛА.

$C_6H(CH_3)_5$ ПЕНТАМЕТИЛЪ БЕНЗОЛЪ

$C_6(CH_3)_6$ ГЕКСАМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ

ОБЩІЯ РЕАКЦІИ ОБРАЗОВАНІЯ УГЛЕВОДОРОДОВЪ

Почти всѣ ароматическіе углеводороды образуются при всякой сухой перегонкѣ органическихъ веществъ, напр., при сухой перегонкѣ дерева, смолистыхъ веществъ, каменнаго угля (каменно-угольный деготь и служитъ обычнымъ матеріаломъ для полученія углеводородовъ). Даже наипрочнѣйшее тѣло жирнаго ряда - метанъ при нѣкоторыхъ условіяхъ (пропуская CH_4 чрезъ наколенную платиновую трубку) даетъ нѣкоторое количество бензола; точно также замѣчается и обратное явленіе. Существуетъ нѣсколько реакцій, гдѣ углеводороды получаются чистымъ путемъ.

На первомъ планѣ стоитъ реакція, по которой получаются не одни гомологобензолы, но и изомеры ихъ. Углеводороды образуются при перегонкѣ ароматическихъ кислотъ съ известью. Ароматическія кислоты суть бензолы, въ которыхъ одинъ или нѣсколько водородовъ замѣщены карбоксильными группами, напримѣръ C_6H_5COOH При перегонкѣ ароматической кислоты съ известью выдѣляется угольный ангидридъ и образуется углеводородъ, напримѣръ

$$C_6H_5COOH + CaO = CCaO_3 + C_6H_6$$

известь берется негашеная прямо въ порошкѣ. Этотъ способъ удобенъ для полученія чистыхъ углеводородовъ. Онъ хорошъ тѣмъ, что кислоты вообще хорошо растворимы въ водѣ, если не въ холодной, то въ горячей; хорошо кристаллизуются, такъ что ихъ легко очистить. Если сама кислота трудно

очищается, то заполучаютъ какую нибудь соль ея, которую и очищаютъ, а затѣмъ уже изъ нея получаютъ свободную кислоту. По другому способу исходятъ изъ производныхъ низшихъ гомологовъ для полученія высшихъ углеводородовъ. Съ этой цѣлью берутъ бромистыя производныя (ихъ легче получить чѣмъ іодистыя, а реагируютъ они лучше хлористыхъ); смѣшиваютъ эти производныя съ бромистыми алкилями (тѣла летучія, но не газообразныя, лучше проникаютъ данное вещество), взятыми въ эфирномъ растворѣ и затѣмъ на смѣсь дѣйствуютъ металлическимъ натріемъ:

$$C_6H_5Br + CH_3Br + 2Na = C_6H_5CH_3 + 2NaBr$$

Получается МЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ. Если возьмемъ ди,три-бромъ-бензолъ, смѣшаемъ ихъ съ соотвѣтственнымъ количествомъ бромистаго алкиля и подѣйствуемъ на смѣсь металлическимъ натріемъ, то получимъ диметилъ,триметилъ-бензолъ.

Замѣчательна реакція Фриделя, сходная съ предыдущей. Сущность ея не вполнѣ выяснена, но реакція легко выполнима. Дѣйствуютъ хлористымъ или бромистымъ алкилемъ прямо на бензолъ или его производныя въ присутствіи хлористаго аллюминія Al_2Cl_6, при чемъ послѣдній дѣйствуетъ какъ бы своимъ присутствіемъ.

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$$

Берутъ бензолъ или его гомологъ, вносятъ въ жидкость не большое количество безводнаго хлористаго аллюминія, нагрѣваютъ смѣсь и пропускаютъ хлористый алкиль. Эта реакція даетъ нечистые продукты, ибо вступаетъ въ реакцію не одна алкильная группа, а двѣ три, такъ что смотря по времени воздѣйствія, замѣщеніе алкильными группами идетъ и дальше, образуются ди,три-замѣщенныя тѣла и вообще всегда получаютъ смѣсь изомеровъ. Но эти изомеры значительно разнятся точками кипѣнія и ихъ легко отдѣлить фракціонировкой. Предположительно можно сказать, что роль хлористаго аллюминія состоитъ въ томъ, что онъ даетъ съ бензоломъ металлоорга-

ническое соединеніе:

$$Al_2Cl_6 + C_6H_6 = Al_2Cl_5C_6H_5 + HCl$$

Это металлорганическое соединеніе реагируетъ съ хлористымъ метиломъ, образуя углеводородъ и вновь хлористый аллюминій:

$$Al_2Cl_5C_6H_5 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + Al_2Cl_6$$

ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ УГЛЕВОДОРОДОВЪ

Низшій членъ ряда БЕНЗОЛЪ C_6H_6 находится въ большомъ количествѣ въ каменноугольномъ дегтѣ. Каменноугольный деготь служитъ для полученія многихъ углеродистыхъ соединеній. Онъ представляетъ густую черную жидкость, получаемую при добываніи свѣтильнаго газа изъ жирнаго (смолистаго) каменнаго угля. Уголь накаливаютъ въ ретортахъ и всѣ продукты перегонки пропускаютъ чрезъ рядъ трубъ холодильниковъ, въ нихъ сгущаются жидкія и летучія твердыя вещества, которыя вмѣстѣ и образуютъ деготь. При перегонкѣ каменноугольнаго дегтя сперва переходятъ наиболѣе летучія его части. Ихъ сгущаютъ въ сосудахъ съ водой. Первыя порціи перегона всплываютъ на поверхность воды и образуютъ то, что называется ЛЕГКИМЪ КАМЕННОУГОЛЬНЫМЪ МАСЛОМЪ. Затѣмъ перегоняются углеводороды и другія вещества большаго удѣльнаго вѣса, нежели легкое масло; эти порціи опускаются въ воду и образуютъ ТЯЖЕЛОЕ КАМЕННОУГОЛЬНОЕ МАСЛО. Легкое масло обрабатываютъ ѣдкимъ натромъ, который извлекаетъ фенолъ и ему подобныя вещества и сѣрной кислотой, удаляющей нѣкоторыя соединенія основного характера. Оставшіеся продукты подвергаются дробной перегонкѣ. Низшій отгонъ отъ 80 до 100 содержитъ бензолъ вмѣстѣ съ толуоломъ. Бензолъ изъ смѣси легко можетъ быть полученъ, такъ какъ отъ толуола онъ отличается въ точкѣ кипѣнія на 30. Бензолъ также получается при нагрѣваніи бензойной кислоты съ негашеною известью, при чемъ кислота распадается на угольный ангидридъ и бензолъ.

$$C_6H_5COOH = C_6H_6 + CO_2$$

Далѣе бензолъ получается при нагрѣваніи ацетилена до тем-

пературы краснаго каленія:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Бензолъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ характернымъ запахомъ. Точки кипѣнія 80,5. Онъ горитъ яркимъ пламенемъ, осаждающимъ копоть. При 0 бензолъ застываетъ въ кристаллы, плавящіеся при 6. Въ водѣ бензолъ нерастворимъ, съ эфиромъ и спиртомъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Служитъ отличнымъ растворителемъ для маслянистыхъ и смолистыхъ веществъ, растворяетъ также іодъ, сѣру, фосфоръ.

МОНОМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ или ТОЛУОЛЪ $C_7H_8 = C_6H_5CH_3$ находится въ каменноугольномъ дегтѣ, откуда получается фракціонировкой. Онъ былъ извѣстенъ еще прежде чѣмъ былъ извлеченъ изъ каменноугольнаго масла; онъ полученъ впервые перегонкою "толуанскаго бальзама", откуда и происходитъ названіе. Толуолъ - безцвѣтная жидкость, кипящая при 111. По свойствамъ онъ сходенъ съ бензоломъ, но не затвердѣваетъ (даже 28) При окисленіи толуолъ даетъ бензойную кислоту:

$$C_6H_5CH_3 + 3O = C_6H_5COOH + H_2O$$

ДИМЕТИЛЪ-БЕНЗОЛЪ или КСИЛОЛЪ $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$ имѣетъ три изомера: орто, мета и пара-ксилолы. Всѣ три изомера находятся въ каменноугольномъ дегтѣ, въ той порціи, которая кипитъ около 140. Въ каменноугольномъ дегтѣ главнымъ образомъ содержится метаксилолъ съ небольшой примѣсью орто- и пара-ксилоловъ. Метаксилолъ иначе называется ИЗОКСИЛОЛОМЪ. Это названіе еще осталось отъ тѣхъ временъ, когда прибавка "изо" обозначала вообще изомеръ.

Изъ каменноугольнаго дегтя изомеры нельзя заполучить особой перегонкой, такъ какъ точки кипѣнія ихъ мало разнятся другъ отъ друга:

Ортоксилолъ	кипитъ при	140
Метаксилолъ	" "	137
Параксилолъ	" "	136-137

Какъ примѣръ раздѣленія изомеровъ разсмотримъ способъ раз-

дѣленія мета, пара и орто-ксилоловъ.

Метаксилолъ легче всего получить изъ каменноугольнаго дегтя Надо замѣтить, что вообще мета-тѣла отличаются прочностью, реагируютъ труднѣе, чѣмъ пара и орто тѣла. Это свойство мета-тѣлъ отражается и на изоксилолѣ. При дѣйствіи разжиженной азотной кислоты окисляются только орто и пара ксилолы, а мета ксилолъ остается нетронутымъ.

Обрабатываемъ смѣсь ксилоловъ, добытую изъ каменноугольнаго дегтя, слабой азотной кислотой. Метаксилолъ не измѣняется, а орто и пара ксилолы окисляются, образуя соотвѣтственные продукты Сначала одна группа CH_3 замѣщается карбоксильной группой, а потомъ двѣ и получаются прежде толуоловыя кислоты, пара и орто $C_6H_4-\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$ а далѣе одноосновныя кислоты переходятъ въ двуосновныя кислоты: $C_6H_4-\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ фталевую и терефталевую. Эти кислоты легко отдѣляются другъ отъ друга; такъ, промывая смѣсь горячей водой, получимъ фталевую кислоту, а промывая щелочью, извлечемъ терефталевую кислоту; въ результатѣ остается чистый метаксилолъ. Изъ раздѣленныхъ кислотъ ксилолы можно получить чистыми, но это путь длинный невыгодный

Ихъ можно получить въ смѣси, пользуясь реакціей съ бромомъ. Если бромировать бензолъ для полученія дибромбензола, то получается смѣсь пара и орто-дибромбензола $C_6H_4Br_2$ Изъ этихъ изомеровъ по общей реакціи, дѣйствуя бромистымъ алкиломъ и металлическимъ натріемъ, получимъ смѣсь диметилбензоловъ, пара и орто ксилоловъ Имѣя смѣсь этихъ двухъ изомеровъ ихъ легко отдѣлить, пользуясь свойствомъ солей сульфокислотъ, получаемыхъ изъ этихъ соединеній Смѣсь ксилоловъ прямо превращается въ сульфокислоты, а затѣмъ готовятъ натріевыя соли сульфокислотъ Соли раздѣляются кристаллизаціей; именно натріевая соль ортосульфокислоты трудно растворима въ водѣ Изъ раздѣленныхъ натріевыхъ со-

лей готовятъ свободныя сульфокислоты, которыя при перегонкѣ даютъ чистые углеводороды. Всѣ три изомера ксилоловъ суть подвижныя жидкости при обыкновенной температурѣ. Параксилолъ легко затвердѣваетъ нѣсколько ниже 0.

Общей формулѣ ксилоловъ C_8H_{10} соотвѣтствуетъ еще одинъ изомеръ $C_6H_5C_2H_5$ ЭТИЛБЕНЗОЛЪ. Онъ отличается отъ ксилоловъ тѣмъ, что представляетъ этилированный, а не двуметилированный бензолъ. Этилбензолъ получается дѣйствіемъ металлическаго натрія на смѣсь бромбензола и бромистаго этила:

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2Na = C_6H_5C_2H_5 + 2BrNa$$

Этилбензолъ кипитъ при 134. Окисляется въ бензойную кислоту C_6H_5COOH изъ ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛОВЪ C_9H_{12} замѣчателенъ СИММЕТРИЧНЫЙ ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛЪ или МЕЗИТИЛЕНЪ $C_6H_3(CH_3)_3(1,3,5)$ Онъ находится въ маломъ количествѣ въ легкомъ каменноугольномъ маслѣ и можетъ быть полученъ изъ него чистымъ. Легче всего мезитиленъ получать дѣйствіемъ на ацетонъ сѣрной кислоты или твердаго ѣдкаго кали, которые отнимаютъ элементы воды отъ трехъ частицъ ацетона:

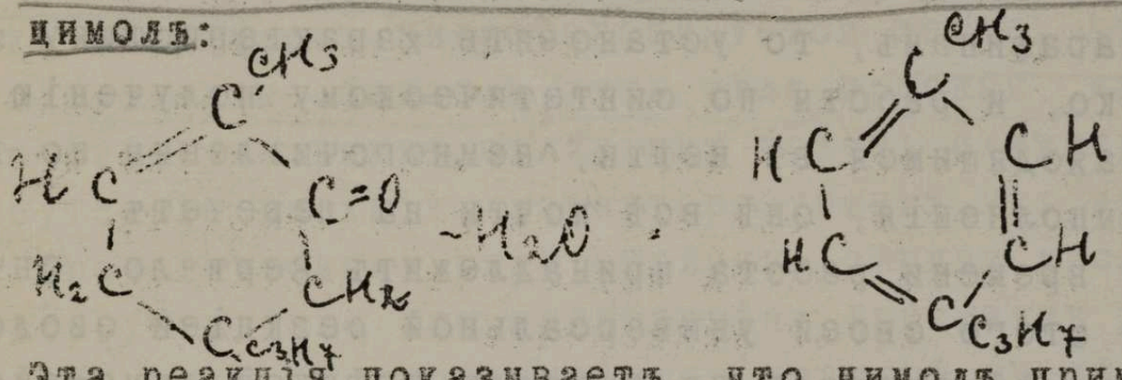
$$3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$$

Мезитиленъ безцвѣтная жидкость. Кипитъ при 163.

НЕСИММЕТРИЧНЫЙ ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛЪ или псевдокумолъ $C_6H_3(CH_3)_3(12$ мета строенія, находится въ легкомъ каменноугольномъ маслѣ. Псевдокумолъ изомеренъ съ НАСТОЯЩИМЪ КУМОЛОМЪ $C_6H_5C_3H_7$ представляющимъ бензолъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ изо пропиловой группой $C_6H_5CH{=}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ Получается настоящій кумолъ при перегонкѣ куминовой кислоты съ известью. Формула куминовой кислоты $C_6H_4{=}\begin{smallmatrix}C_3H_7\\COOH\end{smallmatrix}$

ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОЛЪ $C_{10}H_{14}{=}C_6H_2(CH_3)_4$ одинъ изъ его изомеровъ строенія (1,2,4,5) наз ДУРОЛОМЪ Находится въ каменноугольномъ дегтѣ Представляетъ твердое тѣло, плавящееся при 80 и кипящее при 190 Очень большой интересъ представляетъ вещество имѣющее только общую съ тетраметилбензо-

ломъ формулу $C_{10}H_{14}$. Это есть ЦИМОЛЪ или ПАРАМЕТИЛПРОПИЛБЕНЗОЛЪ, гдѣ пропиловая группа нормальнаго строенія $C_6H_4-\begin{smallmatrix}C_3H_7\\CH_3\end{smallmatrix}$ Это вещество находится въ готовомъ видѣ въ тминномъ маслѣ (масло изъ сѣмянъ римскаго тмина) Cuminum Cyminum и въ сѣменахъ богородской травы (Thymus vulgaris) Цимолъ получается также перегонкой камфоры съ хлористымъ цинкомъ или фосфорнымъ ангидридомъ. Камфора выдѣляетъ при этомъ элементы воды и превращается въ цимолъ:



Эта реакція показываетъ, что цимолъ примыкаетъ къ камфорамъ. Какъ видно формула камфоры отличается отъ формулы цимола кетонной или правильнѣе хинонной группой. По новѣйшимъ изслѣдованіямъ оказывается, что цимолъ есть коренное вещество цѣлой группы естественныхъ тѣлъ, извѣстныхъ подъ названіемъ ТЕРПЕНОВЪ. Эти вещества долгое время не поддавались анализу, нельзя было узнать что за ядро въ нихъ находится. Въ послѣднее время стало ясно, что терпены содержатъ въ ядрѣ цимолъ болѣе или менѣе оводороженный. Въ цимолѣ имѣются двойныя связи, которыя разрываются и насыщаются водородомъ, такъ что одна или двѣ двойныя связи могутъ быть оводорожены.

ПРОДУКТЫ ПРИСОЕДИНЕНІЯ ВОДОРОДА КЪ УГЛЕВОДОРОДАМЪ АРОМАТИЧЕСКАГО РЯДА

Бензолъ и его гомологи непредѣльны, что видно изъ ихъ формулъ C_6H_6, C_nH_{2n-6} При кольцеобразномъ строеніи бензола и его гомологовъ предѣльности очевидно не достигается и продукты присоединенія получаются съ трудомъ. Присоедине-

ніе водорода происходитъ въ обыкновенныхъ условіяхъ лишь до полученія тѣлъ типа C_nH_{2n-6}. Дальнѣйшее же присоединеніе водорода сопряжено съ большими трудностями. Оводороженные бензолы получили въ послѣднее время очень важное значеніе, такъ какъ доказано, что кавказская нефть представляетъ смѣсь этихъ оводороженныхъ веществъ. Но такъ какъ свойства этихъ тѣлъ нехарактерны, свойства эти почти отсутствуютъ, такъ что оводороженные бензолы этимъ приближаются къ парафинамъ, то установить характеристику этихъ тѣлъ не легко, и работы по синтетическому полученію тѣлъ, подобныхъ находящимся въ нефти, немногочисленны по трудности ихъ выполненія, онѣ всѣ почти на перечетъ.

Первая по времени работа принадлежитъ Бертело. Онъ пользовался для этого своей универсальной реакціей оводораживанія. Бертело дѣйствовалъ на бензолъ крѣпкой дымящейся іодоводородной кислотой въ запаянной трубкѣ при температурѣ около 300. Этимъ путемъ онъ получилъ ГЕКСАГИДРОБЕНЗОЛЪ C_6H_{12} и ГЕКСАГИДРОТОЛУОЛЪ C_7H_{14}. Самъ онъ считалъ эти тѣла за параффины, думая такимъ образомъ перейти отъ ароматическихъ тѣлъ къ параффинамъ. Но его ошибку легко объяснить большимъ сходствомъ свойствъ этихъ тѣлъ съ тѣлами жирнаго ряда. Затѣмъ, пользуясь способностью замѣщенныхъ бензоловъ (съ боковыми цѣпями) давать продукты присоединенія водорода, были найдены другіе члены ряда C_nH_{2n}

Вреденъ употреблялъ дымящуюся іодоводородную кислоту въ смѣси съ краснымъ фосфоромъ и получилъ нѣсколько гидрогенезированныхъ продуктовъ. Такъ, дѣйствуя этой смѣсью на изоксилолъ C_8H_{10} въ запаянной трубкѣ при нагрѣваніи отъ 130-240 получилъ ГЕКСАГИДРОИЗОКСИЛОЛЪ C_8H_{16} Можно брать вмѣсто іодоводородной кислоты и фосфора іодистый фосфоній PH_4J, іодоводородъ котораго отдаетъ свой водородъ, но при этомъ свободный іодъ, могущій произвести окисленіе, не выдѣляется. Онъ снова превращается въ

іодоводородную кислоту, что и продолжается до тѣхъ поръ, пока не останется лишь красный и іодистый фосфоръ

Байеръ получилъ вполнѣ оводороженный мезитиленъ-ГЕКСАГИДРОМЕЗИТИЛЕНЪ C_9H_{18}. Самый обширный трудъ по этому вопросу принадлежитъ Вредену (русскому химику), который установилъ общіе взгляды на гидрогенезированіе. Оказывается, что оводораживаніе бензольныхъ тѣлъ происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ больше боковыхъ цѣпей во взятомъ для реакціи веществѣ Такъ мезитиленъ гидрогенезируется легче, чѣмъ толуолъ Оводороженные бензолы суть тѣла прочныя, индифферентныя, ихъ отрицательнымъ отличіемъ можетъ служить почти полное отсутствіе реакцій, характеризующихъ ихъ принадлежность къ ароматическому ряду Крѣпкая сѣрная кислота на нихъ не дѣйствуетъ даже при нагрѣваніи Дымящаяся нордгаузенская кислота при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ, при нагрѣваніи она разрушаетъ, обугливаетъ ихъ, что доказываетъ ихъ сходство съ тѣлами жирной группы Азотная кислота также не дѣйствуетъ, только гексагидробензолъ при долгомъ стояніи съ азотной кислотой отчасти нитрируется и образуетъ нитробензолъ Галоиды дѣйствуютъ на нихъ, замѣщая водородъ и образуя тѣла, чернѣющія отъ щелочей и не представляющія правильныхъ замѣщеній

По изслѣдованіямъ Бельштейна, Шютценбергера, Марковникова и др оказывается, что русская нефть представляетъ смѣсь этихъ гидрогенезированныхъ бензоловъ, тогда какъ американская нефть представляетъ смѣсь предѣльныхъ углеводородовъ жирнаго ряда параффиновъ Различіемъ въ составѣ объясняется большій удѣльный вѣсъ русской нефти, хотя температура кипѣнія та же, Марковниковъ въ своихъ изслѣдованіяхъ русской нефти называетъ эти гидрогенезированныя вещества болѣе правильно НЕФТЕНАМИ

--))((--

ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫЯ БЕНЗОЛОВЪ.

Галоидопроизводныя бензола и его гомологовъ представляютъ продукты замѣщенія водорода въ бензольномъ ядрѣ галоидомъ. Обычный способъ полученія галоидопроизводныхъ состоитъ въ прямомъ дѣйствіи галоида на бензолы, при чемъ галоидъ замѣщаетъ водородъ въ ядрѣ пай за паемъ:

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$$

Точно также замѣщается второй, третій атомы водорода и даже четвертый, пятый и шестой; но чѣмъ дальше идетъ хлорированіе, тѣмъ реакція течетъ труднѣе. Если же хлорировать въ присутствіи іода, то легко получить вполнѣ охлоренный бензолъ C_6Cl_6. Бромъ дѣйствуетъ на бензолъ подобно хлору, при чемъ при нагрѣваніи реакція идетъ энергичнѣе. Іодъ и при нагрѣваніи не реагируетъ съ бензоломъ. Образованіе же іодозамѣщенныхъ продуктовъ можетъ происходить лишь при дѣйствіи іода въ присутствіи іодноватой кислоты HJO_3. Дѣйствіе этой кислоты основано на томъ, что кислородъ ея соединяется съ водородомъ бензола, на мѣсто котораго и становится іодъ, при чемъ образуется угольный ангидридъ, такъ какъ часть бензола совершенно окисляется.

Относительно дѣйствія хлора и брома на гомологи бензола замѣчается правильность, заключающаяся въ слѣдующемъ. Если имѣемъ, напримѣръ, толуолъ $C_6H_5CH_3$ и дѣйствуемъ на него хлоромъ или бромомъ на холоду, то замѣщается водородъ ядра и получается ХЛОТОЛУОЛЪ $C_6H_4ClCH_3$. Но если пропускать хлоръ въ кипящій толуолъ, то происходитъ замѣщеніе водорода въ боковой цѣпи и образуется ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛЪ: $C_6H_5CH_2Cl$.

Если же производить хлорированіе въ присутствіи іода, который вообще облегчаетъ дѣйствіе галоидовъ, то и на холоду и при нагѣрваніи происходитъ замѣщеніе водорода въ ядрѣ. Іодъ облегчаетъ дѣйствіе хлора на томъ основаніи, что іодъ образуетъ съ хлоромъ соединеніе JCl_3, которое весьма непрочно и легко распадается, хлоръ въ моментъ вы-

дѣленія и дѣйствуетъ энергичнѣе. Такимъ образомъ можно попеременно производить замѣщеніе водородовъ и въ ядрѣ и въ боковыхъ цѣпяхъ.

Существуютъ другіе способы полученія галоидопроизводныхъ. Такъ они образуются дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на фенолъ:

$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

Они образуются также изъ діазосоединеній. Если дѣйствовать хлоромъ при сильной инсоляціи на бензолъ, то происходитъ присоединеніе хлора скачками по два атома, но съ получаемыми при этомъ тѣлами присоединенія образуются и тѣла замѣщенія, такъ какъ продукты присоединенія непрочны и при перегонкѣ распадаются. Напримѣръ:

$$C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl$$

Галоидъ въ галоидопроизводныхъ бензолахъ держится прочно. Ѣдкое кали на него не дѣйствуетъ, даже въ спиртовомъ растворѣ; съ водной окисью серебра и съ серебряными солями галоидъ не реагируетъ. Но такое свойство галоида относится къ тѣламъ, содержащимъ только одинъ хлоръ и въ маломъ количествѣ (одинъ, два пая). Если же имѣется другая электроотрицательная группа, напримѣръ, въ монохлорнитробензолѣ $C_6H_4ClNO_2$, то такія тѣла реагируютъ со щелочами и даже съ амміакомъ.

МОНОХЛОРБЕНЗОЛЪ C_6H_5Cl при обыкновенной температурѣ - твердое тѣло, плавящееся при 40. Другіе продукты охлоренія дѣлаютъ его жидкимъ. Когда вступаютъ въ тѣло два атома хлора, то они становятся въ положенія пара (1,4) и орто (1,2). Въ этомъ случаѣ получается преимущественно парадихлорбензолъ (твердое тѣло) съ небольшимъ количествомъ жидкаго ортодихлорбензола. При вступленіи третьяго атома хлора получается строеніе несимметричное (1,2,4). Такъ, напримѣръ, при хлорированіи бензола получается несимметричный трихлорбензолъ.

НИТРОТѢЛА

Нитросоединенія ароматическаго ряда получаются прямымъ дѣйствіемъ азотной кислоты крѣпкой на бензолъ Реакція идетъ съ выдѣленіемъ воды

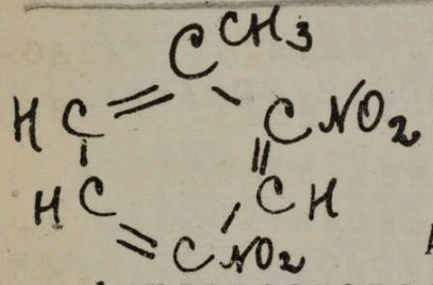
$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Этимъ же путемъ, только при болѣе продолжительномъ дѣйствіи или при нагрѣваніи идетъ замѣщеніе водородовъ второго и третьяго нитрогруппами Когда получаютъ ди и три-нитротѣла, то дѣйствуютъ смѣсью крѣпкой сѣрной и азотной кислоты Въ смѣсь вливаютъ бензолъ, происходитъ смѣшеніе и разогрѣваніе. Бензолъ вливаютъ малыми порціями, дожидаясь остыванія, потому что разогрѣваніе сопровождается выдѣленіемъ красныхъ паровъ окисловъ азота. Нитротѣла можно получать, нитрируя не только бензолъ, но и его производныя фенолы, галоидосоединенія, сульфокислоты, діазотѣла и т д Напримѣръ, нитрируя сульфокислоту получимъ нитросульфокислоту $C_6H_4NO_2HSO_3$ Исключеніе представляютъ амидотѣла, въ которыхъ амидогруппа подъ вліяніемъ азотной кислоты легко окисляется, переходя въ водный остатокъ и прямо нитрировать анилинъ нельзя Нитрированіе производныхъ бензола идетъ легче и его надо умѣрять разбавленіемъ азотной кислоты уксусной кислотой

НИТРОБЕНЗОЛЪ $C_6H_5NO_2$ жидкость желтоватаго цвѣта, кипящая при 205, обладаетъ запахомъ горькихъ миндалей и часто употребляется въ парфюмеріи вмѣсто горько-миндальнаго масла подъ именемъ Essence de Mirbane При полученіи ди и три-нитробензоловъ употребляютъ смѣсь двухъ объемовъ крѣпкой сѣрной кислоты и одного объема азотной, въ эту смѣсь вливаютъ понемногу бензола до полнаго насыщенія Потомъ всю массу вливаютъ въ воду, тогда кислоты отмываются и остаются чистые нитропродукты При полученіи динитробензола почти сплошь образуется метадинитробензолъ и только частію пара метадинитробензолъ легко получить чистымъ, пользуясь тѣмъ

что онъ хорошо кристаллизуется и отличается меньшею растворимостью въ слабомъ спиртѣ, чѣмъ орто и пара.

При нитрированіи толуола сначала получается мононитро толуолъ, при чемъ группа NO_2 становится въ параположеніе относительно метильной группы. Когда вступаетъ вторая нитро группа, то она занимаетъ ортоположеніе. Вообще нитрогруппы стараются занять по отношенію другъ къ другу метаположеніе.



--))((--

АМИДОПРОИЗВОДНЫЯ

Амидопроизводныя бензола иначе называются АНИЛИНАМИ по главному представителю ихъ анилину $C_6H_5NH_2$. Анилины можно разсматривать или какъ бензолъ, въ которомъ водородъ замѣщенъ амидогруппой; съ этой точки зрѣнія будемъ имѣть соединенія: $C_6H_5NH_2$ МОНОАМИДОБЕНЗОЛЪ $C_6H_4(NH_2)_2$ ДІАМИДОБЕНЗОЛЪ и т. д. Или амины можно разсматривать какъ аммiакъ, водородъ котораго замѣщенъ бензольнымъ остаткомъ (фенильной группой C_6H_5); на этомъ основаніи будемъ имѣть соединенія $NH_2C_6H_5$ МОНОФЕНИЛАМИНЪ, $NH(C_6H_5)_2$ ДИФЕНИЛАМИНЪ и т. д. Амидобензолы получаются почти исключительно возстановленіемъ нитротѣлъ. Возстановленіе идетъ легко подъ вліяніемъ водорода въ моментъ выдѣленія, при чемъ реакція идетъ особенно легко въ кисломъ растворѣ и довольно правильно, такъ что можно остановить ее на произвольной стадіи.

Для возстановленія чаще всего употребляютъ желѣзныя опилки съ уксусной кислотой или соляной кислотой, также олово съ соляной кислотой. При щелочной реакціи возстановленіе идетъ нѣсколько труднѣе, при чемъ какъ возстановители употребляются сѣрнистый аммоній (Зининъ) или мышьяковистый ангидридъ въ избыткѣ ѣдкаго натра. Возстановленіе вообще идетъ медленно. Необходимо смѣсь сильно и постоянно взбалтывать, чтобы привести въ соприкосновеніе нитробензолъ и

желѣзныя опилки, выдѣляющія водородъ. Можно избѣгнуть взбалтыванія если всю склянку наполнить желѣзными стружками, прилить кислоты и нитротѣла, тогда возстановленіе идетъ хотя медленно, но постоянно. Амины образуются при сухой перегонкѣ ароматическихъ веществъ, почему и находятся въ каменноугольномъ дегтѣ. Для аминовъ ароматической группы нельзя примѣнить реакціи полученія аминовъ жирнаго ряда - дѣйствіемъ амміака на хлористыя соединенія органическихъ радикаловъ:

$$C_2H_5Cl + NH_3 = C_2H_5NH_2, HCl$$

Эта реакція непримѣнима для хлористыхъ бензоловъ, но если въ ядрѣ имѣется еще электроотрицательная группа, особенно такая энергичная какъ NO_2 то реакція происходитъ:

$$C_6H_4NO_2Cl + NH_3 = C_6H_4NO_2NH_2, HCl$$

Необходимо замѣтить, что послѣдняя реакція относится только къ орто и пара-соединеніямъ, съ метатѣлами реакція не идетъ. Амміакъ надо брать въ спиртовомъ растворѣ. Основныя свойства аминовъ ароматической группы слабѣе аминовъ жирнаго ряда. Они проявляются въ томъ, что съ кислотами даютъ соли прямымъ сложеніемъ частицъ, напримѣръ $C_6H_5NH_2, HNO_3$ Соли эти отличаются прочностью, кристаллизуются, растворимы въ водѣ. Но щелочныхъ свойствъ анилины не имѣютъ: металлическихъ окисей изъ солей не вытѣсняютъ на лакмусъ не дѣйствуютъ, амміачнымъ запахомъ не обладаютъ. Продукты замѣщенія анилина дѣлятся на двѣ категоріи 1) замѣщеніе водорода бензольнаго ядра и 2) замѣщеніе водорода амидной группы.

Замѣщеніе первой категоріи получается обычными реакціями, хлорированіемъ, сульфированіемъ солей анилина за исключеніемъ нитрированія. Дѣйствіе галоидовъ (хлорной или бромной воды) на водный растворъ соли анилина происходитъ настолько энергично, что сразу замѣщаются всѣ три водорода и для того, чтобы получить низшую степень замѣщенія

надо взять сильно разбавленный растворъ. Сѣрная кислота при прямомъ дѣйствіи на анилинъ даетъ сульфокислоту, напр.

Нитрировать амидобензолы нельзя, потому что получается не нитроанилинъ, какъ бы слѣдовало ожидать, а азотная кислота окисляетъ амидную группу, переводя ее въ водный остатокъ; одновременно съ этимъ происходитъ нитрированіе ядра, такъ что въ общемъ образуется нитрофенолъ $C_6H_4NO_2OH$ Чтобы получить нитроанилинъ необходимо нагрѣвать галоидонитробензолъ съ спиртовымъ растворомъ амміака до 150-180 Въ этомъ случаѣ реагируютъ только пара и орто но не метапроизводныя. По изслѣдованіямъ Кекуле, динитробензолъ $C_6H_4(NO_2)_2$ при дѣйствіи олова и соляной кислоты, взятыхъ въ такомъ количествѣ, чтобы обѣ нитрогруппы возстановились даетъ діамидобензолъ; если же взять половину олова и соляной кислоты - то получимъ нитроанилинъ. Нитроанилинъ можетъ быть также полученъ изъ аминовъ, если только амидогруппу закрѣпить предварительно посредствомъ кислотнаго радикала и затѣмъ уже нитрировать. Во второй категоріи производныхъ и нитроанилина группы, замѣщающія водородъ въ группѣ NH_2 могутъ быть очень разнообразны Такъ щелочные металлы калій и натрій могутъ замѣщать одинъ или два пая водорода. Затѣмъ являются разныя углеводородныя группы: На мѣсто водорода могутъ вступать спиртовыя (алкильныя) группы или кислотные радикалы. Замѣщеніе водорода въ группѣ NH_2 спиртовыми радикалами (преимущественно метильными группами - получаемые продукты употребляются въ крашеніи) производится дѣйствіемъ галоидоалкидя на свободный анилинъ:

$$C_6H_5NH_2,\cancel{HCl} + CH_3Cl = C_6H_5NHCH_3,HCl$$

Реакція идетъ легко. Но можно поступать проще. дѣйствовать спиртомъ на соль анилина въ запаянной трубкѣ при нагрѣваніи до 150-200:

$$C_6H_5NH_2,HCl + CH_3OH = C_6H_5NHCH_3,HCl + H_2O$$

Потомъ при помощи щелочей отнимаемъ элементы галоидоводо-

родной кислоты и получаемъ замѣщенные анилины. Алкильанилины $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2$ имѣютъ большое примѣненіе въ техникѣ для приготовленія искуственныхъ красокъ. Алкильныя производныя анилина гораздо сильнѣе проявляютъ свои щелочныя свойства, такъ что двузамѣщенные продукты прямо слагаются съ галоидоалкилями, образуя тѣла типа тетраалкильаммонія:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3Cl = C_6H_5N(CH_3)_3Cl$$

Галоидъ въ этихъ тѣлахъ можно замѣстить воднымъ остаткомъ при помощи водной окиси серебра и полученныя тѣла имѣютъ сильныя основныя свойства. Кислотныя производныя анилиновъ или АНИЛИДЫ получаются по способу, подобному способу полученія амидовъ кислотъ жирнаго ряда, дѣйствіемъ хлорангидрида кислоты на анилинъ:

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_3OCl = C_6H_5NHC_2H_3O + HCl$$

Получается АЦЕТАНИЛИДЪ, который подобно другимъ анилидамъ, не соединяется съ частицей HCl, потому что совсѣмъ почти не обладаетъ основными свойствами. Другой способъ полученія анилидовъ состоитъ въ перегонкѣ солей анилина съ органическими кислотами:

$$C_6H_5NH_2, C_2H_4O_2 = C_6H_5NHC_2H_3O + H_2O$$

Кислотныя производныя анилина перегоняются безъ разложенія, растворимы въ водѣ, легко расщепляются (омыляются) при нагрѣваніи съ водною щелочью, т.е. опять переходятъ въ анилины.

$$C_6H_5NHC_2H_3O + KOH = C_6H_5NH_2 + C_2H_3KO_2$$

Когда группа NH_2 закрѣплена какъ въ анилидахъ, то анилидъ можно нитрировать.

МОНОАМИДОБЕНЗОЛЪ, ФЕНИЛАМИНЪ или АНИЛИНЪ $C_6H_5NH_2$ находится въ продуктахъ сухой перегонки каменнаго угля, въ порціи, кипящей отъ 180 до 190, въ которой онъ находится вмѣстѣ съ феноломъ. Оба тѣла легко раздѣлить, пользуясь свойствомъ фенола образовывать со щелочами фенолата

такъ что анилинъ просто отмывается щелочью. Но въ каменноугольномъ дегтѣ анилина находится слишкомъ недостаточно и обыкновенно анилинъ готовится возстановленіемъ нитробензола, дѣйствуя желѣзными опилками и соляной кислотой (Бешанъ), полученную хлористоводородную соль анилина разрушаютъ известью и перегоняютъ съ перегрѣтыми парами. Чистый анилинъ представляетъ безцвѣтную жидкость съ особеннымъ слабымъ запахомъ. Застываетъ при замораживаніи въ кристаллы, плавящіеся при 8. Отъ дѣйствія воздуха и свѣта анилинъ разрушается, бурѣетъ вслѣдствіе выдѣленія смолистыхъ веществъ. Кипитъ анилинъ при 183. Въ водѣ мало растворимъ (1 часть растворяется въ 31 части воды), со спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Подъ вліяніемъ окислителей даетъ окрашенные непрочные продукты. Такъ растворъ хлорной извести сообщаетъ анилину краснофіолетовое окрашиваніе, отъ сѣрной кислоты съ нѣсколькими каплями хромпика окрашивается сначала въ красный цвѣтъ, а потомъ быстро въ синій цвѣтъ. Гомологи анилина: ТОЛУИДИНЪ $C_6H_4CH_3NH_2$ и КСИЛИДИНЪ $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ по свойствамъ близки къ анилину.

ДІАМИДОБЕНЗОЛЪ или ФЕНИЛЕНДІАМИНЪ $C_6H_4(NH_2)_2$ извѣстенъ въ трехъ изомерахъ. Получаются они возстановленіемъ соотвѣтственныхъ динитробензоловъ. Возстановителемъ служитъ олово съ соляной кислотой. Когда получаютъ метафенилендіаминъ (въ практикѣ изъ него готовятся красящія вещества) берутъ твердый метадинитробензолъ, смѣшиваютъ его съ мелкораздѣленнымъ оловомъ или оловянными опилками въ опредѣленной пропорціи и обливаютъ избыткомъ соляной кислоты. Реакція бурная, разомъ все олово исчезаетъ почти безъ выдѣленія водорода. Фенилдіамины легко растворимы въ водѣ, кристаллизуются въ табличкахъ и листочкахъ, легко окрашиваются на воздухѣ, перегоняются безъ разложенія, представляютъ двуосновныя щелочи съ сильными основными свойствами, что объясняется присутствіемъ двухъ амидныхъ группъ.

ДИФЕНИЛАМИНЪ $N \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}$ получается, если хлористую водородную соль анилина нагрѣвать съ свободнымъ анилиномъ въ запаянной трубкѣ при 240.

$$C_6H_5NH_2, HCl + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl$$

Дифениламинъ - твердое кристаллическое тѣло съ пріятнымъ запахомъ, плавится при 54, кипитъ при 310, въ водѣ почти нерастворимъ, легко растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ, щелочныхъ свойствъ не обнаруживаетъ; хотя съ кислотами даетъ соли, но онѣ не прочны - легко разлагаются водой Изъ дифениламина можно получить нѣкоторыя его производныя, имѣющія примѣненіе въ техникѣ. Такъ если нагрѣвать его съ сѣрой въ запаянной трубкѣ до 250 ,то происходитъ замѣщеніе двухъ водородовъ фенильныхъ группъ сѣрой.

$$NH \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2S = H_2S + NH \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > S$$

Полученное тѣло называется ТІОДИФЕНИЛАМИНОМЪ. Это есть основное вещество, родоначальникъ по отношенію къ строенію цѣлой группы искусственныхъ красокъ, очень цѣнныхъ по своей прочности. Если это тѣло нитрировать, то подъ дѣйствіемъ крѣпкой азотной кислоты сѣра окисляется, два водорода фенильныхъ группъ замѣняются группами NO_2 и получается вещество такого состава: $NH \begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ C_6H_3NO_2 \end{matrix} > SO$ Это есть ДИНИТРОСУЛЬФООКИСЬ. Если же полученное вещество возстановить водородомъ въ моментъ выдѣленія, то нитрогруппы переходятъ въ амидныя, кислородъ удаляется, возстановляясь, получимъ соединеніе такое: $NH \begin{matrix} C_6H_3NH_2 \\ C_6H_3NH_2 \end{matrix} > S$ ДІАМИДОТІОДИФЕНИЛАМИНЪ. Это тѣло еще ближе подходитъ къ краскамъ; изъ него получаютъ нѣкоторыя изъ нихъ. Такъ при слабомъ окисленіи его, наприм. хлорнымъ желѣзомъ Fe_2Cl_6 въ водномъ растворѣ получается фіолетовая краска Лаута (Lauth violett). Окисляющее дѣйствіе хлорнаго желѣза основано на томъ, что оно въ присутствіи воды распадается по реакціи:

$$Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cl_2$$

Хлоръ in statu nascendi дѣйствуетъ на воду:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$$

Этотъ кислородъ въ моментъ выдѣленія и окисляетъ данное соединеніе. При окисленіи діамидотіодифениламина происходит окисленіе двухъ водородовъ, но какихъ именно - еще не выяснено. Краска эта не получила хода, вслѣдствіе трудности ея приготовленія. Но она служитъ прототипомъ красокъ, содержащихъ сѣру. Есть другая краска - голубая, весьма цѣнная по своей прочности, это МЕТИЛЕНБЛАУ (Bleu de metilene). Въ ней вмѣсто четырехъ водородовъ амидныхъ группъ стоятъ метильныя группы:

$$NH - \begin{matrix} C_6H_3N(CH_3)_2 \\ C_6H_3(N(CH_3)_2 \end{matrix} \Big\rangle S$$

ДІАЗОСОЕДИНЕНІЯ

Діазотѣла содержатъ двуатомную діазогруппу N_2 или $-N=N-$ которая связываетъ бензольный остатокъ или какую либо другую углеводородную группу ароматическаго ряда съ какой нибудь одноатомной группой. Діазосоединенія служатъ для полученія производныхъ бензольнаго ряда, а также для приготовленія различныхъ красокъ. Діазотѣла получаются окисленіемъ амидотѣлъ помощью азотистой кислоты. При этомъ, если дѣйствовать азотистой кислотой на амидотѣло на холоду, получается, какъ промежуточное соединеніе,- діазотѣло:

$$C_6H_5NH_2,HCl + HNO_2 = C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

Атомы азота слагаются въ двуэквивалентную группу $-N=N-$ которая соединяетъ съ одной стороны бензольный остатокъ, а съ другой стороны кислотный радикалъ и получается соотвѣтственная соль діазотѣла. Дѣйствуя же азотистой кислотой на амидотѣло при нагрѣваніи, получимъ фенолъ:

$$C_6H_5NH_2,HCl + HNO_2 = C_6H_5OH + H_2O + HCl + N_2$$

Соль діазотѣла происходитъ какъ промежуточное соединеніе, такъ какъ при дѣйствіи воды совершается какъ и въ жирномъ

ряду замѣна группы NH_2 воднымъ остаткомъ, при чемъ отщепляется соотвѣтственная кислота:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + HCl + N_2$$

Превращеніе діазотѣла въ фенолъ совершается очень легко при полученіи діазосоединеній, потому что реакція бурная, масса сильно разогрѣвается и при этомъ происходитъ не діазосоединеніе, а фенолъ, почему при этой реакціи необходимо соблюдать возможно низкую температуру. Обыкновенно реакцію ведутъ при 0 и медленно прибавляютъ азотистую кислоту. Вмѣсто того, чтобы дѣйствовать свободной азотистой кислотой (ея парами) на соли амидотѣлъ, діазотѣла получаются легче и въ болѣе чистомъ видѣ слѣдующимъ образомъ. Амидотѣла растворяютъ въ двухъ эквивалентахъ слабой азотной или сѣрной кислоты, затѣмъ прибавляютъ эквивалентное количество азотисто кислаго калія:

$$C_6H_5NH_2, HNO_3 + HNO_3 + KNO_2 = C_6H_5N_2NO_3 + NKO_3 + 2H_2O$$

Діазотѣла $C_6H_5N_2-$ или вообще RN_2- гдѣ подъ R подразумѣвается какая нибудь углеводородная группа ароматическая, представляютъ одноатомную группу нѣсколько основного характера, способную замѣнять атомъ водорода въ кислотахъ сѣрной, азотной, соляной и въ другихъ соединеніяхъ. Такъ имѣемъ слѣдующія соединенія:

Азотнокислый діазобензолъ.... $C_6H_5N_2NO_3$
Сѣрнокислый діазобензолъ..... $C_6H_5N_2HSO_4$
Хлористый діазобензолъ..... $C_6H_5N_2Cl$
Діазобензолъ-калій..... $C_6H_5N_2OK$
Діазобензолъ-серебро..... $C_6H_5N_2OAg$
Діазомидобензолъ..... $C_6H_5N_2NHC_6H_5$
Діазобензолсульфокислота..... $C_6H_5N_2HSO_3$

Соли діазосоединеній въ большинствѣ случаевъ представляютъ кристаллическія безцвѣтныя тѣла, легко бурѣющія на воздухѣ Онѣ легко растворимы въ водѣ, трудно въ спиртѣ и изъ спиртового раствора осаждаются эфиромъ. Большая часть изъ нихъ

отличается непрочностью какъ въ растворѣ, такъ и въ сухомъ видѣ. Въ водномъ растворѣ онѣ непостоянны, образуя легко фенолы, ихъ даже нельзя сохранять подъ эксикаторомъ. Въ сухомъ видѣ онѣ сильно взрываютъ отъ удара, отъ сотрясенія, отъ нагрѣванія. Это надо имѣть въ виду при приготовленіи красокъ, для которыхъ главнымъ образомъ и употребляются діазотѣла.

РЕАКЦІИ ДІАЗОСОЕДИНЕНІЙ.

Хлористыя соли діазотѣлъ являются на подобіе хлористаго аммонія. Онѣ съ хлорнымъ золотомъ, съ хлорной платиной даютъ двойныя соединенія, аналогичныя хлорауратамъ и хлорплатинатамъ аммонія, состава:

$C_6H_5N_2Cl, AuCl_3$ $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$

Эти соединенія хорошо кристаллизуются, трудно растворимы въ водѣ и спиртѣ. Бромистыя соли діазосоединеній способны присоединять еще частицу брома, образуя, такъ называемыя, ПЕРБРОМИДЫ, наприм. $C_6H_5N_2Br_2Br_2$ ПЕРБРОМИДЪ ДІАЗОБЕНЗОЛА. Пербромиды получаются дѣйствіемъ на соли діазобензола раствора брома въ бромистоводородной кислотѣ. Эти тѣла въ водѣ и эфирѣ нерастворимы. Діазосоединенія склонны къ многочисленнымъ реакціямъ, которыя идутъ очень гладко, при чемъ азотъ выдѣляется въ свободномъ состояніи, а діазогруппа непосредственно замѣщается галоидами, водородомъ, гидроксиломъ и другими группами. Если соль діазотѣла нагрѣвать съ водой, то получается феноль (группа N_2 замѣщается водянымъ остаткомъ), отщепляется соотвѣтственная имѣющейся соли діазосоединенія кислота и выдѣляется азотъ въ элементарномъ состояніи:

$$C_6H_5N_2NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2$$

$$C_6H_5N_2Br + H_2O = C_6H_5OH + HBr + N_2$$

Если нагрѣвать соль діазосоединенія съ крѣпкимъ спиртомъ, то тѣмъ же путемъ образуется углеводородъ (діазогруппа за-

мѣшается водородомъ), спиртъ окисляется въ альдегидъ, а азотъ по прежнему выдѣляется и въ свободномъ состояніи:

$$C_6H_5N_2HSO_4 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2 + H_2SO_4$$

Если имѣютъ въ виду замѣстить группу NH_2 въ амидосоединеніи водородомъ, напр., желаютъ выдѣлить амидогруппу изъ соединенія $C_6H_4{-}HSO_3{-}NH_2$ то нѣтъ надобности переводить это тѣло въ діазосоединеніе, а потомъ нагрѣвать со спиртомъ

$$C_6H_4{-}HSO_3{-}NH_2,HCl + HNO_2 = C_6H_4{-}HSO_3{-}N_2Cl + 2H_2O$$

$$C_6H_4{-}HSO_3{-}N_2Cl + C_2H_6O = C_6H_5HSO_3 + C_2H_4O + N_2 + HCl$$

Можно эти реакціи соединить вмѣстѣ и прямо исходить изъ амидотѣла. Съ этою цѣлью анилинъ нагрѣваютъ со спиртомъ, насыщеннымъ азотистымъ ангидридомъ, т. е. содержащимъ азотисто-этиловый эфиръ, получается прямо замѣщеніе группы NH_2 водородомъ.

$$C_6H_4{-}HSO_3{-}NH_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix}\rangle O = C_6H_5HSO_3 + C_2H_4O + N_2 + \cancel{HCl} + H_2O$$

Разсмотримъ реакцію хлороплатинатовъ діазосоединеній, которая примѣняется въ тѣхъ случаяхъ когда желаютъ группу N_2 діазотѣла замѣнить хлоромъ. Готовятъ двойную платиновую соль діазосоединенія, для этого къ раствору азотно-кислаг или сѣрно-кислаго діазотѣла прибавляютъ хлористоводородный растворъ хлорной платины. Получаемый хлороплатинатъ діазосоединенія подвергаютъ сухой перегонкѣ-при этомъ, такъ какъ хлороплатинаты тѣла порошкообразныя, нагрѣвать ихъ довольно трудно и они отчасти взрываютъ, ихъ смѣшиваютъ съ поваренной солью и сухой содой, для болѣе равномѣрнаго нагрѣванія, для правильнаго распредѣленія тепла. При перегонкѣ получается хлоропроизводное бензола (хлоридъ), при чемъ діазогруппа выступаетъ, а на ея мѣсто становится хлоръ:

$$(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4 = 2C_6H_5Cl + Pt + 2Cl_2 + 2N_2$$

Подобное же измѣненіе претерпѣваютъ пербромиды діазосоединеній. При сухой перегонкѣ или лучше при кипяченіи съ крѣп-

кимъ спиртомъ (при чемъ спиртъ окисляется въ альдегидъ) пербромидъ распадается: выдѣляется свободный азотъ, бромъ становится на мѣсто діазогруппы и избытокъ брома также получается въ свободномъ состояніи:

$$C_6H_5N_2BrBr_2 = C_6H_5Br + N_2 + Br_2$$

При дѣйствіи іодоводородьой кислоты на діазосоли получаются іодопродукты:

$$C_6H_5N_2HSO_4 + JH = C_6H_5J + N_2 + SH_2O_4$$

ДІАЗОАМИДОСОЕДИНЕНІЯ, какъ напримѣръ, $C_6H_5N_2NHC_6H_5$ діазоамидобензолъ, получаются дѣйствіемъ азотистой кислоты не на соли анилина, а на свободный анилинъ или на его производныя, взятыя въ спиртовомъ или эфирномъ растворѣ.

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2H_2O$$

Въ данномъ случаѣ одно сродство группы N_2 замѣщается бензольнымъ остаткомъ, а другая единица сродства замѣщаетъ атомъ водорода въ частицѣ анилина. Діазоамидотѣла еще образуются дѣйствіемъ анилина или его производныхъ на соли діазосоединеній:

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + HNO_3$$

Діазоамидотѣла суть среднія тѣла, не соединяющіяся съ кислотами, въ водѣ они не растворимы, но растворимы въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ. Они гораздо постояннѣе, чѣмъ діазотѣла, не измѣняются отъ дѣйствія воздуха, но по свойствамъ они подобны діазосоединеніямъ. Съ водой діазоамидосоединенія реагируютъ съ отщепленіемъ воднаго остатка и образованіемъ фенола: $C_6H_5N_2NHC_6H_5 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + C_6H_5NH_2$

Точно также со спиртомъ они даютъ углеводороды:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + C_2H_6O = C_6H_6 + C_6H_5NH_2 + N_2 + C_2H_4O$$

Но есть нѣкоторыя особенныя реакціи діазоамидосоединеній, которыя и утилизируются. Такъ при нагрѣваніи діазоамидотѣлъ съ сѣрнистой кислотой діазогруппа замѣщается сульфогруппой и образуется бензолсульфокислота:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2H_2SO_3 = C_6H_5HSO_3 + N_2 + C_6H_5NH_2HSO_3$$

такъ какъ діазоамидосоединенія нерастворимы въ водѣ, то берутъ нѣсколько водный спиртъ, насыщенный сѣрнистымъ газомъ. Всѣ вышеприведенныя реакціи діазосоединеній идутъ чрезвычайно легко, правильно и безъ всякой потери. Онѣ замѣчательны тѣмъ, что посредствомъ нихъ можно перейти къ любому типу соединеній ароматической группы:

1) Къ фенолу - дѣйствіемъ воды
2) " бензолу- дѣйствіемъ этиловаго спирта
3) " бромопроизводнымъ и } путемъ сухой
4) " хлоропроизводнымъ } перегонки
5) " іодопроизводнымъ бензола - дѣйствіемъ HJ
6) " сульфокислотамъ - дѣйствіемъ SO_2

Къ реакціямъ діазосоединеній слѣдуетъ присоединить еще реакціи перехода діазотѣлъ въ азосоединенія, примѣняемыя для полученія красокъ. Діазоамидотѣла претерпѣваютъ уже при стояніи со спиртомъ, легче при дѣйствіи небольшого количества хлористо-водороднаго анилина, частичное перемѣщеніе, образуя изомерное соединеніе. Такъ діазоамидобензолъ $C_6H_5N_2NHC_6H_5$ переходитъ въ изомеръ АМИДОАЗОБЕНЗОЛЪ $C_6H_5N_2C_6H_4NH_2$

При дѣйствіи анилина на діазоамидосоединеніе группа NHC_6H_5 выдѣляется изъ діазотѣла, діазогруппа присоединяется къ бензольному ядру анилина:

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2$$

Собственно одна реакція перехода діазотѣлъ въ азосоединенія примѣняется для полученія цѣлаго ряда красокъ со всевозможными оттѣнками. Если соль діазосоединенія реагируетъ съ анилиномъ свободнымъ или однозамѣщеннымъ, то происходитъ діазоамидотѣло и отщепляется соотвѣтственная кислота.

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + HNO_3$$

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5NHCH_3 = C_6H_5N_2NCH_3C_6H_5 + HNO_3$$

Если же дѣйствовать на соль діазосоединенія двузамѣщеннымъ анилиномъ, наприм. $C_6H_5N(CH_3)_2$ диметилбензоланилиномъ, то реакція пойдетъ совсѣмъ иначе. Метильныя группы не мо-

гутъ замѣщаться, поэтому происходитъ замѣщеніе въ самомъ бензольномъ ядрѣ и получается азосоединеніе. Образуется диметиламидоазобензолъ

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_5N_2C_6H_4N(CH_3)_2, HNO_3$$

Эта реакція и служитъ шаблономъ для приготовленія искусственныхъ красокъ ароматическаго ряда различныхъ оттѣнковъ въ предѣлахъ отъ оранжеваго до темно-краснаго цвѣта. Амидоазотѣла играютъ роль слабыхъ основаній и съ кислотами образуютъ соли, легко растворимыя въ водѣ, водные растворы солей имѣютъ красивый красный цвѣтъ. Сами амидоазосоединенія обыкновенно окрашены въ цвѣтъ, начиная отъ желтаго и кончая бурымъ. Соли діазосоединеній подобнымъ же образомъ реагируютъ съ фенилендіаминами, но только метаряда

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_4(NH_2)_2(1.3.) = C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2, HNO_3$$

Образуется ДІАМИДОАЗОБЕНЗОЛЪ. Полученное вещество иначе называется ХРИЗОИДИНОМЪ. Оно представляетъ кристаллическое тѣло краснаго цвѣта, окрашивающее шерсть и шелкъ въ оранжево-желтый цвѣтъ. Хризоидинъ есть простѣйшее по составу вещество цѣлаго ряда красокъ. Хлористоводородная соль его употребляется какъ оранжевая краска. Вмѣсто діазобензола можно брать діазосоединеніе толуола, ксилола и углеводородовъ съ большимъ вѣсомъ частицы, какъ нафталинъ и др. Реакція идетъ одна и та же, что и съ метафенилендіаминомъ. Слѣдуетъ только замѣтить, что чѣмъ выше атомный вѣсъ діазосоединенія, чѣмъ выше гомологъ бензола, тѣмъ цвѣтъ краски гуще, темнѣе и наоборотъ чѣмъ меньше частичный вѣсъ діазосоединенія, тѣмъ свѣтлѣе получается оттѣнокъ краски. Такъ, если взятъ діазотолуолъ, то получится цвѣтъ краски болѣе густой, а самый темный образуется при употребленіи діазонафталина. Соли діазосоединеній кромѣ фенилендіаминовъ реагируютъ также съ двуатомными фенолами метаряда, наприм. съ резорциномъ (метадіоксибензолъ)

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_4(OH)_2(1.3.) = C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2 + HNO_3$$

Соли діазосоединеній реагируютъ также съ сульфофенолами метаряда и реакція эта ведетъ къ образованію ряда красокъ ТРОПЕОЛИНОВЪ, оранжевыхъ оттѣнковъ:

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_4(OH)HSO_3(1.3) = C_6H_5N_2C_6H_3OH\text{-}HSO_3 + HNO_3$$

Пара и орто-сульфофенолы также реагируютъ съ солями діазотѣлъ, но красокъ не образуютъ. Въ тропеолинахъ можно фенильную группу замѣщать всевозможными ароматическими группами толуиловой, ксилиловой нафтинной и т.д и получать краски разнообразныхъ оттѣнковъ. Онѣ и обозначаются различнымъ числомъ нулей, показывающихъ оранжъ (интенсивность оттѣнка)

---))((---

А З О С О Е Д И Н Е Н І Я.

Азотѣла какъ и діазосоединенія содержатъ двухатомную группу N_2 $-N=N-$ которая соединяетъ два бензольныхъ радикала Вслѣдствіе этого азотѣла болѣе постоянны, чѣмъ діазосоединенія, при реакціяхъ не выдѣляютъ свободный азотъ. Азотѣла употребляются въ большомъ количествѣ въ видѣ красокъ. Получаются азосоединенія реакціей, противуположной реакціи образованія діазотѣлъ. Діазосоединенія получаются окисленіемъ анилиновъ, азотѣла образуются раскисленіемъ нитротѣлъ. При этомъ образуется много промежуточныхъ соединеній и окончательнымъ продуктомъ возстановленія является амидотѣло

Возстановленіе нитротѣлъ производится слабыми раскислителями. Брать амальгаму натрія, олово и соляную кислоту нельзя, какъ слишкомъ энергичные возстановители Обыкновенно берутъ сульфгидратъ аммонія, алкилята щелочныхъ металловъ и т.д При дѣйствіи слабаго возстановителя получаются слѣдующіе продукты

$$\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + 6H = 3H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} N \geqslant O$$ АЗОКСИБЕНЗОЛЪ

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} N \geqslant O + 2H = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} N_2$$ АЗОБЕНЗОЛЪ

C_6H_5N + 2H = C_6H_5NH
C_6H_5N C_6H_5NH ——— ГИДРОАЗОБЕНЗОЛЪ

C_6H_5NH
C_6H_5NH + 2H = $2C_6H_5NH_2$ АНИЛИНЪ

Азосоединенія отличаются прочностью, перегоняются безъ разложенія, кристаллизуются, легко растворимы въ спиртѣ и эфирѣ, но трудно въ водѣ. Ихъ можно хлорировать, сульфировать, нитрировать, вообще по свойствамъ они подобны бензоламъ.

---))((---

ГИДРАЗИНЫ

Въ послѣдніе годы получили большое значеніе въ Химіи особыя соединенія - ГИДРАЗИНЫ. Существеннаго значенія они не имѣютъ, но изученіемъ ихъ занимались въ обширныхъ размѣрахъ. Гидразины являются производными діаминовъ. Когда двѣ амидныя группы взаимно соединены однимъ сродствомъ $\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ то является свободный гидразинъ или амидоамміакъ. Онъ полученъ въ свободномъ состояніи, но интереса не представляетъ. Гидразины или гидразиды и являются производными амидоамміака, образующимися при замѣщеніи атомовъ водорода этого соединенія углеводородными остатками. Особый интересъ представляютъ соединенія, въ которыхъ атомы водорода гидразина замѣщены углеводородными группами ароматическаго ряда. Прототипомъ этихъ тѣлъ является ФЕНИЛГИДРАЗИНЪ: $\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$ тѣло основное, дающее съ кислотами постоянныя и хорошо кристаллизующіяся соли прямымъ слаганіемъ подобно амміаку, при чемъ соединяется фенилгидразинъ съ однимъ эквивалентомъ кислоты; напр. $C_6H_5HN-NH_2,HCl$ Въ щелочахъ фенилгидразинъ почти нерастворимъ, трудно растворяется въ водѣ, со спиртомъ, эфиромъ и бензоломъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Гидразиды получаются возстановленіемъ діазотѣлъ:

$C_6H_5N_2NO_3 + 2H_2 = C_6H_5HN-NH_2,HNO_3$

Возстановленіе совершается различными путями. Можно возстановлять хлористымъ оловомъ съ соляной кислотой:

$$C_6H_5N_2Cl + 4HCl + 2SnCl_2 = 2SnCl_4 + C_6H_5HN-NH_2,HCl$$

Можно возстановлять кислыми сѣрнисто-кислыми щелочами. Если на соль діазобензола дѣйствовать кислой сѣрнисто-каліевой солью, то получается сначала соль ФЕНИЛГИДРАЗИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

$$C_6H_5N_2NO_3 + 2KHSO_3 + H_2O = C_6H_5HN-NHKSO_3 + KHSO_4 + HNO_3$$

Эту образовавшуюся соль разлагаютъ кислотой:

$$C_6H_5HN-NHKSO_3 + H_2O + HCl = C_6H_5HN-NH_2,HCl + KHSO_4$$

Фенилгидразинъ легко также получить изъ діазоамидобензола возстановленіемъ посредствомъ цинковой пыли и уксусной кислоты въ спиртовомъ растворѣ.

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5HN-NH_2 + C_6H_5NH_2$$

Самая замѣчательная реакція гидразиновъ съ альдегидами и кетонами. Съ альдегидами и кетонами гидразины реагируютъ такимъ образомъ, что атомы водорода группы NH_2 вступаютъ въ соединеніе съ кислородомъ карбонильной группы альдегидовъ или кетоновъ, освободившіяся сродства азота и насыщаются свободными единицами сродства углерода и взятыя тѣла конденсируются.

$$C_6H_5HN-NH_2 + \frac{R}{R}CO = C_6H_5HN-N=\frac{R}{R}C + H_2O$$

Образуются кристаллическія соединенія, характерныя по своимъ свойствамъ. Подобнымъ же образомъ гидразины реагируютъ съ сахаристыми веществами, что можетъ навести на мысль о существованіи карбоксильной группы вопросъ.

---))((---

СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислоты ароматическаго ряда по своему составу представляютъ сѣрную кислоту $SO_2\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$, въ которой одинъ водный остатокъ цѣликомъ замѣщенъ углеводородной ароматической группой, напримѣръ, $SO_2\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}$ СУЛЬФОБЕНЗОЛОВАЯ кислота

Но можно эти сульфокислоты разсматривать какъ бензолъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ сульфогруппой HSO_3 т е $C_6H_5HSO_3$. Подобно сульфокислотамъ имѣются производныя отъ сѣрнистой кислоты $SO\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}$ СУЛЬФИНОВЫЯ кислоты, получаемыя черезъ замѣну одного воднаго остатка углеводородной группой напр $SO\begin{smallmatrix}OH\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ СУЛЬФОБЕНЗОЙНАЯ кислота. Точно также имѣются производныя отъ сѣрнаго ангидрида SO_3 такъ называемыя сульфоокиси и бензосульфоны. Къ такимъ производнымъ относятся: разсмотрѣнная ранѣе динитросульфоокись $NH\begin{smallmatrix}-C_6H_3NO_2\\-C_6H_3NO_2\end{smallmatrix}SO$ и фенилсульфонъ (сульфобензидъ) $SO_2\begin{smallmatrix}-C_6H_5\\-C_6H_5\end{smallmatrix}$ Сами по себѣ сульфокислоты имѣютъ мало значенія, хотя нѣкоторыя изъ нихъ примѣняются непосредственно въ практикѣ Главное значеніе ихъ служитъ для перехода къ другимъ производнымъ бензола Сульфокислоты получаются прямымъ дѣйствіемъ на бензолъ, его гомологи или на ихъ производныя (фенолы, нитротѣла, хлористыя соединенія).

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5HSO_3 + H_2O$$

Реакція идетъ при обыяновенной температурѣ, легче при нагрѣваніи По той же реакціи происходитъ замѣщеніе второго, третьяго атома водорода сульфогруппами, только приходится дѣйствовать болѣе продолжительное время, или вести реакцію при болѣе высокой температурѣ, или же употреблять нордгаузенскую сѣрную кислоту.

$$C_6H_6 + 2H_2SO_4 = C_6H_4(HSO_3)_2 + 2H_2O$$

Сульфированіе идетъ медленнѣе нитрированія въ смыслѣ времени, но въ отношеніи эфекта реакція совершается также легко. Такъ какъ при реакціи всегда берется избытокъ сѣрной кислоты, то подъ конецъ реакціи имѣется свободная кислота

Примѣчаніе къ статьѣ о гидразинѣ.

отъ дѣйствія на холоду
при нагрѣваніи съ разжиженной кислотой

чтобы выдѣлить ее пользуются свойствомъ сульфокислотъ, подобнымъ свойству кислыхъ эфировъ сѣрной кислоты жирнаго ряда образовать соли, растворимыя въ водѣ со щелочно-земельными металлами. По окончаніи реакціи обрабатываютъ всю смѣсь углекислымъ баріемъ или углекислымъ кальціемъ, предпочтительнѣе брать углекислый барій (его соль легче растворима въ водѣ). Въ растворѣ имѣемъ баріевую соль сульфокислотъ, избытокъ же углекислаго барія и сѣрной кислоты (въ видѣ $BaSO_4$) въ осадкѣ. Отдѣляемъ соль сульфокислоты кристаллизуемъ ее, для полученія чистой сульфокислоты соль ея разлагаемъ щавелевой кислотой или сѣрной. Другой способъ полученія сульфокислотъ основанъ на томъ, что діазоамидотѣла образуютъ сульфокислоты при дѣйствіи сѣрнистой кислоты

$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + 2H_2SO_3 = C_6H_5NH_2.H_2SO_3 + N_2 + C_6H_5HSO_3$$

Соли сульфокислотъ отличаются прочностью подобно кислымъ эфирамъ сѣрной кислоты жирной группы, онѣ не разлагаются водой, при кипяченіи со щелочами не измѣняются. Сами сульфокислоты легко растворимы въ водѣ и хорошо кристаллизуются. Самая замѣчательная реакція сульфокислотъ - превращеніе ихъ въ феноли, что происходитъ при сплавленіи сульфокислотъ со щелочами. Обыкновенно берутъ соль сульфокислоты и сплавляютъ ее съ ѣдкимъ кали, тогда образуется фенолъ и средняя соль сѣрнистой кислоты.

$$C_6H_5KSO_3 + KOH = C_6H_5OH + SK_2O_3$$

При перегонкѣ солей сульфокислотъ съ піанистымъ каліемъ образуются піанюръ соотвѣтствующаго углеводорода ароматическаго ряда и средняя соль сѣрнистой кислоты

$$C_6H_5KSO_3 + KCN = C_6H_5CN + SK_2O_3$$

При перегонкѣ свободныхъ сульфокислотъ легко получить углеводороды. Именно при перегонкѣ свободной сульфокислоты, происходитъ распаденіе ея на углеводородъ и сѣрный ангидридъ (вмѣстѣ съ тѣмъ образуется бензолсульфонъ).

$$C_6H_5HSO_3 = C_6H_6 + SO_3$$

ФЕНОЛЫ

Общія свойства феноловъ

Фенолы или настоящіе спирты ароматическаго ряда представляютъ углеводородъ, одинъ атомъ водорода котораго замѣщенъ гидроксиломъ, наприм C_6H_5OH Спиртовой характеръ въ фенолахъ отсутствуетъ - они не даютъ сложныхъ эфировъ при прямомъ сливаніи съ кислотами феноли отчасти показываютъ кислотный характеръ - съ гидратами щелочей они даютъ продукты замѣщенія водорода металломъ, фенолати - съ отщепленіемъ воды.

$$C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$$

фенолаты растворимы въ водѣ, кристаллизуются, кислотами легко разлагаются даже угольной кислотой. Изъ водныхъ растворовъ фенолатовъ калія и натрія двойнымъ обмѣномъ получаются фенолаты другихъ металловъ. Свойства феноловъ, какъ было сказано, объясняются положеніемъ воднаго остатка въ частицѣ (см. стр.). Водородъ гидроксила феноловъ можетъ замѣщаться спиртовыми радикалами, образуя простые эфиры Они получаются при дѣйствіи галоидоалкилей на фенолаты щелочей. $C_6H_5ONa + C_2H_5J = C_6H_5OC_2H_5 + JNa$

Или можно поступать проще. данный фенолъ смѣшать съ іодистымъ алкилемъ и облить смѣсь щелочью.

$$C_6H_5OH + CH_3J + KOH = C_6H_5OCH_3 + JK + H_2O$$

Кромѣ того спиртовыя производныя феноловъ получаются при сухой перегонкѣ эфировъ оксикислотъ съ известью:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix} + CaO = C_6H_5OCH_3 + CCaO_3$$

Эти спиртовыя производныя феноловъ по свойствамъ напоминаютъ простые эфиры жирнаго ряда. Щелочами онѣ не разрушаются, отъ дѣйствія воды не измѣняются, при нагрѣваніи съ водными кислотами особенно съ галоидоводородными происходитъ обратное распаденіе на фенолъ и соотвѣтствующій алкиль.

$$C_6H_5OC_2H_5 + HJ = C_6H_5OH + C_2H_5J$$

Наконецъ водородъ гидроксильной группы феноловъ можетъ замѣщаться кислотными радикалами, напр $C_6H_5OC_2H_3O$
Эти производныя образуются при дѣйствіи на фенолъ галоидо ангидрида кислоты:

$$C_6H_5OH + C_2H_3OCl = C_6H_5OC_2H_3O + HCl$$

Кислотныя производныя феноловъ аналогичны сложнымъ эфирамъ жирнаго ряда: легко омыляются щелочами, разлагаются водой

Способы полученія феноловъ.

Фенолы образуются вмѣстѣ съ углеводородами при сухой перегонкѣ сложныхъ органическихъ соединеній, содержащихъ кислородъ, какъ напримѣръ, дерево, каменный уголь, поэтому они и находятся въ каменноугольномъ дегтѣ. Тутъ содержится смѣсь различныхъ феноловъ Фенолы образуются при перегонкѣ оксикислотъ ароматическаго ряда съ известью Этотъ способъ основанъ на томъ, что карбоксильная группа оксикислоты при перегонкѣ съ известью легко выдѣляетъ угольный ангидридъ:

$$C_6H_4\overset{OH}{-COOH} + CaO = C_6H_5OH + CCaO_3$$

Изъ галоидозамѣщенныхъ бензоловъ фенолы не могутъ быть получены, такъ какъ галоидъ не отщепляется ни подъ вліяніемъ водной окиси серебра, ни отъ дѣйствія ѣдкой щелочи Но если въ бензолѣ кромѣ галоида находится еще какая нибудь электроотрицательная группа, напр , группа NO_2 то реакція происходитъ даже съ ѣдкимъ натромъ, если только взять орто и пара тѣла, галоидъ выдѣляется и замѣняется воднымъ остаткомъ.

$$C_6H_4ClNO_2 + NaOH = C_6H_4(OH)NO_2 + NaCl$$

Если во взятомъ соединеніи находятся двѣ нитрогруппы, то реакція идетъ еще легче, всѣ шесть изомеровъ реагируютъ не только съ ѣдкимъ натромъ, но и углекислымъ.

Если же въ соединеніи имѣются три группы NO_2, то подобное соединеніе реагируетъ подобно хлорангидридамъ съ

водой, напр., соединеніе $C_6H_2 \equiv (NO_2)_3$ при кипяченіи съ водой даетъ тринитрофенолъ или пикриновую кислоту. $C_6H_2 - \overset{OH}{\equiv} (NO_2)_3$ Собственно соединеніе $C_6H_2 - \overset{Cl}{\equiv} (NO_2)_3$ и представляетъ хлорангидридъ пикриновой кислоты точно также, если возьмемъ соединеніе $C_6H_4 - \overset{OH}{Cl}$ то оно при сплавленіи съ образуетъ двуатомный фенолъ $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ фенолы образуются изъ діазосоединеній замѣной діазогруппы воднымъ остаткомъ при нагрѣваніи съ водой

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Или прямо исходятъ изъ амидотѣла, беря его соль и нагрѣвая съ азотистой кислотой

$$C_6H_5N_2ClH + KNO_2 = C_6H_5OH + N_2 + H_2O + HCl$$

Главная реакція образованія феноловъ состоитъ въ сплавленіи сульфокислоты съ ѣдкими щелочами

$$C_6H_5KSO_3 + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3$$

Берутъ соль сульфокислоты, помѣщаютъ ее въ тигль (желѣзный или серебряный), прибавляютъ щелочи по расчету съ избыткомъ ея въ два или три раза, который берется для облегченія реакціи Смѣсь обливаютъ водой настолько, чтобы щелочь едва растворилась, подогрѣваютъ тигелекъ и смѣсь помѣшиваютъ для того, чтобы все превратилось въ однородную массу и произошло полное соприкосновеніе между веществомъ и щелочью. Смѣсь нагрѣвается сильнѣе вода испаряется и сама собой устанавливается концентрація которая необходима для сплавленія щелочи. При этомъ производятъ пробы, основанныя на томъ, что фенолъ растворимъ въ эфирѣ, а сульфокислота и соль ея не растворимы. Отъ времени до времени берутъ небольшое количество сплава, смачиваютъ водой, прибавляютъ угольной кислоты или разжиженной сѣрной для разрушенія фенолата. Кислоту (въ случаѣ сѣрной) прибавляютъ до ясно кислой реакціи если же пользуются угольной кислотой, то прибавляютъ ея до прекращенія поглощенія ея. Выливаютъ смѣсь на стеклышко, дѣлаютъ эфирную вытяжку, затѣмъ

эфиръ отгоняютъ отъ эфирнаго раствора фенола, по испаренiи его опредѣляютъ какое количество получается чистаго фенола. Сплавленiе надо вести осторожно, реакцiи въ ароматическомъ ряду въ большинствѣ случаевъ идутъ медленно, и при повышенiи температуры можетъ произойти обугливанiе вещества или дальнѣйшее окисленiе. Реакцiя выражается внѣшними признаками вспучиванiемъ массы, вспѣниванiемъ ея, а конецъ сплавленiя опредѣляется по спокойному состоянiю массы, но при необходимомъ условiи постоянной равномѣрности температуры. Обыкновенно для сплавленiя берется ѣдкiй натръ, а не ѣдкiй кали какъ менѣе энергичный реагентъ. Съ практической стороны сплавленiе со щелочами очень важная реакцiя въ ароматическомъ ряду.

Частное описанiе феноловъ.

Низшiй членъ ряда - МОНООКСИБЕНЗОЛЪ, ФЕНОЛЪ ОБЫКНОВЕННЫЙ или КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА С6Н5ОН. Названiе карболовой кислоты оправдывается свойствомъ феноловъ образовывать со щелочами солеобразное соединенiе - фенолаты. Обыкновенный фенолъ можетъ быть полученъ однимъ изъ общихъ способовъ, напр., при сплавленiи моносульфобензойной кислоты съ ѣдкимъ натромъ. Образуется также при сухой перегонкѣ каменнаго угля, такъ что находится въ каменноугольномъ дегтѣ, въ порцiи кипящей отъ 180 до 200. Въ этой же порцiи находится анилинъ. Но анилина находится слишкомъ мало такъ что эта фракцiя перерабатывается на фенолъ и это производство ведется въ большихъ размѣрахъ. Обработка этой фракцiи проста, такъ какъ она содержитъ углеводороды, анилинъ и фенолъ - вещества или нерастворимыя въ водѣ или мало растворимыя. Погонъ обрабатываютъ щелочью, причемъ фенолъ превращается въ феноляты, растворимый въ водѣ. Его отстаиваютъ, потомъ разлагаютъ угольной кислотой и получаютъ фенолъ, который очищаютъ перегонкой. Фенолъ болѣе кристаллическое тѣло съ точкой плавленiя 42, кипитъ

и перегоняется при 183. Обладаетъ особеннымъ характернымъ запахомъ, очень ѣдокъ и ядовитъ, употребляется какъ дезинфекціонное средство. Въ водѣ мало растворимъ (1 часть фенола приходится на 15 частей воды) со спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Отъ дѣйствія свѣта и воздуха бурѣетъ, частію притягиваетъ влагу, осмаливается и расплывается. Изъ продуктовъ замѣщенія отмѣтимъ ФЕНОЛАТЫ K и Na, легко растворимые въ водѣ, хорошо кристаллизующіеся. Замѣчательна производная фенола ТРИНИТРОФЕНОЛЪ, или ПИКРИНОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Фенолъ вообще можно сульфировать, нитрировать, бромировать, хлорировать и т. д. При этомъ присутствіе воднаго остатка дѣлаетъ реакцію болѣе интенсивной, наприм., нитрированіе идетъ настолько энергично, что нельзя употреблять крѣпкой азотной кислоты, а надо ее разбавлять водой. Пикриновая кислота получается дѣйствіемъ азотной кислоты на фенолъ и представляетъ первый и вмѣстѣ съ тѣмъ окончательный продуктъ нитрированія. При дальнѣйшемъ дѣйствіи азотной кислоты группа NO_2 болѣе не вступаетъ въ ядро, а происходитъ окисленіе водорода ядра въ водный остатокъ, образуется ТРИНИТРОРЕЗОРЦИНЪ $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ въ которомъ группы NO_2 стоятъ въ положеніи (1.3.5)

Пикриновая кислота также образуется при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты на многія органическія вещества, какъ то. различныя смолы, индиго, хинонъ, анилинъ, шелкъ, кожу шерсть. Но обыкновенно пикриновая кислота получается нитрированіемъ фенола. Тринитрофенолъ представляетъ кислоту, ибо содержитъ гидроксилъ, находящійся подъ вліяніемъ трехъ электроотрицательныхъ группъ NO_2 и носящій совершенно кислотный характеръ. Хлорангидридъ пикриновой кислоты $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ разлагается при простомъ нагрѣваніи съ водой. Пикриновая кислота есть желтое кристаллическое тѣло, трудно растворимое въ холодной водѣ, легче въ горячей, водѣ и

спиртѣ При нагрѣваніи плавится при 122 и возгоняется при осторожномъ нагрѣваніи, при быстромъ же нагрѣваніи разлагается со взрывомъ Пикриновая кислота входитъ въ составъ взрывчатаго вещества, наз МЕЛЕНИТОМЪ Меленитъ, изобрѣтенный Тюрпеномъ (Turpin), представляетъ пикриновую кислоту расплавленную, благодаря чему взрывныя свойства ея нѣсколько уменьшаются Если бомбу наполнить порошкообразной пикриновой кислотой, ее разрываетъ еще въ самомъ орудіи, бомба же наполненная пикриновой кислотой расплавленной, разрывается черезъ нѣкоторый промежутокъ времени по выходѣ ея изъ орудія Пикриновая кислота употребляется какъ краска, ибо краситъ шерсть и шелкъ безъ протравъ въ прочный желтый цвѣтъ Съ основаніями она даетъ соли, которыя всѣ безъ исключенія сильно взрываютъ отъ нагрѣванія и отъ удара Гомологи фенола КРЕЗОЛЫ $C_6H_4CH_3OH$ ихъ три, всѣ находятся въ каменноугольномъ дегтѣ, КСИЛЕНОЛЫ $C_6H_3(CH_3)_2OH$ не имѣютъ особаго значенія Очень характерно то явленіе, что крезолы, а также и другіе высшіе фенолы не окисляются растворомъ хромовой кислоты гидроксильная группа препятствуетъ окисленію метиловой группы Если же водородъ фенола замѣщенъ спиртовыми радикалами или ацетиловой группой, то происходитъ окисленіе съ образованіемъ окси кислотъ

--)))(((--

ДВУАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ.

Діоксибензолы или двуатомные фенолы, извѣстны въ трехъ изомерахъ.

1) орто (1,2) ПИРОКАТЕХИНЪ
2) мета (1,3) РЕЗОРЦИНЪ
3) пара (1,4) ГИДРОХИНОНЪ

Двуатомные фенолы могутъ быть получены сплавленіемъ щелочи съ дисульфобензоломъ, хлорсульфобензоломъ, сульфофено-

ломъ или хлорфеноломъ Такъ какъ сплавленіе - реакція очень энергичная, то при этомъ замѣчается переходъ изомеровъ изъ одного ряда въ другой и такъ какъ мета тѣла вообще прочнѣе другихъ изомеровъ, то въ большемъ количествѣ и легче всего получается резорцинъ изъ орто и пара діоксибензоловъ. Двуатомные феноли всѣ тверды, кристалличны, легко растворимы въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Первые два плавятся выше 100 и возгоняются выше 250.

ПИРОКАТЕХИНЪ $C_6H_4(OH)_2$ (1,2) получается при сплавленіи орто-сульфофеноловой кислоты, а также многихъ смолъ съ ѣдкимъ кали и является обыкновеннымъ продуктомъ при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ природныхъ веществъ, напр., катеху (сока изъ Mimosa catechu) моринодубильной кислоты (красящаго вещества желтаго дерева Morus tinctoria) Пирокатехинъ кристаллизуется въ видѣ короткихъ бѣлыхъ ромбическихъ призмъ, возгоняющихся и легко растворимыхъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ

РЕЗОРЦИНЪ $C_6H_4(OH)_2$ (1,3) образуется при сплавленіи съ КНО различныхъ смолъ (Galbanum, Asa foetida), а также мета сульфофеноловой, мета и пара-дисульфобензоловыхъ кислотъ, изъ послѣднихъ его получаютъ въ техникѣ. Бѣлыя ромбическія призмы или таблички, легко бурѣющія на воздухѣ и легко растворимыя въ водѣ, спиртѣ и въ эфирѣ Резорцинъ возстановляетъ азотносеребряную соль при нагрѣваніи, а щелочные растворы серебра уже на холоду съ хлорнымъ желѣзомъ даетъ темнофіолетовое окрашиваніе

ГИДРОХИНОНЪ $C_6H_4(OH)_2$ (1,4) впервые былъ полученъ при сухой перегонкѣ хинной кислоты, находящейся въ хинной корѣ и при нагрѣваніи ея воднаго раствора съ перекисью свинца

$$C_7H_{12}O_6 + O \xrightarrow{PbO_2} C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + 3H_2O$$

Кромѣ того гидрохинонъ образуется при кипяченіи разведенной сѣрной кислоты или при дѣйствіи ферментовъ на АРБУТИНЪ - глюкозидъ, находящійся въ листьяхъ толокнянки (Arbutus

uva ursi) и въ Pyrola umbellata

$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_6O_2 + C_6H_{12}O_6$

арбутинъ гидрохинонъ глюкоза

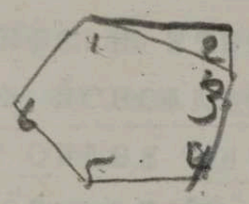
Гидрохинонъ плавится при 169 и кипитъ при 285. При окисленіи гидрохинона слабой азотной кислотой, хлорнымъ желѣзомъ, получается ХИНОНЪ $C_6H_4O_2$ Впервые хинонъ былъ полученъ окисленіемъ хинной кислоты $C_7H_{12}O_6$ Онъ образуется также при окисленіи хромовой смѣсью многихъ тѣлъ, особенно производныхъ бензола, одозамѣщенныхъ и двузамѣщенныхъ принадлежащихъ къ пара ряду, напр. при окисленіи анилина, фенилендіамина, амидофенола и проч. Строеніе хинона принимаютъ такое представляютъ гидрохинонъ т. е. пара-діоксибензолъ При выступленіи двухъ атомовъ водорода изъ водныхъ остатковъ гидрохинона атомы кислорода связываются, освободившимися единицами сродства и образуется хинонъ Хинонъ желтое, твердое, кристаллическое тѣло плавящееся при 116 и легко возгоняющееся растворимое въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ отъ дѣйствія свѣта бурѣетъ При дѣйствіи возстановляющихъ веществъ, напр. сѣрнистой кислоты хинонъ легко переходитъ въ гидрохинонъ Если это возстановленіе хинона вести умѣренно и осторожно, то получается промежуточный продуктъ ХИНГИДРОНЪ $C_{12}H_{10}O_4$ Хингидронъ образуется также при умѣренномъ окисленіи гидрохинона

$C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > C_6H_4 - H_2 = C_6H_4 \begin{matrix} -O \\ -OH \end{matrix} \begin{matrix} -O \\ -HO \end{matrix} > C_6H_4$

Хингидронъ кристаллическое вещество растворимое въ водѣ Изъ высшихъ гомологовъ двуатомныхъ феноловъ упомянемъ о ДІОКСИТОЛУОЛѢ или ОРСИНѢ $C_6H_3.CH_3(OH)_2$ (1 3 5)

Орсинъ имѣетъ значеніе въ крашеніи, находится въ различныхъ низшихъ растеніяхъ и ахъ, лишаяхъ (Roccella tinctoria и Lecanora) частію въ свободномъ состояніи отчасти въ видѣ эфировъ четырехатомнаго спирта

въ соединеніи съ кислотами орселиновой, эритриновой, энериновой, получается изъ этихъ кислотъ сухой перегонкой ихъ или при кипяченіи ихъ съ известью Орсинъ - бѣлое кристаллическое вещество, легко растворимое въ водѣ спиртѣ и эфирѣ, возстановляющееся при дѣйствіи сухого амміака прямо соединяется съ нимъ въ кристаллическое тѣло



Онъ легко растворимъ въ спиртѣ, щелочахъ, съ окислами металловъ даетъ красные лаки. Орсеинъ входитъ въ составъ краски Orseille

Сюда же относится ЛАКМУСЪ. Онъ готовится изъ тѣхъ же мховъ и лишаевъ при дѣйствіи амміака и углекислаго калія, смѣсь оставляютъ бродить на воздухѣ, получается лакмусъ.

-))((-

ТРЕХАТОМНЫЕ ФЕНОЛЫ

Трехатомныхъ фенолов $C_6H_3(OH)_3$ возможно и извѣстно три изомера

1) - (1,2,3) . . . ПИРОГАЛЛОЛЪ, ПИРОГАЛЛИНЪ или ПИРОГАЛЛОВАЯ КИСЛОТ
2) - (1,3,5) ФЛОРОГЛЮЦИНЪ
3) - (1 2 4) ОКСИГИДРОХИНОНЪ

ПИРОГАЛЛОВАЯ КИСЛОТА получается при нагрѣваніи галловой триоксимонокарбоновой кислоты $C_6H_2 \equiv (OH)_3 - COOH$ Галловая кислота является продуктомъ оводненія тангина. Если въ соединеніи карбоксильная группа содержится вмѣстѣ съ нѣсколькими водными остатками, то карбоксилъ выдѣляется очень

легко, такъ галловая кислота выдѣляетъ угольный ангидридъ при простомъ нагрѣваніи и переходитъ въ пирогалловую кислоту

$$C_6H_2(OH)_3COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2$$

Пирогаллинъ - бѣлое кристаллическое вещество, плавится при 115 При осторожномъ нагрѣваніи возгоняется въ блестящіе листочки или иглы. Легко растворимъ въ водѣ, труднѣе въ спиртѣ и эфирѣ, имѣетъ сладкій вкусъ. Щелочныя соли пирогалловой кислоты въ водномъ расторѣ обладаютъ способностью жадно поглощать кислородъ, подобно тому - какъ хлоръ поглощается щелочною жидкостью при этомъ растворъ бурѣетъ, осмоляется, разлагаясь на угольную кислоту, уксусную кислоту и бурыя вещества

Трехатомные фено[illegible] подвергаются дѣйствію окисляющихъ веществ[illegible] [illegible] большинство ихъ распадается Вообще, чѣмъ болѣе фенолы заключаютъ водныхъ остатковъ, тѣмъ они менѣе прочны Пирогаллолъ вступаетъ въ соли серебра золота и ртути, выдѣляя металл[illegible] съ солями закиси желѣза даетъ черное окрашиваніе, съ солями окиси желѣза - фіолетовое ФЛОРОГЛЮЦИНЪ получается при сплавленіи различныхъ смолъ, а также резорцина съ ѣдкимъ кали или натромъ Крупныя вывѣтривающія призмы, возгоняющіяся безъ разложенія Т пл 218 Имѣетъ сладкій вкусъ и легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ Хлорнымъ желѣзомъ окрашивается въ темно-фіолетовый цвѣтъ Флороглюцинъ образуетъ съ нѣкоторыми тѣлами соединенія, подобныя глюкохидамъ наз ФЛОРОГЛЮЦИДАМИ Изъ реакцій флороглюцина замѣчательна реакція съ древесиной Въ древесинѣ имѣются клѣтчатка и лигнинъ, вещество не содержащее азота Флороглюцинъ даетъ съ лигниномъ чувствительную цвѣтную реакцію так[illegible] [illegible] можно узнать, сдѣлана ли напримѣръ бумага изъ древесины или [illegible] льняное волокно не измѣняется отъ дѣйствія флороглюцина Если древесину смочить соляной кислотой и прибавить гл

флороглюцина получается ярко малиновое окрашиваніе Относительно растворимости феноловъ въ водѣ слѣдуетъ замѣтить что вообще, чѣмъ болѣе водныхъ остатковъ содержит фенол тѣмъ онъ растворимѣе въ водѣ Так фенолъ мало нѣсколько растворимъ въ водѣ, двуатомный фенолъ лег , а флороглюцинъ очень хорош растворимъ Оксигидрохинонъ получается сплавленіем гидрохинона с ѣдкимъ натромъ. Обыкновенно, чтобы ввести гидроксилъ, переходятъ черезъ сульфокислоту, дѣйствуя ѣдкимъ натромъ Но когда в ѣлѣ ост два или болѣе водных остатковъ, то переходить черезъ сульфокислоту нѣтъ надобности при дѣйствіи ѣдкаго натра на гидрохинонъ присоединяется прямо гидроксилъ Оксигидрохинонъ легко растворим въ водѣ, при осторожномъ нагрѣваніи возгоняется, измѣняется легче чѣмъ другіе изомеры и уже въ водномъ растворѣ бурѣетъ

))((

АРОМАТИЧЕСКІЕ СПИРТЫ, АЛЬДЕГИДЫ И КИСЛОТЫ

А Р О М А Т И Ч Е С К І Е С П И Р Т Ы

Ароматическіе спирты предста ляютъ производны б у котораго водор въ боковой цѣпи (алкил н) зам н р ным ост тк м, напр $C_6H_5CH_2OH$ Эти спирты какъ по способу полученія такъ и по реакціямъ похожи на спирты жирнаго ряда Так бензойный или бензиловый спиртъ $C_6H_5CH_2OH$ можетъ бы пол тен из соответствующаго альдегида C_6H_5COH (бензойнаго) дѣйствіем водорода въ момент выдѣленія въ кислой или щелочном растворѣ

$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2OH$$

Или этотъ спиртъ можно получить по общему способу исходя изъ толуола Если дѣйствовать на толуолъ хлоромъ при нагрѣваніи, то получается охлорѣнный толуолъ $C_6H_5CH_2Cl$ или хлористый бензилъ (группа $C_6H_5CH_2$ называется бенз

ловой) Переводя это соединеніе въ чистый эфиръ и омыливая послѣдній щелочью или окисью серебра, получаемъ бензиловый спиртъ.

БЕНЗИЛОВЫЙ или БЕНЗОЙНЫЙ СПИРТЪ $C_6H_5CH_2OH$ находится въ видѣ коричнаго и бензойнаго эфира въ перуанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ и въ стираксѣ, представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 206 , въ водѣ трудно растворимую, легко въ спиртѣ и эфирѣ.

Коричный стириловый спиртъ $C_6H_5CH=CHCH_2OH$ или ФЕНИЛЪ АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТЪ имѣетъ непредѣльную цѣпь, находится въ смолѣ стираксовъ (Styrax officinalis густой сокъ вытекающій изъ коры Liquidambar orientalis) въ видѣ СТИРАЦИНА представляющаго коричный эфиръ коричной кислоты ($C_6H_5CH=CHCOOH$) Въ стираксѣ находится непредѣльный ароматическій углеводородъ СТИРОЛЪ C_8H_8

Стирацинъ твердое тѣло, плавится при 44 Онъ собственно состоитъ изъ коричнаго эфира и фенилпропиловаго эфира коричной кислоты фенилпропиловый спиртъ $C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$ Коричный спиртъ кристаллизуется блестящими иглами, трудно растворимъ въ водѣ, обладаетъ запахомъ гіацинтовъ, плавится при 33 и перегоняется при 250 Разсмотримъ смѣшанные типы спиртовъ, такъ наз. ОКСИСПИРТЫ, которые имѣютъ характеръ спирта и фенола Въ нихъ одинъ изъ атомовъ водорода фенильной группы замѣщенъ гидроксиломъ. Въ нихъ замѣщаетъ ...лигенинъ

САЛИГЕНИНЪ $C_6H_4{-}CH_2OH$ $C_6H_4{-}OH$ или ОРТООКСИБЕНЗОЙНЫЙ СПИРТЪ образуется при дѣйствіи амальгамы натрія на салициловый альдегидъ $C_6H_4{-}COH$ $C_6H_4{-}OH$ Салигенинъ является продуктомъ расщепленія особаго глюкозида САЛИЦИНА $C_{13}H_{18}O_7$ находящагося въ корѣ и листьяхъ всѣхъ породъ ивъ (Salicineae) и нѣкоторыхъ породъ тополя Этотъ глюкозидъ подъ вліяніемъ ферментовъ (эмульсина или діастаза) или слабыхъ кислотъ разлагается въ глюкозу (декстрозу) и

салигенинъ:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$$

Салицинъ представляетъ блестящіе кристаллы, легко растворимые въ горячей водѣ и спиртѣ, плавится при 198. Салигенинъ является въ видѣ табличекъ съ перламутровымъ блескомъ, растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ, плавится при 82 и возгоняется около 100. При дѣйствіи разжиженной азотной кислоты салицинъ окисляется въ альдегидъ ГЕЛИЦИНЪ $C_{13}H_{16}O_7$ (спиртовая группа CH_2OH салигенина превращается въ альдегидную). Гелицинъ также можно разсматривать какъ глюкозидъ. При дѣйствіи ферментовъ, щелочей, кислотъ гелицинъ распадается на глюкозу и обратно на оксибензойный альдегидъ (салициловый)

$$C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4 \begin{matrix} -COH \\ -OH \end{matrix}$$

Гелицинъ представляетъ маленькія иглы, трудно растворимыя въ водѣ и плавящіяся при 175.

А Р О М А Т И Ч Е С К І Е А Л Ь Д Е Г И Д Ы

Альдегиды ароматическаго ряда представляютъ производныя бензола, въ которомъ находится альдегидная группа жирнаго ряда $-C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}$, напр., БЕНЗОЙНЫЙ АЛЬДЕГИДЪ. C_6H_5COH Способы полученія альдегидовъ совершенно сходны со способами образованія альдегидовъ жирнаго ряда. Они образуются окисленіемъ спиртовъ или возстановленіемъ кислотъ.

БЕНЗОЙНЫЙ АЛЬДЕГИДЪ или БЕНЗАЛЬДЕГИДЪ C_6H_5COH также называется МАСЛОМЪ ГОРЬКИХЪ МИНДАЛЕЙ, такъ какъ получается изъ АМИГДАЛИНА $C_{20}H_{27}NO_{11}$ глюкозида, находящагося въ миндалѣ. Подъ вліяніемъ ферментовъ (эмульсина, находящагося въ тѣхъ же плодахъ, но въ другихъ клѣточкахъ) $C_{20}H_{27}NO_{11}$ распадается на глюкозу, синильную кислоту и бензойный альдегидъ. $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + HCN + 2C_6H_{12}O_6$

Бензойный альдегидъ - жидкость съ пріятнымъ запахомъ, на-

поминающимъ запахъ миндаля, трудно растворяется въ водѣ, кипитъ при 179.

ОКСИАЛЬДЕГИДЫ

Оксиальдегиды или альдегидфеноли относятся къ смѣшанным функціямъ, представляющимъ собой феноли и альдегиды. Оксиальдегиды образуются дѣйствіемъ на феноли хлорофор - момъ и крѣпкой щелочью, при чемъ происходитъ вступленіе въ фенолъ альдегидной группы:

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + C_6H_4\begin{matrix}-OK\\-COH\end{matrix} + 3H_2O$$

Эта реакція общая для всѣхъ оксипроизводныхъ бензола, сульфофеноловъ, спиртовъ и др.; подобнымъ же образомъ реагируютъ оксикислоты и такимъ путемъ получены многочисленные оксиальдегиды.

САЛИЦИЛОВЫЙ АЛЬДЕГИДЪ $C_6H_4\begin{matrix}-OH\\-COH\end{matrix}$ (1,2) ортооксибензойный альдегидъ соотвѣтствуетъ салигенину. Онъ иначе называется САЛИЦИЛИСТОЙ КИСЛОТОЙ; находится въ эфирномъ маслѣ цвѣтовъ нѣкоторыхъ растеній изъ рода Spireae которыя представляютъ, благодаря присутствію салициловаго альдегида, прекрасное комнатное дезинфекціонное средство. Салициловый альдегидъ прежде получался изъ спирейнаго масла (изъ цвѣтовъ Spireae ulmaria). Получается также изъ гелицина - продукта окисленія салицина. Онъ представляетъ масло съ ароматическимъ запахомъ, кипитъ при 196, застываетъ при 20, въ водѣ мало растворимъ. Подобно всѣмъ ортооксиальдегидамъ салициловый альдегидъ окрашиваетъ кожу интенсивно желтымъ цвѣтомъ.

ВАНИЛИНЪ $C_6H_3\begin{matrix}-COH\\-OH\\-OCH_3\end{matrix}$ (1,4,3), представляетъ важный техническій продуктъ, есть пахучая и дѣйствующая составная часть ванили (около 2%). По своему составу ванилинъ представляетъ альдегидъ, соотвѣтствующій монометиловому эфиру пирокатехина или ванилинъ можно разсматривать какъ бензолъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣненъ альдегидной группой, а два другіе атома водорода замѣщены водными остат

ками, при чемъ водородъ одного гидроксила замѣщенъ метильной группой. Искусственно ванилинъ былъ получаемъ изъ КОНИФЕРИНА $C_{16}H_{22}O_8$ глюкозида, находящагося въ камбіальномъ слоѣ различныхъ хвойныхъ растеній, наприм., въ соснѣ, ели и др. Кониферинъ представляетъ блестящія иглы, онъ вывѣтривается на воздухѣ, плавится при 185. Подъ вліяніемъ ферментовъ или при кипяченіи съ кислотами, кониферинъ распадается на глюкозу и КОНИФЕРИЛОВЫЙ СПИРТЪ $C_6H_3 = CH-CH_2OH$ (OH, OCH_3) При окисленіи кониферилового спирта слабой азотной кислотой, группа $-CH=CH-CH_2OH$ окисляется въ альдегидную и получается ванилинъ. Ванилинъ былъ полученъ синтетически введеніемъ альдегидной группы при помощи хлороформа и ѣдкаго кали. Исходятъ изъ монометиловаго эфира пирокатехина - ГВАЯКОЛА, получаемаго при сухой перегонкѣ нѣкоторыхъ смолъ

$$C_6H_4 = OH, OCH_3 + CHCl_3 + 4KOH = C_6H_3 = COH, OK, OCH_3 + 3KCl + 3H_2O$$

Отъ фенолята легко перейти къ свободному ванилину, дѣйствуя угольной кислотой. Ванилинъ кристаллизуется въ иглахъ растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ, плавится при 80-81 и возгоняется. Ванилинъ готовится въ большомъ количествѣ для техническихъ цѣлей, но не по синтетической реакціи, а изъ кониферина, потому что полученіе изъ гваякола даетъ малый выходъ.

---))((---

А Р О М А Т И Ч Е С К І Я К И С Л О Т Ы

Ароматическія кислоты представляютъ бензольные углеводороды, въ которыхъ одинъ или нѣсколько атомовъ водорода замѣщены карбоксильными группами, наприм. C_6H_5COOH бензойная кислота. Кислоты получаются многими способами, важнѣйшіе изъ нихъ слѣдующіе

1) Окисленіе бензоловъ съ боковыми алкильными цѣпями. Это окисленіе производится хромовою смѣсью, марганцевокислымъ каліемъ или слабой азотной кислотой. Каждый изъ этихъ реагентовъ дѣйствуетъ со свойственной ему харак-

торной правильностью и энергіей. Самый энергичный окислитель - хромовая смѣсь. Она окисляетъ всѣ боковыя цѣпи сплошь до карбоксила, природа боковой цѣпи не обнаруживаетъ никакого вліянія. Напр. пропилметилбензолъ $C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}$ при окисленіи хромовой смѣсью сразу образуетъ дикарбоновую кислоту $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$. Марганцево-кислый калій также окисляетъ боковыя цѣпи до карбоксильной группы, окисляя группы одну за другой въ послѣдовательномъ порядкѣ. Разжиженная азотная кислота является наислабѣйшимъ окислителемъ, такъ какъ концентрацію ея можно довести до какой угодно слабой степени. Она окисляетъ одинъ крайній углеродъ въ одной изъ боковыхъ цѣпей. Напр., въ соединеніи $C_6H_4\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_3\\CH_3\end{matrix}$ азотная кислота сначала окисляетъ одну метильную группу $C_6H_4\begin{matrix}CH_2-CH_2-COOH\\COOH\end{matrix}$ а при дальнѣйшемъ дѣйствіи окисляетъ и другую метильную группу.

2) Полученіе кислотъ изъ ціанюровъ, подобно образованію кислотъ изъ ціанюровъ въ жирномъ ряду, подъ вліяніемъ кислотъ или щелочей въ водномъ растворѣ:

$$C_6H_5CNHCl + 2H_2O = C_6H_5COOH + ClNH_4$$

$$C_6H_5-CH_2CN + KOH + H_2O = C_6H_5-CH_2COOK + NH_3$$

Ціанюры же получаются сухой перегонкой солей сульфо-кислотъ бензоловъ съ ціанистымъ каліемъ.

$$C_6H_5KSO_3 + KCN = C_6H_5CN + SK_2O_3$$

По своему химическому характеру эти ціанюры представляютъ полное сходство съ ціанюрами жирнаго ряда.

3) Образованіе кислотъ введеніемъ карбоксила въ видѣ угольнаго ангидрида въ замѣщенный бензолъ, напр., исходя изъ галоидозамѣщеннаго бензола въ присутствіи металлическаго натрія

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5-COONa + BrNa$$

Вещество нагрѣвается съ металлическимъ натріемъ и въ смѣсь пропускается угольный ангидридъ до тѣхъ поръ, пока натрій исчезнетъ. Эта реакція общая и примѣняется, наприм

для полученія оксикислотъ. Феноли прямо реагируютъ съ угольнымъ ангидридомъ и металлическимъ натріемъ, образуя оксикислоты:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COONa \end{matrix}$$

Вмѣсто того чтобы дѣйствовать на свободный феноль металлическимъ натріемъ и угольнымъ ангидридомъ, удобнѣе нагрѣвать сухія щелочныя соли феноловъ въ струѣ угольной кислоты.

4) Полученіе кислотъ введеніемъ карбоксильной группы въ видѣ муравьиной кислоты, сплавляя соль сульфокислоты углеводородовъ съ муравьино кислымъ натріемъ оба вещества берутся въ эквивалентныхъ количествахъ.

$$C_6H_5KSO_3 + CHNaO_2 = C_6H_5COONa + KHSO_3$$

Реакція эта идетъ для всѣхъ типовъ одинаково, такъ что этимъ путемъ можно ввести вторую карбоксильную группу:

$$C_6H_4 \begin{matrix} COONa \\ SO_3Na \end{matrix} + CHNaO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} COONa \\ COONa \end{matrix} + NaHSO_3$$

Ароматическія кислоты встрѣчаются въ природѣ частію въ свободномъ состояніи, частію въ видѣ соединенія, во многихъ смолахъ и бальзамахъ и въ организмахъ животныхъ (гиппуровая кислота, тирозинъ). Ароматическія кислоты по отношенію къ внѣшнимъ свойствамъ представляютъ больше общности, чѣмъ кислоты жирнаго ряда. Ароматическія кислоты суть твердыя тѣла, трудно растворимыя въ холодной водѣ, почему легко осаждаются изъ раствора ихъ солей минеральными кислотами, хорошо растворяются въ горячей водѣ, легче въ спиртѣ, относительно же растворимости въ эфирѣ нельзя установить правильности. Кислоты большею частью кристаллизуются, большая часть ихъ возгоняется, только нѣкоторыя изъ нихъ, съ большимъ частичнымъ вѣсомъ, отчасти разлагаются при перегонкѣ. Какъ и кислоты жирной группы онѣ даютъ альдегиды, сложные и простые эфиры по тѣмъ же шаблоннымъ реакціямъ, что и въ жирномъ ряду.

Кислоты различаются по числу карбоксильныхъ группъ и

обозначаются терминомъ КАРБОНОВОЙ съ указаніемъ числа карбоксиловъ. Простѣйшая кислота - БЕНЗОЙНАЯ или БЕНЗОЛМОНОКАРБОНОВАЯ C_6H_5COOH Затѣмъ слѣдуютъ ТОЛУИЛОВЫЯ кислоты $C_6H_4CH_3COOH$ КСИЛИЛОВЫЯ $C_6H_3(CH_3)_2COOH$ и т. д. Начиная со второго члена этого ряда возможна двоякаго рода изомерія: или вслѣдствіе замѣщенія карбоксильной группой одного атома водорода въ бензольномъ остаткѣ (самый обыкновенный родъ изомеріи) или вслѣдствіе замѣщенія атома водорода карбоксильной группой боковой цѣпи. Послѣднія кислоты въ отличіе отъ первыхъ носятъ или спеціальныя названія, напр. $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ ГИДРОКОРИЧНАЯ кислота, или обозначаются буквой α. Напр., въ толуолѣ могутъ быть четыре случая замѣщенія водорода карбоксильной группой - четыре изомерныхъ толуиловыхъ кислоты; замѣщеніе атома водорода карбоксиломъ въ метиловой группѣ даетъ $C_6H_5CH_2COOH$ α толуиловую кислоту; замѣщеніе въ бензольномъ ядрѣ даетъ три изомерныхъ кислоты $C_6H_4CH_3COOH$ орто, пара и мета - толуиловыя кислоты.

БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА C_6H_5COOH находится свободною въ нѣкоторыхъ смолахъ, напр., въ перуанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ, преимущественно въ росномъ ладанѣ (изъ Styrax benzoin). Перуанскій и толуанскій бальзамы - густыя желтовато-бурыя жидкости, получающіяся изъ коры нѣкоторыхъ сортовъ растенія Myroxylon. Кромѣ смолы и свободныхъ бензойной и коричной кислотъ, эти бальзамы содержатъ еще бензиловые эфиры тѣхъ же кислотъ. Бензойная кислота получается возгонкою росного ладана. Росной ладанъ помѣщаютъ въ желѣзный котелъ, покрытый сверху бумажнымъ колпакомъ и нагрѣваютъ. При нагрѣваніи бензойная кислота возгоняется и садится на бумагу въ видѣ красивыхъ блестящихъ иглъ. Бензойная кислота въ холодной водѣ трудно растворима, въ горячей хорошо, изъ растворовъ кристаллизуется перламутровыми пластинками или иглами, плавится при 120, возгоняет-

ся при 250. Карбоксилъ въ кислотахъ держится прочно, такъ что кислоты можно хлорировать, сульфировать, нитрировать и пр. Если нагрѣвать кислоты съ известью, то онѣ легко выдѣляютъ угольный ангидридъ. Если въ кислотѣ кромѣ карбоксила имѣются еще водные остатки, то карбоксильная группа выдѣляется уже при простомъ нагрѣваніи.

ГИППУРОВАЯ КИСЛОТА или БЕНЗОИЛГЛИКОКОЛЬ $C_6H_5CONHCH_2COOH$ есть производная бензамида. Если въ бензойной кислотѣ замѣнить водный остатокъ карбоксила группой NH_2, то получится бензамидъ $C_6H_5CONH_2$. При образованіи гиппуровой кислоты водородъ амидной группы замѣщается радикаломъ уксусной кислоты: $C_6H_5CONHCH_2COOH$ Гиппуровая кислота можетъ быть разсматриваема также какъ гликоколь, или амидоуксусная кислота, въ которой атомъ водорода группы NH_2 замѣщенъ бензоиломъ C_6H_5CO (радикаломъ бензойной кислоты) $CH_2NHC_6H_5CO$ $COOH$ Гиппуровая кислота находится въ большомъ количествѣ въ мочѣ травоядныхъ животныхъ, особенно въ конской мочѣ; отсюда она получается кипяченіемъ съ известковымъ молокомъ. Синтетически гиппуровая кислота получается при нагрѣваніи бензамида (получаемаго дѣйствіемъ амміака на хлористый бензоилъ C_6H_5COCl) съ монохлоруксусной кислотой:

$$C_6H_5CONH_2 + CH_2Cl\,COOH = CH_2NHC_6H_5CO\,COOH$$

Гиппуровая кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ иглахъ, растворимыхъ въ 600 частяхъ холодной воды, но легко въ горячей и спиртѣ. Гомологи бензойной кислоты слѣдующіе:

ТОЛУИЛОВЫЯ или МЕТИЛБЕНЗОЙНЫЯ КИСЛОТЫ $C_6H_4(CH_3)COOH$ Ихъ извѣстно четыре изомера; три изомера, въ которыхъ карбоксилъ замѣщаетъ водородъ фенильной группы $C_6H_4CH_3COOH$ орто, мета и пара-толуиловыя кислоты. Четвертый изомеръ получается при замѣщеніи карбоксильной группой атома водорода въ группѣ CH_3: $C_6H_5CH_2COOH$ ТОЛУИЛОВАЯ или ФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА.

КСИЛИЛОВЫЯ или ДИМЕТИЛМОНОКАРБОНОВЫЯ кислоты $C_6H_3(CH_3)_2COOH$ ихъ возможно шесть изомеровъ.

КОРИЧНАЯ КИСЛОТА $C_6H_5CH=CHCOOH$ одноосновная кислота съ непредѣльною боковою цѣпью, важна по одной изъ своихъ производныхъ. Коричная или фенилакриловая кислота (Acid cinnamylicum) представляетъ производную акриловой кислоты; акриловая кислота соотвѣтствуетъ аллиловому спирту. Аллиловый спиртъ $\overset{CH_2}{\overset{\|}{CH}}-CH_2OH$, акриловая кислота $\overset{CH_2}{\overset{\|}{CH}}-COOH$ фенилакриловая кислота: $\overset{CHC_6H_5}{\overset{\|}{CH}}-COOH = C_6H_5CH=CH-COOH$

Коричная кислота находится въ перуанскомъ и толуанскомъ бальзамахъ, въ смолѣ Styrax liquida, содержащей смолу, стиролъ, стирацинъ и коричную кислоту. Стиролъ можетъ быть отогнанъ съ водяными парами, остатокъ обмыливаютъ (кипяченіемъ съ растворомъ соды) для извлеченія коричной кислоты. Коричная кислота представляетъ твердое кристаллическое тѣло, плавится при 133, кипитъ и возгоняется при 290, отчасти разлагаясь. Какъ тѣло непредѣльное коричная кислота можетъ присоединять два атома водорода, обращаясь въ ГИДРОКОРИЧНУЮ кислоту $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. точно также, присоединяя два атома брома, коричная кислота даетъ бромопроизводную $C_6H_5CHBrCHBrCOOH$ ДИБРОМКОРИЧНУЮ КИСЛОТУ. При дѣйствіи на эту кислоту спирт. раств. ѣдкаго кали, какъ и въ жирномъ ряду, происходитъ двукратное отнятіе элементовъ бромоводородной кислоты и получается еще болѣе непредѣльное тѣло ФЕНИЛПРОПІОЛОВАЯ КИСЛОТА $C_6H_5C\equiv C-COOH$

$$C_6H_5CHBrCHBrCOOH - 2HBr = C_6H_5C\equiv C-COOH$$

Такое названіе кислоты объясняется тѣмъ, что группа $-C\equiv C-COOH$ представляетъ собственно цѣпь пропіоновой кислоты, но непредѣльную и называемую потому "пропіоловой".

Если взять вмѣсто дибромкоричной кислоты ОРТОНИТРОДИБРОМКОРИЧНУЮ кислоту, въ которой нитрогруппа замѣщаетъ водородъ въ бензольномъ ядрѣ (т. е. сначала взять коричную кислоту, пронитрировать ее, а потомъ бромировать), то при

дѣйствіи спиртового раствора ѣдкаго кали получается ОРТО-НИТРОФЕНИЛПРОПІОЛОВАЯ кислота:

$$C_6H_4NO_2CHBr_2CHBr_2COOH - 4HBr = C_6H_4NO_2C\equiv C-COOH$$

Эта ортофенилпропіоловая кислота имѣетъ особое значеніе въ практикѣ. Если ее растворить въ слабой щелочи, напр. въ баритовомъ растворѣ, содержащемъ избытокъ баритовой воды $Ba(OH)_2$ растворъ нѣсколько нагрѣть и внести въ растворъ немного виноградного сахара, то получается обильный синій осадокъ ИНДИГО. Это есть знаменитая реакція Байера полученія синяго индиго. Индиго и получается на самой ткани изъ ортонитрофенилпропіоловой кислоты въ присутствіи барита и глюкозы или какого другого слабаго возстановителя. Реакція заключается въ возстановленіи. Формула нитрофенилпропіоловой кислоты такова $C_9H_5NO_4$, а эмпирическая формула синяго индиго $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Подъ вліяніемъ баритовой воды происходитъ выдѣленіе двухъ частицъ угольнаго ангидрида изъ двухъ частицъ кислоты, а подъ вліяніемъ возстановителя отщепляются два атома O:

$$2C_9H_5NO_4 - 2CO_2 - 2O = C_{16}H_{10}N_2O_2$$

Если глюкозы прибавить много, то реакція пойдетъ дальше, синее индиго возстановляется въ бѣлое, которое кислородомъ воздуха легко окисляется снова въ синее индиго

ОКСИКИСЛОТЫ

Оксикислоты содержатъ вмѣстѣ съ карбоксиломъ и фенильный водный остатокъ, соединяя въ себѣ характеръ кислотъ и феноловъ. Оксикислоты получаются изъ производныхъ кислотъ (бромо, хлоро, іодо, сульфо-замѣщенныхъ кислотъ), примѣняя общій реакціи введенія гидроксила, напр., сплавленіе съ ѣдкимъ кали:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\SO_3H\end{matrix} + KOH = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + KHSO_3$$

или исходятъ изъ нитробензойной кислоты $C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NO_2\end{matrix}$ превращаютъ нитрогруппу въ амидогруппу и получаютъ амидобензо-

ную кислоту C_6H_4 -COOH -NH_2 Нагрѣвая эту кислоту съ азотистой кислотой, взятой въ водномъ растворѣ, замѣщаютъ группу NH_2 гидроксиломъ и получаютъ оксикислоту. Всѣ пути для введенія воднаго остатка примѣнимы для полученія окикислотъ, лишь бы брать кислотныя производныя. Онѣ могутъ также быть получены изъ гомологовъ феноловъ (какъ $C_6H_4CH_3OH$) и изъ оксиальдегидовъ (какъ C_6H_4COHOH) при сплавленіи со щелочами. Есть спеціальная реакція полученія оксикислотъ: дѣйствіе угольнаго ангидрида и металлическаго натрія на фенолъ подъ увеличеннымъ давленіемъ. Вмѣсто металлическаго натрія обыкновенно берутъ фенолатъ натрія и нагрѣваютъ, дѣйствуя угольнымъ ангидридомъ подъ увеличеннымъ давленіемъ

$$2C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} -COONa \\ -ONa \end{matrix} + C_6H_5-OH$$

Эта реакція, примѣненная Кольбе, интересна тѣмъ, что введена въ техникѣ для полученія салициловой кислоты заводскимъ путемъ.

Основность оксикислотъ опредѣляется количествомъ карбоксильныхъ группъ, съ другой стороны фенольный водный остатокъ показываетъ такія же свойства, какъ и въ феноляхъ и потому способенъ давать съ сильными основаніями соли, которыя однако разлагаются угольной кислотой. Если же водный остатокъ связанъ съ боковой группой, то получаются ароматическія оксикислоты (спиртокислоты), которыя вполнѣ соотвѣтствуютъ оксикислотамъ жирнаго ряда

МОНООКСИМОНОКАРБОНОВЫЯ КИСЛОТЫ или ОКСИБЕНЗОЙНЫЯ C_6H_4 -COOH -OH имѣютъ три изомера. Наиболѣе важна ОРТООКСИБЕНЗОЙНАЯ или САЛИЦИЛОВАЯ кислота C_6H_4 -COOH -OH (1,2) Она содержится вмѣстѣ съ салициловымъ альдегидомъ въ эфирномъ маслѣ цвѣтовъ Spiraea ulmaria, а также находится въ видѣ метиловаго эфира въ маслѣ канадскаго чая (Gaultheria procumbens) и въ другихъ видахъ Gaultheria (находящихся въ Исландіи), откуда и получается обмыливаніемъ ѣдкимъ кали. Получается окисле-

ніемъ салигенина, салициловаго альдегида и можетъ быть получена изъ различныхъ ортопроизводныхъ (хлоръ, бромъ - бензойныхъ кислотъ, толуолсульфокислоты, ортокрезола) при сплавленіи со щелочами. Готовится въ большихъ размѣрахъ изъ фенолата натрія дѣйствіемъ угольнаго ангидрида. Салициловая кислота - твердое кристаллическое тѣло, трудно растворимое въ холодной водѣ (1 часть въ 1800 ч. воды) въ горячей - легче, въ спиртѣ - совсѣмъ легко.

Салициловая кислота представляетъ одно изъ сильныхъ антисептическихъ средствъ, противодѣйствуя гніенію и броженію. Антисептическія свойства изслѣдовались (Кольбе) такимъ образомъ, что опредѣлялось, какое количество достаточно для остановки начавшагося гніенія, а лучше броженія, какъ болѣе чистаго процесса. Пробы показали, что салициловая кислота какъ антисептикъ стоитъ выше фенола. Эти антисептическія свойства принадлежатъ только самой салициловой кислотѣ, а не солямъ ея. Въ виду нерастворимости кислоты въ водѣ Кольбе пробовалъ примѣнять какъ антисептики соли салициловой кислоты, хорошо растворимыя въ водѣ; для задержанія броженія бралъ большія количества солей салициловой кислоты, но броженіе не останавливалось. Соли салициловой кислоты (салициловый натръ) употребляются въ медицинѣ, какъ успокоительныя средства для нервной системы, при ревматизмѣ, падагрѣ и т.д.

Монооксимонокарбоновыя кислоты съ непредѣльною цѣпью, соотвѣтствующей акриловой кислотѣ, C_6H_4-CH=CH-COOH / OH ОКСИКОРИЧНЫЯ ОКСИФЕНИЛАКРИЛОВЫЯ или КУМАРОВЫЯ КИСЛОТЫ. Ихъ три изомера: орто, мета и пара. Изъ этихъ изомеровъ заслуживаетъ вниманія ПАРАКУМАРОВАЯ КИСЛОТА C_6H_4-CH=CHCOOH / OH (1,4), получаемая при дѣйствіи разжиженной сѣрной кислоты на сабуръ - бурую, смолистую массу, получающуюся при высушиваніи сока различныхъ видовъ Aloe

при дѣйствіи амальгамы натрія, паракумаровая кислота присоединяетъ два атома водорода, превращаясь въ ГИДРОПАРАКУМАРОВУЮ КИСЛОТУ $C_6H_4{-}CH_2CH_2COOH$ (-OH). Эта кислота извѣстна своимъ амиднымъ производнымъ (въ которомъ группа NH_2 находится въ боковой цѣпи) ТИРАЗИНОМЪ:

$$C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4{-}CH_2{-}CH(NH_2)COOH \ (-OH)$$

Тиразинъ встрѣчается въ печени, селезенкѣ, панкреатической железѣ, въ старомъ сырѣ и является вмѣстѣ съ амидокапроновой кислотой (лейциномъ) постояннымъ продуктомъ распаденія бѣлковыхъ веществъ. Вообще амидокислоты преобладаютъ при расщепленіи бѣлковыхъ веществъ при нагрѣваніи ихъ съ основаніями.

ДІОКСИКИСЛОТЫ

Діоксимонокарбоновыя кислоты можно разсматривать какъ діоксибензолы (пирскатехинъ, резорцинъ, гидрохиноиъ), въ которыхъ одинъ атомъ водорода бензольнаго ядра замѣщенъ карбоксильной группой.

ПИРОТОКАТЕХОВАЯ или ПИРОКАТЕХИНКАРБОНОВАЯ кислота $C_6H_3{-}COOH$ ($-OH$) (1,2,4 COOH на 4) получается при сплавленіи съ ѣдкимъ кали различныхъ трехзамѣщенныхъ бензоловъ, разныхъ естественныхъ смолъ (катеху, кино; кино - высушенный сокъ *Pterocarpus marsupium*) Эта кислота есть твердое кристаллическое тѣло, растворимое въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Плавится при 199, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выдѣляетъ угольный ангидридъ и образуетъ пирокатехинъ; съ солями окиси желѣза даетъ темнозеленое окрашиваніе. Вообще для всѣхъ полиокситѣлъ эти окрашиванія характерны, такъ какъ большая часть ихъ даетъ съ солями окиси желѣза окрашиванія разнообразныхъ оттѣнковъ.

ОРСЕЛЛИНОВАЯ КИСЛОТА $C_8H_8O_4 = C_6H_2CH_3(OH)_2COOH$ есть производная толуола $C_6H_5{-}CH_3$. Находится въ низшихъ растеніяхъ (мхахъ и лишаяхъ родовъ *Rocella* и *Lecanora*).

частью свободной, частью въ видѣ эфира четырехатомнаго спирта эритрита $C_4H_6(OH)_4$ называемаго ЭРИТРИНОМЪ, при чемъ находится тамъ въ видѣ орселловой или ЛЕКАНОРОВОЙ кислоты $C_{16}H_{14}O_7$ представляющей діорселлиновую кислоту (2 частицы орселлиновой кислоты безъ частицы воды или ангидридъ орселлиновой кислоты):

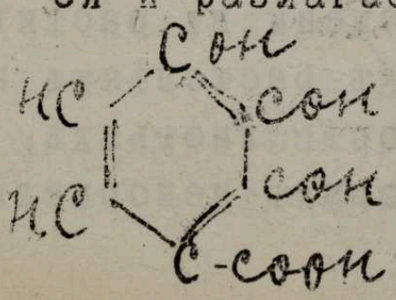
$$2C_6H_2CH_3{=}(OH)_2{-}COOH - H_2O = O{<}{-C_6H_2CH_3{-}OH{-}COOH}{-C_6H_2CH_3{-}OH{-}COOH}$$

При кипяченіи съ известковою водой орселловая кислота переходитъ въ орселлиновую. Послѣдняя представляетъ призмы, растворимыя легко въ водѣ; плавится при 176 и распадается на угольный ангидридъ и орсинъ $C_6H_3CH_3(OH)_2$

Эритринъ кристаллизуется и трудно растворимъ въ водѣ. Составъ эритрина такой:

$$O{<}{-C_6H_2CH_3{-}OH{-}COOH}{-C_6H_2CH_3{-}OH{-}COOH} \quad C_4H_6(OH)_3$$

ТРІОКСИМОНОКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА или ГАЛЛОВАЯ $C_6H_2{=}(OH)_3{-}COOH$ находится въ свободномъ состояніи въ чернильныхъ орѣшкахъ вмѣстѣ съ таниномъ, въ чаѣ, въ диви-диви (плодахъ Caesalpinia coriaria), обильно распространена въ растительномъ царствѣ въ видѣ различныхъ дубильныхъ веществъ, нерѣдко представляющихъ глюкозиды галловой кислоты или ея производныхъ. Образуется изъ танина при кипяченіи его съ разведенными кислотами. Галловая кислота получена синтетически изъ хлордіоксибензойной кислоты $C_6H_2{=}Cl_2{-}COOH$ сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали; сплавленіе надо вести весьма осторожно, потому что галловая кислота легко отдаетъ угольный ангидридъ, превращаясь въ пирогаллинъ. Плавится и разлагается галловая кислота около 220 . Строеніе



галловой кислоты таково: галловая кислота представляетъ кристаллическое тѣло, легко растворимое въ горячей водѣ, въ спиртѣ и

эфирѣ. Она возстановляетъ соли золота и серебра (на этомъ основано ея примѣненіе въ фотографіи). Съ солями желѣза даетъ черносиній осадокъ, что утилизируется въ красильномъ дѣлѣ. Галловая кислота не производитъ осадковъ въ растворахъ клея и не соединяется съ животной кожей, чѣмъ существенно отличается отъ танина и вслѣдствіе чего не пригодна для дубленія кожъ. Растворъ щелочныхъ солей галловой кислоты поглащаетъ изъ воздуха кислородъ и окрашивается въ бурый цвѣтъ. Хотя галловая кислота одноосновна, однако она способна, какъ трехатомный фенолъ, давать соли съ четырьмя эквивалентами металловъ.

ДУБИЛЬНЫЯ ВЕЩЕСТВА

Дубильныя вещества суть тѣла, обладающія многими общими свойствами. Они легко растворимы въ водѣ, имѣютъ горько вяжущій вкусъ, съ солями желѣза закисными и окисными даютъ соединенія, нерастворимыя въ водѣ, окрашенныя въ болѣе или менѣе темные цвѣта въ зависимости отъ рода дубильнаго вещества, вообще темно-зеленыхъ или темносинихъ оттѣнковъ. Представляютъ слабыя кислоты, даютъ осадки въ растворахъ металлическихъ солей, въ щелочномъ растворѣ поглощаютъ кислородъ воздуха. Дубильныя вещества осаждаются изъ растворовъ столярнымъ клеемъ, образуя съ нимъ нерастворимый осадокъ аморфный; способны дубить кожу, т.е. давать съ нею мягкое нерастворимое соединеніе, противостоящее гніенію (дубильныя вещества соединяются съ хондриномъ кожи, образуя соединенія, остающіяся при высыханіи мягкими).

Дубильныя вещества очень распространены въ растительномъ царствѣ. Они находятся во многихъ растеніяхъ и въ различныхъ частяхъ ихъ, какъ то въ корѣ, листьяхъ, плодахъ, древесинѣ, кореньяхъ, въ нѣкоторыхъ ненормальныхъ

болѣзненныхъ наростахъ, образующихся на разныхъ частяхъ растеній при извѣстныхъ условіяхъ. Другъ отъ друга дубильныя вещества отличаются нѣсколько по составу. Многія дубильныя вещества представляютъ глюкозиды, распадающіеся при кипяченіи съ слабыми кислотами на виноградный сахаръ и нѣкоторыя дубильныя вещества.

Изъ дубильныхъ веществъ замѣчателенъ ТАНИНЪ или ОРѢШКОДУБИЛЬНАЯ КИСЛОТА $C_{14}H_{10}O_9$ представляющій собою не глюкозидъ, а ангидридъ галловой кислоты или дигалловую кислоту. Находится въ большомъ количествѣ (около 50%) въ чернильныхъ орѣшкахъ (чернильные орѣшки - наросты на молодыхъ вѣтвяхъ и листьяхъ дуба Quercus infectoria происходящіе отъ укола насѣкомыхъ), зъ чаѣ, въ сумахѣ (Rhus coriaria) и въ другихъ растеніяхъ. Танинъ есть безцвѣтная аморфная масса, легко растворимая въ водѣ, мало въ спиртѣ и почти совсѣмъ нерастворимая въ эфирѣ. Легче всего танинъ получается изъ чернильныхъ орѣшковъ. Мелко истолченные чернильные орѣшки извлекаютъ въ экстракціонномъ аппаратѣ смѣсью воды, спирта и эфира. Смѣси даютъ отстояться, при чемъ растворъ раздѣляется на два слоя, изъ которыхъ въ нижнемъ водномъ слоѣ содержится главнымъ образомъ растворъ танина, по выпариваніи этого раствора и получаютъ танинъ.

Танинъ имѣетъ сильно вяжущій вкусъ; съ солями окиси желѣза даетъ темно синее окрашиваніе. Кожа животныхъ совершенно извлекаетъ орѣшко-дубильную кислоту изъ раствора; отъ раствора клея она осаждается. Танинъ даетъ большею частію съ двумя эквивалентами металла соли, которыя трудно получаются въ чистомъ видѣ. При нагрѣваніи до 210 танинъ разлагается съ образованіемъ пирогаллола. Танинъ находитъ обширное примѣненіе въ медицинѣ, въ красильномъ дѣлѣ и для приготовленія чернилъ. Изъ другихъ дубильныхъ

веществъ укажемъ на дубильное вещество дубовой коры (глюкозидъ), представляющее красноватый порошокъ, распадающійся на глюкозу и красное вещество, мало изслѣдованное. Въ кофейныхъ бобахъ также имѣется дубильное вещество, но отъ раствора клея оно не даетъ осадка; съ солями окиси желѣза даетъ темно зеленое окрашиваніе. При кипяченіи съ ѣдкимъ кали дубильное вещество кофе распадается на глюкозу и кислоту КОФЕЙНУЮ или ДІОКСИКОРИЧНУЮ:

$C_6H_3{=}(OH)_2{-}CH{=}CH{-}COOH$ (3,4,1)

ДИКАРБОНОВЫЯ КИСЛОТЫ

Способы полученія дикарбоновыхъ кислотъ тѣ же, что и монокарбоновыхъ кислотъ. Если, наприм., въ бензольное ядро можно ввести карбоксильную группу посредствомъ муравьино-кислаго натра, то ее можно ввести вторично тѣмъ же путемъ. Примѣнимы и другіе способы. Свойства дикарбоновыхъ кислотъ нисколько не отличаются отъ свойствъ монокарбоновыхъ кислотъ.

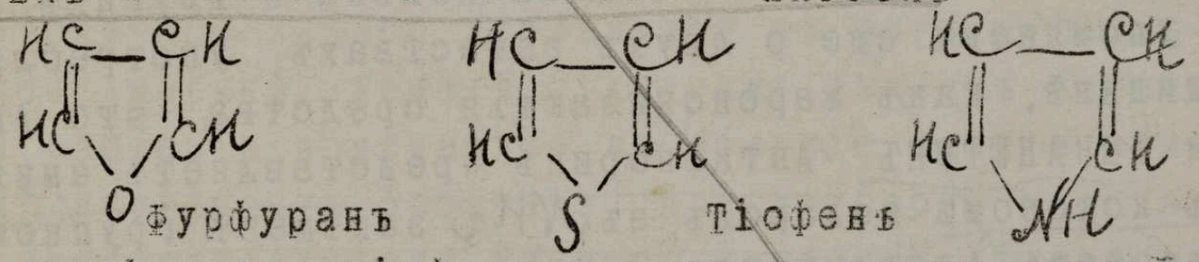
Изъ дикарбоновыхъ кислотъ замѣчательны три изомера $C_6H_4{=}^{COOH}_{COOH}$ орто, мета и пара-фталевыя кислоты. Кислоты эти называются: $C_6H_4{=}^{COOH}_{COOH}$ (1,2) - ОРТОФТАЛЕВАЯ; $C_6H_4{=}^{COOH}_{COOH}$ (1,3) -МЕТА или ИЗОФТАЛЕВАЯ; $C_6H_4{=}^{COOH}_{COOH}$ (1,4) ПАРА или ТЕРЕ-ФТАЛЕВАЯ кислота. Кислоты эти получаются окисленіемъ двузамѣщенныхъ бензоловъ. Тере-фталевая кислота образуется при окисленіи терпентиннаго масла (приставка "тере" и происходитъ отъ terebenthinus терпентинное масло. Ортофталевая кислота легко растворима въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ; изофталевая - труднѣе, а терефталевая кислота нерастворима въ водѣ, спиртѣ и Эфир При перегонкѣ ортофталевой кислоты выдѣляется частичка воды и получается фталевый ангидридъ $C_6H_4{=}^{CO}_{CO}{>}O$ который и возгоняется. Изофталевая и терефталевая кислоты возгоняются въ кристаллахъ

Изъ поликарбоновыхъ кислотъ замѣчательна БЕНЗОЛГЕКСАКАРБОНОВАЯ кислота, МЕЛЛИТОВАЯ, иначе МЕДОВАЯ кислота $C_6(COOH)_6$

Она находится готовой въ природѣ въ видѣ алюминіевой соли $C_{12}Al_2O_{12}$, въ минералѣ "МЕЛЛИТЪ" или "МЕДОВЫЙ КАМЕНЬ", который находятъ въ залежахъ лигнита и бураго угля. Кислота отличается прочностью, очень постоянна и трудно растворима въ холодной водѣ. Вообще слѣдуетъ замѣтить, что при увеличеніи числа карбоксильныхъ группъ, прочность кислоты не уменьшается. Присутствіе водныхъ остатковъ дѣлаетъ карбоксилы выдѣляемыми, такъ что одни карбоксилы независимо отъ ихъ числа, держатся прочно въ кислотахъ.

--))((--

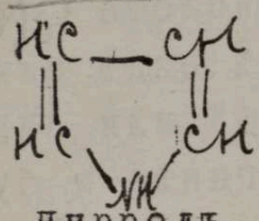
Всѣ разсмотрѣнныя соединенія суть производныя бензола, слѣдовательно представляютъ кольцеобразную, замкнутую цѣпь углеродовъ. Но есть соединенія, которыя представляютъ замкнутыя цѣпи, содержащія кромѣ углеродовъ другіе многоатомные элементы (азотъ, кислородъ, сѣру). Замкнутую цѣпь, состоящую изъ четырехъ углеродовъ, соединенныхъ кислородомъ, имѣетъ - ФУРФУРАНЪ, связанныхъ сѣрой - имѣетъ ТІОФЕНЪ и связанныхъ азотомъ - ПИРРОЛЪ

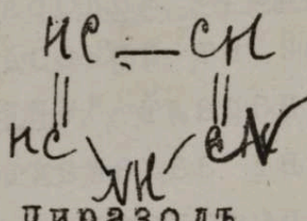


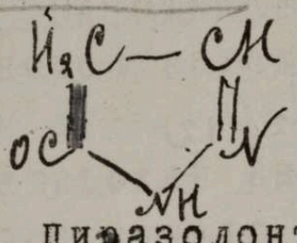
Фурфуранъ Тіофенъ Пирролъ

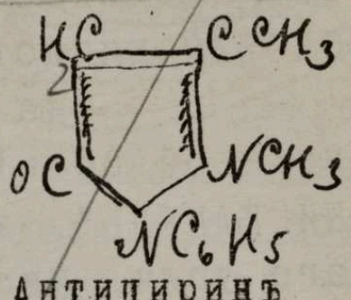
Фурфуранъ, тіофенъ и пирролъ многими свойствами напоминаютъ бензолъ. Въ особенности тіофенъ такъ похожъ на бензолъ, что ихъ трудно отличить другъ отъ друга по запаху и точкѣ кипѣнія. Эти три вещества во многихъ отношеніяхъ сходны между собой: въ водѣ трудно растворимы, легко растворимы въ спиртѣ и эфирѣ. При замѣщеніи группы CH въ пирролѣ азотомъ получается ПИРАЗОЛЪ $C_3H_4N_2$, изъ котораго можно получить ПИРАЗОЛОНЪ $C_3H_4N_2O$ а отсюда введеніемъ

фенильной и двухъ метильныхъ группъ получается ФЕНИЛЪ-ДИМЕТИЛЪ-ПИРАЗОЛОНЪ или АНТИПИРИНЪ

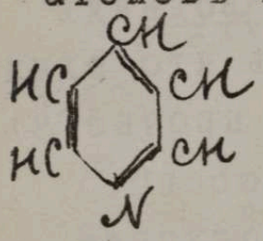

Пирролъ

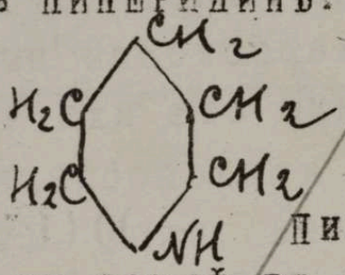

Пиразолъ


Пиразолонъ

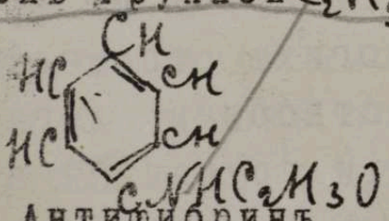

Антипиринъ

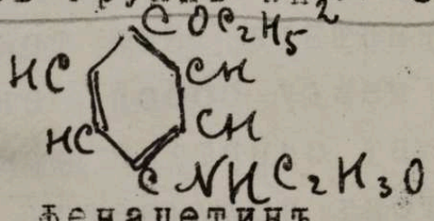
Замкнутую цѣпь изъ пяти метиленовыхъ группъ и одного азота представляетъ ПИРИДИНЪ, который присоединяя шесть атомовъ водорода, даетъ ПИПЕРИДИНЪ:


Пиридинъ


Пиперидинъ

Пиперидинъ находится въ перцѣ въ видѣ алкалоида ПИПЕРИНА, который представляетъ соединеніе пиперидина съ пиперинoвой кислотой: кольцо пиридина съ бензольнымъ кольцомъ даетъ строеніе ХИНОЛИНА: Изслѣдованія послѣдняго времени показали, что нѣкоторые алкалоиды, напр., ХИНИНЪ, СТРИХНИНЪ и др. построены по типу хинолина или пиридина. Этотъ фактъ имѣетъ большое значеніе для синтеза хинина и другихъ алкалоидовъ. Упомянемъ еще о двухъ веществахъ, употребляемыхъ въ медицинѣ, какъ жаропонижающія средства, это АНТИФИБРИНЪ и ФЕНАЦЕТИНЪ. Антифибринъ представляетъ амидобензолъ, въ которомъ водородъ въ NH_2 замѣщенъ группой C_2H_3O. это есть АЦЕТАНИЛИДЪ. Фенацетинъ есть пара-амидофенолъ $C_6H_4OHNH_2$, въ которомъ водородъ въ OH замѣщенъ группой C_2H_5, а водородъ въ группѣ NH_2 - C_2H_3O


Антифибринъ


Фенацетинъ

ИНДИГО

Группа индиго состоитъ изъ нѣсколькихъ тѣлъ съ однимъ бензольнымъ ядромъ (само индиго состоитъ изъ двухъ бензольныхъ ядеръ). Эти тѣла группируются около основного вещества СИНЯГО ИНДИГО. Производныя индиго имѣютъ то значеніе, что изученіе ихъ привело къ возможности синтеза индиго. Синее индиго есть очень прочная краска, называемая въ продажѣ КУБОВОЙ КРАСКОЙ и извѣстная съ глубокой древности (на египетскихъ муміяхъ найдены ткани, окрашенныя въ индиго, свидѣтельствующія какъ о давности употребленія индиго, такъ и о его прочности). Индиго находится въ тропическихъ растеніяхъ, принадлежащихъ къ семейству Indigofera (лучшее индиго получается изъ растенія Indigofera tinctoria) и въ нѣкоторыхъ растеніяхъ умѣреннаго пояса, напр. въ вайдѣ (Isatis tinctoria). Индиго не содержится въ растеніяхъ свободнымъ, а въ видѣ желтоватаго соединенія - глюкозида ИНДИКАНА, которое при дѣйствіи нѣкоторыхъ ферментовъ или при кипяченіи съ слабыми минеральными кислотами, распадается на синее индиго, иначе называемое ИНДИГОТИНОМЪ и вещество подобное глюкозѣ.

Продажное индиго добывается въ Остъ и Вестъ-Индіи, въ Южной Америкѣ, Египтѣ и другихъ теплыхъ странахъ. Срѣзанныя растенія помѣщаются въ большіе чаны и обливаются водой. Наступаетъ броженіе, при которомъ индиканъ разлагается съ образованіемъ индиго. Жидкость дѣлается зеленой, а потомъ синей. По окончаніи броженія жидкость переливается въ другой чанъ. Она содержитъ красящее вещество въ растворѣ. Послѣднее въ соприкосновеніи съ воздухомъ окисляется и даетъ нерастворимое индиго, которое осаждается. Чтобы ускорить образованіе и выдѣленіе индиго, жидкость тщательно размѣшиваютъ, чѣмъ достигается болѣе полное сопри

косновеніе ея съ воздухомъ. Наконецъ жидкость сливаютъ, индиго выжимаютъ, высушиваютъ и пускаютъ въ продажу.

Вещество добытое этимъ путемъ имѣетъ темно синій цвѣтъ оно содержитъ кромѣ индиготина примѣсь другихъ красящихъ веществъ. Но цѣнность его обусловливается содержаніемъ въ немъ синяго индиго. Постороннія красящія вещества были изслѣдованы и описаны еще Берцеліусомъ (1827) Сюда относятся: желтое, бурое (коричневое), красное и голубое индиго, индиговый клей. Синяго индиго въ лучшихъ сортахъ содержится не болѣе 60%-70%. Для полученія изъ продажнаго индиго чистаго синяго индиго пользуются нерастворимостью индиго въ щелочахъ и кислотахъ и способностью возстановляться и переходить въ бѣлое, растворимое въ щелочахъ и подъ вліяніемъ воздуха переходящее обратно въ синее индиго.

Какъ возстановитель берутъ глюкозу: виноградный сахаръ паточный сахаръ (нечистая глюкоза) и др. Мелко истертое продажное индиго смѣшивается съ равнымъ по вѣсу количествомъ виноградного сахара, смѣсь затѣмъ обливается крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра, склянка дополняется водой или спиртомъ, плотно закупривается и ей даютъ стоять нѣсколько часовъ. Подъ вліяніемъ виноградного сахара синее индиго переходитъ въ бѣлое, а послѣднее растворяется въ щелочной жидкости. Растворъ фильтруютъ при возможно маломъ доступѣ воздуха въ разведенную соляную кислоту, отчего выдѣляется бѣлое индиго, которое окисляясь въ воздухѣ, переходитъ въ синее индиго.

Формула синяго индиго $C_{16}H_{10}N_2O_2$ Синее индиго представляетъ собою кристаллическій порошокъ темно-синяго цвѣта съ красноватымъ отливомъ, который отъ давленія переходитъ въ мѣднокрасный цвѣтъ съ металлическимъ блескомъ Индиго нерастворимо въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, въ щелочахъ и разведенныхъ кислотахъ; оно не имѣетъ ни запаха, ни

вкуса. Индиго растворяется въ расплавленномъ параффинѣ, въ горячемъ фенолѣ, анилинѣ, терпентинномъ маслѣ, въ сивушномъ маслѣ, вообще въ веществахъ съ большимъ частичнымъ вѣсомъ; при нагрѣваніи индиго возгоняется въ видѣ призмъ темно-синяго цвѣта, отчасти разлагаясь. Подъ уменьшеннымъ давленіемъ индиго возгоняется безъ разложенія. При 300 синее индиго превращается въ пары пурпурово-краснаго цвѣта. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ при обыкновенной температурѣ синее индиго растворяется съ желтовато-зеленымъ цвѣтомъ, при стояніи переходящимъ въ синій (происходитъ образованіе сульфокислоты) Изъ соединеній синяго индиго замѣчательны двѣ сульфокислоты ИНДИГОМОНОСУЛЬФОКИСЛОТА $C_{16}H_8N_2O_2(SHO_3)_2$ и ИНДИГОДИСУЛЬФОКИСЛОТА $C_{16}H_9N_2SHO_3$ Индигомоносульфокислота получается раствореніемъ синяго индиго въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и нагрѣваніемъ продолжительное время этого раствора. Эта кислота представляетъ синій порошокъ, растворимый въ водѣ и спиртѣ, но нерастворимый въ слабыхъ кислотахъ. Съ основаніями сульфокислота образуетъ соли трудно растворимыя, практическаго значенія онѣ не имѣютъ.

Дисульфокислота получается нагрѣваніемъ индиго съ дымящейся сѣрной кислотой Она легко растворима въ водѣ, спиртѣ и имѣетъ темно-синій цвѣтъ Шерсть имѣетъ свойство поглощать дисульфокислоту въ водномъ растворѣ. Соли дисульфокислоты большею частью трудно растворимы въ водѣ, даже соли калія и натрія. Натріевая соль дисульфокислоты $C_{16}H_8N_2O_2(SNaO_3)_2$ извѣстна подъ именемъ ИНДИГОКАРМИНА и употребляется какъ краска. Подъ вліяніемъ возстановляющихъ веществъ (глюкозы въ щелочномъ растворѣ желѣзнаго купороса, гидросѣрнистой кислоты, цинковой пыли и др.) синее индиго присоединяетъ два атома водорода и переходитъ въ бѣлое индиго $C_{16}H_{12}N_2O_2$ вещество нерастворимое въ чистой водѣ, но легко растворимое въ ней въ присутствіи щелочей.

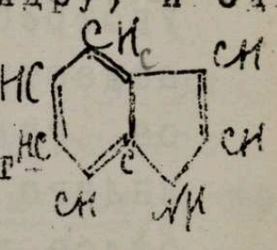
оно также растворяется въ спиртѣ, эфирѣ. На воздухѣ бѣлое индиго быстро окисляется и превращается снова въ синее индиго. Окрашиваніе тканей (шерсти) посредствомъ индиго производится двумя способами: шерсть опускаютъ въ водный растворъ индигодисульфокислоты, или же синее индиго посредствомъ броженія превращаютъ въ бѣлое индиго, пропитываютъ имъ ткань и затѣмъ подвергаютъ дѣйствію воздуха, образующееся синее индиго осаждается на волокнахъ. При ситцепечатаніи вмѣсто индиго выгоднѣе брать смѣсь ортонитрофенилпропіоловой кислоты и какого нибудь щелочного возстановителя (напр ксантагеновокислый калій), которая подъ вліяніемъ смѣси пара съ воздухомъ даетъ индиговую синь.

Синтетически синее индиго въ первый было получено Байеромъ въ 1880 году изъ ортонитрофенилпропіоловой кислоты дѣйствіемъ возстановляющихъ веществъ (глюкозы въ щелочномъ растворѣ $Ba(OH)_2$).

ТѢЛА, ПРИМЫКАЮЩІЯ КЪ ИНДИГО.

Сюда относятся четыре вещества: ИНДОЛЪ, ОКСИНДОЛЪ, ДІОКСИИНДОЛЪ и ИЗАТИНЪ; всѣ четыте вещества получаются изъ орто-соотвѣтствующихъ соединеній и представляютъ постепенно окисляющіе продукты.

ИНДОЛЪ $C_6H_4<^{CH=CH}_{NH}$ Въ составъ индола входитъ амидная группа. Въ индолѣ имѣется замкнутая цѣпь, состоящая изъ бензольнаго ядра и ядра, включающаго четыре атома углерода (изъ которыхъ два принадлежатъ бензольному ядру) и одинъ атомъ азота, т.е. ядра пиролла. Индолъ получается при перегонкѣ бѣлаго индиго съ цинковой пылью. Это есть кристаллическое вещество, растворимое въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ, плавится при 52, кипитъ при 245, перегоняется съ водяными парами. Индолъ играетъ роль слабаго основанія,



соли котораго разлагаются уже при кипяченіи съ водой. Синтетически индолъ получается изъ ортонитрокоричной и изъ ортонитрофенилпропіоловой кислоты нагрѣваніемъ съ ѣдкимъ кали (отнимающимъ угольный ангидридъ) и желѣзными опилками (дѣйствующими возстановляюще)

$$C_6H_4\begin{matrix}-C\equiv C-COOH\\-NO_2\end{matrix} + 2H - CO_2 - O_2 = C_6H_4\begin{matrix}-CH=CH\\-NH\end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}-CH=CH-COOH\\-NO_2\end{matrix} - CO_2 - O_2 = C_6H_4\begin{matrix}-CH=CH\\-NH\end{matrix}$$

Моск. Механ.-Машиностр. Ин-т БИБЛИОТЕКА им. Н. Э. Баумана

Если черезъ воду, въ которой взмученъ индолъ, пропустить озонъ, то получается синій осадокъ индиго:

$$2C_8H_7N + 2O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$$

Изъ производныхъ индола извѣстны МЕТИЛЪ-ИНДОЛЪ $C_6H_4\begin{matrix}-CH=CH\\-N\,CH_3\end{matrix}$ Изомеръ метилъ индола - СКАТОЛЪ есть индолъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода въ бензольномъ ядрѣ замѣщенъ группой CH_3: $C_6H_3CH_3\begin{matrix}-CH=CH\\-NH\end{matrix}$ Скатолъ есть продуктъ гніенія бѣлковыхъ веществъ, находится въ человѣческихъ экскрементахъ. Въ группу индола входятъ слѣдующія вещества

$CH=CH$	CH_2-CO	$CHOH-CO$	$CO-COH$
C_6H_4-NH	C_6H_4-NH	C_6H_4-NH	C_6H_4-N
Индолъ	Оксиндолъ	Діоксиндолъ	Изатинъ

Оксиндолъ, діоксиндолъ и изатинъ представляютъ послѣдовательные продукты окисленія индола. Эти вещества связаны реакціями окисленія и возстановленія. Изатинъ подъ вліяніемъ амальгамы натрія переходитъ въ діоксиндолъ

$$C_8H_5NO_2 + H_2 = C_8H_7NO_2$$

діоксиндолъ при дѣйствіи олова и соляной кислоты въ избыткѣ превращается въ оксиндолъ

$$C_8H_7NO_2 + H_2 = C_8H_7NO + H_2O$$

Оксиндолъ при перегонкѣ съ цинковой пылью переходитъ въ безкислородное соединеніе индолъ

$$C_8H_7NO + H_2 = C_8H_7N + H_2O$$

обратная реакція перехода отъ одного тѣла къ другому окисленіе начинается со второго члена. Оксиндолъ уже при стояніи на воздухѣ переходитъ въ діоксиндолъ. Діоксиндолъ при дѣйствіи слабыхъ окисляющихъ веществъ превращается въ изатинъ. Отъ индола путемъ окисленія нельзя перейти къ оксиндолу, что легко объясняется при взглядѣ на строеніе этихъ веществъ. Въ оксиндолѣ находится группа CH_2, не имѣющаяся въ индолѣ. При окисленіи вообще не наблюдается перехода группы CH въ группы CH_2, CH_3 слѣдовательно и при окисленіи индола не можетъ образоваться группа CH_2. Окисленіемъ индола прямо получается синее индиго:

$$2C_8H_7N + 2O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$$

Изатинъ получается окисленіемъ синяго индиго при помощи азотной или хромовой кислоты:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2C_8H_5NO_2$$

Изатинъ представляетъ кристаллическое тѣло желтокраснаго цвѣта, мало растворимъ въ холодной водѣ, хорошо растворимъ въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Плавится и возгоняется, отчасти разлагаясь. Въ составъ изатина входитъ водный остатокъ, который при дѣйствіи пятихлористаго фосфора, замѣщается хлоромъ; образуется соединеніе ИЗАТИНЪ-ХЛОРИДЪ $\begin{matrix} CO - CCl \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4 - N \end{matrix}$ Изатинъ хлоридъ при дѣйствіи амальгамы натрія и воды, переходитъ въ синее индиго:

$$2C_8H_4NOCl + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2HCl$$

Такимъ образомъ двѣ реакціи - переходъ индола путемъ окисленія въ синее индиго и превращеніе изатина дѣйствіемъ возстановляющаго средства въ синее индиго - устанавливаютъ круговую связь между индиго и тѣлами индоловаго ряда

Промежуточныя соединенія ОКСИИНДОЛЪ и ДІОКСИИНДОЛЪ получаются изъ изатина путемъ возстановленія, представляют

бѣлая кристаллическія тѣла, легко растворимыя въ водѣ, легко окисляющіяся. Оксииндолъ получается также изъ орто амидо-атолуиловой кислоты, легко выдѣляющей частицу воды

$$C_6H_4 \begin{matrix} -CH_2-COOH \\ -NH_2 \end{matrix} (1,2) = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} > CO + H_2O$$

Оксииндолъ не переходитъ прямо въ синее индиго. Изомерно же съ нимъ соединеніе ИНДОКСИЛЪ даетъ при окисленіи синее индиго. Строеніе индоксила принимается такое: COH=CH Изъ этой формулы видно, что синее индиго образуется конденсаціей двухъ частицъ индоксила.

СТРОЕНІЕ ИНДИГО.

Изъ различныхъ формулъ, которыя были предлагаемы для представленія строенія индиго, наиболѣе цѣлесообразная лучше и полнѣе другихъ, разъясняющая свойства синяго индиго - является формула синяго индиго, данная кіевскимъ профессоромъ Н.Н. Алексѣевымъ, который присоединяетъ синее индиго къ азосоединеніямъ. Припоминая вообще реакціи полученія синяго индиго и въ частности реакцію Байера, особенно принимая во вниманіе легкій переходъ синяго индиго въ бѣлое черезъ присоединеніе водорода и обратное превращеніе бѣлаго индиго въ синее легкимъ отщепленіемъ водорода - не трудно замѣтить въ свойствахъ синяго индиго тѣ особенности, которыя характерны для азосоединеній Подобнымъ же образомъ азотѣла при дѣйствіи возстановляющихъ средствъ легко переходятъ въ гидроазосоединенія и обратно гидроазотѣла при окисленіи, выдѣляя водородъ, превращаются въ азотѣла. Алексѣевъ принималъ такой составъ синяго индиго

$$\begin{matrix} COH = C = C = COH \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \end{matrix}$$

(Группа азота находится въ ортоположеніи). Эта формула отлично объясняетъ всѣ реакціи синяго индиго. Напр. при

оводороженіи синяго индиго получается бѣлый. Этотъ переходъ непосредственно напоминаетъ превращеніе азотѣлъ въ гидроазосоединенія:

$$\begin{matrix} COH = C = C = COH \\ C_6H_4 - NH - NH - C_6H_4 \end{matrix}$$

При перегонкѣ бѣлаго индиго съ цинковой пылью получается индолъ $\begin{matrix} CH = CH \\ C_6H_4 - NH \end{matrix}$ Въ этомъ случаѣ происходитъ расщепленіе частицы бѣлаго индиго и оводороженіе въ отщепленныхъ частяхъ углеродныхъ атомовъ, чрезъ замѣну воднаго остатка одного углерода водородомъ и черезъ присоединеніе къ другому углероду этома водорода. При окисленіи синяго индиго образуется изатинъ: $\begin{matrix} CO - COH \\ C_6H_4 - N \end{matrix}$ И тутъ происходитъ расщепленіе частицы синяго индиго, въ отщепленныхъ частицахъ совершается окисленіе настолько насколько возможно.

Синтетическая реакція полученія синяго индиго изъ ортонитрофенилпропіоловой кислоты также хорошо объясняется структуоной формулой Алексѣева. Въ этой реакціи участвуютъ двѣ частицы ортонитрофенилпропіоловой кислоты:

$$\begin{matrix} C_6H_4 - C \equiv C - COOH \\ NO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HOOC - C \equiv C \\ O_2N \end{matrix} > C_6H_4$$

Кислота берется въ щелочномъ растворѣ (избытокъ барита) въ присутствіи слабаго возстановителя. При дѣйствіи $Ba(OH)_2$ отщепляются двѣ частицы угольнаго ангидрида. Возстановляющее дѣйствіе глюкозы заставляетъ нитрогруппы, въ силу слабаго дѣйствія возстановителя и въ силу ихъ ортоположенія, окислять сосѣдніе угли въ COH при чемъ сами нитрогруппы превращаются въ азотъ, слагающійся въ діазогруппу:

$$\begin{matrix} COH = C = C - COH \\ C_6H_4 - N = N - C_6H_4 \end{matrix}$$

АРОМАТИЧЕСКІЯ ПРОИЗВОДНЫЯ МЕТАНА

Разсмотримъ производныя ароматическаго ряда, представляющія нѣсколько бензольныхъ ядеръ, связанныхъ углеродомъ жирнаго ряда - углеродомъ метана.

Производныя метана представляютъ болотный газъ, въ которомъ одинъ, два или три водорода замѣщены фенильными группами C_6H_5 или другими ароматическими углеводородными остатками. Однозамѣщенный метанъ - МОНОФЕНИЛМЕТАНЪ есть толуолъ $CH_3C_6H_5$.

ДИФЕНИЛМЕТАНЪ $CH_2(C_6H_5)_2$ получается при нагрѣваніи хлористаго бензила съ бензоломъ въ присутствіи цинковой пыли или хлористаго алюминія:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5CH_2C_6H_5 + HCl$$

Эта реакція общая для полученія двузамѣщенныхъ метана, можно брать гомологи бензола или другія производныя его. Во всѣхъ случаяхъ реакція идетъ такъ же: двѣ взятыя группы соединяются вмѣстѣ посредствомъ метиленовой группы

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5OH = C_6H_5CH_2C_6H_4OH + HCl$$

Разсмотримъ другую реакцію полученія дифенилметана - конденсаціей частицъ бензола при помощи альдегида. На смѣсь бензола и формальдегида дѣйствуютъ крѣпкой сѣрной кислотой при сильномъ охлажденіи:

$$2C_6H_6 + CH_2O = CH_2(C_6H_5)_2 + 2H_2O$$

Сѣрная кислота берется для поглощенія образующейся воды. Можно брать вмѣсто формальдегида ацетальдегидъ и его производныя, вмѣсто бензола можно брать гомологи бензола или его производныя. Формальдегидъ есть вещество газообразное, почему брать его неудобно. Можно пользоваться его пара-видоизмѣненіемъ - твердымъ кристаллическимъ тѣломъ, реакція идетъ также. Лучше брать вмѣсто формальдегида ацеталь:

$$CH_2{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + 2C_2H_6O$$

Дифенилметанъ или бензилбензолъ $C_6H_5CH_2C_6H_5$ есть твердое кристаллическое тѣло съ апельсиннымъ запахомъ. Плавится при 26, кипитъ при 262; въ водѣ не растворяется,

легко растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. Самая замѣчательная производная метана есть ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ $CH(C_6H_5)_3$ Трифенилметанъ служитъ типичнымъ основнымъ веществомъ, родоначальникомъ анилиновыхъ, фенольныхъ, фталевыхъ красокъ: фуксина, азелаина, Hofmann's violett, Jodgrün Anilinblau малахитовой зелени Bleu de Paris, аурина, фенолфталеина и др. Эти краски представляютъ производныя трифенилметана, такъ что трифенилметанъ является какъ бы структурнымъ типомъ для этихъ красокъ. Онѣ получаются при такихъ реакціяхъ, гдѣ слагается самъ трифенилметанъ. Трифенилметанъ получается при дѣйствіи бензола на хлороформъ въ присутствіи хлористаго алюминія, который играетъ роль вещества, отнимающаго элементы HCl:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$$

Трифенилметанъ есть твердое кристаллическое тѣло, трудно растворимое въ холодномъ спиртѣ, легко растворимое въ кипящемъ спиртѣ, въ эфирѣ и бензолѣ. Плавится при 92, кипитъ и перегоняется безъ разложенія при 355. Образованіе красокъ схематически можно представить такъ: изъ трифенилметана $CH(C_6H_5)_3$ получается $(C_6H_4R)_3COH$ КАРБИНОЛЪ основное вещество, безцвѣтное, способное образовать соли, которыя при нагрѣваніи выдѣляютъ воду и даютъ краски.

Всѣ фенилметаны $CH_3C_6H_5$; $CH_2\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}$; $CH\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}$ замѣчательны по легкости окисленія водорода метана, такъ толуолъ при окисленіи слабой азотной кислотой, образуетъ бензойную кислоту C_6H_5COOH. Изъ дифенилметана окисленіемъ легко получается ДЕФЕНИЛКЕТОНЪ $C_6H_5COC_6H_5$ легче всѣхъ подвергается окисленію трифенилметанъ. При извѣстныхъ замѣщающихъ въ фенилахъ группахъ трифенилметанъ окисляется уже при стояніи на воздухѣ - водородъ метана превращается въ водный остатокъ и получается ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛЪ $\begin{smallmatrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{smallmatrix}>COH-C_6H_5$. Если на трифенилметанъ дѣйствовать крѣпкой азотной кислотой (уд.в.1,5), тогда окисленіе не

происходитъ: крѣпкая азотная кислота нитрируетъ трифенилметанъ, при чемъ нитрируются легко всѣ три фенильныя группы. Образуется ТРИНИТРО-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ $\begin{matrix}NO_2C_6H_4\\NO_2C_6H_4\end{matrix}>CHC_6H_4NO_2$ При возстановленіи тринитро-трифенилметана (посредствомъ цинковой пыли и крѣпкой уксусной кислоты) получается аминъ - ПАРАЛЕЙКАНИЛИНЪ $\begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}>CHC_6H_4NH_2$ это есть ТРІАМИДО-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ.

Если тринитро-трифенилметанъ $CH(C_6H_4NO_2)_3$ окислять азотной кислотой или хромовой, то водородъ группы CH окисляется въ водный остатокъ и образуется ТРИНИТРО-ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛЪ: $\begin{matrix}NO_2C_6H_4\\NO_2C_6H_4\end{matrix}>COH-C_6H_4NO_2$ Если тринитро-трифенилкарбинолъ возстановлять при помощи цинковой пыли, то группы NO_2 превращаются въ группы амидныя и получается ТРІАМИДО-ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛЪ или ПАРАРОЗАНИЛИНЪ $\begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}>COH-C_6H_4NH_2$ (Прибавка "пара" въ названіяхъ паралейканилинъ и парарозанилинъ не имѣютъ ничего общаго съ тѣмъ значеніемъ, которое раньше устансвлено при изомеріи двузамѣщенныхъ бензоловъ. Это просто остатокъ старинныхъ названій, когда этими наименованіями имѣли цѣль отличить вещества другъ отъ друга).

Паралейканилинъ $CH(C_6H_4NH_2)_3$ и парарозанилинъ $COH(C_6H_5NH_2)_3$ суть гомологи настоящихъ лейканилина и розанилина и отличаются отъ послѣднихъ тѣмъ, что соли ихъ не даютъ красокъ. Настоящій ЛЕЙКАНИЛИНЪ представляетъ паралейканилинъ $(C_6H_4NH_2)_3CH$ въ которомъ одна фенильная группа замѣщена толуидинной группой: $\begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}>CH-C_6H_3CH_3NH_2$ Точно также настоящій РОЗАНИЛИНЪ представляетъ парарозанилинъ, въ которомъ одна фенильная группа замѣнена толуидинной: $\begin{matrix}NH_2C_6H_4\\NH_2C_6H_4\end{matrix}>COH-C_6H_3CH_3NH_2$

А М И Д О Т Р И Ф Е Н И Л М Е Т А Н Ы

Въ трифенилметанахъ амидныя группы могутъ замѣщать водородъ или въ одной фенильной группѣ, или въ двухъ, или

наконецъ въ трехъ фенильныхъ группахъ.

МОНОАМИДО-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH-C_6H_4NH_2$ интереса не представляетъ.

ДІАМИДО-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ $C_6H_5-CH<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$ даетъ уже краски. Это есть первообразъ краски - малахитовой зелени. Діамидо-трифенилметанъ получается по реакціи конденсаціи посредствомъ альдегида. Берутся: хлористоводородныя соли анилина и бензальдегидъ въ присутствіи хлористаго цинка, отнимающаго воду, затѣмъ смѣсь нагрѣвается:

$$2C_6H_5NH_2+C_6H_5COH=C_6H_5-CH<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}+H_2O$$

Діамидо-трифенилметанъ представляетъ кристаллическое тѣло, растворимое въ горячей водѣ, даетъ соли, которыя при окисленіи обращаются въ краски. Общая схема, механизмъ образованія красокъ таковъ. При окисленіи соли соединенія $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4NH_2,HCl\\C_6H_4NH_2,HCl\end{matrix}$ группа CH гидроксилируется, превращаясь въ $C_6H_5COH<\begin{matrix}C_6H_4NH_2,HCl\\C_6H_4NH_2,HCl\end{matrix}$ Полученный гидроксильный остатокъ съ водородомъ одной частицы соляной кислоты образуетъ пай воды, который выдѣляется и образуется краска.

$$HCl,NH_2-C_6H_4-C<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4\\NH_2Cl\end{matrix}$$

Такимъ образомъ образуется краска БЕНЗАЛЪ-ВІОЛЕТЪ (Benzal violett) эта краска мало употребляется по причинѣ ея непрочности. Если діамидо-трифенилметанъ $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$ метилировать (при дѣйствіи іодистаго метила и метиловаго спирта), то водороды обѣихъ группъ амидныхъ замѣстятся метильными группами: $C_6H_5CH<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ Образуется соединеніе ТЕТРАМЕТИЛДІАМИДО-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ - является основнымъ углеводородомъ краски МАЛАХИТОВОЙ ЗЕЛЕНИ, очень цѣнной по тѣмъ красивымъ зеленымъ оттѣнкамъ, какіе даетъ эта краска.

Тетраметилдіамидо-трифенилметанъ или ЛЕЙКО-МАЛАХИТОВАЯ ЗЕЛЕНЬ (приставка "лейко" происходящая отъ греческаго

слова λευκὸς безцвѣтный, бѣлый вообще обозначаетъ, что окисленіе или краска еще не произошли), легко окисляется даже подъ вліяніемъ кислорода воздуха (происходитъ гидроксилированіе группы CH), образуется соединеніе

$C_6H_5-COH<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ ТЕТРАМЕТИЛДІАМИДО-ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛЪ - основаніе малахитовой зелени. Это соединеніе выдѣляютъ изъ солей (малахитовая зелень) дѣйствіемъ щелочей. Свободный карбинолъ представляетъ бѣлое кристаллическое тѣло, растворимое въ горячей водѣ, плавится при 130. При возстановленіи посредствомъ цинка и соляной кислоты онъ превращается опять въ лейкомалахитовую зелень. Свободное основаніе растворяется въ кислотахъ, образуя почти безцвѣтную жидкость При долгомъ стояніи, скорѣе при нагрѣваніи, растворъ окрашивается въ зеленый цвѣтъ и подъ конецъ превращается въ густую зеленую массу краски - малахитовой зелени, въ этомъ случаѣ образуются соли ангидро-основанія- малахитовыя зелени. Вѣроятно, при этомъ сперва получаются соли карбинола, которыя затѣмъ вслѣдствіе внутренней конденсаціи, выдѣляютъ воду и переходятъ въ соли, не содержащія кислорода (малахитовыя зелени):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\cdot HCl\\OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4\\N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$$

Вообще краска получается въ томъ случаѣ, когда изъ соли выступаетъ частица воды, такъ что краска, собственно, представляетъ соль ангидрооснованія. Напр., розанилины (соли розанилина $\begin{matrix}H_2NC_6H_4\\H_2NC_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\NHHX\end{matrix}$) суть производныя дифенилтолилметана $C_{20}H_{18}=(C_6H_5)_2CH(C_6H_4CH_3)$ или карбиноловаго основанія $C_{20}H_{20}(OH)N_3$ и могутъ быть названы также солями ангидрооснованія состава: $C_{20}H_{19}N_3$ это ангидро-основаніе, какъ и ему подобныя, въ свободномъ видѣ непостоянно; выдѣленное изъ его солей, тотчасъ присоединя-

етъ частицу воды и переходитъ въ карбиноловое основаніе. Малахитовая зелень употребляется не просто въ видѣ основанія, а въ видѣ солей: щавелевой кислоты $2C_{23}H_{24}N_2 3C_2H_2O_4$ или въ видѣ двойной соли хлористаго цинка:

$$3(C_{23}H_{25}N_2Cl)2ZnCl_2 + 2H_2O$$

Эти соли легко растворимы въ водѣ, хорошо кристаллизуются Ихъ растворы окрашиваютъ животныя и протравленныя растительныя ткани въ темный, интенсивный зеленый цвѣтъ. Дѣйствіемъ щелочей на эти соли выдѣляется свободное карбиноловое основаніе.

ФУКСИНЪ.

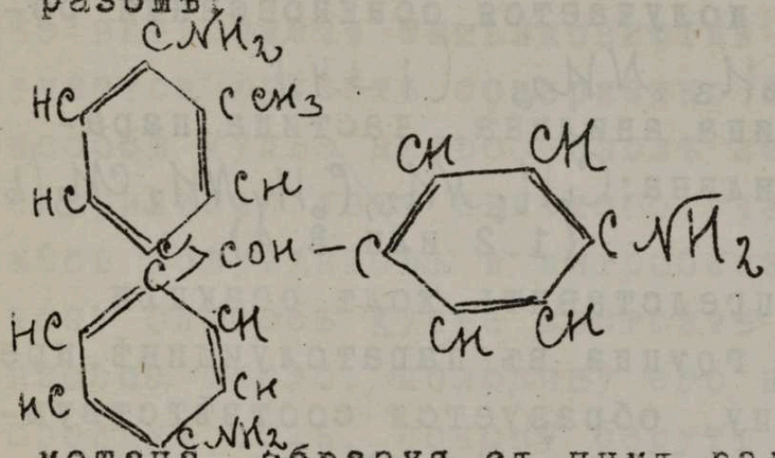
Фуксинъ $\begin{matrix} H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ NH_2Cl \end{matrix}$ есть производная карбиноловаго основанія или соль ангидрооснованія $C_{20}H_{19}$ Основное вещество фуксина - розанилинъ $COH < \begin{matrix} (C_6H_4NH_2)_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix}$ получается окисленіемъ тріамидо-дифенилтолилметанъ, или лейканилина $CH < \begin{matrix} (C_6H_4NH_2)_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix}$. Розанилинъ бѣлое кристаллическое вещество, легко растворимое въ кислотахъ, образуя соли присоединеніемъ одного или трехъ эквивалентовъ кислоты: Трехкислотныя соли мало прочны, такъ что разлагаются даже отъ дѣйствія воды на болѣе постоянныя однокислотныя соли, легко выдѣляющія частицу воды и превращающіяся въ интенсивно-окрашенныя соединенія, имѣющія примѣненіе какъ краски:

$$\begin{matrix} H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \end{matrix} > C\boxed{OH - C_6H_3NH_2HCl} = \begin{matrix} H_2NC_6H_4 \\ H_2NC_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ NH_2Cl \end{matrix} + H_2O$$

Хотя при образованіи красокъ группы, входящія въ составъ краски сами собой становятся на соотвѣтственныя мѣста, тѣмъ не менѣе важно знать заранѣе расположеніе входящихъ.

Въ розанилинѣ и леканилинѣ амидныя группы находятся во всѣхъ трехъ бензольныхъ ядрахъ въ ПАРАПОЛОЖЕНІИ по отношенію къ мѣсту соединенія углерода въ метанѣ. Метиль-

ная группа находится въ метаположеніи относительно мѣста прикрѣпленія метаннаго углерода, такъ что въ отношеніи группы NH_2 метильная группа имѣется въ ортоположеніи. Напр., структура розанилина изображается слѣдующимъ образомъ:



только при такомъ расположеніи элементовъ во входящихъ группахъ, получается краска. Въ соляхъ розанилина, какъ и въ малахитовой зелени, въ бензолъ-віолетѣ слѣдуетъ предположить, что амидный азотъ связанъ съ углеродомъ метана, образуя съ нимъ радикалъ, обусловливающій красящія свойства данныхъ соединеній.

Розанилиновыя соли (фуксинъ) въ техникѣ приготовляютъ изъ анилиноваго масла (смѣсь, состоящая изъ анилина, пара и орто-толуидиновъ), окисляя его посредствомъ металлическихъ солей (какъ, напр., хлорнымъ оловомъ, азотной окисью ртути) или посредствомъ мышьяковой кислоты. Если же употребляютъ чистый анилинъ, то при окисленіи его не образуется красокъ. При употребленіи чистаго анилина и паратолуидина, образуется парарозанилинъ. Отгонъ каменноугольнаго дегтя свыше 89 представляетъ смѣсь бензола и толуола, которая и идетъ на переработку въ фуксинъ. Эта смѣсь нитрируется, возстановляется, образуются анилинъ, пара и орто-толуидны, что важно для приготовленія фуксина. Для образованія фуксина всѣ эти вещества должны быть въ пайныхъ отношеніяхъ, въ анилиновомъ же маслѣ толуидины находятся въ измѣняющихся отношеніяхъ. Обыкновенно для приготовленія фуксина берется чистый толуидинъ (орто и пара) и соотвѣтствующее количество анилина. Смѣсь эту подвергаютъ окисленію, которое производится мышьяковой кислотой, преимущественно же нитробензоломъ по способу

Купье. Въ первомъ случаѣ анилиновое масло или опредѣленную смѣсь анилина и пара и орто-толуидина нагрѣваютъ въ желѣзныхъ ретортахъ съ мышьяковой кислотой въ крѣпкомъ растворѣ отъ 180 до 200 впродолженіе 7-10 часовъ, пока масса не приметъ металлическаго блеска. Изъ анилина, пара-толуидина и ортотолуидина получается обыкновенный розанилинъ: $(1,4)\ H_2NC_6H_4 > COH-C_6H_3NH_2\ (1,3,4)$
$(1,4)\ H_2NC_6H_4$

Въ реакціи участвуютъ частица анилина, частица паратолуидина и частица ортотолуидина: $C_6H_5NH_2, C_6H_4NH_2CH_3\ (1,4)$
$C_6H_4NH_2CH_3$ - - - - - - - - - - (1.2 или 3.4).

Предположительно можно такъ представить ходъ реакціи. Вначалѣ окисляется метильная группа въ паратолуидинѣ, превращаясь въ альдегидную группу, образуется соотвѣтствующій бензальдегидъ $C_6H_4NH_2COH$ - (1,4). Этотъ альдегидъ реагируетъ съ двумя остальными частицами, конденсируется съ ними, выдѣляя частицу воды, кислородъ которой берется изъ альдегидной группы, а атомы водорода изъ частицы ортотолуидина, при чемъ въ анилинѣ водородъ выступаетъ изъ параположенія:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_4{-}NH_2{-}CH_3\ (3,4) + C_6H_4{-}NH_2{-}COH = CH < \begin{matrix} C_6H_4NH_2\ (1,4) \\ C_6H_4NH_2\ (1,4) \\ C_6H_3CH_3NH_2\ (1,3,4) \end{matrix} + H_2O$$

Получается, такимъ образомъ, лейканилинъ. Окисленіе продолжается, водородъ метана превращается въ водный остатокъ и образуется розанилинъ. Такъ какъ окисленіе ведется при помощи мышьяковой кислоты, которая при этомъ раскисляется въ мышьяковистую - то получившійся продуктъ состоитъ преимущественно изъ мышьяковистой соли розанилина, ее обрабатываютъ водой и фультруютъ. Изъ раствора при охлажденіи выдѣляется фіолетовая краска; по прибавленіи поваренной соли выдѣляется хлористоводородный розанилинъ, который тотчасъ выдѣляетъ частицу воды, превращаясь въ фуксинъ. Въ данномъ случаѣ фуксинъ трудно очистить отъ мышьяка, что составляетъ громадный недостатокъ мышьяковистаго способа получанія фуксина, такъ какъ и работы при

крашеніи съ фуксиномъ, содержащимъ мышьякъ страшно вредны и кромѣ того фуксинъ употребляется для подкрашиванія конфектъ, сироповъ, винъ и т.п. Другой способъ окисленія анилиноваго масла посредствомъ нитробензола не имѣетъ недостатка перваго способа. Способъ Купье все болѣе и болѣе вытѣсняетъ мышьяковистый способъ, по этому способу получается фуксинъ совершенно безвреднимъ. Повидимому, въ способѣ Купье нитробензолъ играетъ только роль окислителя, не принимая самъ никакого участія, потому что, если брать смѣсь толуидиновъ и нитробензола, то фуксина не образуется. Способъ Купье состоитъ въ слѣдующемъ. Берутъ анилиновое масло, половину его превращаютъ въ хлористоводородную соль, почему берутъ не все количество анилиноваго масла - указываетъ опытъ. Вѣроятно объясняется тѣмъ, что при этомъ должно происходить окисленіе группы CH_3 въ паратолуидинѣ, которое и такъ то идетъ не особенно легко, а когда паратолуидинъ имѣется въ видѣ соли, группа CH_3 еще труднѣе окисляется. Потомъ прибавляютъ вторую половину анилиноваго масла, нѣсколько % желѣзныхъ спилокъ и нитробензола; смѣсь нагрѣвается до 180-190. Нитробензолъ отдаетъ свой кислородъ, возстановляясь въ анилинъ. Выдѣлившійся кислородъ окисляетъ группу CH_3 въ паратолуидинѣ, образуя параамидобензойный альдегидъ, который затѣмъ конденсируется съ частицею анилина и ортотолуидина въ лейкоснованіе, легко окисляющееся въ розанилинъ. Такъ какъ тутъ имѣется кислота, то образуется соль (хлористоводородная) розанилина, однокислотная, которая выдѣляетъ частицу воды, превращаясь въ окрашенную массу фуксина

При нагрѣваніи масса плавится, вспучивается, подъ конецъ успокаивается. Эту массу держатъ нѣкоторое время при температурѣ около 200°, при чемъ дѣлаютъ пробы, смотря на то, какія получаются капли фуксина. Когда капли

фуксина сдѣлаются хрупкими, разсыпчатыми, нагрѣваніе прекращаютъ и массу выщелачиваютъ водой. Сплавъ содержитъ массу постороннихъ веществъ. Имѣется избытокъ анилиноваго масла, собственно анилина; этотъ избытокъ можно значительно уменьшить, держа сплавъ болѣе продолжительное время при высокой температурѣ - анилинъ будетъ улетать; для той же цѣли сплавъ можно подвергать дѣйствію перегрѣтаго пара. Нѣкоторыя изъ постороннихъ веществъ въ сплавѣ утилизируются какъ краски, напр.,отсюда добывается коричневая краска, голубая краска Купье. Имѣется масса неизслѣдованныхъ веществъ черныхъ, некристаллическихъ, называемыхъ смолами. Такъ какъ фуксинъ растворимъ въ водѣ и совсѣмъ почти нерастворимъ въ водѣ, содержащей поваренную соль, то сплавъ подвергаютъ выщелачиванію до тѣхъ поръ, пока вода не сдѣлается безцвѣтной или свѣтло- розовой. Всѣ промывныя воды упариваютъ и прибавляютъ хлористаго натрія. Смолы растворяются лучше фуксина и изъ раствора выдѣляется только одинъ фуксинъ. Къ раствору прибавляютъ твердаго мелко-истертаго хлористаго натрія до тѣхъ поръ, пока онъ не перестанетъ растворяться, фуксинъ выдѣляется въ видѣ порошка, жидкость сливаютъ,фуксинъ еще разъ перекристаллизовываютъ изъ воды.

Фуксинъ представляетъ кристаллическое вещество съ зеленымъ отливомъ при отраженномъ свѣтѣ и съ зелено-бронзовымъ отливомъ при проходящемъ свѣтѣ. Отличается громадной красящей способностью. Если на фуксинъ дѣйствовать кислотой, то онъ присоединяетъ частицу воды, образуя соль карбиноловаго основанія (розанилина). Если на фуксинъ дѣйствовать щелочью, то послѣдняя отнимаетъ частицу кислоты и получается свободное розанилоновое основаніе (карбинолъ) $H_2NC_6H_4 > C - C_6H_3CH_3NH_2$
$H_2NC_6H_4 > C - OH$

Розанилинъ безцвѣтное кристаллическое тѣло, прочное легко растворимое въ горячей водѣ и спиртѣ, плавится при 160.

При дѣйствіи возстановляющихъ веществъ розанилинъ превращается въ лейканилинъ. Съ кислотами розанилинъ даетъ соли съ присоединеніемъ трехъ или одной частицъ кислоты. Трехкислотныя соли непрочны, въ водномъ растворѣ при нагрѣваніи легко выдѣляютъ двѣ частицы кислоты, образуя однокислотныя соли, изъ которыхъ тотчасъ выдѣляется пай воды и получаются соединенія, дающія краски, наприм., $C_{20}H_{19}N_3,HCl$ или $C_{20}H_{19}N_3,C_2H_4O_2$. Однокислотныя соли розанилина съ соляной и уксусной кислотами извѣстны подъ названіемъ фуксина. Азотная соль розанилина $C_{20}H_{19}N_3.HNO_3$ называется АЗЕЛАИНОМЪ

ПРОИЗВОДНЫЯ РОЗАНИЛИНА

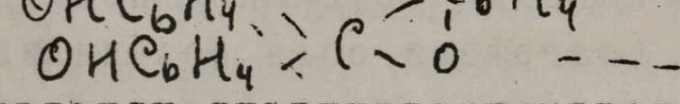
Въ розанилинахъ (соляхъ розанилина) содороды амидныхъ группъ могутъ замѣщаться алкильными группами, примѣняя общій способъ алкилированія (нагрѣвая соль розанилина съ іодистымъ алкилемъ въ присутствіи соотвѣтствующаго спирта), получаются краски разныхъ оттѣнковъ. Наприм., ФІОЛЕТОВАЯ КРАСКА ГОФМАНА есть хлористоводородная или уксусная соль триметилрозанилина. ЗЕЛЕНАЯ краска (есть іодистое соединеніе пентаметилрозанилина. СИНЯЯ КРАСКА есть трифенилрозанилинъ. Амидныя группы розанилиновъ можно окислять и превращать въ діазогруппы, вновь получаются краски, наприм. САФРАНИНЪ, ХРИЗАНИЛИНЪ и др.

А У Р И Н Ы

Отъ трифенилметана возможны производныя, содержащія вмѣсто амидныхъ группъ водные остатки. Эти производныя составляютъ разрядъ красокъ ФЕНОЛЬНЫХЪ. Эти производныя могутъ быть получены двоякимъ путемъ, или реакціей уплотненія феноловъ, подобной реакціи конденсаціи при полученіи розанилина или исходя изъ соотвѣтствующаго амидосоединенія, окисляя его при помощи азотистой кислоты въ

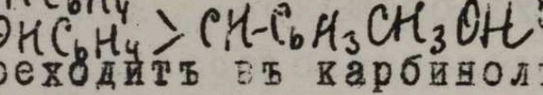
діазосоединеніе и разрушая это послѣднее кипяченіемъ съ водой, при чемъ діазогруппы замѣщаются водными остатками. Къ такимъ краскамъ относятся АУРИНЫ разнаго состава, смотря потому входитъ ли въ составъ фенола креголъ и т.д. и РОЗОЛОВЫЯ КИСЛОТЫ. Изъ лейкосоединенія при окисленіи переходятъ въ карбинолы, которые очень мало прочны и сейчасъ же даютъ съ выдѣленіемъ воды окрашенные ангидриды аурины и розоловыя кислоты.

ТРІОКСИ-ТРИФЕНИЛМЕТАНЪ или ЛЕЙКАУРИНЪ представляетъ производную метана CH_4 въ которомъ три атома водорода замѣщены фенольными остатками. При окисленіи лейкауринъ переходитъ въ карбинолъ, который тотчасъ выдѣляетъ пай воды и образуетъ ангидротѣло, представляющее краску:

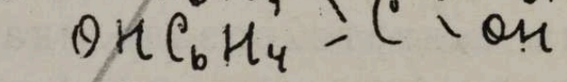


АУРИНЪ или КОРАЛИНЪ

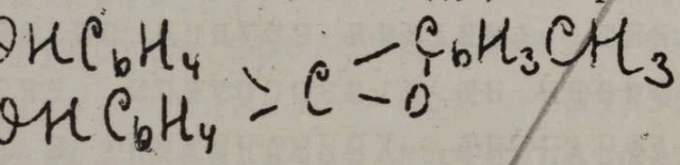
ТРІОКСИ ДИФЕНИЛТОЛИЛМЕТАНЪ или ЛЕЙКОРОЗОЛОВАЯ КИСЛОТА



Это лейкосоединеніе при окисленіи переходитъ въ карбинолъ



Карбиноловое основаніе легко выдѣляетъ воду, переходя въ ангидрооснованіе:



РОЗОЛОВАЯ КИСЛОТА

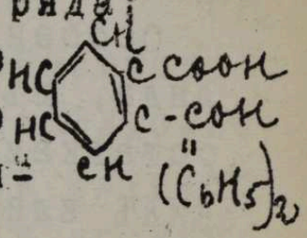
ФТАЛИДЫ

Отъ трифенилметана извѣстны карбоксиловыя производныя. Изъ многочисленныхъ возможныхъ карбоксиловыхъ соединеній трифенилметановъ (ихъ амидо и фенсловыхъ производныхъ) особенный интересъ представляетъ группа тѣлъ, которыя содержатъ въ бензольномъ ядрѣ карбоксилъ. Если въ трифенилметанѣ $CH(C_6H_5)_3$ водородъ одной фенильной группы замѣстится карбоксиломъ то получится ТРИФЕНИЛМЕТАНМОНОКАРБОНОВАЯ

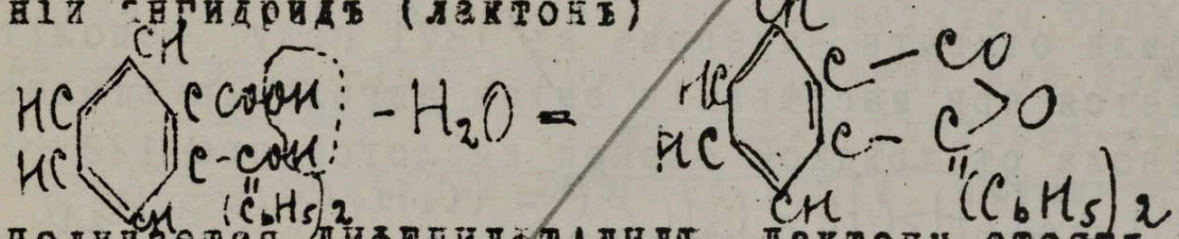
кислота $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH-C_6H_4COOH$ важна производная содержащая карбоксильную группу въ бензольномъ ядрѣ въ ортоположеніи по отношенію къ связывающему углероду метана

Если эту ортокарбоновую кислоту подвергать окисленію, то водородъ метана легко гидроксилируется и получается ортооксикислота — ТРИФЕНИЛКАРБИНОЛМОНОКАРБОНОВАЯ кислота $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>COH-C_6H_4COOH$ Эта ортокислота по составу и свойствамъ напоминаетъ γ оксикислоты жирнаго ряда.

γ оксимонокарбоновая кислота имѣетъ строеніе



Эта кислота какъ вообще всѣ γ оксикислоты мало прочна и легко выдѣляетъ воду, образуя внутренній ангидридъ (лактонъ)



получается ДИФЕНИЛФТАЛИДЪ. Лактоны стоятъ въ такомъ же отношеніи къ оксикарбоновымъ кислотамъ, какъ, такъ называемый ФТАЛИДЪ къ орто-α-окситолуиловой кислотѣ

$C_6H_5CH_3$ толуолъ $C_6H_5CH_2COOH$ α-толуиловая кислота $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix}$ (1.2) орто α окситолуиловая кислота. Она легко выдѣляетъ частицу воды, образуя соотвѣтственный внутренній ангидридъ $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>O$ ФТАЛИДЪ

Лактоны и разсматриваютъ какъ производныя фталида, въ которомъ водороды группы CH_2 замѣщены углеводородными остатками. Для γ оксимонокарбоновой кислоты получается фталидъ, въ которомъ водороды группы CH_2 замѣщены фенильными остатками. Дифенилфталидъ можетъ быть полученъ изъ хлорангидрида или ангидрида фталевой кислоты при дѣйствіи бензола въ присутствіи хлористаго алюминія или хлористаго олова

$$C_6H_4<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}+2C_6H_6=2HCl+C_6H_4<\begin{matrix}C=(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$$

Два атома хлора соединяются съ двумя атомами водорода изъ двухъ частицъ бензола, чему способствуетъ хлористый

алюминій или хлористое олово. Получаются свободныя сродства у углеводородовъ фталевой кислоты. Сродство одного углерода насыщается кислородомъ другого углерода, черезъ что въ послѣднемъ освобождается (*) бензольными остатками фталиды особаго интереса не представляютъ, красокъ не даютъ.

ФТАЛЕИНЫ

Особенное значеніе имѣютъ ФТАЛЕИНЫ - производныя фталида, въ которомъ водороды группы CH_2 замѣщены феноловыми остатками, напр., $C_6H_4 < \begin{matrix} C = (C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{matrix} > O$ ДІОКСИДИФЕНИЛФТАЛИДЪ или ФЕНОЛФТАЛЕИНЪ.

Фталеины были открыты Байеромъ въ 1871 году. Фенолфталеинъ получается при нагрѣваніи смѣси ангидрида фталевой кислоты и фенола съ крѣпкой сѣрной кислотой при 120:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O + 2C_6H_5OH = C_6H_4 < \begin{matrix} C = (C_6H_4OH)_2 \\ CO \end{matrix} > O + H_2O$$

Образующаяся вода и отнимается сѣрной кислотой или $ZnCl_2$. Эта реакція общая для полученія фенолфталеиновъ, можно брать одноатомный фенолъ, двуатомный или трехатомный. Фенолфталеинъ служитъ типичнымъ веществомъ въ ряду красящихъ соединеній. Онъ представляетъ прочное тѣло, безцвѣтное кристаллическое, которое при дѣйствіи щелочей даетъ темное интенсивное окрашиваніе (красное или фіолетовое, смотря по толщинѣ слоя). Если щелочной растворъ осредосолить кислотой, то фенолфталеинъ выдѣляется изъ раствора въ неизмѣнномъ видѣ. Поэтому то фенолфталеинъ служитъ индикаторомъ вмѣсто лакмуса при алкилиметрическомъ анализѣ. Образованіе фенолфталеиновыхъ красокъ совершается по той же схемѣ, что и при образованіи анилиновыхъ красокъ. Только въ анилиновыхъ краскахъ розанилинъ, вещество основное и даетъ краски съ кислотами; фенолфтале

(*) вторая единица сродства, обѣ онѣ насыщаются

ины вещества отчасти съ кислотныхъ характеромъ въ виду фенильныхъ остатковъ и образуютъ соли при дѣйствіи щелочей. Собственно фенолфталеинъ не представляетъ краски. Но если въ фталидѣ замѣстить водороды группы CH_2 другими фенольными остатками, то получаются прочныя краски съ красивыми оттѣнками. Интересна реакція ангидрида фталевой кислоты съ резорциномъ $C_6H_4 < {OH \atop OH}$ (1,3)

$$C_6H_4 < {CO \atop CO} > O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4 < {C \atop CO} > O = (C_6H_3(OH)_2)_2 + H_2O$$

получается РЕЗОРЦИНФТАЛЕИНЪ или ФЛУОРЕСЦЕИНЪ. Растворъ его въ щелочахъ темнокраснаго цвѣта превосходно флуоресцируетъ желтозеленымъ цвѣтомъ. При бромированіи флуоресцеина четыре водорода ядра замѣстятся бромомъ и получается краска -ТЕТРАБРОМФЛУОРЕСЦЕИНЪ или ЭОЗИНЪ

$C_6Br_4 < {C \atop CO} > O = (C_6H_3O_2H_2)_2$ Разведенный растворъ эозина имѣетъ чрезвычайно нѣжный розовый цвѣтъ, напоминающій цвѣтъ утренней зари. Отсюда и названіе эозина отъ ἠώς утренняя заря.

УГЛЕВОДОРОДЫ СОДЕРЖАЩІЕ ДВА БЕНЗОЛЬНЫХЪ ОСТАТКА, СОЕДИНЕННЫХЪ ПОСРЕДСТВЕННО

Мы разсматривали тѣла, представляющія бензольные остатки, связанные углеродомъ метана. Обратимся теперь къ такимъ соединеніямъ, въ которыхъ фенильныя группы связаны помощью остатковъ непредѣльныхъ углеводородовъ жирной группы. Сюда относятся: ДИФЕНИЛЭТАНЪ или ДИБЕНЗИЛЪ: $C_6H_5-C_2H_4-C_6H_5$ или $C_6H_5CH_2CH_2-C_6H_5$. Это соединеніе получается изъ хлористаго бензила отнятіемъ хлора по помощи металлическаго натрія:

$$2C_6H_5CH_2Cl + 2Na = 2NaCl + {C_6H_5CH_2 \atop C_6H_5CH_2}$$

ДИФЕНИЛЭТИЛЕНЪ, СТИЛЬБЕНЪ или ТОЛУИЛЕНЪ: $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ получается изъ двухъ-хлористаго толуола дѣйствіемъ на

него металлическаго натрія: C_6H_5-CH

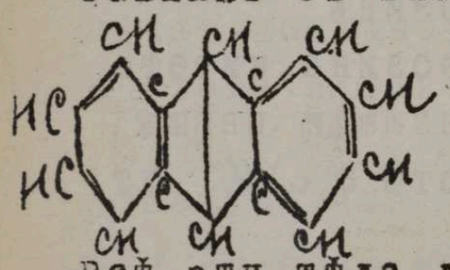
$$2C_6H_5-CHCl_2+4Na=4NaCl+C_6H_5-CH$$

ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЪ или толанъ $C_6H_5C\equiv C-C_6H_5$ получается дѣйствіемъ спиртового раствора ѣдкаго кали на бромистый стильбенъ: $C_6H_5-CHBr_2$

$$C_6H_5-CHBr_2+2KOH=C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5+2KBr+2H_2O$$

Эти тѣла не представляютъ особаго интереса. Наибольшее значеніе имѣетъ соединеніе, въ которомъ двѣ фенильныя группы связаны остаткомъ этана. Сюда относится АНТРАЦЕНЪ: $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>C_6H_4$

Въ антраценѣ фенильные углероды обладаютъ способностью относящей ихъ къ углямъ жирнаго ряда. Это видно изъ легкой окисляемости, отщепляемости двухъ водородовъ, связанныхъ съ ними непосредственно. Строеніе антрацена таково: Къ антрацену близко примыкаютъ продуктъ оводороженія ГИДРОАНТРАЦЕНЪ $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ и продуктъ окисленія АНТРАХИНОНЪ: $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$



Всѣ эти тѣла легко переходятъ одно въ другое. Гидроантраценъ при окисленіи переходитъ въ антраценъ. Антраценъ при окисленіи азотной или хромовой кислотами переходитъ въ антрахинонъ. Оводороженіемъ антрахинона можно перейти къ антрацену. Такимъ образомъ при синтетическихъ реакціяхъ безразлично то или другое тѣло получить.

Антраценовый рядъ замѣчателенъ по одной изъ производныхъ антрахинона - ОРТОДІОКСИ-АНТРАХИНОНА $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_2(OH)_2$ иначе называемаго АЛИЗАРИНОМЪ. Это есть очень цѣнная краска, имѣющая большое примѣненіе въ техникѣ. Антраценъ получается многими синтетическими реакціями изъ ортопроизводныхъ бензола. Особенно интересно полученіе антрацена изъ ортобромбензилбромида $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\Br\end{matrix}$ Бензиловая группа $C_6H_5-CH_2$ бензилбромидъ $C_6H_5-CH_2Br$ ОРТОБРОМБЕНЗИЛБРОМИДЪ (въ которомъ бромъ находится въ

ортоположеніи относительно группы CH_2Br). $C_6H_4 - CH_2Br$ CH_2,

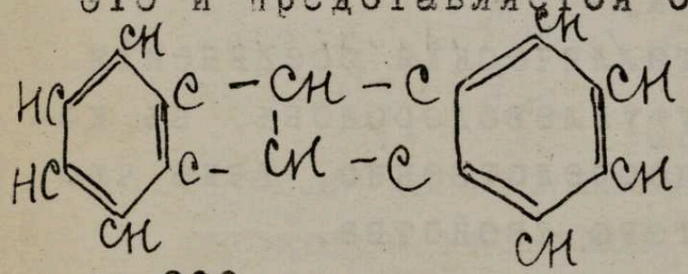
Дѣйствуя на это соединеніе эфирнымъ растворомъ металлическаго натрія:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ BrCH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + 4Na = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + 4NaBr$$

Натрій отнимаетъ отъ двухъ частицъ бромбензилбромида атомы брома, при чемъ остатки взаимно связываются, образуя гидроантраценъ. Водородистый антраценъ легко выдѣляетъ два атома водорода, давая антраценъ:

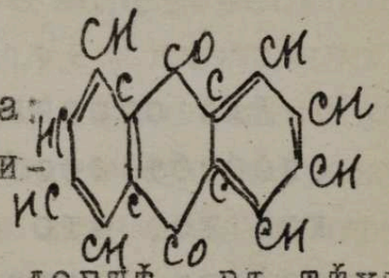
$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > C_6H_4 + H_2$$

Эта реакція весьма наглядно указываетъ на строеніе антрацена. Мы видимъ, что антраценъ состоитъ изъ двухъ фенильныхъ группъ C_6H_4 соединенныхъ остаткомъ C_2H_2 именно: $C_6H_4.C_2H_2C_6H_4$ Онъ является такимъ образомъ дифениленнымъ производнымъ этана $C_2H_2(C_6H_4)_2$ аналогичнымъ дифенилэтану Это и представляется слѣдующимъ образомъ:



Интересно синтетическое полученіе антрахинона изъ хлорангидрида фталевой кислоты и бензола при нагрѣваніи съ цинковой пылью до 200:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} + C_6H_6 = 2HCl + C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$$



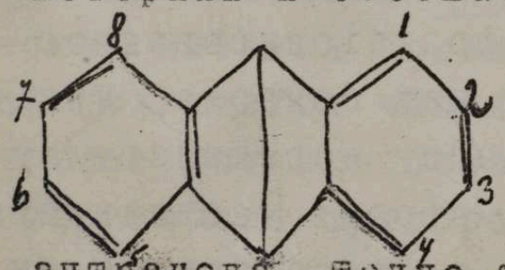
Эта реакція уясняетъ структуру антрахинона: Антраценъ образуется при нагрѣваніи органическихъ веществъ до высокой температуры. Онъ находится поэтому въ каменноугольномъ дегтѣ, въ тѣхъ частяхъ его, которыя кипятъ между 340-360 и выше. Изъ каменноугольнаго дегтя онъ добывается фракціонированною перегонкою и перекристаллизовывается изъ бензола. Чистый антраценъ можно получить изъ продажнаго, перекристаллизовывая его изъ жидкости съ большимъ вѣсомъ частицы, напр изъ ксилола. Антраценъ представляетъ твердое кристаллическое тѣло, безцвѣтное, обладающее сильною способностью

флуоресцировать. (Если антраценъ помѣстить въ ультрафіолетовые лучи спектра, то онъ начинаетъ свѣтить красивымъ синимъ цвѣтомъ). Плавится антраценъ при 213 , возгоняется въ кристаллахъ. Въ водѣ нерастворимъ, въ спиртѣ и эфирѣ мало растворимъ, въ бензолѣ лучше растворяется; хорошо растворяется въ жидкихъ углеводородахъ съ большимъ частичнымъ вѣсомъ. Подобно углеводородамъ ароматическаго ряда съ большимъ вѣсомъ частицы (нафталинъ, хризенъ, пиренъ), антраценъ даетъ кристаллическое соединеніе съ пикриновой кислотой. Это соединеніе получается прямымъ слаганіемъ составныхъ частей. Относительное количество пикриновой кислоты нѣсколько измѣняется. Такъ антраценъ слагается съ двумя частицами пикриновой кислоты: $C_{14}H_{10}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$ нафталинъ соединяется съ одной частицей пикриновой кислоты.

Подобное свойство давать кристаллическія соединенія замѣчается, главнымъ образомъ, у углеводородовъ, въ которыхъ бензольныя ядра связаны посредственно, такъ что дифенилъ $C_6H_5C_6H_5$ не проявляетъ того свойства.

ПРОИЗВОДНЫЯ АНТРАЦЕНА.

Для обозначенія производныхъ антрацена примѣняютъ способъ сообразно съ принятымъ для него строеніемъ такой же, что и для двузамѣщенныхъ, трехзамѣщенныхъ бензоловъ - ставятъ при вершинахъ шестиугольниковъ цифры, которыми и обозначаютъ входящія группы

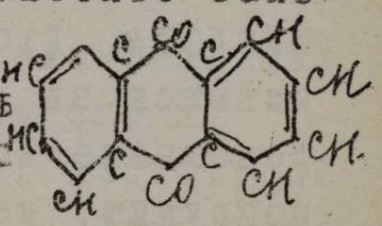


Для однозамѣщенныхъ антрацена возможно по два изомета. Положенія 1,4,5,8 тождественны между собой относительно всей группы антрацена. Точно также мѣста 2,3,6,7 однозначущи между собой, но иныя по сравненію съ первыми положеніями.

Первыя производныя называются α производными, а вто-

рыя β производными. Существуютъ еще γ производныя, получаемыя черезъ замѣщеніе водородовъ стоящихъ у углеродовъ жирнаго ряда. Двузамѣщенныхъ антрацена по теоріи возможно 10 изомеровъ: 1,2. 1,3. 1,4. 1,5. 1,6: 1,7 1,8. 2,3. 2,6. 2,7.

Производныя антрацена получаются по общимъ методамъ хлорированія, бромированія, сульфированія и т.д., исключая только нитрированія. Жирные углероды легко окисляются и при дѣйствіи на антраценъ крѣпкой азотной кислоты, сначала получается антрахинонъ, который затѣмъ уже нитрируется. Изъ производныхъ антрацена наиболѣе замѣчателенъ антрахинонъ: $C_{14}H_8O_2$ Антрахинонъ получается легко изъ антрацена окисленіемъ азотной кислотой, хромовой смѣсью или хромовой кислотой:



$C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} > C_6H_4$ переходитъ въ $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$

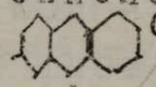
$$C_{14}H_{10} + O_3 = C_{14}H_8O_2 + H_2O$$

Если хотятъ получить чистый антрахинонъ, то дѣйствуютъ хромовой кислотой на горячій уксусный растворъ антрацена, при чемъ реакція идетъ почти въ теоретическомъ отношеніи (1 ч. $C_{14}H_{10}$ на 1 ч. $K_2Cr_2O_7$ или CrO_3) такъ что эта же реакція употребляется для опредѣленія чистаго антрацена въ продажномъ. Но въ другихъ случаяхъ антраценъ окисляютъ хромовой смѣсью. Антрахинонъ представляетъ желтые ромбическіе кристаллы, нерастворимые въ водѣ, растворимые въ горячемъ спиртѣ, въ эфирѣ. Плавится при 273 и возгоняется въ желтыхъ иглахъ. При нагрѣваніи съ цинковой пылью и вообще при возстановляющихъ условіяхъ антрахинонъ переходитъ въ антраценъ. Изъ производныхъ антрахинона замѣчательны оксисоединенія. Одна изъ этихъ производныхъ составляетъ цѣнную, давно употребляемую краску, находящуюся въ корнѣ марены, которой красятъ кумачъ. Эта производная есть АЛИЗАРИНЪ.

Ализаринъ представляетъ антрахинонъ, въ которомъ два водныхъ остатка находятся въ ортоположеніи (1,2) Естественный ализаринъ, находящійся въ маренѣ, также имѣетъ водные остатки въ ортоположеніи. Другіе діоксиантрахиноны также даютъ краски и тоже красныя. Повидимому только тѣ діоксиантрахиноны, которые содержатъ водные остатки въ одномъ бензольномъ ядрѣ, даютъ краски. Эти діоксиантрахиноны представляютъ слѣдующіе изомеры: АЛИЗАРИНЪ (1,2); КСАНТОПУРПУРИНЪ (1,3), ХИНИЗАРИНЪ (1,4). Изомеръ (2,3) не полученъ, хотя существуетъ красящее вещество, вѣроятно соотвѣтствующее этому изомеру - ФРАНГУЛИНОВАЯ КИСЛОТА. Діоксиантрахиноны, въ которыхъ водные остатки имѣются въ разныхъ бензольныхъ ядрахъ, красокъ не даютъ. Фенольные водные остатки вводятся черезъ посредство нитрогруппъ, переводя ихъ въ амидныя группы и затѣмъ превращая въ гидроксилъ. Или исходятъ изъ бромохлоропроизводныхъ, сплавляя ихъ съ ѣдкимъ кали. Или, наконецъ, получаютъ ихъ изъ сульфокислотъ сплавленіемъ съ ѣдкими щелочами. Болѣе удобный способъ полученія - послѣдній, какъ самый дешевый. Азотная кислота - продуктъ дорогой, а бромъ еще болѣе цѣнный.

Дибромпроизводныя антрахинона получаются при прямомъ дѣйствіи брома на антрахинонъ, при чемъ атомы брома становятся непосредственно на мѣста 1,2 въ одномъ бензольномъ ядрѣ. Изъ диброантрахинона легко получить ализаринъ, нагрѣвая дибромантрахинонъ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали до 160. Искусственно ализаринъ и былъ полученъ Гребе и Либерманомъ въ 1868 году, при нагрѣваніи дибромоантрахинона съ ѣдкимъ кали. При дѣйствіи азотной кислоты на антрахинонъ получается ортодинитроантрахинонъ: $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_2(NO_2)_2$ (1.2), изъ котораго по общему способу введенія водныхъ остатковъ получимъ ализаринъ.

Главный путь добыванія ализарина - изъ сульфокислотъ.

Сульфоантрахиноновыхъ кислотъ извѣстно нѣсколько. Заслуживаютъ вниманія моно и ди-сульфокислоты антрахинона. Обѣ кислоты получаются при болѣе или менѣе долгомъ нагрѣваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой. При нагрѣваніи антрахинона съ крѣпкой сѣрной кислотой до 250-260 получается МОНОАНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТА, при чемъ сульфогруппа становится въ положеніе β :  При дальнѣйшемъ нагрѣваніи получается дисульфокислота, въ которой сульфо группы находятся въ разныхъ бензольныхъ ядрахъ, такъ что ожидать полученія ализарина изъ дисульфокислоты повидимому нельзя.

Можно иначе получить дисульфокислоту антрахинона. Сначала сульфируемъ антраценъ, затѣмъ окисляемъ его и опять получаемъ дисульфокислоту антрахинона, въ которой сульфогруппы также располагаются въ разныхъ ядрахъ. Тѣмъ не менѣе всѣ сульфокислоты при сплавленіи съ ѣдкимъ кали даютъ ализаринъ, хотя качество краски худшее и выходъ ея меньшій. Чѣмъ объяснить образованіе красокъ - не выяснено. Можно предположительно сказать, основываясь на томъ, что при сплавленіи съ ѣдкимъ кали сульфокислотъ и вообще производныхъ антрахинона, замѣчается стремленіе къ дальнѣйшему окисленію, что при дѣйствіи ѣдкаго кали на производныя антрахинона, образуются діоксиантрахиноны, подобно тому какъ изъ двуатомнаго фенола при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ, получается трехатомный фенолъ, так что монооксиантрахинонъ образуется изъ монопроизводныхъ антрахинона лишь при весьма осторожномъ сплавленіи (нагрѣваніемъ до 160, при болѣе энергичномъ сплавленіи получаются ди и три-оксисоединенія). Но можно предположить, что при сплавленіи происходитъ перегруппировка, перемѣщеніе группъ: оксигруппы странствуютъ въ ядрѣ и ищутъ наиболѣе прочнаго положенія, подобно тому, какъ при сплавленіи съ ѣдкой щелочью орто и пара резорциновъ,

образуется прочный мета-резорцинъ. Въ виду плохого выхода и дурныхъ качествъ ализарина, получаемаго изъ дисульфокислотъ антрахинона, теперь получаютъ ализаринъ, исходя изъ моносульфоантрахиноновой кислоты. Соль ея сплавляютъ съ ѣдкимъ натромъ при условіи, чтобы выступилъ водный остатокъ - получается ортодіоксиантрахинонъ или ализаринъ въ большомъ количествѣ и хорошаго качества.

Ализаринъ находится въ природѣ въ корнѣ марены (Rubia tinctorum) въ видѣ глюкозида, называемаго РУБЕРИТРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ, который подъ вліяніемъ ферментовъ, разведенныхъ кислотъ, а также щелочей, распадается съ образованіемъ ализарина и глюкозы. Прежде на этомъ и основывали полученіе ализарина. Руберитриновая кислота получалась изъ марены такимъ образомъ.

Свѣжій измельченный корень марены (краппъ) выбариваютъ водой; изъ раствора осаждаютъ средней уксусносвинцовой солью различныя кислоты; фильтруютъ и затѣмъ осаждаютъ руберитринивую кислоту основной уксусносвинцовой солью. Свинцовая соль разлагается сѣрнистымъ водородомъ изъ фильтрата кристаллизуется руберетриновая кислота желтоватыми призмами. Разложеніе руберетриновой кислоты на ализаринъ и глюкозу происходитъ въ самомъ корнѣ при долгомъ лежаніи на воздухѣ. На этомъ свойствѣ было основано прежде употребленіе краппа и полученіе изъ него ализарина. Затѣмъ стали употреблять различные крапповые препараты, въ которыхъ превращеніе въ ализаринъ было полнѣе. Такимъ образомъ, былъ получаемъ ГАРАНСИНЪ при обработкѣ крапповаго корня сѣрной кислотой, которая разлагаетъ руберетриновую кислоту, но образующійся ализаринъ при этомъ не измѣняется. Марену разводили на Кавказѣ, въ Южной Франціи въ громадныхъ количествахъ. Теперь, благодаря искусственному ализарину, все производство марены пало.

Приготовленіе ализарина изъ антрацена совершается такъ Антраценъ окисляютъ въ антрахинонъ хромовою смѣсью. По окончаніи окисленія имѣютъ въ массѣ остатки хромовой смѣси, антрахинонъ (почти нерастворимый въ холодной водѣ). Массу разбавляютъ водой, при чемъ антрахинонъ выпадаетъ въ видѣ краснаго порошка. Его промываютъ, высушиваютъ и пускаютъ въ дальнѣйшую переработку. (Антрахинонъ можно очистить возгонкой или перекристаллизаціей изъ спирта). Изъ антрахинона готовятъ моносульфокислоту при помощи дымящеся сѣрной кислоты, наиболѣе удобно дѣйсвовать пятидесятипроцентной сѣрной кислотой (т.е.содержащей 50%, что и вызвало техническое производство сѣрнаго ангидрида. Нагрѣваютъ антрахинонъ съ сѣрной кислотой. Съ этой цѣлью опредѣляютъ время и температуру нагрѣва. Эти числа такъ подбираютъ изъ опыта, чтобы не весь антрахинонъ перешелъ въ сульфокислоту: этимъ избѣгается образованіе дисульфокислоты. Сульфированіе разсчитываютъ такъ, чтобы 25% антрахинона осталось неизмѣненнымъ. Такъ какъ моносульфокислота легко растворима въ водѣ, то не вошедшій въ реакцію антрахинонъ легко отдѣлить, разбавля массу водой - тогда антрахинонъ выпадаетъ. Сплавъ раствор ютъ въ водѣ, фильтруютъ и насыщаютъ ѣдкимъ натромъ или содой до средней реакціи или до слабо щелочной. Натріевая соль моносульфокислоты выпадаетъ въ видѣ серебри - стыхъ кристалловъ: (Silbersalz). Такъ какъ въ растворѣ остается еще натріевая соль моносульфокислоты, то жидкость выпариваютъ - еще осаждается серебристая соль. Затѣмъ Silbersalz сплавляютъ съ ѣдкимъ натромъ. Въ виду того, что еще долженъ выступить водный остатокъ, прежд сплавленіе совершали при большомъ доступѣ воздуха, тепер прибавляютъ бертолетовой соли въ небольшомъ количествѣ. Сплавъ готовятъ такъ.

Растворяютъ ѣдкій натръ въ наименьшемъ количествѣ воды

и прибавляютъ бертолетовой соли и Silbersalz a. Количества въ которыхъ берутся эти вещества соотвѣтствуютъ уравненію:

$$3C_{14}H_7O_2.SNaO_3+3NaOH+2ClKO_3=3C_{14}H_6O_2(ONa)_2+3Na_2SO_4+2KCl+6H_2O$$

Получается не особенно густая кашица, которую нагрѣваютъ до 160 часовъ 20. Такъ какъ при этомъ испаряется вода и масса загустѣваетъ, то сплавленіе ведутъ въ герметически закрытыхъ цилиндрахъ съ мѣшалками. При сплавленіи производятъ пробы. Когда не все количество монооксиантрахинона перешло въ ализаринъ, то въ сплавѣ имѣется свободный оксиантрахинонъ. Проба и основана на томъ, что ализаринъ съ металлами 2-й группы даетъ нерастворимыя соединенія, а монооксиантрахинонъ растворяется въ щелочахъ. Взятую пробу растворяютъ въ водѣ, прибавляютъ къ раствору известковаго молока - ализаринъ осаждается, а монооксиантрахинонъ остается въ растворѣ. Растворъ отфильтровываютъ и къ фильтрату прибавляютъ соляной кислоты. Если есть монооксиантрахинонъ, то онъ выпадаетъ въ видѣ желтаго осадка. Когда проба будетъ показывать окончаніе реакціи, массу выщелачиваютъ водой, отфильтровываютъ жидкость, которую подкисляютъ соляной кислотой - ализаринъ осаждается въ видѣ кристаллическаго осадка. Промытый ализаринъ замѣшивается съ водой и поступаетъ въ продажу въ видѣ ализариновой пасты. Высушенный ализаринъ труднѣе переходитъ въ растворъ и хуже краситъ.

Ализаринъ представляетъ кристаллическое вещество краснаго цвѣта, растворимое въ горячемъ спиртѣ, въ эфирѣ, трудно растворимое въ горячей водѣ. Изъ крѣпкаго спирта ализаринъ кристаллизуется въ иглахъ; изъ воднаго спирта ализаринъ кристаллизуется съ тремя частицами воды. Ализаринъ плавится при 275 и возгоняется въ оранжево-красныхъ иглахъ. Нагрѣтый съ цинковой пылью ализаринъ превращается въ антраценъ.

Въ качествѣ двухатомнаго фенола ализаринъ обладаетъ кислотными свойствами и образуетъ съ основаніями соли. Щелочныя соли ализарина (калія, натрія) легко растворимы въ водѣ. Щелочно-земельные и тяжелые металлы даютъ съ ализариномъ нерастворимыя окрашенныя соединенія, что важно для крашенія: вмѣсто алюминіевой протравы берутъ кальціевую или баріевую.

Ализаринъ можетъ быть полученъ многими другими синтетическими реакціями. Вообще монооксиантрахиноны могутъ быть получены изъ фталеваго ангидрида и фенола черезъ отнятіе воды нагрѣваніемъ съ крѣпкой сѣрной кислотой:

$$C_6H_4 < {CO \atop CO} > O + C_6H_5OH = C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_3OH + H_2O$$

Для полученія ализарина надо взять двуатомный пирокатехинъ:

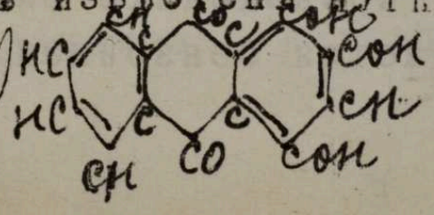
$$C_6H_4 < {CO \atop CO} > O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_2(OH)_2 + H_2O$$

Но реакція эта не чистая, такъ какъ эта же реакція ведетъ и къ образованію фталеиновъ. Поэтому при полученіи ализарина, примѣняютъ нѣсколько другія условія: берутъ больше фталеваго ангидрида, нагрѣваютъ при нѣсколько высшей температурѣ. Но во всякомъ случаѣ получаютъ рядомъ оба красящія вещества. Если вмѣсто пирокатехина взять гидрохинонъ, то получается изомеръ ализарина ХИНИЗАРИНЪ. Другіе діоксиантрахиноны, содержащіе водные остатки въ одномъ бензольномъ ядрѣ, также даютъ краски но худшаго оттѣнка. Сюда относятся: парадіоксиантрахинонъ или ХИНИЗАРИНЪ: $C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H_2(OH)_2(1,4)$ метадіоксиантрахинонъ или КСАНТОПУРПУРИНЪ:

ФРАНГУЛИНОВАЯ кислота $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ образуется изъ ФРАНГУЛИНА - глюкозида, находящагося въ корѣ крушины Rhamnus frangula

Изъ тріоксиантрахиноновъ извѣстенъ ПУРПУРИНЪ

$C_6H_4 < {CO \atop CO} > C_6H(OH)_3(1,2,4)$

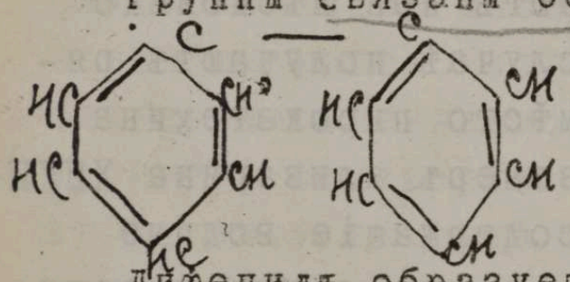


Находится пурпуринъ вмѣстѣ съ ализариномъ въ корнѣ марены и по внѣшности напоминаетъ ализаринъ. Растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ и въ щелочахъ (щелочные растворы окрашены въ чисто красный цвѣтъ) Кристаллизуются съ одной частицей воды въ красныхъ иглахъ. Плавится и возгоняется. Искусственно пурпуринъ получается изъ ализарина при сплавленіи съ ѣдкимъ натромъ при чемъ третій водный остатокъ вступаетъ очень легко. Напримѣръ, ксантопурпуринъ въ щелочномъ растворѣ при стояніи на воздухѣ, образуетъ пурпуринъ.

--))((--

УГЛЕВОДОРОДЫ СОДЕРЖАЩІЕ БЕНЗОЛЬНЫЕ ОСТАТКИ, НЕПОСРЕДСТВЕННО СОЕДИНЕННЫЕ

Сюда относятся углеводороды съ двумя или болѣе бензольными ядрами, соединенные между собою безъ посредства жирныхъ углей. Самый простой изъ углеводородовъ этого ряда есть ДИФЕНИЛЪ, въ которомъ двѣ фенильныя группы связаны бензольнымъ углеродомъ: $C_6H_5-C_6H_5$



Дифенилъ получается изъ монобромбензола дѣйствіемъ натрія (въ эфирномъ растворѣ):

$$2C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5-C_6H_5 + 2NaBr$$

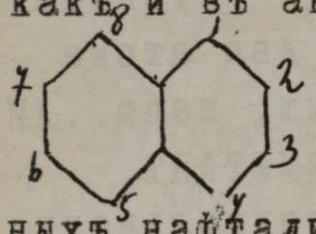
Дифенилъ образуется при сухой перегонкѣ органическихъ веществъ, поэтому находится въ каменноугольномъ дегтѣ. Дифенилъ получается при пропусканіи паровъ бензола черезъ докрасна накаленную трубку, наполненную кусками пемзы. Дифенилъ твердое кристаллическое тѣло, плавится при 254, въ водѣ нерастворимъ, но растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. При нагрѣваніи дифенила съ разжиженной азотной кислотой происходитъ выкисленіе второго бензольнаго ядра и получается бензойная кислота.

Отъ дифенила производится масса соединенiй, подобно бензольнымъ производнымъ: амидосоединенiя, нитросоединенiя и т.д. Напр., ДИФЕНОЛЪ: $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix}$ ДИФЕНОВАЯ кислота $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4COOH \end{matrix}$ Есть производныя дифенила, въ которыхъ водороды дифенильныхъ группъ замѣщены разными группами. Имѣются производныя дифенала, въ которыхъ два атома водорода замѣщены однимъ жирнымъ углеродомъ, напр., ДИФЕНИЛКЕТОНЪ $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CO$ ФЛУОРЕНЪ или ДИФЕНИЛМЕТАНЪ $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$ Флуоренъ находится въ каменноугольномъ дегтѣ, въ порцiи, кипящей отъ 300 до 305.

Важнѣйшiй представитель ряда есть нафталинъ $C_{10}H_8$. НАФТАЛИНЪ является обыкновеннымъ продуктомъ разложенiя органическихъ веществъ отъ жара. Такъ онъ образуется при пропусканiи черезъ раскаленную до красна трубку паровъ спирта, эфира, бензола, толуола и пр. Онъ содержится въ каменноугольномъ дегтѣ. Строенiе нафталина таково: Изъ синтетическихъ способовъ полученiя интересна реакцiя, указывающая на его строенiе - полученiе нафталина изъ фенилбутилена $C_6H_5CH_2-CH_2-CH=CH_2$ Пропускаютъ пары фенилбутилена черезъ раскаленную трубку, наполненную известью (играющей роль пористаго тѣла), при этомъ изъ фенилбутилена выдѣляются двѣ частицы водорода и остатокъ замыкается въ кольцо нафталина: $C_6H_5C_4H_7 - 2H_2 = C_{10}H_8$

Въ каменноугольномъ дегтѣ нафталина имѣется значительное количество въ погонѣ, кипящемъ отъ 180-220 ; онъ находится тамъ въ смѣси съ феноломъ и анилиномъ. Нафталина такъ много, что при остываниi дестиллята нафталинъ выкристаллизовывается. Его отжимаютъ, промываютъ щелочью для удаленiя фенола, кислотой для удаленiя анилина и очищаютъ возгонкой. Нафталинъ кристаллизуется въ большихъ пластинчатыхъ кристаллахъ съ перламутровымъ блескомъ, обладаетъ характернымъ запахомъ, плавится при 79,

кипитъ при и возгоняется при 218, растворяется въ спиртѣ и эфирѣ. Продукты замѣщенія нафталина такіе же, какъ и для антраценa. Для однозамѣщенныхъ нафталина извѣстно по два изомера. Обозначеніе изомеровъ такое же какъ и въ антраценѣ.



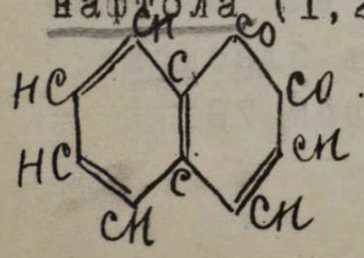
Положенія 1,4,5,8 даютъ производныя, а тождественныя между собою мѣста 2,3,6,7 образуютъ производныя. Для двузамѣщенныхъ нафталина имѣется 10 изомеровъ:

1,2. 1,3. 1,4. 1,5. 1,6. 1,7. 1,8. 2,3. 2,6. 2,7

Производныя нафталина: амидосоединенія (называемыя НАФТИЛЬАМИНАМИ), нитропроизводныя, діазосоединенія, сульфопроизводныя и др. по свойствамъ и по способамъ полученія сходны съ производными бензола. Въ всѣхъ производныхъ ароматическаго ряда можно найти такія соединенія, которымъ есть аналогичныя въ производныхъ нафталина. Многія производныя нафталина идутъ для приготовленія красокъ. Имѣются: хризоалинъ, тропеолинъ нафталина - краски съ болѣе густымъ оттѣнкомъ. Для нафталина существуетъ производная соотвѣтствующая ализарину.

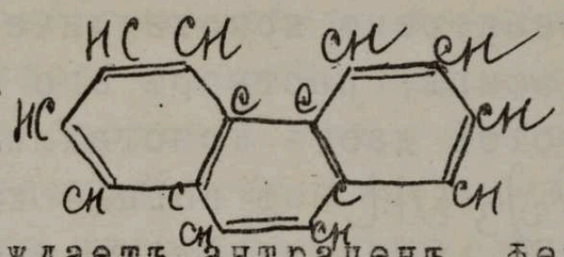
Окисленіемъ нафталина при помощи хромовой кислоты получается НАФТАХИНОНЪ $C_{10}H_6O_2$ Нафтахинонъ находится въ такомъ же отношеніи къ нафталину, какъ обыкновенный хинонъ къ бензолу, т.е. представляетъ нафталинъ, въ которомъ два атома водорода замѣнены двумя атомами кислорода. Извѣстны α НАФТАХИНОНЪ и β НАФТАХИНОНЪ; α нафтахинонъ получается при окисленіи хромовой кислотой α нафтиламина, нитро α нафтола ...(1,4), амидо α нафтола... (1,4) и т.п. Его строеніе таково:

β нафтахинонъ образуется при окисленіи хромовой кислотой амидонафтола (1,2) и др. Строеніе β нафтахинона таково:



Изъ нафтахинона замѣщеніемъ двухъ водородовъ двумя водными остатками получается

діоксинафтахинонъ - фіолетовая краска, называемая НАФТАЛИЗАРИНОМЪ $C_{10}H_4O_2(OH)_2$. Разсмотримъ болѣе уплотненныя тѣла. ФЕНАНТРЕНЪ $C_{14}H_{10}$ представляетъ соединеніе трехъ бензольныхъ ядеръ:



Фенантренъ есть изомеръ антрацена, по составу и свойствамъ онъ близокъ къ антрацену, вслѣдствіе чего онъ всегда сопровождаетъ антраценъ. Фенантренъ и антраценъ получаются при дѣйствіи металлическаго натрія на бромистый ортобромбензилъ: $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ Br \end{matrix}$ (1.2) Съ одной стороны реакція бромистаго ортобромбензила съ натріемъ идетъ такимъ о разомъ, что вытѣсняетъ атомы брома изъ разныхъ мѣстъ - въ этомъ случаѣ получается сначала гидроантраценъ, а потомъ черезъ выдѣленіе двухъ водородовъ образуется антраценъ:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ Br \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} CH_2 > C_6H_4 + 4Na = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + 4BrNa$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > C_6H_4 + 4BrNa + H_2$$

Или натрій вытѣсняетъ бромъ изъ соотвѣтственныхъ группъ, тогда образуется фенантренъ:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} Br \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ BrCH_2 \end{matrix} > C_6H_4 + 4Na = \begin{matrix} C_6H_4 - C_6H_4 \\ CH = CH \end{matrix} + 4BrNa + H_2$$

Фенантренъ находится вмѣстѣ съ антраценомъ въ каменноугольномъ дегтѣ, въ порціи кипящей отъ 340 до 360 и выше. Ихъ раздѣляютъ кристаллизаціей, ибо растворимость ихъ въ ксилолѣ, толуолѣ разная. Фенантренъ плавится при 95, а кипитъ при 340, тогда какъ антраценъ кипитъ при 360. Но фракціонировкою трудно отдѣлить фенантренъ отъ антрацена, такъ какъ наблюденіе такихъ высокихъ температуръ трудно производить по ртутному термометру. По свойствамъ фенантренъ близокъ къ антрацену, отличается отъ него тѣмъ,

что не окисляется въ хинонъ, это показываетъ, что въ фенантренѣ два пая углерода, связанные съ двумя бензольными ядрами, соединены также какъ и остальные въ ароматическую цѣпь. Фенантренъ кристаллическое тѣло, растворимое въ спиртѣ, эфирѣ; растворъ его флуоресцируетъ. Съ пикриновой кислотой даетъ кристаллическое соединеніе: $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$ Изъ порцій каменноугольнаго дегтя, кипящихъ выше 360, были выдѣлены еще нѣкоторые углеводороды, мало изслѣдованные. Сюда относятся: ФЛУОРАНТЕНЪ $C_{15}H_{10}$ ПИРЕНЪ C_6H_{10}, ХРИЗЕНЪ $C_{18}H_{12}$ Наиболѣе изученъ послѣдній. Онъ состоитъ изъ 4 бензольныхъ ядеръ, связанныхъ по тому же типу, какъ нафталинъ, фенантренъ.

У Г Л Е В О Д Ы .

Въ природѣ находится громадное количество веществъ, обладающихъ многими общими признаками и называемыхъ УГЛЕВОДАМИ. Изъ веществъ сюда относящихся въ природѣ готовыми находятся: клѣтчатка, самаръ, крахмалъ, камеди, растительная слизь. Названіе "углеводовъ" или "гидратовъ углерода" произошло отъ того, что въ этихъ веществахъ водородъ и кислородъ содержатся въ томъ же самомъ отношеніи какъ въ водѣ: мы имѣемъ какъ бы соединенія углерода съ элементами воды, что и видно изъ формулъ: глюкозы $C_6H_{12}O_6$ крахмала $C_6H_{10}O_5$. Эти тѣла по своей внѣшности иногда показываютъ большую разницу. Напримѣръ, клѣтчатка представляетъ одно изъ самыхъ прочныхъ сложныхъ органическихъ тѣлъ: выдерживаетъ температуру около 200, не разлагаясь, не измѣняется отъ дѣйствія кислотъ, щелочей. Напротивъ того камеди, глюкозы измѣняются уже при обыкновенной температурѣ отъ дѣйствія разжиженныхъ щелочей. Тѣмъ не менѣе всѣ эти соединенія показываютъ одну реакцію, заставляющую ихъ классифицировать въ одну группу. Эта реакція показываетъ генетическую связь угле-

водовъ, связь по происхожденію. При условіяхъ гидротаціи, присоединенія воды (клѣтчатку для этого сначала надо обработать крѣпкой сѣрной кислотой), углеводы переходятъ въ небольшое число изомерныхъ тѣлъ, называемыхъ ГЛЮКОЗАМИ $C_6H_{12}O_6$ (сахаристыя вещества находящіяся въ природѣ). Группа углеводовъ и состоитъ изъ глюкозъ и ихъ производныхъ. Глюкозы получаются присоединеніемъ воды, поэтому ихъ производныя суть ангидриды глюкозъ и ихъ общая формула будетъ: $nC_6H_{12}O_6 - mH_2O$ напр., свекловичный сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$ крахмалъ $C_6H_{10}O_5$ Сами глюкозы суть спирты, а ихъ производныя эфиры. Глюкозы способны присоединять два атома водорода и переходить въ два изомерныхъ шестиатомныхъ спирта $C_6H_{14}O_6$ МАНИТЪ и ДУЛЬЦИТЪ. При окисленіи спирты, глюкозы и ихъ производныя (ангидриды), переходятъ какъ въ крайній продуктъ окисленія, въ двѣ изомерныхъ кислоты, шестиатомныхъ и двуосновныхъ: $C_6H_{10}O_8$ одна кислота называется САХАРНОЙ, а другая СЛИЗЕВОЙ. Эти спирты и кислоты не принадлежатъ, собственно, къ группѣ углеводовъ, ибо не обладаютъ свойствами углеводовъ, но тѣмъ не менѣе по генетической связи ихъ слѣдуетъ разсматривать совмѣстно съ углеводами. Такимъ образомъ, глюкозы суть коренныя вещества, остальныя же (ангидриды, спирты и кислоты) считаются ихъ производными. При оводороженіи и окисленіи глюкозъ всегда замѣчается правильность. Всякая глюкоза всегда даетъ одну какую либо пару изъ этихъ продуктовъ оводороженія и окисленія. Если глюкоза при оводороженіи даетъ маннитъ, то при окисленіи ея получается сахарная кислота и наоборотъ, если оводороженіемъ получается дульцитъ, то окисленіемъ ея получается слизевая кислота. Вся группа углеводовъ распадается на двѣ подгруппы: глюкозы и ихъ производныя. Природныхъ глюкозъ, хорошо изслѣдованныхъ, имѣется три: 1) ПРАВАЯ ГЛЮКОЗА или ДЕКСТРОЗА, 2) ЛѢВАЯ ГЛЮКОЗА или ЛЕВУЛОЗА, обѣ находятся

въ свекловичномъ сахарѣ и являются какъ продуктъ распаденія послѣдняго при оводненіи; 3) ГАЛАКТОЗА находится въ молочномъ сахарѣ, который оводняясь, распадается на галактозу и декстрозу.

1-я группы

Свекловичный сахаръ	ангидриды	Маннитъ - продуктъ оводорож.
Крахмалъ		Декстроза коренныя
Инулинъ		Левулоза вещества
Клѣтчатка		
Декстринъ и др.		Сахарная кислота прод.окис.

2-я группа

Молочный сахаръ	ангидриды	Дульцитъ - прод.оводорожен.
Нѣкоторые сорта аравійской камеди		Галактоза- основное тѣло
Растительная слизь		Слизевая кислота-прод.окисл.

Сначала разсмотримъ спирты и кислоты. Затѣмъ коренныя вещества - глюкозы. Наконецъ ихъ ангидриды.

МАННИТЪ $C_6H_{14}O_6$

Маннитъ есть сахаристое вещество, находящееся готовымъ въ растеніяхъ, въ сокѣ ихъ. Такъ сладкій вкусъ сока березы, ольхи, липы и др.зависитъ отъ присутствія маннита.

Иногда въ жаркое лѣто замѣчаются большія выпотѣнія на листьяхъ, особенно липы - это есть крѣпкій растворъ маннита. Маннитъ представляетъ главную составную часть манны - сока, вытекающаго изъ нѣкоторыхъ видовъ ясени (Fraxinus ornus) источникомъ его полученія и служитъ сокъ тропическихъ растеній, который привозится къ намъ въ сухомъ видѣ подъ названіемъ манны. Манну обрабатываютъ горячей водой въ небольшомъ количествѣ, водную вытяжку перекристаллизовываютъ изъ спирта. Маннитъ кристаллизуется въ большихъ игольчатыхъ кристаллахъ, хорошо раст-

воримыхъ въ холодной водѣ (1ч. маннита требуетъ для растворенія 6ч. воды). Маннитъ разтворяется въ горячемъ спиртѣ. Плавится при 160 и при перегонкѣ разлагается. Плоскости поляризаціи не вращаетъ, хотя по послѣднимъ изслѣдованіямъ открыта способность его вращать плоскость поляризаніи немного влѣво. Подъ вліяніемъ дрожжей не бродитъ правильно. Маннитъ повидимому имѣетъ радикалъ нормальнаго строенія: $CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH_2OH$ Подтвержденіемъ нормальнаго строенія маннита служитъ то обстоятельство, что при дѣйствіи іодоводородной кислоты получается нормальный іодистый гексилъ. Маннитъ можетъ быть полученъ изъ глюкозы (декстрозы, особенно левулозы) при дѣйствіи амальгамы натрія. При окисленіи маннита на воздухѣ въ присутствіи платиновой черни происходитъ выкисленіе двухъ водородовъ и получается тѣло $C_6H_{12}O_6$ сходное съ левулозой (но неспособное вращать плоскости поляризаціи), называемое маннитозой. При болѣе энергичномъ окисленіи маннитоза переходитъ въ оксикислоту $C_6H_{12}O_7$ маннитовую. При дѣйствіи разжиженной азотной кислоты на маннитъ получается САХАРНАЯ КИСЛОТА $C_6H_{10}O_8$

Д У Л Ь Ц И Т Ъ. $C_6H_{14}O_6$

Дульцитъ также содержится въ растеніяхъ, въ грибахъ и готовится изъ особаго вида манны, привозимой съ Мадагаскара. Дульцитъ находится также въ растеніи Melampyrum nemorosum и называется иначе МЕЛАМПИРИТОМЪ. Дульцитъ имѣетъ большое сходство съ маннитомъ. Отличается отъ него трудною растворимостью въ холодной водѣ (1 ч. требуетъ 38 ч. воды). При окисленіи даетъ СЛИЗЕВУЮ КИСЛОТУ. Получается дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія на молочный сахаръ и галактозу. Дульцитъ также шестиатомный спиртъ и строеніе его принимается нормальнымъ.

Производныя дульцита такія, что и для маннита. Напр., нитропроизводныя маннита и дульцита представляютъ замѣщеніе Н въ всѣхъ шести водныхъ остаткахъ нитрогруппами $C_6H_8(ONO_2)_6$ Нитроманнитъ и нитродульцитъ - очень сильныя взрывныя вещества.

САХАРНАЯ КИСЛОТА.

При окисленіи углеводы переходятъ въ двѣ изомерныя кислоты, шестиатомныя, двуосновныя: въ САХАРНУЮ и СЛИЗЕВУЮ, общая формула которыхъ $C_6H_{10}O_8$. Строеніе этихъ кислотъ принимается нормальное. Онѣ состоятъ изъ двухъ карбоксильныхъ группъ, раздѣленныхъ четырьмя спиртовыми группами:

СНОН - СНОН - СООН
СНОН - СНОН - СООН

Сахарная кислота получается окисленіемъ глюкозы, свкловичнаго сахара, молочнаго сахара, слабой азотной кислотой (процессъ напоминаетъ полученіе щавелевой кислоты). Свекловичный сахаръ обливается разведенной азотной кислотой (болѣе слабой, чѣмъ берется для щавелевой кислоты) и нагрѣвается до появленія красныхъ паровъ, послѣ чего нагрѣваніе прекращаютъ и реакція идетъ сама собой. Сахарная кислота представляетъ некристаллическій сиропъ, притягивающій влагу воздуха, растворимый во всѣхъ пропорціяхъ въ водѣ, въ спиртѣ, нерстворимый въ эфирѣ. Соли сахарной кислоты напоминаютъ по свойствамъ соли винной кислоты, что и понятно при сравненіи формулъ этихъ кислотъ Если въ формулѣ сахарной кислоты отнять двѣ среднія спиртовыя группы, то получимъ винную кислоту, такъ что положеніе карбоксильныхъ группъ въ обѣихъ кислотахъ аналогично.

Среднія соли щелочныхъ металловъ легко растворимы въ водѣ, соли металловъ, начиная со второй аналитической группы нерастворимы, точно также кислыя соли калія аммо-

нія трудно растворимы. При дѣйствіи іодоводородной кислоты сахарная кислота превращается въ адипиновую кислоту одинъ изъ членовъ ряда щавелевой кислоты:

$$C_4H_4(OH)_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 8HJ = C_4H_8 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 4H_2O + 8J$$

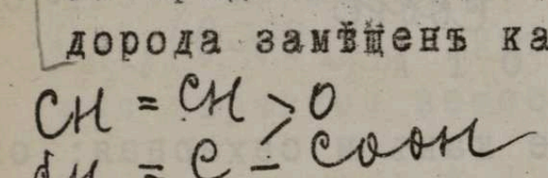
СЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА

Слизевая кислота получается также какъ и сахарная: окисленіемъ глюкозы сахара только другой подгруппы; именно она получается окисленіемъ азотной кислотой галактозы, молочнаго сахара, дульцита, нѣкоторыхъ сортовъ аравійской камеди, растительной слизи. По внѣшнимъ свойствамъ слизевая кислота рѣзко отличается отъ сахарной. Она представляетъ бѣлый кристаллическій порошокъ, нерастворимый совсѣмъ въ холодной водѣ, трудно растворимый въ горячей. Соли слизевой кислоты отличаются нерастворимостью въ водѣ, даже щелочныя соли трудно растворимы. При сухой перегонкѣ изъ слизевой кислоты образуется ПИРОСЛИЗЕВАЯ или ФУРФУРОНОВАЯ КИСЛОТА - одинъ изъ членовъ обособленной группы - ФУРФУРОВОЙ:

$$\begin{matrix} CHOH-CHOH-COOH \\ CHOH-CHOH-COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH=CH \\ CH=C \end{matrix} > O < COOH + CO_2 + 3H_2O$$

Группа эта и подобныя ей содержатъ ядро, состоящее изъ 4-хъ паевъ углерода, замкнутыхъ какимъ нибудь элементомъ. Если такимъ элементомъ является кислородъ, то получается $\begin{matrix} CH=CH \\ CH=CH \end{matrix} > O$ ФУРФУРАНЪ. Въ другихъ группахъ, замыкающимъ кольцо изъ четырехъ атомовъ углерода, элементомъ является азотъ, сѣра. Во всѣхъ этихъ соединеніяхъ закрытое кольцо, состоящее изъ пяти атомовъ, является очень постояннымъ. Къ фурфуровой группѣ относится ФУРФУРАНЪ C_4H_4O, находящійся въ сосновомъ маслѣ. При сухой перегонкѣ углеводовъ - крахмала, клѣтчатки и др. или при нагрѣваніи ихъ съ разведенной сѣрной кислотой, образуется альдегидъ фурфуроваго спирта, или ФУРФУРОЛЪ C_4H_3OCHO

(одноатомная группа C_4H_3O называется ФУРФУРОМЪ). При дѣйствіи амальгамы натрія на фурфуролъ получается ФУРФУРОВЫЙ СПИРТЪ $C_4H_3O.CH_2OH$ Пирослизевая кислота представляетъ фурфуранъ, въ которомъ одинъ атомъ водорода замѣщенъ карбоксильной группой:



Существуетъ разрядъ тѣлъ ПИРОЛОВЫХЪ, основнымъ веществомъ которыхъ является ПИРОЛЪ. Онъ представляетъ кольцо изъ четырехъ атомовъ углерода, замкнутыхъ азотомъ. Содержится въ каменноугольномъ дегтѣ и въ маслѣ отъ перегонки костей.

ТІОФЕНЪ представляетъ ядро изъ четырехъ атомовъ углерода, связанныхъ сѣрой: $CH=CH$ $CH=CH$ Онъ содержится въ каменноугольномъ дегтѣ Съ открытіемъ тіофена связано нѣкоторое замѣшательство въ наукѣ. Сѣра въ этомъ углеводородѣ держится прочно и при нагрѣваніи съ металлическимъ натріемъ не отнимается. Бензолъ и нѣкоторые другіе углеводороды при анализѣ давали вѣсовое число углерода и водорода большее, чѣмъ слѣдуетъ по формулѣ, такъ что при сожженіи этихъ углеводородовъ сумма углерода у водорода превышала взятое количество углеводорода. Стали искать причину. Предположили даже, что вѣсъ атома углерода иной, такъ какъ отступленіе отъ формулы было значительно. Но оказалось, что въ бензолѣ и другихъ углеводородахъ находится тіофенъ, не разрушающійся при нагрѣваніи. Тѣла, содержащія пятиугольникъ, въ который входятъ кислородъ, азотъ или сѣра по своимъ реакціямъ напоминаютъ бензольныя производныя.

ГЛЮКОЗЫ.

Настоящіе углеводы состоятъ изъ глюкозъ и ихъ ангидридовъ. Ангидриды будемъ разсматривать сообразно съ количествомъ выступившей изъ глюкозы воды. Если изъ двухъ

частицъ глюкозы выдѣлится одна частица воды, то образуются: обыкновенный свекловичный сахаръ и молочный сахаръ:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

Если изъ частицы глюкозы выступаетъ одна частица воды, то получаются: крахмалъ, клѣтчатка, камеди, слизи, декстринъ:

$$C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$$

На самомъ дѣлѣ формула этихъ веществъ не такъ проста. Правильнѣе выразить образованіе этихъ тѣлъ общею формулой $nC_6H_{12}O_6 - mH_2O$ при чемъ n можетъ быть равно m а можетъ быть и не равно. Хотя эмпирическая формула крахмала $C_6H_{10}O_5$ но судя по реакціямъ, его формулу надо упятерить $C_{30}H_{50}O_{25}$. Глюкозъ хорошо характеризованныхъ всего три: декстроза, левулоза и галактоза. Первыя двѣ находятся въ сочетаніи съ свекловичнымъ сахаромъ, а галактоза въ соединеніи съ декстрозой имѣется въ молочномъ сахарѣ. Всѣ три глюкозы представляютъ пятиатомные спирты: пять кислородовъ носятъ характеръ водныхъ остатковъ, а относительно шестого атома кислорода, общепринятое мнѣніе послѣдняго времени то, что онъ имѣется въ видѣ альдегидной или кетонной группы, - какой собственно изъ нихъ - обусловливается самой глюкозой.

Строеніе глюкозы принимается нормальное, при чемъ въ декстрозѣ имѣется альдегидная группа:

$$\begin{array}{l} CHOH - CHOH - CH_2OH \\ CHOH - CHOH - C\overset{O}{=}H \end{array}$$

Для левулозы принимается содержаніе кетонной группы въ α положеніи:

$$\begin{array}{l} CHOH - CHOH - CH_2OH \\ CHOH - CO - CH_2OH \end{array}$$

Строеніе галактозы такое же, какъ и декстрозы. Всѣ глюкозы подвергаются спиртовому броженію, молочно-кислому (при которомъ глюкозы распадаются на молочную кислоту: $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$) и слизевую. Слизевое броженіе

вызывается особымъ организованнымъ ферментомъ растительнымъ, при чемъ образуются маннитъ, камедеобразное вещество и углекислота. Всѣ онѣ вращаютъ плоскость поляризаціи Эти признаки повторяются и въ производныхъ глюкозъ - ихъ ангидридахъ: свекловичномъ сахарѣ, молочномъ и др.

Всѣ глюкозы въ виду ихъ легкой окисляемости, возстановляютъ соли благородныхъ металловъ; при нагрѣваніи съ щелочными растворами солей окиси мѣди, глюкозы выдѣляютъ закись мѣди. При нагрѣваніи съ разведенными щелочами всѣ глюкозы бурѣютъ, разрушаются и превращаются въ черныя вещества - ГУМУСОВЫЯ (гуминовыя). Эти гумусовыя вещества находятся въ черноземѣ и представляютъ перегнойныя вещества, состоящія изъ преобладающаго количества углерода, немного водорода, имѣется также кислородъ. Гумусовыя вещества имѣютъ кислотный характеръ, выражающійся въ томъ, что они растворяются въ щелочахъ (Искусственно ихъ и получаютъ дѣйствіемъ щелочи на глюкозы).

Спиртовое броженіе глюкозъ состоитъ, главнымъ образомъ, въ превращеніи глюкозъ въ этиловый спиртъ и угольный ангидридъ. Вмѣстѣ съ тѣмъ, образуются другіе спирты, нѣкоторыя количества глицерина, янтарной и уксусной кислотъ Распаденіе совершается подъ вліяніемъ жизнедѣятельности дрожжевого грибка Saccharomyces cerevisiae долгое время считали, что броженіе происходитъ исключительно подъ вліяніемъ дрожжевого грибка. Но опыты Пастера показали, что эта способность принадлежитъ при извѣстныхъ условіяхъ всякой живой клѣткѣ. Если въ растворъ сахара, глюкозы помѣстить листъ растенія на поверхность жидкости, то никакого явленія не происходитъ. Если же листъ погрузить въ жидкость, лишить его воздуха, то черезъ нѣкоторое время начнется распаденіе сахара на спиртъ и углекислоту. Еще болѣе рѣзкая форма броженія замѣчается при слѣдующихъ опытахъ. Помѣстимъ плодъ, снятый съ дерева

(наприм. грушу, яблоко и др.) совершенно цѣлый въ цилиндрѣ, наполненный угольной кислотой, закупоренный пробкой; сквозь пробку проходитъ газоотводная трубка, проведенная подъ опрокинутый надъ ртутью другой цилиндръ. Послѣ нѣкотораго времени изъ цилиндра замѣчается выдѣленіе угольнаго ангидрида. Разсматривая плодъ снаружи не замѣчаемъ измѣненія, но разрѣзавъ его почувствуемъ запахъ спирта (внутри плода произошло броженіе, распаденіе глюкозы сока на углекислоту и спиртъ, который трудно диффундируетъ черезъ естественныя пористыя оболочки и остается внутри плода, а угольный ангидридъ выдѣляется черезъ поры).

Изъ этихъ опытовъ явствуетъ, что распаденіе сахара на спиртъ и углекислоту является послѣдствіемъ дыханія всякой живой клѣтки, это подтверждаетъ дыхательную теорію броженія, которая въ грубой формѣ выражается такъ. Если клѣтка произростаетъ свободно, то ея дыханіе совершается на счетъ окружающаго воздуха. Но если кислородъ воздуха не имѣетъ доступа къ клѣткѣ, то ея дыханіе продолжается на счетъ матеріаловъ, окружающихъ клѣтку. Клѣточка отнимаетъ кислородъ у этихъ веществъ и тѣмъ производитъ ихъ распаденіе - броженіе.

Броженіе есть необходимое послѣдствіе проявленія жизни, когда эта жизнь происходитъ внѣ прямого дѣйствія свободнаго кислорода. Всякій органъ, всякая клѣтка, которая живетъ, не потребляя свободнаго кислорода или потребляя его въ недостаточномъ количествѣ для совокупности актовъ питанія должно дѣйствовать какъ ферментъ на вещества, которыя служатъ ей для этого питанія. Новѣйшія изслѣдованія (1890 г.) указываютъ на то, что не однѣ глюкозы способны бродить, бродятъ и нѣкоторыя другія сахаристыя вещества. Замѣчено, что бродятъ тѣла, содержащія три атома углерода или число атомовъ углерода, кратное тремъ.

Такъ бродитъ альдегидъ глицерина (открытый Грино), бро-

дятъ глюкозы $C_6H_{12}O_6$ сахаристыя вещества съ 9-ю углеродами, тогда какъ вещества имѣющія 7,8 углеродовъ не бродятъ. Вращеніе плоскости поляризаціи заключается въ томъ, что лучъ поляризованный (колеблющійся въ какой нибудь одной плоскости) проходя черезъ вещество, способное отклонять плоскость поляризаціи, отклоняется отъ своего прежняго положенія, составляя съ нимъ нѣкоторый уголъ α. Эта способность вращать плоскость поляризаціи принадлежитъ нѣкоторымъ твердымъ веществамъ, напр., кварцу и многимъ веществамъ въ растворѣ. Сахары вращаютъ плоскость поляризаціи въ водномъ или какомъ либо другомъ растворѣ. Необходимо установить условныя величины для сравненія. Вращеніе плоскости поляризаціи, уголъ вращенія пропорціоналенъ длинѣ вращающаго слоя (чѣмъ длиннѣе слой черезъ который проходитъ свѣтъ, тѣмъ больше уголъ вращенія). Обозначимъ уголъ вращенія черезъ α, подѣливъ его на толщину слоя l (принимая l = 1 дециметру), получимъ постоянную величину $\frac{\alpha}{l}$. Уголъ вращенія зависитъ отъ плотности вещества вращающаго (въ холодной водѣ вещество болѣе плотно и уголъ вращенія больше и наоборотъ)

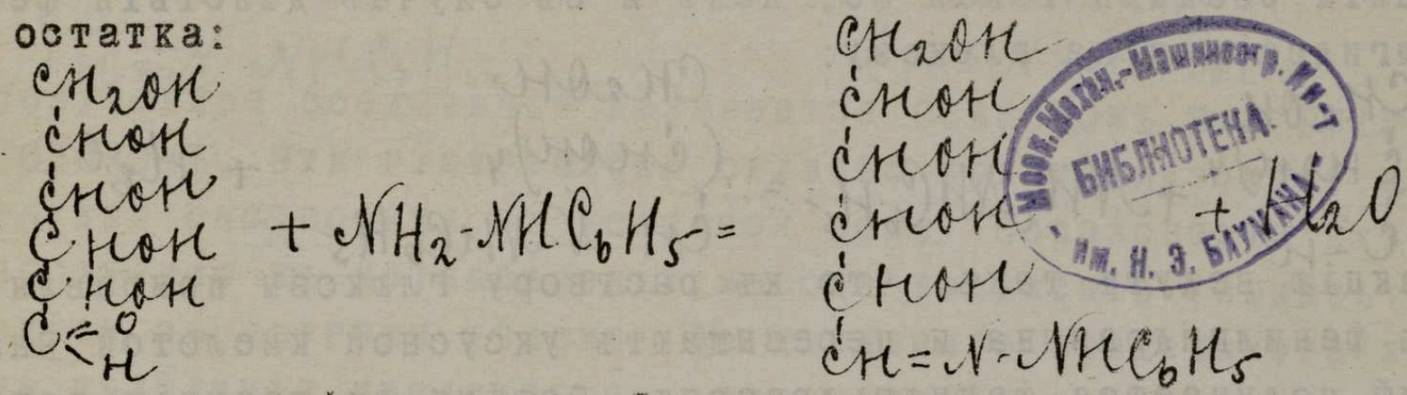
Для сравненія вращающей способности веществъ различной плотности, когда на равный слой приходится неодинаковыя массы, необходимо ихъ привести къ одинаковой плотности, т.е. раздѣлить уголъ вращенія на удѣльный вѣсъ даннаго вещества при опредѣленной температурѣ. Получимъ такъ называемую ВРАЩАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ даннаго жидкаго вещества, равную углу вращенія, раздѣленному на длину столба дѣйствующаго вещества и на его плотность $[\alpha] = \frac{\alpha}{l.d}$.

Для оптически дѣятельныхъ твердыхъ соединеній, растворенныхъ въ недѣятельныхъ растворителяхъ, уголъ вращенія зависитъ кромѣ того отъ концентраціи раствора и необходимо α раздѣлить на величину ε, выражающую количество вещества, содержащагося въ одномъ граммѣ раствора. Полу-

чимъ выраженіе угла вращенія, годное для сравненія Эта величина называется вращательною способностью даннаго твердаго вещества и обозначается такъ: [α] Вращательную способность даннаго тѣла относятъ обыкновенно или къ желтымъ лучамъ линіи D фраунгоферова спектра (линія D соотвѣтствуетъ спектру натрія), или къ обыкновенному бѣлому свѣту (къ среднимъ желтымъ лучамъ) и обозначаютъ $[\alpha]_D$ или $[\alpha]_\gamma$ (jaune moyen) Можно относить вращательную способность къ любому лучу спектра и ставить при формулѣ [α] соотвѣтственныя буквы фраунгоферовыхъ линій. Необходимо знаніе процентнаго состава и плотности растворовъ. Послѣднее условіе, вліяющее на измѣненіе угла вращенія, есть температура; обыкновенно при повышеніи температуры уголъ вращенія дѣлается меньшимъ. Возстановленіе солей окиси мѣди очень характерное свойство глюкозъ. Это возстановленіе совершается весьма правильно, одна частица глюкозы возстановляетъ пять атомовъ мѣди изъ окисной соли въ закись. По количеству выдѣленной закиси мѣди можно судить о количествѣ глюкозы, чѣмъ и пользуются для количественнаго опредѣленія глюкозы. Для этого примѣняютъ дѣйствіе глюкозы на щелочной растворъ мѣднаго купороса на такъ называемую ФЕЛИНГОВУ ЖИДКОСТЬ. Берется растворъ мѣднаго купороса, прибавляютъ раствора средней соли винно-кислаго калія или двойной винной соли калія и натрія (сегнетова соль), получается осадокъ винокислой мѣди. Затѣмъ приливаютъ ѣдкаго кали, который въ присутствіи винной кислоты не осаждаетъ окиси мѣди, почему осадокъ понемногу растворяется и получается темносиняя жидкость - ФЕЛИНГОВЪ РЕАКТИВЪ. Приливаютъ раствора глюкозы и нагрѣваютъ - постепенно выдѣляется осадокъ закиси мѣди краснаго цвѣта. Реакція эта очень чувствительна и служитъ для открытія малѣйшихъ слѣдовъ глюкозы. Глю-

коза при этомъ превращается въ вещества, мало изслѣдованныя, одно изъ нихъ есть ТАРТРОНОВАЯ или моноокси-малоновая кислота $CH\,OH\,\begin{smallmatrix}-COOH\\-COOH\end{smallmatrix}$. Есть еще общій признакъ для всѣхъ глюкозъ - образованіе левулиновой кислоты. Всѣ глюкозы и углеводы (наприм. свекловичный сахаръ, молочный и др.) при нагрѣваніи съ разведенной сѣрной или соляной кислотами даютъ ЛЕВУЛИНОВУЮ или АЦЕТИЛПРОПІОНОВУЮ кислоту: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ (левулиновую кислоту можно разсматривать, какъ пропіоновую кислоту, въ которой одинъ атомъ водорода замѣщенъ ацетиловой группой). Этотъ признакъ выставлялся, какъ весьма характерный для углеводовъ; только тѣ углеводы принадлежатъ къ сахаристымъ веществамъ, которые при кипяченіи съ слабой сѣрной кислотой даютъ левулиновую кислоту. На самомъ дѣлѣ этотъ признакъ не такъ существененъ, левулиновой кислоты всегда получается мало и извлеченіе ея бываетъ обыкновенно чрезвычайно трудно. Болѣе важный признакъ для глюкозъ - реакція съ фенилгидразиномъ. Эта реакція пріобрѣла особое значеніе въ виду большого числа работъ по сахаристымъ веществамъ. Формула гидразина: $\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ формула фенилгидразина: $\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{smallmatrix}$ фенилгидразинъ получается возстановленіемъ діазотѣлъ. Фенилгидразинъ показываетъ способность легко реагировать съ альдегидами и кетонами и вообще со всѣми тѣлами, въ которыхъ кислородъ связанъ обѣими единицами сродства, напр. съ кислотами, лактонами, эфирами. Съ альдегидами и кетонами реакція фенилгидразина идетъ такъ, что кислородъ альдегидной группы или кетонной группы соединяется съ двумя атомами водорода амидной группы фенилгидразина, выступая въ видѣ частицы воды; остатки же образуютъ соединеніе, способное кристаллизаваться и называемое ФЕНИЛГИДРАЗОНОМЪ. Фенилгидразинъ вещество основное и если дѣйствовать имъ на глюкозу, то реакція идетъ по той же схемѣ,

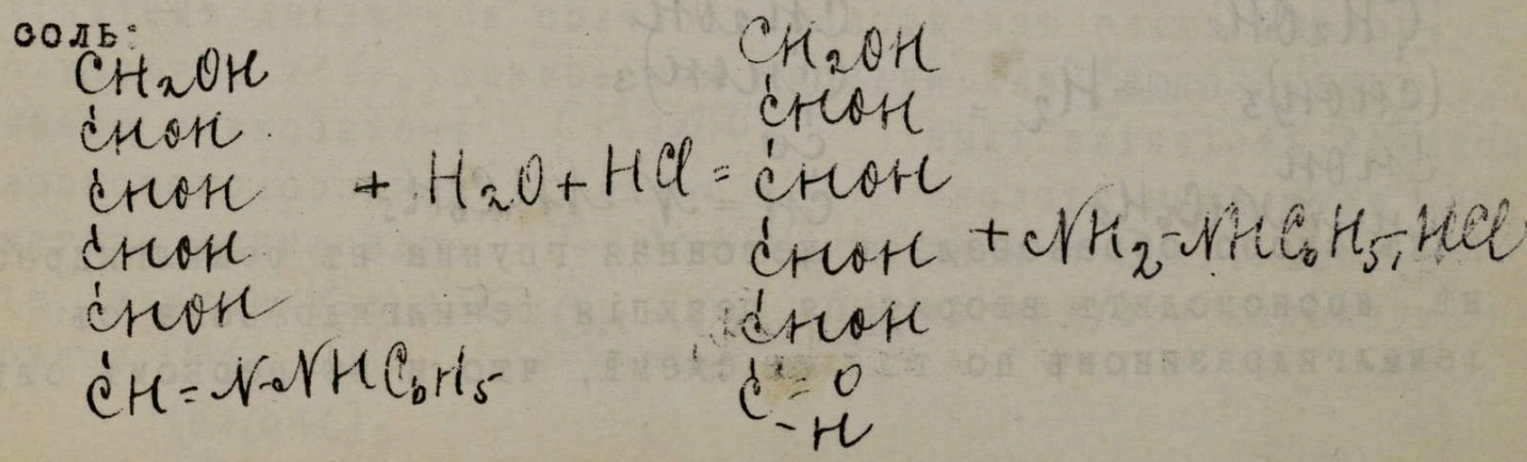
какъ и съ альдегидами и кетонами. Если фенилгидразиномъ дѣйствовать на правую глюкозу, содержащую альдегидную группу, то кислородъ альдегидной группы выступаетъ съ двумя водородами группы NH_2 фенилгидразина въ видѣ воды, а свободныя сродства альдегиднаго углерода насыщаются двумя единицами сродства азота фенилгидразиннаго остатка:



Моск. Матер.-Машиностр. Ин-т БИБЛИОТЕКА им. Н. Э. Баумана

Получается фенилгидразонъ. Фенилгидразоны — кристаллическія тѣла, являющіяся для нѣкоторыхъ глюкозъ преимущественно искусственныхъ, какъ ихъ характеристики и какъ способъ выдѣленія ихъ. Естественныя глюкозы (декстроза, левулоза) даютъ съ фенилгидразиномъ соединенія, легко растворимыя въ водѣ, такъ что выдѣлить данную глюкозу изъ смѣси съ другими тѣлами нельзя, а весь смыслъ примѣненія реакціи фенилгидразина съ сахаристыми веществами и заключается въ выдѣленіи ихъ изъ смѣси.

Эти фенилгидразоны подъ вліяніемъ соляной кислоты даютъ первоначальныя тѣла: кислородъ воды (кислота берется въ водномъ растворѣ) образуетъ альдегидную группу COH и даетъ первоначальную глюкозу, а водороды воды образуютъ фенилгидразинъ, который съ соляной кислотой даетъ соль:



Совершенно иначе слагается реакція, если дѣйствовать на глюкозу не свободнымъ фенилгидразиномъ, а взятымъ въ видѣ уксусно-кислой соли. Въ реакцію входятъ двѣ частицы фенилгидразина, выдѣляются двѣ частицы воды и два атома водорода. Реакцію можно разбить на двѣ стадіи. Первая стадія реакціи такая же, какъ и въ случаѣ дѣйствія фенилгидразина на глюкозу:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ C=O \\ H \end{array} + NH_2NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ CH-N-NHC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Реакцію ведутъ такъ, что къ раствору глюкозы прибавляютъ фенилгидразина и пересыщаютъ уксусной кислотой. Вначалѣ получается фенилгидразонъ. Затѣмъ въ реакцію вступаетъ другая частица фенилгидразина, именно она реагируетъ въ фенилгидразонъ съ сосѣднею спиртовою группою, отнимаетъ отъ нея два атома водорода (происходитъ какъ бы окисленіе спиртовой группы и получается кетонная группа CO) Собственно тутъ происходитъ обезводороженіе, а не окисленіе. Фенилгидразины тѣла не совсѣмъ прочныя. У нихъ существуетъ стремленіе къ разрушенію оводороженныхъ діазогруппъ, обнаруживающееся въ присоединеніи двухъ атомовъ водорода и въ распаденіи съ образованіемъ амміака:

$$NHC_6H_5-NH_2+H_2=NH_3+NH_2C_6H_5$$

Это стремленіе фенилгидразина къ распаденію и производитъ кажущееся окисленіе фенилгидразона:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_3 \\ CHOH \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array} - H_2 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_3 \\ CO \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array}$$

Какъ скоро образовалась кетонная группа въ фенилгидразонѣ происходитъ вторичная реакція фенилгидразона съ фенилгидразиномъ по той же схемѣ, что и въ первомъ слу-

чаѣ, при чемъ кислота помогаетъ реакціи:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array} + NH_2-NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C=N-NHC_6H_5 \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

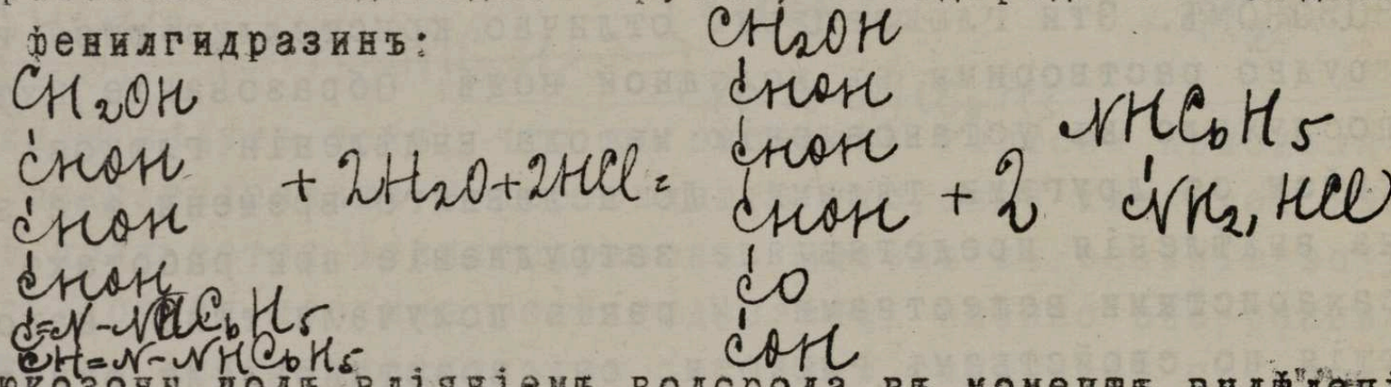
Полученное соединеніе называется ОЗАЗОНОМЪ или ГЛЮКОЗАЗОНОМЪ. Эти глюкозазоны отлично кристаллизуются и трудно растворимы въ холодной водѣ. Образованіе ихъ и послужило къ установленію метода выдѣленія глюкозъ изъ смѣси съ другими тѣлами. До недавняго времени эта задача выдѣленія представляла затрудненіе при работахъ съ сахаристыми веществами. И ранѣе получали тѣла, напоминающія по свойствамъ глюкозы; они возстановляли окисныя соли мѣди до закиси, бродили и т.д. Такъ Бутлеровъ получилъ сахаристое вещество МЕТИЛЕНИТАНЪ дѣйствіемъ ѣдкой извести на формальдегидъ. Но получается масса сиропообразная, изъ которой трудно выдѣлить глюкозу. Левитъ получилъ сахаристое вещество, способное бродить дѣйствіемъ амальгамы натрія на щавелевый эфиръ. Между тѣмъ глюкозазоны изъ всякой некристаллической массы выдѣляются въ видѣ кристаллическихъ соединеній. Но является новое затрудненіе, какъ получить изъ глюкозазона свободную глюкозу. Глюкозазоны не распадаются подъ вліяніемъ слабой соляной кислоты на глюкозу и гидразинъ. Но подъ вліяніемъ дымящейся соляной кислоты изъ глюкозазоновъ получаются тѣла, называемыя ОЗОНАМИ или ГЛЮКОЗОНАМИ. Именно глюкозазонъ подъ вліяніемъ крѣпкой хлористоводородной кислоты выдѣляетъ двѣ частицы фенилгидразина и даетъ соединеніе, включающее альдегидную и кетонную группы:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_3 \\ C=N-NHC_6H_5 \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array}$$

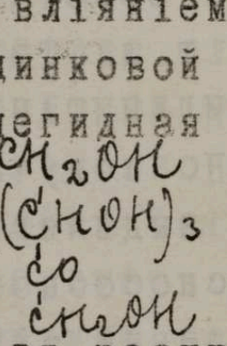
ГЛЮКОЗАНЪ

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ (CHOH)_3 \\ CO \\ C=O \end{array}$$

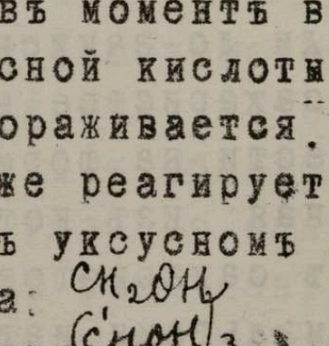
При реакціи съ крѣпкой соляной кислотой собственно дѣйствуетъ вода (сама кислота обусловливаетъ распаденіе глюкозазона). Изъ частицы воды выдѣляется кислородъ, присоединяющійся къ вторичному углероду для образованія кетонной группы, а атомы водорода этой частицы служатъ для образованія частицы фенилгидразина; точно также реагируетъ и другая частица воды: кислородъ ея идетъ для образованія альдегидной группы, а водороды ея входятъ въ фенилгидразинъ:



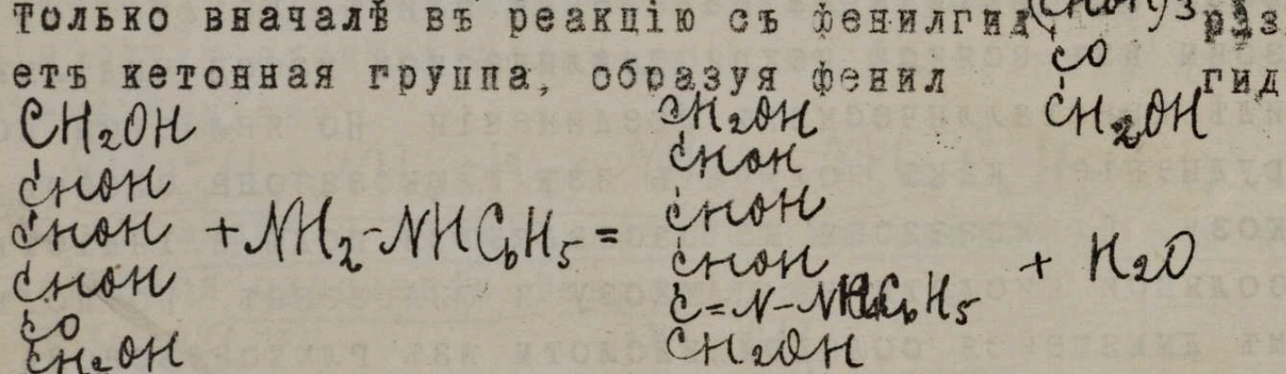
Глюкозоны подъ вліяніемъ водорода въ моментъ выдѣленія (при дѣйствіи цинковой пыли и уксусной кислоты) даютъ - левулозу - альдегидная группа оводораживается, а кетонная остается



Точно также реагируетъ съ фенилгидразиномъ, взятомъ въ уксусномъ растворѣ, и левулоза:



Только вначалѣ въ реакцію съ фенилгидразин вступаетъ кетонная группа, образуя фенилгидразонъ:



Затѣмъ фенилгидразонъ подъ вліяніемъ фенилгидразина выдѣляетъ изъ крайней спиртовой группы два атома водорода, образуя альдегидную группу; получающееся такимъ образомъ соединеніе реагируетъ съ фенилгидразиномъ, давая ОЗАЗОНЪ:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C=N-NHC_6H_5 \\ COH \end{array} + NH_2-NHC_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ C=N-NHC_6H_5 \\ CH=N-NHC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Такимъ образомъ изъ правой и лѣвой глюкозъ получается одинъ и тотъ же глюкозазонъ. Резюмируя все сказанное о характерной реакціи глюкозъ съ фенилгидразиномъ, видимъ, что глюкоза при дѣйствіи фенилгидразина образуетъ фенилгидразонъ - кристаллическое соединеніе, легко растворимое въ водѣ. Если на глюкозу дѣйствовать уксусно-кислой солью фенилгидразина, то образуется глюкозазонъ - соединеніе хорошо кристаллизующееся и трудно растворимое въ водѣ.

Для выдѣленія свободной глюкозы (левулозы) примѣняютъ для озазона реакцію съ крѣпкой соляной кислотой, при чемъ образуется глюкозонъ, который при дѣйствіи водорода in statu nascendi даетъ левулозу.

ЧАСТНОЕ ОПИСАНІЕ ГЛЮКОЗЪ.

Глюкозъ естественныхъ, хорошо изслѣдованныхъ, извѣстно три. Искусственныхъ глюкозъ и вообще сахаристыхъ веществъ получено много. Формула глюкозъ $C_6H_{12}O_6$. Сюда относятся ПРАВАЯ ГЛЮКОЗА или ДЕКСТРОЗА, ЛѢВАЯ ГЛЮКОЗА или ЛЕВУЛОЗА и ГАЛАКТОЗА. Названія глюкозъ "правой" и "лѣвой" обусловливаются способностью вращать плоскость поляризаціи. Правая глюкоза вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, а лѣвая - влѣво, при чемъ левулоза вращаетъ плоскость поляризаціи сильнѣе чѣмъ декстроза.

ДЕКСТРОЗА (Виноград. сахар)

Декстроза или виноградный сахаръ находится почти во всѣхъ зрѣлыхъ плодахъ. Иногда декстрозу можно видѣть

выкристаллизовавшейся, наприм., при высушиваніи плодовъ. бѣлый налетъ на черносливѣ есть свободная декстроза. Много декстрозы имѣется въ винограде. Она встрѣчается вмѣстѣ съ левулозой (плодовымъ сахаромъ). Декстроза находится въ организмѣ животныхъ, въ крови, въ печени. Состояніе температуры тѣла зависитъ отчасти отъ сжиганія декстрозы въ крови (замѣчается пропорціональность температуры въ зависимости отъ исчезновенія декстрозы въ кровеносныхъ волосныхъ сосудахъ). Паталогически декстроза находится иногда въ громадномъ количествѣ въ организмѣ, особенно при болѣзни сахарнаго мочеизнуренія Diabetes mellitus когда декстрозы можетъ вырабатываться до полуфунта въ день. Декстроза добывается въ большомъ количествѣ изъ крахмала, а въ маломъ видѣ изъ меда. Теперь распространяется СОКСЛЕТОВСКІЙ способъ полученія декстрозы изъ свекловичнаго сахара.

Изъ крахмала получается, такъ называемый, паточный сахаръ. Крахмалъ $C_6H_{10}O_5$ есть одинъ изъ ангидридовъ глюкозы. Крахмалъ подъ вліяніемъ ферментовъ, наприм., діастаза при нагрѣваніи съ разведенными кислотами, оводняясь переходитъ въ правую глюкозу. Кромѣ декстрозы образуется масса промежуточныхъ продуктовъ, между прочимъ образуются мальтоза (формула ея такая же какъ и свекловичнаго сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$), декстринъ, которые въ концѣ операціи также переходятъ съ декстрозу. Крахмалъ кипятятъ съ очень разжиженной сѣрной кислотой (на 100 ч. воды 3 ч. H_2SO_4), при чемъ крахмалъ растворяется образуя декстринъ, котор. посля продолжительнаго кипѣнія, превращается въ декстрозу. Берутъ пробы на іодъ, показывающій присутствіе крахмала. Синій цвѣтъ пробы переходитъ въ фіолетовый, что указываетъ на небольшое количество крахмала; потомъ проба окрашивается въ бурый цвѣтъ, тогда и кончаютъ реакцію.

Затѣмъ сѣрную кислоту насыщаютъ углекислою известью, отцѣживаютъ отъ гипса и мѣла, растворъ обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ и выпариваютъ почти до суха. Полученный, такимъ образомъ, виноградный сахаръ представляетъ аморфную твердую массу, очень трудно растворимую въ водѣ въ смыслѣ медленности, почему декстроза не можетъ служить суррогатомъ свекловичнаго сахара. Вкусъ ея менѣе сладокъ и именно въ отношеніи 3:5.

Продажный виноградный сахаръ (патока) содержитъ декстрозы до 60%; остальная масса состоитъ изъ декстрина и другихъ продуктовъ. Въ продажу декстроза поступаетъ въ сиропообразномъ состояніи подъ именемъ "патоки" или въ твердомъ видѣ "виноградный сахаръ". Виноградный сахаръ идетъ для галлизированія вина, для приданія ему густоты. Можно декстрозу получить изъ меда. Медъ представляетъ смѣсь декстрозы и левулозы. При долгомъ стояніи медъ засахаривается (частію глюкозы закристаллизовываются). Полнаго засахариванія не происходитъ: часть глюкозы остается жидкою въ некристаллическомъ видѣ. Твердая кристаллическая глюкоза есть декстроза, а жидкая - левулоза. Жидкость отжимаютъ, при чемъ удобнѣе медъ разбавить крѣпкимъ спиртомъ (левулоза легко растворима въ спиртѣ). Получается болѣе чистая декстроза, ее еще разъ промываютъ крѣпкимъ спиртомъ и отжимаютъ - получается порошковатая декстроза. Перекристаллизаціей изъ крѣпкаго спирта получается безводная декстроза.

Сокслетовскій способъ добыванія декстрозы даетъ чистый кристаллическій виноградный сахаръ. Способъ основанъ на томъ, что свекловичный тростниковый сахаръ при дѣйствіи кислотъ распадается на правую и лѣвую глюкозу (смѣсь которыхъ въ частичныхъ отношеніяхъ составляетъ то, что зовутъ ПРЕВРАЩЕННЫМЪ САХАРОМЪ), что декстроза трудно раст-

ворима въ спиртѣ, а левулоза легко, что декстроза кристаллизуется, а левулоза не кристаллизуется. Реакція тростниковаго сахара съ кислотами состоитъ въ фексированіи воды:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Берутъ 80% или 90% спиртъ, приливаютъ къ нему нѣсколько куб. сант. дымящейся соляной кислоты, нагрѣваютъ смѣсь и, прибавляютъ мелко истолченнаго тростниковаго сахара до тѣхъ поръ, пока онъ еще растворяется при взбалтываніи. При остываніи изъ раствора кристаллизуется виноградный сахаръ. Декстроза представляетъ вещество до чрезвычайности растворимое въ водѣ, почти во всѣхъ пропорціяхъ. Изъ воды декстроза при медленномъ испареніи до густоты сиропа выкристаллизовывается въ бородавкахъ, состоящихъ изъ микроскопическихъ кристалликовъ, содержащихъ одну частицу кристаллизаціонной воды. При нагрѣваніи декстроза около 80 дѣлается маягкою, а при 65 совсѣмъ расплавляется. При 110 она теряетъ всю кристаллизаціонную воду и получается безводная некристаллическая декстроза въ видѣ сиропообразной прозрачной массы.

Если декстрозу обезвоживать сначала въ струѣ воздуха около 55-60, а затѣмъ кристаллизовать изъ горячаго безводнаго спирта, получается декстроза въ кристаллическомъ видѣ, имѣющая форму тонкихъ призмъ, плавящихся при 146. Виноградный сахаръ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо Вращательная способность принимается разная: по Бертело $[\alpha]_D = +50$; по Толленсу $[\alpha]_D = +58$ при температурѣ 20 Водный растворъ виноградного сахара показываетъ БИРОТАЦІЮ, т.е. свѣжеприготовленный растворъ отклоняетъ плоскость поляризаціи въ два раза больше, чѣмъ этотъ же самый растворъ, простоявшій нѣсколько времени, отклоненіе при обыкновенной температурѣ дѣлается постояннымъ только по истеченіи 24 часовъ; при кипяченіи оно устанавливается

въ нѣсколько минутъ. Вращательная способность декстрозы значительно повышается съ крѣпостью раствора. Декстроза обладаетъ всѣми свойствами характерными для глюкозъ: бродитъ, возстановляетъ соли окиси мѣди, даетъ бурое вещество при дѣйствіи щелочей. Декстроза способна вступать въ прямое взаимодѣйствіе съ кислотами для образованія сложныхъ эфировъ (опыты Бертело) Декстроза, какъ и другія глюкозы, даетъ со щелочноземельными металлами (ихъ окисями) $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и тяжелыми металлами, какъ наприм., PbO разнообразныя соединенія, называемыя САХАРАТАМИ, характерныя для сахаристыхъ веществ. Такъ декстроза съ окисью кальція даетъ нерастворимое въ спиртѣ соединеніе $C_6H_{12}O_6 . CaO$ растворимое въ водѣ, тогда какъ соединеніе съ известью левулозы $C_6H_{12}O_6 . 3CaO$ нерастворимо въ водѣ. Декстроза даетъ соединенія съ металлами, напр. $C_6H_{11}NaO_6$. Для декстрозы характерно соединеніе ея съ хлористымъ или бромистымъ натріемъ $2C_6H_{12}O_6NaCl + H_2O$ или $C_6H_{12}O_6 . 2NaCl$ Кристаллическое соединеніе декстрозы съ хлористымъ натріемъ и содержится въ дибетической мочѣ въ видѣ большихъ кристалловъ.

Уксусная кислота при дѣйствіи на декстрозу даетъ первый уксусный эфиръ $C_6H_{11}O_5(OC_2H_3O)$, въ видѣ маслянистой жидкости. При дѣйствіи уксуснаго ангидрида на декстрозу получены: ДІАЦЕТИЛЪ $C_6H_{10}O_4(OC_2H_3O)_2$, ТРІАЦЕТИЛЪ $C_6H_9O_3(OC_2H_3O)_3$ и ПЕНТАЦЕТИЛДЕКСТРОЗА $C_6H_7O(C_2H_3O)_5$ При дѣйствіи хлористаго ацетила декстроза даетъ кристаллическій эфиръ АЦЕТОХЛОРГИДРОЗУ: $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4Cl$ которая при дѣйствіи азотной кислоты даетъ эфиръ АЦЕТОНИТРОГИДРОЗУ: $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4(ONO_2)$ (А. А. Колли).

$C_6H_7O(OC_2H_3O)_4(ONO_2)$

Искусственно полученныхъ эфирныхъ соединеній глюкозъ извѣстно немного, въ природѣ же таковыя встрѣчаются весьма часто. Природные эфиры глюкозъ называются ГЛЮКОЗИДАМИ. Эти вещества большею частью представляютъ хорошо

кристаллизованныя соединенія, горькія на вкусъ, которыя подъ вліяніемъ слабыхъ кислотъ (H_2SO_4 или HCl) или неорганизованныхъ ферментовъ (органическихъ азотистыхъ близкихъ къ бѣлковымъ соединеній) распадаются съ образованіемъ глюкозъ. Вещества, находящіяся въ глюкозидахъ въ сочетаніи съ глюкозой весьма разнообразны; это могутъ быть алкоголи, альдегиды, кислоты.

Искусственные глюкозиды, т.е. эфиры глюкозъ также горьки на вкусъ. Нѣкоторые глюкозиды получены искусственно при помощи ацетохлордекстрозы. Такъ при дѣйствіи фенолата калія полученъ изъ нея ФЕНОЛГЛЮКОЗИДЪ: $C_6H_7O(C_6H_5O)(OH)_4$

СИНТЕЗЪ ДЕКСТРОЗЫ.

Синтезъ декстрозы былъ осуществленъ въ 1890 г. Работы по этому вопросу принадлежатъ знаменитому Эмилю Фишеру. Имъ были искусственно получены: декстроза, левулоза и цѣлый рядъ искусственныхъ глюкозъ и другихъ сахаристыхъ веществъ. Самый синтезъ былъ произведенъ Фишеромъ слѣдующимъ образомъ: Глицеринъ $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ подвергается окисленію при помощи брома и угленатріевой соли. Надо замѣтить, что бромъ въ водномъ растворѣ дѣйствуетъ какъ окислитель, потому что бромъ стремится образовать бромоводородную кислоту, черезъ что освобождается кислородъ, но такой окислитель слабъ. Если брать бромъ въ щелочномъ растворѣ KHO, то такой окислитель является болѣе энергичнымъ, потому что образуется соль бромноватистой кислоты. Если же брать бромъ и углекислый натрій, то получается окислитель менѣе энергичный, чѣмъ щелочной растворъ брома, но болѣе энергичный чѣмъ водный растворъ брома. Подвергая глицеринъ осторожному окисленію при посредствѣ брома и углекислаго натрія, поличимъ ГЛИЦЕРОЗУ, способную бродить.

Собственно глицероза была получена впервые Гримо и Фи-

шеръ получалъ ее какъ промежуточное соединеніе. Глицероза представляетъ смѣсь глицериноваго альдегида и діоксиацетона. Альдегидъ глицерина есть глицеринъ, у котораго одна крайняя группа спиртовая окислилась въ альдегидную: $CH_2OH-CHOH-C\overset{=O}{\underset{H}{}}$ Діоксиацетонъ есть диметилъ кетонъ $CH_3-CO-CH_3$ въ которомъ по атому водорода въ метильныхъ группахъ замѣщено водными остатками: $CH_2OH-CO-CH_2OH$ Эта глицероза при дѣйствіи щелочей, при низкихъ температурахъ, въ жидкомъ растворѣ, имѣетъ способность уплотняться, Обыкновенно реакцію ведутъ съ ѣдкимъ натромъ при 0° въ теченіе болѣе или менѣе продолжительнаго времени (не менѣе двухъ дней). Механизмъ уплотненія глицерозы подобенъ той схемѣ, по которой получается альдоль - вещество альдегиднаго и спиртового характера. Вюрцъ получалъ альдоль изъ ацетальдегида при дѣйствіи соляной кислоты, при чемъ происходило уплотненіе съ перегруппировкой атомовъ:

$$CH_3-C\overset{=O}{\underset{H}{}} + CH_3-C\overset{=O}{\underset{H}{}} = CH_3-CHOH-CH_2-C\overset{=O}{\underset{H}{}}$$

Въ данномъ случаѣ также происходитъ уплотненіе глицерозы съ перегруппировкой атомовъ:

$$CH_2OH-CHOH-C\overset{=O}{\underset{H}{}} + CH_2OH-CO-CH_2OH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CO \\ CH_2OH \end{array}$$

Кислородъ альдегидной группы превращается въ водный остатокъ, соединяясь съ водородомъ альдегидной же группа, черезъ что въ альдегидной группѣ освобождаются двѣ единицы сродства; одна изъ нихъ насыщается водородомъ сосѣдней спиртовой группы діоксиацетона, а другая связывается освободившейся единицей сродства углерода той же спиртовой группы. Получается сахаристое вещество, названное фишеромъ α АКРОЗОЙ, такъ какъ два такихъ вещества получаются при этой реакціи, но β АКРОЗА не изслѣдована. Названіе "акроза" объясняется тѣмъ, что фишеръ первоначально получилъ акрозу изъ дибромкролеина $CH_2Br-CHBr-COH$ дѣйствіемъ баритовой

воды. α акроза есть сахаристое вещество бродящее, но не способное вращать плоскость поляризаціи. По строенію α акроза напоминаетъ лѣвую глюкозу. Но въ группѣ сахаристыхъ веществъ играетъ большую роль допущеніе физической изомеріи (стереохимическое строеніе соединеній), поэтому вопросъ состоитъ въ томъ, чтобы отъ акрозъ перейти къ сахару естественному, находящемуся въ природѣ α акроза при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія является аналогичною глюкозамъ (левулозѣ, декстрозѣ) она присоединяетъ два атома водорода, переходя въ вещество, подобное маннитy. Эмпирическая формула акрозы $C_6H_{12}O_6$ при дѣйствіи водорода акроза переходитъ въ АКРИТЪ или недѣйствующій маннитъ. Настоящій маннитъ по послѣднимъ изслѣдованіямъ вращаетъ плоскость поляризаціи немного влѣво, а въ растворѣ буры вращаетъ даже значительно.

$C_6H_{14}O_6$

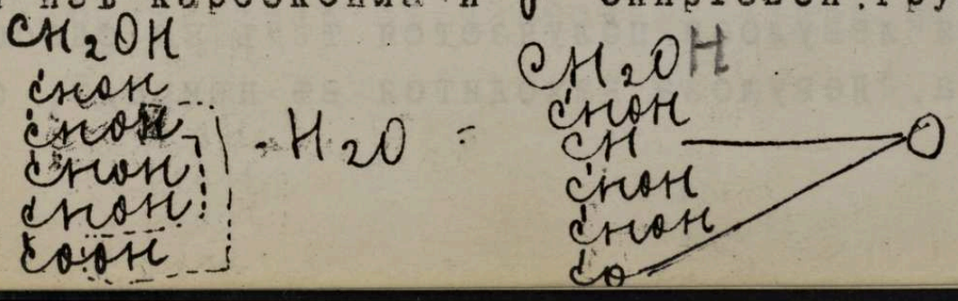
Изъ акрита осторожнымъ окисленіемъ азотной кислотой получается вещество, подобное тому, какое образуется изъ маннита (при окисленіи маннита получается маннитоза $C_6H_{12}O_6$). Формула этого вещества также $C_6H_{12}O_6$, но оно отлично отъ акрозы по гидразону, по азазону и др. свойствамъ. Это есть МАННОЗА. Слѣдуетъ замѣтить, что глюкозы при окисленіи бромомъ въ водномъ растворѣ, образуютъ разныя ГЛЮКОНОВЫЯ кислоты. Глазевецъ употреблялъ бромъ и окись серебра (водный растворъ глюкозы насыщался бромомъ и прибавлялась окись серебра). Изъ декстрозы получается ДЕКСТРОНОВАЯ КИСЛОТА. Альдегидная группа декстрозы превращается въ карбоксильную:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ COH \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ COOH \end{matrix}$$

Левулоза при этихъ условіяхъ даетъ гликолевую кислоту $C_2H_4O_3$ галактоза даетъ ГАЛАКТОНОВУЮ КИСЛОТУ $C_6H_{12}O_7$

Изъ маннозы также получается окисленіемъ при посредствѣ брома въ водномъ растворѣ соотвѣтственная глюконовая

кислота - МАННОНОВАЯ $C_6H_{12}O_7$ Относительно маннoновой кислоты является предположеніе, что она представляетъ не дѣйствующій оптически изомеръ декстроновой кислоты, полученной изъ естественной декстрозы. Къ ней и былъ примѣненъ методъ раздѣленія недѣйствующаго вещества на два противуположно дѣйствующихъ соединенія, подобно тому, какъ это дѣлалось при винной кислотѣ. (Тамъ получалась мезовинная кислота изъ дибромянтарной и затѣмъ изъ мезовинной кислоты дѣйствіемъ воды при возвышенной температурѣ около 160-175 заполучали недѣйствующую винную кислоту и виноградную). Слѣдуетъ ожидать, что и маннoновая кислота должна распасться на два изомера при подобныхъ же условіяхъ. Но нагрѣвать маннoновую кислоту съ водой при высокой температурѣ немыслимо въ виду ея непрочности, почему надо подвергать дѣйствію воды соли маннoновой кислоты болѣе прочныя. Фишеръ какъ основаніе употреблялъ хинолинъ; $C_6H_4 \begin{matrix} CH=CH-CH \\ | \\ N \end{matrix}$ третичный аминъ. Нагрѣвая маннoновую кислоту съ хинолиномъ получаемъ нѣкоторое количество недѣйствующей кислоты, которая можетъ распасться на двѣ кислоты. И дѣйствительно изъ смѣси удается получить двѣ кислоты и правую и лѣвую кристаллизаціей стрихнинныхъ или морфинныхъ солей этой кислоты. Правая кислота была изолирована и оказалась тождественной съ декстроновой, полученной изъ правой глюкозы. Теперь вопросъ о томъ, какъ перейти отъ кислоты къ самому сахару. Карбоксильная группа не поддается дѣйствію водорода и іодоводородная кислота не возстановляетъ карбоксила или сплошь замѣняетъ его водородомъ. Но глюконовая (декстроновая) кислота, въ качествѣ оксикислоты съ пятью водными остатками способна образовать лактонъ, выдѣляя частицу воды изъ карбоксила и γ спиртовой группы:



Этотъ лактонъ получается при прямомъ испареніи водной кислоты въ видѣ красивыхъ блестящихъ кристалловъ. Лактонъ возстановляютъ при дѣйствіи амальгамы натрія и получаютъ декстрозу. Искусственная декстроза была сравнена съ естественной, были получены ея гидразонъ, озазонъ, опредѣлена ея вращательная способность, при чемъ $[\alpha]_D = +52$, число близкое къ тому, какое опредѣлено Толленсомъ для декстрозы. Укажемъ методъ полученія сахаристыхъ веществъ какой угодно сложности. Исходятъ изъ глюкозы $C_6H_{12}O_6$ для полученія углеводовъ C_7, C_8 и т. д. Такъ какъ берутъ декстрозу, содержащую альдегидную группу, то примѣняютъ свойство альдегидовъ соединяться прямо съ элементами синильной кислоты, при чемъ образуется водный остатокъ. Дѣйствуютъ на декстрозу синильной кислотой, при этомъ O альдегидной группы превратится въ гидроксилъ, водородъ синильной кислоты присоединится къ углероду альдегидной группы, а свободныя сродства углеродовъ свяжутся между собой:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ COH \end{matrix} + HCN = \begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ CHOH \\ CN \end{matrix}$$

Омыляютъ полученный оксинитрилъ крѣпкой соляной кислотой получаютъ кислоту C_7..., изъ нея заполучаютъ лактонъ испареніемъ воднаго раствора кислоты, возстановляютъ лактонъ и получаютъ глюкозу C_7..

Точно такимъ же образомъ получаются и другія искусственныя глюкозы. Надъ ними и были сдѣланы наблюденія, показывающія, что сахары, содержащіе три углерода или число углеродовъ кратное тремъ, способны бродить, тогда какъ сахары съ C_7, C_8... не бродятъ.

ЛЕВУЛОЗА

Синтетическая левулоза получается тѣмъ же способомъ, что и декстроза. Левулоза находится въ природѣ, сопровож

дая правую глюкозу. Имѣется въ плодахъ, въ винограде, въ медѣ. Находится въ равныхъ количествахъ въ тростниковомъ свекловичномъ сахарѣ, откуда можетъ быть получена оводненіемъ сахара при дѣйствіи разведенныхъ минеральныхъ кислотъ или ферментовъ. При этомъ тростниковый сахаръ распадается на декстрозу и левулозу:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Обыкновенно свекловичный сахаръ нагрѣваютъ съ разжиженной сѣрной кислотой, при этомъ онъ распадается на правую и лѣвую глюкозы. Раздѣленіе глюкозъ основано на различной растворимости известковыхъ соединеній глюкозъ. Прибавляютъ извести, образуются сахараты. Полученную массу отжимаютъ отъ жидкаго известковаго соединенія декстрозы и въ остаткѣ получается известковая соль левулозы $C_6H_{12}O_6 . 3CaO$ которую промываютъ. Ее разлагаютъ щавелевой кислотой, фильтруютъ щавелевокислую известь и полученный растворъ выпариваютъ. Удобнѣе получать левулозу изъ соотвѣтственнаго крахмала. Обыкновенный крахмалъ дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ и ферментовъ превращается въ декстрозу. Но есть крахмалистое вещество ИНУЛИНЪ, встрѣчающееся въ клубняхъ георгина, въ цикоріи, въ Inula Helenium и др., которое при нагрѣваніи до 100 съ разжиженными кислотами способно переходить въ левулозу. Левулоза представляетъ некристаллическій густой сиропъ, хотя Юнгфлейшъ получилъ кристаллическую левулозу, вымораживая растворъ левулозы въ абсолютно безводномъ спиртѣ. Но обыкновенно левулоза имѣется въ видѣ сиропа. Если ее помѣстить подъ колоколъ воздушнаго насоса, то масса загустѣваетъ и дѣлается едва подвижной. Левулоза легко растворима въ водѣ, въ безводномъ спиртѣ растворяется легче декстрозы. Свойства левулозы тѣ же, что и декстрозы. Даетъ соединенія съ известью, эфиры и т.д. Разница замѣ-

чается при окисленіи бромной водой и окисью серебра, ибо левулоза окисляется съ распаденіемъ цѣпи, что вполнѣ соотвѣтствуетъ ея структурѣ. При этомъ окисленіи получаются гликолевая кислота: $CH_2 \begin{smallmatrix} -OH \\ -COOH \end{smallmatrix}$ Левулоза вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Вращательная способность ея измѣняется съ температурой. Чѣмъ выше температура - тѣмъ меньше вращательная способность. При температурѣ $0°$ $[\alpha]_D = -104$, при обыкновенной температурѣ $[\alpha]_D = -80$, а при $100°$ $[\alpha]_D = -58$. Левулоза способна бродить. При кипяченіи съ H_2SO_4 или HCl получается левулиновая кислота. При окисленіи азотной кислотой левулоза даетъ сахарную, виноградную и щавелевую кислоты. Возстановленіемъ превращается въ маннитъ.

α ГАЛАКТОЗА

α галактоза находится въ молочномъ сахарѣ, который оводняясь при кипяченіи съ слабой сѣрной кислотой распадается на декстрозу и α галактозу. Изъ смѣси α галактозу выдѣляютъ испареніемъ и кристаллизаціей. Точно также α галактоза получается изъ нѣкоторыхъ сортовъ аравійской камеди при кипяченіи съ слабой сѣрной кислотой α галактоза отличается отъ обыкновенныхъ глюкозъ тѣмъ, что хорошо кристаллизуется. Декстроза кристаллизуется плохо, а левулоза совсѣмъ не кристаллизуется α галактоза кристаллизуется въ большихъ ромбическихъ призмахъ, плавящихся при 130, α галактоза легко растворяется въ горячей водѣ, гораздо труднѣе въ холодной; она менѣе сладка нежели тростниковый сахаръ. α галактоза вращаетъ плоскость поляризаціи вправо въ зависимости не только отъ крѣпости раствора, но и отъ температуры: $[\alpha]_D = +58$ (изслѣдованія Жулковскаго), хотя другіе принимаютъ иную вращательную способность (по Бушарда $[\alpha]_D = +62$). Доказываетъ биротацію. Возстановляетъ щелочной растворъ

окиси мѣди; бродитъ съ дрожжами, но труднѣе декстрозы. Съ хлористымъ натріемъ не даетъ соединенія. При сильномъ окисленіи галактоза даетъ слизевую кислоту. При умѣренномъ окисленіи (бромомъ въ водномъ растворѣ) α галактоза даетъ глюконовую кислоту (ГАЛАКТОНОВУЮ) $C_6H_{12}O_7$ дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія даетъ дульцитъ.

---))((---

АНГИДРИДЫ ГЛЮКОЗЪ

Начнемъ разсмотрѣніе ангидридовъ глюкозъ съ такихъ, въ которыхъ выдѣлилось наименьшее количество воды:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

Къ веществамъ, имѣющимъ эту формулу, относятся: свекловичный сахаръ, молочный сахаръ, мальтоза.

СВЕКЛОВИЧНЫЙ САХАРЪ

Свекловичный или тростниковый сахаръ, сахароза находится въ сокѣ многихъ растеній, въ плодахъ, въ корняхъ; въ наибольшемъ количествѣ онъ имѣется въ стеблѣ сахарнаго тростника, въ корняхъ свекловицы и въ сокѣ нѣкоторыхъ породъ клена. Сахаръ, главнымъ образомъ, извлекается изъ сахарнаго тростника и изъ сахарной свекловицы. Фабричное производство тростниковаго сахара или свекловичнаго въ химическомъ отношеніи очень просто.

Свекловицу или превращаютъ помощью машинъ въ кашицеобразную массу и выжимаютъ сокъ подъ гидравлическимъ прессомъ или рѣжутъ на тонкія полоски и извлекаютъ сокъ дѣйствіемъ горячей воды (дифузіонный способъ). Нагрѣтый сокъ обрабатываютъ известковымъ молокомъ для насыщенія кислотъ и для осажденія бѣлковыхъ веществъ. По удаленіи избытка извести углекислымъ газомъ, сокъ обезцвѣчивается фильтрованіемъ черезъ костяной уголь и подвергается выпариванію подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Послѣ того какъ онъ достиг

нетъ надлежащей степени концентраціи, его оставляютъ стоять: изъ него выкристаллизовывается сахаръ. Маточный растворъ, остающійся отъ кристаллическаго сахара и содержащій до 50% сахара, называется патокой, которая или перерабатывается въ спиртъ или получаютъ изъ нея сахаръ же особыми способами. Для полученія сахара изъ сахарнаго тростника, послѣдній отжимаютъ между валами, нагрѣваемыми паромъ, и затѣмъ подвергаютъ сокъ подобной же обработкѣ, какъ и при свеклосахарномъ производствѣ. Свекловичный сахаръ представляетъ вещество, хорошо кристаллизующееся при медленномъ испареніи растворовъ въ большихъ моноклиническихъ прозрачныхъ призмахъ (леденецъ или кандійскій сахаръ). При быстромъ испареніи сахаръ также кристаллизуется, но въ мелкихъ кристаллическихъ (рафинадъ). Въ водѣ сахаръ легко растворимъ, въ спиртѣ трудно. Плавится свекловичный сахаръ при 160, при чемъ никакихъ измѣненій въ немъ не замѣчается. По охлажденіи затвердѣваетъ въ прозрачную аморфную массу (ячменный сахаръ), которая мало по малу принимаетъ кристаллическое строеніе и дѣлается непрозрачной. Но если массу долго держать при 160, то сахаръ распадается на декстрозу и ЛЕВУЛОЗАНЪ - аморфную массу, растворимую въ водѣ:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

Левулозанъ легко заполучить (растворяютъ въ водѣ и растворъ заставляютъ бродить, тогда декстроза бродитъ, а левулозанъ остается безъ измѣненія). При кипяченіи съ водой или съ разведенными кислотами, левулозанъ переходитъ въ левулозу. Подъ вліяніемъ кислотъ въ водномъ растворѣ сахаръ распадается на равныя количества декстрозы и левулозы (превращенный сахаръ). Водныя кислоты превращаютъ, инвертируютъ сахаръ: превращенный сахаръ есть продуктъ гидратаціи:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Превращеніе сахара совершается очень легко. Стоитъ прилить небольшое количество кислоты, распаденіе уже начинается при стояніи при обыкновенной температурѣ, а еще легче при нагрѣваніи. Превращеніе сахара совершается даже подъ вліяніемъ углекислоты воздуха, поэтому при сахарномъ производствѣ избѣгаютъ высокой температуры, излишка кислоты; испареніе сахарныхъ растворовъ ведется или въ слабо-щелочной жидкости въ присутствіи CaO или подъ уменьшеннымъ давленіемъ, тогда превращенія не замѣчается. Такимъ образомъ, сахаръ превращается при дѣйствіи ферментовъ кислотъ въ смѣсь декстрозы и левулозы. Самъ свекловичный сахаръ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо $[\alpha]_D = +73$ по новѣйшимъ изслѣдованіямъ $[\alpha]_D = +67$ (декстроза вращаетъ плоскость поляризаціи вправо $[\alpha]_D = +58$, а левулоза - влѣво $[\alpha]_D = -104$) При нагрѣваніи съ разведенными кислотами происходитъ ИЗВРАЩЕНІЕ (ИНВЕРСІЯ) - начинается вращеніе плоскости поляризаціи влѣво. Этотъ процессъ извращенія наблюдается и въ другихъ сахарахъ, наприм. въ молочномъ. При нагрѣваніи свекловичнаго сахара съ уксуснымъ ангидридомъ до 160 образуется ОКТОАЦЕТИЛОВЫЙ ЭФИРЪ: $C_{12}H_{14}O_3(OC_2H_3O)_8$ При дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты и сѣрной кислоты образуется НИТРОСАХАРОЗА $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ аморфная масса, взрывающая отъ удара.

Принимаютъ, что свекловичный сахаръ идругіе ангидриды глюкозъ представляютъ простые эфиры глюкозъ, образующіеся чрезъ выступленіе элементовъ воды, берущихся изъ водныхъ остатковъ:

$$2C_6H_{12}O(OH)_5 - H_2O = C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$$

Но тогда свекловичный сахаръ долженъ бы возстановлять фелинговъ реактивъ даже сильнѣе глюкозы, ибо представляетъ сочетаніе глюкозъ, но какъ таковой сахаръ не измѣняет фелинговъ реактивъ, не реагируетъ съ фенилгидразиномъ

и т.п. Въ виду этого вопросъ о томъ, какъ выступаетъ вода изъ глюкозъ при образованіи сахара свекловичнаго и другихъ ангидридовъ еще не выясненъ. Сахаръ даетъ соединенія съ основаніями (сахараты), подобно глюкозамъ, нѣкоторыя изъ нихъ по своимъ свойствамъ имѣютъ практическое значеніе (въ сахароваренiи). Таковы соединенія съ гидратомъ окиси кальція и гидратомъ окиси стронція.

При полномъ насыщеніи раствора свекловичнаго сахара известковымъ молокомъ получается соединеніе $C_{12}H_{22}O_{11}3Ca(OH)_2$ легко растворимое въ холодной водѣ и не растворимое въ горячей водѣ. Этотъ сахаратъ при нагрѣваніи легко выдѣляется и при охлажденіи опять растворяется. Этимъ свойстомъ сахарата пользуются для извлеченія сахара изъ патоки, изъ тѣхъ остатковъ, которые не могутъ болѣе кристаллизоваться. Кромѣ того известковые и стронціановые сахараты разлагаются угольной кислотой и выдѣляютъ сахарозу неизмѣненной. Насыщаютъ патоку известью, растворяютъ въ водѣ и такимъ образомъ извлекаютъ сахаръ. Полученный сахаратъ очищаютъ и разлагаютъ угольной кислотой. Теперь для техники пріобрѣли важность стронціоновыя соединенія. Извѣстны для сахара соединенія съ основаніями въ меньшемъ количествѣ, напр., соединеніе $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$ легко растворимое въ спиртѣ

При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на сахаръ получается черное гумминообразное вещество. Подъ вліяніемъ дрожжей сахаръ прямо не бродитъ, но сперва превращается въ смѣсь декстрозы и левулозы, которая уже подвергается броженію. Нагрѣтый до 210-220 сахаръ превращается въ бурую, неспособную кристаллизоваться массу, горькую на вкусъ, такъ называемую карамель, употребляемую для окрашиванія ликеровъ. Съ бромомъ и окисью серебра сахаръ даетъ глюконовую кислоту $C_6H_{12}O_7$. При дѣйствіи сильно окисляющихъ веществъ сахаръ превращается въ сахарную

кислоту и затѣмъ даетъ виноградную и щавелевую кислоты.

МОЛОЧНЫЙ САХАРЪ

Молочный сахаръ или лактоза находится въ молокѣ всѣхъ млекопитающихъ. Его приготовляютъ изъ молока при приготовленіи сыровъ. Послѣ того, какъ изъ молока выдѣленъ казеинъ, молочный сахаръ остается растворенымъ въ сывороткѣ, ее упариваютъ и даютъ кристаллизоваться. Еще разъ очищаютъ кристаллизаціей. Получаются непрозрачные кристаллы. Молочный сахаръ менѣе сладокъ нежели свекловичный сахаръ, труднѣе растворимъ въ водѣ и гораздо легче кристаллизуется, въ спиртѣ нерастворимъ. Возстановляетъ соли окиси мѣди даже при обыкновенной температурѣ (чѣмъ и отличается отъ свекловичнаго сахара), но возстановляет ровно половину того количества, которое можетъ возстановить декстроза (вѣроятно, тутъ одна глюкоза сохранила свои свойства, а другая утратила). Вращаетъ плоскость поляризаціи вправо и показываетъ биротацію $[\alpha]_D = +52$. Съ дрожжами бродитъ очень трудно, но легко претерпѣваетъ молочное броженіе, превращаясь въ спиртъ и молочную кислоту. Такое броженіе легко наступаетъ въ молокѣ, дѣйствіемъ молочной кислоты казинъ молока выдѣляется - молоко "свертывается".

При нагрѣваніи съ разведенными кислотами молочный сахаръ распадается на d галактозу и декстрозу, но несравненно труднѣе, чѣмъ свекловичный. При сухой перегонкѣ даетъ фурфуролъ. При окисленіи азотной кислотой онъ образуетъ сахарную и слизевую кислоты. При дѣйствіи бромной воды и окиси серебра образуется глюконовая кислота $C_6H_{12}O_7$, дѣйствіемъ водорода въ моментъ выдѣленія молочный сахаръ превращается въ маннитъ, дульцитъ. Подобно декстрозѣ свекловичному сахару онъ даетъ соединенія съ основаніями растворяя известь, окись свинца и т.п.

МАЛЬТОЗА

Мальтоза есть вещество имѣющее формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ получающееся при дѣйствіи діастаза на крахмалъ. При этомъ крахмалъ превращается въ декстринъ и мальтозу:

$$3C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$$

Мальтоза есть первый продуктъ отщепленія воды. Отъ глюкозы отличается тѣмъ, что лучше кристаллизуется тонкими иглами. Вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Возстановляетъ соли окиси мѣди, но только 2/3 того, что возстановляетъ декстроза. Вращательная способность $[\alpha]_D = +150$

Бродитъ прямо съ дрожжами. Вѣроятно мальтозу надо отнести не къ сахарамъ, а къ молекулярнымъ соединеніямъ декстрозы и декстрина. По опытамъ Бертело, такія соединенія декстроза образуютъ легко. Мальтоза есть молекулярное сочетаніе одной частицы декстрозы и одной частицы декстрина:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

Въ такомъ случаѣ, полученіе мальтозы, ея свойство легко объяснимы. Мальтоза происходитъ также, какъ промежуточный продуктъ при дѣйствіи слабой сѣрной кислоты на крахмалъ и содержится поэтому въ продажной глюкозѣ. При дальнѣйшемъ дѣйствіи кислоты мальтоза превращается въ декстрозу.

Азотной кислотой мальтоза окисляется въ сахарную кислоту $C_6H_{10}O_8$: отъ дѣйствія брома и окиси серебра переходитъ въ глюконовую кислоту. $C_6H_{12}O_7$

КРАХМАЛЪ

Крахмалъ относится къ углеводамъ, общей формулы $C_6H_{10}O_5$. Крахмалъ находится въ растеніяхъ въ видѣ отложеній въ зернахъ, въ корняхъ, въ клубняхъ. Крахмалъ представляетъ особую организованную форму вещества, которую можно

помѣстить между кристаллической формой и растительной клѣткой. Къ кристалламъ крахмалъ приближается тѣмъ, что зерна крахмала имѣютъ опредѣленную форму, свойственную данному веществу. Къ клѣточкѣ крахмалъ подходитъ по своему строенію, но отличается отъ нея тѣмъ, что не способенъ расти, размножаться. Крахмалъ представляетъ округленныя или продолговатыя зернышки, состоящія изъ концентрическихъ слоевъ. Что касается состава зернышекъ, то все зернышко имѣетъ одинъ и тотъ же ссставъ, состоитъ изъ одного вещества. Оболочки уплотненія зернышка - одно вещество. Доказательствомъ этого положенія является то обстоятельство, что крахмалъ совсѣмъ нерастворимъ въ холодной водѣ. Но если крахмалъ растереть, то зернышки раздавливаются и нѣкоторое количество крахмала переходитъ въ растворъ. Это растворимый крахмалъ (гранулоза) даетъ съ іодомъ синее окрашиваніе. Если для растворенія брать теплую воду, то еще нѣкоторое количество крахмала перейдетъ въ растворъ. Если крахмалъ обработать горячей водой, то большая часть зеренъ перейдетъ въ растворъ и остаются только пленочки. Если крахмалъ нагрѣвать долгое время (кипятя съ водой или нагрѣвая подъ увеличеннымъ давленіемъ), то весь крахмалъ переходитъ въ растворъ. Эти отдѣльныя части крахмала по химическимъ свойствамъ нисколько не отличаются другъ отъ друга. Это просто уплотненныя вещества - можетъ быть уплотненныя физически, а можетъ быть химически (представляя сочетаніе большаго числа частицъ).

Крахмалъ представляетъ мелкій порошокъ, нерастворимый въ холодной водѣ, въ горячей водѣ разбухаетъ, зернышки лопаются и переходятъ въ растворъ. Очень разжиженные растворы крахмала прозрачны и проходятъ черезъ фильтръ (но достаточно на 10ч. воды 1ч. крахмала и растворъ дѣлается непрозрачнымъ). Вѣроятно тутъ мы имѣемъ

дѣло не съ настоящимъ растворомъ, а съ особымъ соединеніемъ вещества съ водой, которое можетъ послужить къ разъясненію сути истиннаго растворенія. Охлажденный растворъ крахмала превращается въ студенистую массу, такъ называемый, клейстеръ. Крахмальный клейстеръ отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо. Для крахмала характерно синнее окрашиваніе съ іодомъ, при нагрѣваніи синій цвѣтъ исчезаетъ, но появляется снова по охлажденіи. Считаютъ что синее вещество не есть химическое соединеніе іода съ крахмаломъ, а является просто механическое проникновеніе крахмала іодомъ. Подъ вліяніемъ солода (собственно діастаза, находящагося въ солодѣ), крахмалъ переходитъ въ правую глюкозу, но глюкоза является окончательнымъ продуктомъ превращенія.

При первоначальномъ распаденіи крахмала отщепляется одна частица глюкозы и одна частица мальтозы. Затѣмъ при дальнѣйшемъ дѣйствіи діастаза, мальтоза образуетъ декстрозу и декстринъ. Наконецъ при достаточно долгомъ воздѣйствіи діастаза декстринъ переходитъ въ декстрозу. Изъ этихъ реакцій мы видимъ, что крахмалъ является уплотненнымъ веществомъ съ болѣе сложной формулой. Составъ крахмала выражается формулой $C_6H_{10}O_5$, но его частичная формула должна быть сложнѣе. Если исходить изъ глюкозы, то для нея принимаютъ содержаніе шести углеродовъ $C_6H_{12}O_6$. При распаденіи крахмала получается еще мальтоза. Для нея принимается формула $C_{12}H_{22}O_{11}$ (но эту формулу нельзя считать вполнѣ достовѣрной, ибо мальтоза, подъ вліяніемъ діастаза, отщепляетъ частицу декстрина и частицу глюкозы. Самъ декстринъ имѣетъ минимальное число C_{12}). Такимъ образомъ, минимальная частичная формула крахмала состоитъ изъ 4-хъ частицъ глюкозы, т.е. равна $C_{24}H_{40}O_{20}$ (принимая во вниманіе только содержаніе углерода).

Если принять во вниманіе то обстоятельство, что декстринъ не есть единичное химическое соединеніе (описано нѣсколько видовъ декстрина, отличающихся по свойствамъ), придется принять для декстрина формулу C_{18}, C_{24} и т.д., а слѣдовательно формула крахмала еще болѣе усложняется. Для крахмала получены эфиры, напр. съ уксуснымъ ангидридомъ (полученъ тріацетальный эфиръ $C_6H_7(OC_2H_3O)_3O_2$) Крѣпкая азотная кислота въ присутствіи сѣрной кислоты даетъ взрывчатое вещество, подобное всѣмъ нитропроизводнымъ углеводовъ. Окисленіе крахмала бромомъ и окисью серебра даетъ глюконовую кислоту.

ИНУЛИНЪ

Крахмалъ самое обыкновенное крахмалистое вещество, находящееся въ растеніяхъ. Но кромѣ обыкновеннаго крахмала существуетъ въ нѣкоторыхъ растеніяхъ другое крахмалистое вещество - ИНУЛИНЪ, находящееся въ корняхъ подсолнечника, одуванчика, въ клубняхъ гроргина, въ Inula Helenium и др. По внѣшности инулинъ напоминаетъ крахмалъ. Это бѣлый мелкій порошокъ не имѣетъ полуорганическаго строенія крахмала. Въ холодной водѣ нерастворимъ, въ горячей же легко растворяется, при чемъ растворъ получается прозрачный; при охлажденіи раствора осаждается въ видѣ порошка. При нагрѣваніи съ разведенными кислотами инулинъ даетъ левулозу. Съ іодомъ не даетъ синяго окрашиванія (іодъ окрашиваетъ инулинъ въ желтый цвѣтъ).

ГЛИКОГЕНЪ

Обыкновенный крахмалъ и инулинъ растительнаго происхожденія. Но есть крахмалъ животнаго происхожденія - ГЛИКОГЕНЪ, открытый Клодъ-Бернаромъ въ печени животныхъ. Къ крахмалу глюкогенъ относится по той причинѣ,

что при дѣйствіи слабыхъ кислотъ, ферментовъ легко даетъ декстрозу, но собственно по свойствамъ онъ мало подходитъ къ крахмаламъ. Въ холодной водѣ легко растворимъ. Глюкогенъ находится постоянно въ печени встрѣчается въ мускулахъ и бѣлыхъ кровяныхъ шарикахъ, а въ зародышевомъ состояніи онъ находится во всемъ организмѣ животнаго. Іодомъ гликогенъ окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ. Гликогенъ замѣчателенъ тѣмъ, что легко переходитъ въ декстрозу; не надо нагрѣвать съ кислотами, достаточно присутствія діастатическаго фермента, напр., гликогенъ дѣйствіемъ фермента слюны - птіалина, переводится въ правую глюкозу.

ДЕКСТРИНЪ.

Къ крахмаламъ еще относится углеводъ - декстринъ. Онъ имѣетъ примѣненіе въ практикѣ (для апретуры бумажныхъ и льняныхъ тканей, для загущенія красокъ въ ситцепечатаніи, въ бумажномъ производствѣ и т.д.). Получается декстринъ изъ крахмала при дѣйствіи діастаза, съ отщепленіемъ глюкозы. Онъ также образуется изъ крахмала сухимъ путемъ. Если сухой крахмалъ нагрѣвать до 200, то онъ переходитъ въ декстринъ. Но нагрѣваніе сопряжено съ нѣкоторымъ потемнѣніемъ вещества, поэтому примѣняютъ способы, уничтожающіе этотъ недостатокъ. Одинъ изъ такихъ пріемовъ заключается въ томъ, что крахмалъ сначала смачиваютъ очень разжиженной азотной кислотой, сушатъ на воздухѣ - вода улетаетъ, крахмалъ высушивается, послѣ чего его подвергаютъ нагрѣванію въ теченіе часа до 110. Такимъ образомъ, приготовленный декстринъ и поступаетъ въ продажу. Онъ представляетъ аморфный мелкій порошокъ немного желтоватый. Этотъ порошокъ легко растворимъ въ водѣ во всѣхъ отношеніяхъ. Съ водой онъ образуетъ клейкое вещество, могущее замѣнить клей. Описано нѣсколь

ко видовъ декстрина, представляютъ ли они химическіе индивидуумы, или они одинъ и тотъ же продуктъ только не вполнѣ чистый, трудно сказать, такъ какъ эти вещества трудно изучать, они нелетучи, мало характерны, непостоянны. Эти декстрины получены при кипяченіи крахмала съ сѣрной кислотой. Одинъ декстринъ окрашивается іодомъ въ виноградный цвѣтъ и нерастворимъ въ спиртѣ. Другой декстринъ іодомъ не окрашивается и въ спиртѣ нерастворимъ. Третій декстринъ іодомъ не окрашивается но въ спиртѣ растворимъ. Декстринъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо сильнѣе, чѣмъ декстроза. Вращательная способность принимается равная, вообще $[\alpha]_D = +138$ При долгомъ дѣйствіи слабыхъ кислотъ или діастаза, декстринъ переходитъ въ правую глюкозу. Интересно наблюденіе надъ декстриномъ Мюскюмоса. Онъ получалъ декстринъ нерастворимый въ холодной водѣ изъ глюкозы при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты. Этотъ декстринъ очищался и растворялся въ горячей водѣ. При медленномъ испареніи воднаго раствора получался осадокъ декстрина рыхлый, порошковатый, который подъ микраскопомъ представлялся состоящимъ изъ круглыхъ крупинокъ, не такихъ вытянутыхъ, какъ зерна крахмала, но съ такими же концентрическими кругами. И по свойствамъ этотъ декстринъ напоминаетъ крахмалъ: онъ нерастворимъ въ холодной водѣ, но легко въ горячей. Эта работа Мюксюмоса имѣетъ химико-физіологическое значеніе. Крахмальныя зернышки представляютъ переходъ отъ кристаллической формы къ формѣ клѣтокъ. Зерна крахмала получены искусственно, слѣдовательно возможно полученіе клѣточки изъ бѣлковыхъ веществъ, подобное образованію крахмальныхъ зеренъ.

К Л Ѣ Т Ч А Т К А

Самый важный углеводъ есть клѣтчатка или ЦЕЛЛУЛОЗА

изъ нея состоитъ твердый остовъ растеній; она идетъ на приготовленіе бумаги, тканей и т.п. Клѣтчатка встрѣчается въ растеніяхъ въ смѣси съ ЛИГНИНОМЪ - мало характернымъ, азотъ не содержащимъ, веществомъ. Въ нѣкоторыхъ растеніяхъ клѣтчатка встрѣчается почти чистою, наприм., хлопчатая бумага представляетъ матеріалъ для полученія чистой клѣтчатки. Все таки въ такой клѣтчаткѣ есть примѣсь нѣкотораго количества лигнина, съ поверхности имѣется слой воска. Чтобы очистить клѣтчатку, ее обрабатываютъ эфиромъ, щелочами кислотами, удаляется воскъ, жирныя вещества. Для удаленія лигнина пользуются прочностью клѣтчатки. Ее обрабатываютъ смѣсью бертолетовой соли и слабой азотной кислоты (уд.в.1,1). Лигнинъ сжигается, а клѣтчатку промываютъ водой, обмыливаютъ спиртомъ и даютъ сутки стоять. Получается бѣлая аморфная масса, ни въ чемъ нерастворимая, за исключеніемъ реактива Швейцера. Швейцеровъ реактивъ представляетъ водный растворъ гидрата купрамаммонія. Купрамаммоній представляетъ гипотетическій аммоній NH_4 въ которомъ атомъ водорда замѣщенъ мѣдью, такъ какъ мѣдь двуэквивалентна, то надо взять двѣ частицы аммонія и получимъ купрамаммоній: $\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\!>\!Cu$ Берется гидратъ купрамаммонія $\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\!>\!CuOH$ можетъ быть водный остатокъ находится и въ частичкѣ амміака. Реактивъ Швейцера получается, насыщая растворъ амміака свѣжеосажденнымъ гидратомъ окиси мѣди до отказа - образуется темно синяя жидкость, растворяющая клѣтчатку.

Въ реактивѣ Швейцера растворяется и шелкъ (вещество подобное клѣтчаткѣ, но содержащее азотъ). Зато шелкъ растворяется въ амміачномъ растворѣ гидрата окиси Ni а клѣтчатка въ немъ не измѣняется. Изъ этого раствора въ разжиженномъ состояніи удалось наблюдать явленіе, что клѣтчатка вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво.

Если къ раствору клѣтчатки прибавить кислоты, то клѣт-

чатка выдѣлится въ первоначальномъ видѣ. При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты клѣтчатка разбухаетъ, превращается въ клейстеръ, изъ котораго вода осаждаетъ бѣлыя хлопья вещества - ГИДРОЦЕЛЛУЛОЗЫ, тождественнаго съ АМИЛОИДОМЪ (крахмалообразное вещество, растворимое въ горячей водѣ, нерастворимое въ холодной водѣ, окрашивающееся іодомъ въ синій цвѣтъ).

На образованіи амилоида основано приготовленіе растительнаго пергамента. Берется неклееная (пропускная бумага) и опускается на нѣсколько минутъ въ сѣрную кислоту (2ч. H_2SO_4 на 1ч. H_2O). Затѣмъ бумага вынимается, промывается водой, амміакомъ и получается пергаментная бумага (растительный пергаментъ), которая отличается плотностью, въ водѣ не размокаетъ. Эти свойства объясняются тѣмъ, что съ поверхности клѣтчатка переходитъ въ амилоидъ. Онъ склеиваетъ отдѣльныя волокна бумаги и остается такъ безъ измѣненія. Обыкновенная же бумага состоитъ изъ отдѣльныхъ фибръ, связанныхъ клеемъ, или просто (въ неклееной) перепутанныхъ, переплетенныхъ другъ съ другомъ. Въ водѣ волокна бумаги расходятся, связь нарушается Изъ производныхъ клѣтчатки интересны азотные эфиры, напр. нитроклѣтчатка, получающаяся при дѣйствіи на клѣтчатку крѣпкой азотной кислоты и представляющая клѣтчатку, нисколько неизмѣнившуюся наружно, такъ что не измѣняя наружнаго своего вида, клѣтчатка превратилась въ азотный эфиръ (Названіе нитроклѣтчатка неправильно, такъ какъ она, собственно, не нитротѣло, а настоящій эфиръ азотной кислоты) При нагрѣваніи съ уксуснымъ ангидридомъ получено ацетальное соединеніе.

Азотныхъ эфировъ нѣсколько, они смотря по способу приготовленія обладаютъ различными свойствами. Крайній продуктъ нитрированія клѣтчатки ТРИНИТРОКЛѢТЧАТКА, представляетъ клѣтчатку, въ которой три атома водорода замѣ-

щены нитрогруппами $C_6H_7(ONO_2)_3O_2$ Хотя этоъ нитропродуктъ отвѣчаетъ обыкновенной формулѣ клѣтчатки, но промежуточныя соединенія не подходятъ. къ формулѣ $C_6H_{10}O_5$ почему въ этомъ случаѣ берутъ удвоенную формулу клѣтчатки: $C_{12}H_{20}O_{10}$ Такимъ образомъ крайній продуктъ нитрированія будетъ въ этомъ случаѣ представлять шестизамѣщенную клѣтчатку $C_{12}H_{14}(ONO_2)_6O_4$ Полученный продуктъ употребляется, какъ взрывчатое вещество подъ именемъ хлопчатобумажнаго пороха или ПИРОКСИЛИНА. Онъ нерастворимъ съ водѣ, спиртѣ и эфирѣ.

При кратковременномъ дѣйствіи азотной и сѣрной кислотъ, клѣтчатка включаетъ меньшее число нитрогруппъ, получаются главнымъ образомъ соединенія $C_{12}H_{16}(ONO_2)_4O_6$, $C_{12}H_{15}(ONO_2)_5O_5$ Эти соединенія растворяются въ спиртѣ и эфирѣ, въ уксусномъ эфирѣ. Растворъ ихъ въ смѣси эфира со спиртомъ извѣстенъ подъ именемъ коллодіума, употребляется для покрытія ранъ и главнымъ образомъ въ фотографіи для приготовленія свѣточувстрительныхъ поверхностей на стеклѣ. Коллодіумъ, вылитый на гладкую поверхность стекла оставляетъ на немъ тонкую прозрачную пленку нитроклѣтчатки, такъ какъ эфиръ и спиртъ улетучиваются. Въ настоящее время нитроклѣтчатка для коллодіума готовится нѣсколько иначе: на клѣтчатку дѣйствуютъ смѣсью селитры и сѣрной кислоты.

Тѣсная смѣсь пироксилина съ камфорой нашла большое примѣненіе для подѣлокъ подъ именемъ ЦЕЛЛУЛОИДА. Вещество это при нѣсколько возвышенной температурѣ пластично и ему легко придать любую форму. По охлажденіи оно опять твердѣетъ

К А М Е Д И

Большинство плодовыхъ деревьевъ во время созрѣванія плодовъ выдѣляютъ изъ коры густой сокъ, отвердѣвающій

на воздухѣ. Такія вещества называются камедями. Онѣ представляютъ аморфныя прозрачныя массы, не имѣютъ ни запаха, ни вкуса. Представителемъ камедей можетъ служить АРАВІЙСКАЯ КАМЕДЬ - сокъ нѣкоторыхъ видовъ акацій. Лучшая аравійская камедь (Gummi arabicum) идетъ изъ Кордофана и Сенегамбіи. Аравійская камедь есть кислотное вещество, такъ какъ оно состоитъ изъ солей Mg, Ca, K. Представляетъ аморфную, прозрачную стекловидную массу, которая съ водой легко даетъ прозрачный растворъ. Аравійскую камедь можно получить въ чистомъ видѣ. Сокъ акаціи обрабатываютъ соляной кислотой, прибавляютъ спирта. Получается АРАБИНОВАЯ кислота (АРАБИНЪ). Арабинъ растворимъ въ водѣ, растворъ вращаетъ влѣво. Если нагрѣвать ее до 130 или обрабатывать крѣпкой H_2SO_4 то получается МЕТАРАБИНОВАЯ кислота (МЕТАРАБИНЪ), нерастворимая въ холодной водѣ, находящаяся въ вишневой камеди (вишневомъ клеѣ). Если метарабинъ нагрѣвать съ небольшимъ количествомъ основанія (известь), то онъ переходитъ въ арабинъ. Арабиновыя кислоты разнятся (по Шейблеру) своимъ химическимъ составомъ. Вообще онъ при дѣйствіи слабыхъ кислотъ (H_2SO_4) окисляется, при чемъ получается сахаристое вещество съ лѣво-вращающею способностью, содержащее 5 углеродовъ $C_5H_{10}O_5$ АРАБИНОЗА.

Изъ арабинозы Фишеръ получилъ d галактозу, примѣняя общій методъ полученія глюкозъ - реакція съ синильной кислотой, обмыливаніе крѣпкой соляной кислотой, полученіе лактона и возстановленіе его въ глюкозу. При окисленіи разбавленной азотной кислотой, арабинъ даетъ слизевую кислоту, винную и щавелевую.

РАСТИТЕЛЬНЫЯ СЛИЗИ.

Къ камедямъ близки по свойствамъ растительныя слизи,

получаемыя частію нагрѣваніемъ нѣкоторыхъ сѣмянъ съ водою, частію самихъ растеній, напр. морскихъ водорослей Fucus crispus частію корней растеній, наприм., корня Althea (изъ семейства орхидныхъ).

Представителемъ растительныхъ слизей можетъ служить вещество, находящееся въ льняномъ сѣмени. Это есть тягучая жидкость, разбухающаяся въ горячей водѣ, непроходящая сквозь фильтръ. Водные растворы слизей осаждаются кислотами, получаются студенистые осадки, дѣйствующіе на поляризованный свѣтъ. При кипяченіи съ слабыми кислотами слизи даютъ нѣкоторое количество клѣтчатки и глюкозы. При окисленіи многія слизи даютъ слизевую кислоту. Такъ какъ клѣтчатка можетъ превращаться въ амилоидъ, получаемый раствореніемъ клѣтчатки въ большомъ количествѣ сѣрной кислоты, осаждаемый водой или дѣйствіемъ хлористаго цинка, то формулу клѣтчатки слѣдуетъ считать minimum C_{30} Слѣдовательно для растительной слизи минимальная формула будетъ C_{36} ибо она распадается съ образованіемъ клѣтчатки и глюкозы.

Камеди и растительныя слизи имѣютъ обширное примѣненіе въ медицинѣ, ихъ прописываютъ какъ для внутренняго, такъ и для наружнаго употребленія. Аравійская камедь въ огромномъ количествѣ употребляется при апретированіи тканей (для приданія блеска), для сгущенія красокъ и протравъ, при ситцепечатаніи и т.п.

Т Е Р П Е Н Ы

Терпены суть вещества, входящія въ составъ эфирныхъ маслъ, пахучихъ маслянистыхъ жидкостей, получаемыхъ изъ растеній. ЭФИРНЫЯ МАСЛА представляютъ всѣ маслянистыя (нерастворимыя въ водѣ) жидкости, которыя получаются изъ растеній при перегонкѣ съ водой, большинство изъ нихъ имѣетъ характерный запахъ. По причинѣ ихъ летучести ихъ

зовутъ въ противуположность жирнымъ масламъ (представляющимъ смѣсь триглицеридовъ жирныхъ кислотъ), летучими маслами. Названіе "эфирное масло" не можетъ быть употреблено, какъ химическій терминъ, такъ какъ эфирныя масла состоятъ изъ различныхъ веществъ, главнымъ образомъ, кислородъ содержащихъ, соединеній въ смѣси съ углеводородами, какъ то : кислотъ, альдегидовъ, кетоновъ, феноловъ, сложныхъ эфировъ и др. Такъ, напримѣръ, въ валеріановомъ маслѣ имѣется валеріановая кислота $C_5H_{10}O_2$ масло изъ Pelargonium roseum состоитъ изъ пеларгоновой кислоты $C_9H_{18}O_2$. Коричное масло (изъ Persea cinnamomum) состоитъ изъ коричнаго альдегида $C_6H_5-CH=CH-COH$ Въ римскомъ тминномъ маслѣ изъ сѣмянъ Carum carvi имѣется альдегидъ куминолъ $C_6H_4 \begin{matrix} -C_3H_7 \\ -COH \end{matrix}$ Рутовое масло (изъ Ruta graveolens) состоитъ изъ метилнонилкетона $C_{11}H_{22}O = \begin{matrix} CH_3 \\ C_9H_{19} \end{matrix} > CO$. Гаультеровое масло (изъ Gaultheria Procumbens) состоитъ изъ метиловаго эфира салициловой кислоты: $C_6H_4 \begin{matrix} -OH \\ -COOCH_3 \end{matrix} (1,2)$. Въ тимьяномъ маслѣ (изъ Thymus serpyllum) находится тимолъ (метилпропилфенолъ) $C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ (1.3.4) Горчичное масло (изъ Sinapis nigra) состоитъ изъ аллилизороданюра $S=C=N-C_3H_5$ Углеводороды, находящіеся въ эфирныхъ маслахъ и называются терпенами. Многія изъ эфирныхъ маслъ напр., лимонное, эйкалиптовое, розмариновое, померанцевое и др. содержатъ одновременно терпены, которые часто можно отдѣлить отъ другихъ составныхъ частей, содержащихъ кислородъ обработкою ѣдкимъ кали и перегонкою съ водой. Выдѣленныя при охлажденіи изъ этихъ маселъ твердыя составныя части называются СТЕРЕОПТЕНАМИ и часто состоятъ изъ различныхъ видовъ камфоры, а жидкія составныя части масла называются ЭЛЕОПТЕНАМИ и содержатъ главнымъ образомъ терпены.

Эфирныя масла, добываемыя изъ различныхъ растеній, со-

держатъ нерѣдко одинъ и тотъ же терпенъ, иногда изомерныя видоизмѣненія, а иногда смѣсь нѣсколькихъ изомерныхъ терпеновъ. Терпены обыкновенно выдѣляются изъ эфирныхъ маслъ отгонкою паромъ. Затѣмъ полученные терпены какъ нерастворимыя въ водѣ вещества, отдѣляются отъ воды и подвергаются фракціонировкѣ.

ОБЩІЯ СВОЙСТВА ТЕРПЕНОВЪ

Терпены за исключеніемъ одного видоизмѣненія, называемаго КАМФЕНОМЪ, представляютъ жидкія вещества, обладающія обыкновенно пріятнымъ запахомъ, перегоняющійся безъ разложенія. Температуры кипѣнія терпеновъ лежатъ въ предѣлахъ отъ 155 до 179. Одинъ или два терпена кипятъ нѣсколько выше, такъ дипентенъ кипитъ при 180-182. Удѣльные вѣса колеблются между 0,843 - 0,88. Въ водѣ терпены нерастворимы, со спиртомъ и эфиромъ смѣшиваются во всѣхъ пропорціяхъ. Терпены представляютъ прекрасные растворители для многихъ веществъ, нерастворяющихся въ водѣ, наприм. они растворяютъ іодъ, сѣру, фосфоръ, смолы и жирныя вещества. На воздухѣ терпены окисляются, осмоляются, превращаясь въ кислоты, при этомъ окисленіи происходитъ озонированіе воздуха. Когда окисленіе совершается въ присутствіи воды, то получается перекись водорода. При прохожденіи черезъ терпены луча поляризованнаго свѣта, одни видоизмѣненія обладаютъ способностью вращать плоскость поляризаціи, а другія нѣтъ; одни вращаютъ вправо, а другія - влѣво. Свѣтопреломляющаяся способность терпеновъ также интересна, ибо даетъ возможность дѣлать заключенія о существованіи въ строеніи терпеновъ двойныхъ углеродныхъ связей.

Признаки, по которымъ отличаются терпены другъ отъ друга представляютъ разную существенность. Въ прежнее время описывалось много химическихъ признаковъ и много от-

дѣльныхъ изомеровъ. Въ послѣдніе года, благодаря работамъ Валлаха, Рибана, Тильдена, Флавицкаго и др., число различныхъ терпеновъ сократилось. Оказывается, что число химически различныхъ терпеновъ невелико. Какъ тѣла непредѣльныя, терпены способны вступать въ реакцію прямого соединенія съ галоидами, съ галоидоводородными кислотами, съ водой, съ хлористымъ нитрозиломъ $NOCl$, но при этомъ никогда не достигается предѣла. При дѣйствіи H_2SO_4, іода и другихъ обезводораживающихъ веществъ терпены теряютъ два атома водорода и переходятъ въ углеводородъ цимолъ. Существенный признакъ различія терпеновъ проявляется въ ихъ способности присоединять разное количество атомовъ галоида или частицъ галоидоводородной кислоты (безводной). Въ этомъ отношеніи терпены раздѣляются на три группы. Нѣкоторые терпены, какъ наприм. ПИНЕНЪ въ французскомъ спикидарѣ, присоединяютъ два атома хлора, брома или іода, или соотвѣтственное количество частицъ галоидоводородной кислоты, т.е. одну частичку HCl, HBr или HJ

Другіе терпены, наприм., СИЛЬВЕСТРЕНЪ, содержащійся въ русскомъ скипидарѣ, присоединяютъ четыре атома хлора, брома или эквивалентное количество частицъ галоидоводородной кислоты, т.е. двѣ частицы HCl, HBr. Третій разрядъ - КАМФЕНЫ неспособны присоединять ни галоидовъ, ни галоидоводородныхъ кислотъ. Впрочемъ камфены между естественными терпенами не встрѣчаются, а представляютъ продукты превращенія ихъ. Составъ терпеновъ выражается формулой $C_{10}H_{16}$ и группа терпеновъ состоитъ изъ тѣлъ изомерныхъ. Всѣ естественные терпены и относятся къ двумъ указаннымъ типамъ - двухатомныхъ или четырехатомныхъ соединеній.

Дальнѣйшее подраздѣленіе терпеновъ основывается на признакахъ менѣе существенныхъ, съ которыми мы встрѣчаемся при изученіи физическихъ изомеровъ. Отдѣльные изо-

меры отличаются другъ отъ друга оптической способностью, направленіемъ вращенія плоскости поляризаціи, при этомъ величина вращенія (уголъ вращенія) устраняется какъ признакъ непостоянный, измѣняющійся отъ многихъ причинъ, даже отъ концентраціи раствора. Терпены разнятся въ точкахъ кипѣнія. Различіе представляютъ твердые продукты присоединенія галоидовъ и галоидоводородныхъ кислотъ. Очевидно, что тѣла съ такими мало разнящимися признаками суть физическіе изомеры. Чтобы легче видѣть, насколько мало разницы въ свойствахъ этихъ изомеровъ разсмотримъ свойства двухъ терпеновъ: сильвестрена и дипентена, имѣющихся въ русскомъ скипидарѣ. Оба терпена четырехатомны, даютъ соединенія: $C_{10}H_{16}.4Br_2$ или $C_{10}H_{16}.2HCl$ оба тѣла кристаллическія, разнящіяся по точкамъ кипѣнія:

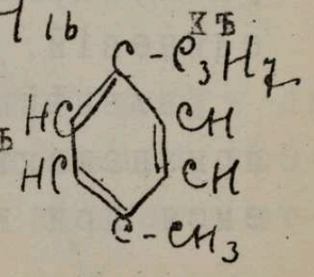
сильвестренъ кипитъ при 175-178,
дипентенъ " " 180-182

Точка плавленія бромистаго соединенія сильвестрена 72
" " " " дипентена 50
" " соединенія $C_{10}H_{16}2HCl$ для сильвестрена 135
" " " " " дипентена 125

Къ подобнымъ признакамъ и сводится различіе двухъ изомерныхъ терпеновъ.

ОБЩІЯ РЕАКЦІИ ТЕРПЕНОВЪ

Всѣ терпены безъ исключенія при извѣстныхъ реакціяхъ переходятъ, теряя два атома водорода, въ цимолъ (параметилпропилбензолъ) $C_6H_4 \begin{matrix} -CH_3 \\ -C_3H_7 \end{matrix}$ --- (1,4). Эту реакцію считаютъ настолько характерной для терпеновъ, что ею даже пользуются для опредѣленія того, принадлежитъ тотъ или другой углеводородъ съ составомъ $C_{10}H_{16}$ къ терпенамъ или нѣтъ. На основаніи этой же реакціи терпены могутъ быть разсматриваемы какъ дигидроцимолъ, т.е. цимолъ, въ которомъ одна



двойная связь разорвана и насыщена водородомъ: Это подтверждается тѣмъ, что терпены при окисленіи разжиженной азотной кислотой, хромовой даютъ между другими продуктами окисленія также терефталевую кислоту $C_6H_4\begin{smallmatrix}-COOH\\-COOH\end{smallmatrix}$ (1,4) и паратолуиловую $C_6H_4\begin{smallmatrix}-CH_3\\-COOH\end{smallmatrix}$ -- (1,4). Появленіе этихъ кислотъ казываетъ на то, что въ терпенахъ мы имѣемъ дѣло съ бензольнымъ ядромъ, имѣющимъ двѣ боковыхъ цѣпи въ параположеніи. Съ другой стороны терпены тѣсно связаны съ камфорами (Имѣются два главныхъ представителя для камфоры: ОБЫКНОВЕННАЯ или ЯПОНСКАЯ КАМФОРА $C_{10}H_{16}O$ и БОРНЕЙСКАЯ КАМФОРА $C_{10}H_{18}O$). Строеніе камфоръ установлено. Онѣ представляютъ кислородныя производныя тетрагидрацимола: Обыкновенная камфора есть кетонная производная тетрагидроцимола: Въ борнейской камфорѣ имѣется не кетонная группа ц гидроксильная: Отъ камфеновъ окисленіемъ легко перейти къ камфорѣ.

Характерна для терпеновъ легкость, съ которой они подвергаются изомерному превращенію. Тутъ наблюдается не полимеризація, не уплотненіе вещества (которое также свойственно терпенамъ), а именно переходъ въ изомерное соединеніе. Такъ при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 200-250 терпены претерпѣваютъ изомерное измѣненіе. Наблюдается, что многіе терпены переходятъ въ дипентенъ (четыреxатомный терпенъ - наиболѣе прочный при этихъ условіяхъ). Наприм., если при этихъ условіяхъ нагрѣвать пиненъ, то онъ даетъ дипентенъ. Исключеніе составляетъ сильвестренъ, не переходящій въ дипентенъ. Такое же превращеніе терпеновъ совершается подъ вліяніемъ минеральныхъ кислотъ. Такъ при низкихъ температурахъ водныя кислоты, соляная, сѣрная переводятъ терпены въ изомер-

ныя соединенія (безводныя кислоты даютъ продукты присоединенія). Крѣпкая азотная кислота дѣйствуетъ настолько энергично, что производитъ воспламененіе терпеновъ. Галоиды, даже іодъ, дѣйствуютъ взрывнымъ образомъ. Эта реакція съ галоидами бурна и настолько интенсивна, что происходитъ разрушеніе вещества. Чтобы получить продукты присоединенія или замѣщенія, необходимо дѣйствовать при умѣряющихъ условіяхъ: реакцію надо вести при низкой температурѣ, галоидъ не разомъ вливать, а исподволь. Нѣкоторые изъ этихъ продуктовъ присоединенія жидки, другіе (четырехатомные) кристаллличны и служатъ характеристикой терпеновъ. Жидкіе продукты присоединенія галоидовъ не перегоняются безъ разложенія; при перегонкѣ даютъ цимолъ:

$$C_{10}H_{16}.2Br = C_{10}H_{14} + 2HBr$$

И четырехатомныхъ соединеній реакція идетъ подобнымъ же образомъ, но не такъ чисто. Характерны для терпеновъ соединенія ихъ съ сухими галоидоводородными кислотами. При дѣйствіи на терпенъ безводной галоидоводородной кислоты происходитъ прямо присоединеніе ея въ количествѣ одной или двухъ частицъ, напр. $C_{10}H_{16}.HCl$ или $C_{10}H_{16}.2HCl$

Изъ всѣхъ терпеновъ получаются продукты присоединенія галоидоводородной кислоты одинаковые по внѣшности: твердые кристаллическіе. По наружному виду и по запаху они очень похожи на камфору, отсюда и названіе ихъ ИСКУССТВЕННОЙ КАМФОРОЙ. Эти тѣла довольно прочны: ихъ можно перегонять. Характерны для нихъ температуры кипѣнія, плавленія, растворимость. Отъ этихъ продуктовъ присоединенія можно отнять галоидоводородную кислоту и получить обратно терпенъ. Это отнятіе совершается нагрѣваніемъ съ анилиномъ или съ уксуснонатріевой солью. Въ большинствѣ случаевъ получается не тотъ терпенъ, изъ котораго исходили.

Напр.галоидоводородное соединеніе пинена при отщепленіи галоидоводородной кислоты даетъ дипентенъ, точно также реагируютъ и другіе терпены. Лимоненъ, присоединяя галоидоводородную кислоту, прямо даетъ дипентеновое соединеніе. Фелландренъ при отщепленіи образуетъ дипентенъ. Исключеніе составляетъ сильвестренъ, который по прочности стоитъ рядомъ съ дипентеномъ.

МАТЕРІАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНІЯ ТЕРПЕНОВЪ.

Терпены находятся въ эфирныхъ маслахъ. Большая часть эфирныхъ маслъ имѣетъ употребленіе въ парфюмерномъ, кондитерскомъ дѣлѣ, въ медицинѣ. Такъ лимонное, бергамотное, розмариновое и другія масла идутъ для духовъ, помадъ. Эйкалиптовое масло употребляется въ медицинѣ, какъ дезинфекторъ. Въ практикѣ имѣютъ значеніе СКИПИДАРЫ. Скипидары широко примѣняются въ техникѣ для приготовленія лаковъ, масляныхъ красокъ, въ медицинѣ, какъ антисептикъ (окислившіеся скипидары производятъ различныя реакціи окисленія). Скипидары отлично растворяютъ сѣру, фосфоръ, смолы, различныя масла, каучукъ. Смѣшанные со спиртомъ скипидары употребляются какъ освѣтительный матеріалъ (камфинъ). Скипидары готовятся изъ хвойныхъ деревьевъ. Хвойныя деревья (породъ Pinus и Abies) содержатъ въ себѣ смолу въ готовомъ видѣ въ смоляныхъ ходахъ, расположенныхъ въ корѣ (пихта, ель) или въ древесинѣ (ель, сосна, лиственница), въ видѣ такъ называемаго ТЕРПЕНТИНА, т.е.раствора смоляныхъ кислотъ въ терпентинномъ маслѣ или скипидарѣ. Терпентинъ, скопившись въ смоляныхъ ходахъ въ большомъ количествѣ, прорываетъ кору, сочится по дереву и застываетъ, по мѣрѣ испаренія скипидара въ капли или струйки, мягкія ,желтоватаго цвѣта, просвѣчивающія по краямъ и называемыя ЖИВИЦЕЙ.

Естественное истеченіе даетъ весьма немного смолы, поэтому смолу добываютъ искусственно, подрѣзывая или сдирая кору. Живица или терпентинъ собственно и служитъ для полученія скипидара. Въ однихъ мѣстахъ (Франція, Эльзасъ, Швейцарія) скипидаръ получаютъ перегонкою живицы съ водой, а въ другихъ мѣстностяхъ (Россія, Швеція) скипидаръ получается при сухой перегонкѣ живицы.

Остатокъ отъ перегонки смолы есть КАНИФОЛЬ или ГАРПІУСЪ. Канифоль имѣетъ употребленіе въ практикѣ, напр. для проклейки бумаги и для приготовленія смоляныхъ мылъ. Скипидары разнятся по своимъ свойствамъ, смотря по тому изъ какихъ деревьевъ получаются и въ зависимости отъ способа приготовленія. Въ продажѣ скипидары относятся къ тремъ типамъ. ФРАНЦУЗСКІЙ СКИПИДАРЪ добывается изъ приморской сосны (Pinus maritima). АНГЛІЙСКІЙ или АМЕРИКАНСКАІЙ СКИПИДАРЪ готовится въ Сѣверной Америкѣ изъ Pinus australis РУССКІЙ и ШВЕДСКІЙ СКИПИДАРЫ получаются изъ сосны (Pinus silvestris). Послѣдніе скипидары почти одинаковы по свойствамъ. Въ Германіи скипидаръ добывается изъ ели (Abies excelsa)

Французскій скипидаръ содержитъ терпенъ ПИНЕНЪ, вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво и представляетъ вещество весьма чистое. Американскій скипидаръ (идущій на европейскіе рынки черезъ Англію) содержитъ терпенъ АУСТРАЛЕНЪ, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, въ химическомъ отношеніи аустраленъ совершенно тождественъ съ пиненомъ. Лучше бы эти терпены называть, какъ вообще принято для физическихъ изомеровъ: терпенъ изъ французскаго скипидара назвать ЛѢВЫМЪ ПИНЕНОМЪ, а изъ англійскаго скипидара - ПРАВЫМЪ ПИНЕНОМЪ. Русскій и шведскій скипидары представляютъ менѣе чистыя вещества. Главная составная часть этихъ скипидаровъ есть СИЛЬВЕСТРЕНЪ, вращающій плоскость поляризаціи вправо. Тутъ же

имѣется дипентенъ, можетъ быть не составляющій естественнаго вещества живицы, а образующійся при перегрѣваніи живицы. Въ русскомъ скипидарѣ находится еще въ небольшомъ количествѣ правый пиненъ.

--)(--

По существеннымъ признакамъ терпены раздѣляются на три большія группы, отличающіяся другъ отъ друга главнымъ образомъ количествомъ галоида и галоидоводородной кислоты, которое они могутъ къ себѣ присоединить. Терпены имѣютъ общую эмпирическую формулу $C_{10}H_{16}$ и представляютъ физическіе изомеры. Изомерные терпены нерѣдко обладаютъ неодинаковымъ частичнымъ свѣтопреломленіемъ, что рядомъ съ другими фактами даетъ основаніе предположить, что въ строеніи разныхъ терпеновъ содержится неодинаковое число двойныхъ углеродныхъ связей. Къ этой группѣ принадлежатъ терпены, называемые пиненами которые характеризуются образованіемъ соединеній $C_{10}H_{16}.2Br$ или $C_{10}H_{16}.HCl$ свѣтопреломленіе ихъ отвѣчаетъ одной двойной углеродной связи. Вторую группу терпеновъ составляетъ нѣсколько химически изомерныхъ между собой веществъ, каковы: СИЛЬВЕСТРЕНЪ, ЛИМОНЕНЪ, ДИПЕНТЕНЪ, ТЕРПИНОЛЕНЪ. Эти изомеры характеризуются соединеніями типа $C_{10}H_{16}.4Br$; $C_{10}H_{16}.2HCl$ частичное свѣтопреломленіе ихъ отвѣчаетъ двумъ двойнымъ углероднымъ связямъ. Къ третьей группѣ терпеновъ относятся КАМФЕНЫ, которые не присоединяютъ ни галоидовъ, ни галоидоводородныхъ кислотъ.

П И Н Е Н Ы.

Пинены получаются главнымъ образомъ изъ скипидаровъ. Такъ почти чистый пиненъ получается изъ французскаго скипидара. Такъ какъ скипидаръ отъ дѣйствія воздуха быстро окисляется, то въ немъ всегда имѣются продукты окисленія. Чтобы получить пиненъ чистымъ, его взбалтываютъ съ

растворомъ соды для удаленія кислотъ, потомъ высушиваютъ и перегоняютъ, получается чистый пиненъ. Пинены имѣются въ другихъ скипидарахъ. Такъ въ средней Европѣ (Шварцвальдъ и отчасти Швейцарія) пиненъ готовится изъ скипидара, получаемаго изъ живицы Pinus mugho Пиненъ даетъ ВЕНІАНСКІЙ СКИПИДАРЪ изъ лиственницы Pinus larix Пиненъ находится въ канадскомъ бальзамѣ. Пинены различнаго происхожденія сходны по химическимъ свойствамъ, сходны также и въ большинствѣ физическихъ свойствъ, но не всегда одинаково относятся къ поляризованному свѣту. Пинены одного происхожденія вращаютъ плоскость поляризаціи вправо, другого влѣво. Такъ пиненъ, находящійся во французскомъ скипидарѣ, называемый ТЕРЕБЕНТЕНОМЪ, представляетъ жидкость съ точкой кипѣнія 156 и вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Пиненъ же, имѣющійся въ американскомъ скипидарѣ, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Въ виду этого пинены раздѣляются на ЛѢВО и ПРАВО-ВРАЩАЮЩІЕ. Температуры кипѣнія пиненовъ различнаго происхожденія лежатъ въ предѣлахъ 155 5 160, а ихъ уд. в. при 20 - 0,856-0,862. Частичн я свѣтопреломляемости пиненовъ близки между собой и указываютъ на присутствіе въ строеніи пиненовъ одной двойной углеродной связи

РЕАКЦІЯ ПИНЕНОВЪ.

При нагрѣваніи до 250 пинены отчасти полимеризуются въ политерпены, а отчасти переходятъ въ четырехатомный терпенъ - ДИПЕНТЕНЪ. Галоиды энергично дѣйствуютъ на пинены, разрушая ихъ и образуя цимолъ и галоидоводородную кислоту. Даже іодъ, при дѣйствіи на пиненъ, сначала растворяется, потомъ разогрѣвается и разрушаетъ пиненъ съ образованіемъ цимола и HJ. Для полученія продуктовъ присоединенія галоидовъ надо реакцію вести умѣренно, при отсутствіи влаги, вводя галоидъ малыми порціями. На пос-

духѣ пинены окисляются и превращаются первоначально въ кислоты, а затѣмъ въ смолистыя вещества. Крѣпкая азотная кислота настолько энергично дѣйствуетъ, что воспламеняетъ пиненъ, разрушая его. Разжиженная азотная кислота окисляетъ пиненъ, образуя различныя кислоты ряда уксусной кислоты: уксусную, пропіоновую, масляную и др., а также кислоты ароматическаго ряда: паратоуиловую, терефталевую и др. Кислоты паратолуиловая и терефталевая указываютъ на присутствіе въ структурѣ пинена бензольнаго ядра съ двумя боковыми цѣпями. При предосторожности (соблюдая низкую температуру) пропуская хлоръ, или приливая по каплямъ бромъ, получимъ продукты присоединенія хлора или брома: $C_{10}H_{16}2Cl$ или $C_{10}H_{16}2Br$. Это тѣла жидкія, некристаллизующіяся, мало характерныя. Перегонять ихъ нельзя ибо при перегонкѣ онѣ распадаются съ образованіемъ цимола и галоидоводородной кислоты.

Характерны для пиненовъ продукты присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ. Получаются эти продукты присоединенія при пропусканіи въ сухой скипидаръ или пиненъ сухой галоидоводородной кислоты при низкой температурѣ. Присоединяется галоидоводородная кислота въ количествѣ одной частицы, напр., $C_{10}H_{16}, HCl$. Эти продукты присоединенія галоидоводородной кислоты называются МОНОХЛОРГИДРАТАМИ (ГИДРОХЛОРИДАМИ). Они суть твердыя кристаллическія соединенія, характерныя по температурѣ плавленія и другимъ признакамъ. Соотвѣтственно указаннымъ двумъ видоизмѣненіямъ пинена, гидрохлориды показываютъ подобное же различіе по вращенію плоскости поляризаціи. По наружному виду и по запаху монохлоргидраты очень сходны съ камфорой и называются ИСКУССТВЕННОЙ КАМФОРОЙ. Соединенія пинена съ хлорводородной кислотой $C_{10}H_{16}.HCl$ твердое кристаллическое тѣло, плавится при 125, [illegible] при 210 и вмѣстѣ съ тѣмъ перегоняется безъ разложенія.

Пинены соединяются также съ въ кристаллическій МОНОБРОМГИДРАТЪ $C_{10}H_{16}, BrH$ плавящійся при 90, кипитъ нѣсколько выше, при чемъ отчасти разлагается. Въ такомъ же отношеніи находится и іодоводородное соединеніе пиненовъ. Пинены соединяются еще съ хлористымъ нитрозиломъ $NOCl$ въ кристаллическое тѣло состава $C_{10}H_{16}.NOCl$ плавящееся при 103 и образующее съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали НИТРОЗОПИНЕНЪ $C_{10}H_{16}NO$, кристаллическое вещество съ температурой плавленія 130-131.

Гидрохлориды къ галоидамъ и галоидоводороднымъ кислотамъ относятся, какъ вполнѣ насыщенныя соединенія хотя при извѣстныхъ условіяхъ, именно при продолжительномъ дѣйствіи водной хлороводородной кислоты пинены даютъ еще соединенія съ двумя частицами HCl: $C_{10}H_{16}.2HCl$ но весьма вѣроятно, что образованіе послѣдняго вещества происходитъ съ перегруппировкою пинена въ изомерный ему терпенъ - дипентенъ. Такъ какъ получающійся дихлоргидратъ тождественъ съ такимъ же соединеніемъ дипентена и кромѣ того, если отнять отъ дигидрохлорида пинена двѣ частицы HCl получается дипентенъ. Монохлоргидратъ и монобромгидратъ пинена при дѣйствіи веществъ, отнимающихъ элементы галоидоводородной кислоты, даютъ опять терпены, но уже не пинены, а ихъ изомеры - камфены. Если на монохлоргидратъ пинена дѣйствовать при недолгомъ нагрѣваніи ук уснокислымъ каліемъ, то отщепляется частица HCl и получается камфенъ право или лѣво-вращающій, сообразно со взятымъ право или лѣво-вращающимъ гидрохлоридомъ. Если отъ монохлоргидрата пинена отнимать частицу HCl при помощи спиртового раствора ѣдкаго кали, при томъ время нагрѣванія и самое нагрѣваніе уменьшить, то получается камфенъ, вращающій плоскость поляризаціи влѣво. Если же нагрѣвать гидрохлоридъ пинена съ уксуснокислымъ каліемъ или съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали

долгое время, то получается камфенъ оптически недѣйствующій. Пинены обладаютъ способностью соединяться съ водой. Если смѣсь терпентиннаго масла съ воднымъ спиртомъ и азотной или другой минеральной кислотой оставить стоять въ покоѣ, то выдѣляются большіе ромбическіе кристаллы ТЕРПИНЪ-ГИДРАТА $C_{10}H_{16}.2H_2O+H_2O$ плавящагося при 116-117 Это соединеніе теряетъ сначала воду, а затѣмъ перегоняется при 258. Безводный терпинъ $C_{10}H_{16}.2H_2O$ получается въ перегонѣ въ видѣ твердой кристаллической массы, плавящейся при 104-105. Терпинъ съ газообразной HCl даетъ дихлоргидратъ терпена $C_{10}H_{16}.2HCl$, тождественный съ соединеніемъ получаемымъ непосредственно изъ пиненовъ. Собственно говоря, терпинъ принадлежитъ къ дипентену, являясь его производной. Со спиртовымъ растворомъ сѣрной кислоты получаются изъ соотвѣтственныхъ пиненовъ ПРАВЫЙ и ЛѢВЫЙ ГИДРАТЫ ТЕРПЕНА $C_{10}H_{16}.H_2O$, представляющіе жидкости съ точкой кипѣнія 117-118. Съ HCl они даютъ соединеніе $C_{10}H_{16}.2HCl$ Пинены находятся еще въ нѣкоторыхъ эфирныхъ маслахъ, наприм. въ можжевельномъ маслѣ (изъ Juniperus communis) эйкалиптовомъ маслѣ, въ розмариновомъ маслѣ (изъ Rosmarinus officinalis) въ маслѣ изъ мускатнаго орѣха (Myristica moschata).

--)(--

ТЕРПЕНЫ 2-ой ГРУППЫ.

Сюда относятся четырехатомные терпены: ЛИТРЕНЪ или ЛИМОНЕНЪ, ДИПЕНТЕНЪ или ПИНЕНЪ, СИЛЬВЕСТРЕНЪ, ТЕРПИНОЛЕНЪ.

ЛИТРЕНЪ или ЛИМОНЕНЪ (гесперидeнъ, карвенъ) извѣстенъ въ двухъ изомерахъ съ правымъ и лѣвымъ вращеніемъ плоскости поляризаціи. Правое видоизмѣненіе находится въ маслѣ, добываемомъ изъ лимонныхъ, апельсинныхъ и померанцевыхъ корокъ (просто отжатіемъ или перегонкой съ водой), изъ тмина, укропа, а также въ бергамотномъ маслѣ.

лѣвый изомеръ цитрена полученъ изъ масла изъ иглъ растенія Pinus silvestris.

ДИПЕНТЕНЪ или ПИНЕНЪ (изотеребентенъ) извѣстенъ только въ одномъ оптически недѣятельномъ видоизмѣненіи. Находится въ русс комъ и шведскомъ скипидарѣ. Вѣроятно, тутъ дипентенъ образуется при дѣйствіи высокой температуры изъ аустралена, такъ какъ скипидаръ гонится безъ воды. Въ естественныхъ маслахъ дипентенъ встрѣчается рѣдко. Валлахъ находилъ его въ эфирномъ маслѣ камфарнаго дерева. Зато дипентенъ образуется многими реакціями, какъ изъ терпеновъ, такъ и изъ тѣлъ жирнаго ряда. Въ прежнее время описывалось много отдѣльныхъ терпеновъ, которые благодаря работамъ Валлаха оказались, состоящими изъ дипентена. Такъ изотеребентенъ, полученный Бертело изъ французскаго скипидара, есть дипентенъ. Углеводородъ КАУЧИНЪ, полученный Бужарда (Bouchardot) при перегонкѣ каучука, гуттаперчи представляетъ дипентенъ. Бушарда, нагрѣвая ИЗОПРЕНЪ, полученный также перегонкой каучука, въ запаянной трубкѣ, наполненной углекислымъ газомъ, получилъ дипентенъ. Бушарда дѣйствіемъ сѣрной кислоты или даже дѣйствіемъ одной высокой температуры перевелъ ВАЛЕРИЛЕНЪ C_5H_8 въ дипентенъ. Еще дипентенъ полученъ синтетически изъ амилена. Дипентенъ образуется въ большемъ или меньшемъ количествѣ при сильномъ нагрѣваніи многихъ терпеновъ, или же при дѣйствіи на нихъ сѣрной или соляной кислотъ. При дѣйствіи послѣднихъ же кислотъ дипентенъ получается изъ терпингидрата и гидратовъ терпена.

СИЛЬВЕСТРЕНЪ извѣстенъ въ одномъ видоизмѣненіи именно право-вращающемъ. Онъ получается изъ терпентиннаго масла, добываемаго въ Россіи и Швеціи изъ Pinus silvestris

ТЕРПИНОЛЕНЪ извѣстенъ въ одномъ оптически недѣйствующемъ видоизмѣненіи. Получается при нагрѣваніи терпингидрата съ слабой сѣрной кислотой, а также при дѣйствіи по-

слѣдней на пиненъ.

Перечисленные углеводороды по своимъ химическимъ и физическимъ свойствамъ сильно отличаются отъ пиненовъ. Всѣ эти изомеры представляютъ жидкости. Ихъ температуры кипѣнія значительно отличаются отъ точекъ кипѣнія пиненовъ, точно также встрѣчается нѣкоторое различіе и въ удѣльныхъ вѣсахъ, которые обыкновенно меньше у первыхъ чѣмъ у послѣднихъ:

	Тем. кипѣнія	Уд. в. при 20
Питренъ	173-177	0,8441-0,8470
Дипентенъ	180-182	0,8467-0,8408
Сильвестренъ	175-178	0,8658- 14
Терпиноленъ	185-189	----------

Опредѣленіе частичнаго свѣтопреломленія даетъ цифры, хорошо согласующіяся между собой и отвѣчающія двумъ двойнымъ углероднымъ связямъ. Эти терпены четырехатомны, тогда какъ пинены двухатомны Они даютъ съ бромомъ характерныя кристаллическія соединенія состава: $C_{10}H_{16}.HBr$ отличающіяся по температурамъ плавленія:

Бромистый	цитренъ плавится	104-105
"	дипентенъ "	125
"	сильвестренъ "	135-136
"	терпиноленъ "	116

Бромистыя соединенія цитрена и сильвестрена, равно какъ и самые углеводороды, отклоняютъ плоскость поляризаціи; бромистыя же соединенія дипентена и терпинолена, также подобно углеводородамъ, оптически недѣятельны.

Съ галоидоводородными кислотами даютъ дигалоидогидраты, типа $C_{10}H_{16}.2HCl$ характерные по температурамъ плавленія.

	Температура плавленія $C_{10}H_{16}.2HCl$	$C_{10}H_{16}.2HBr$	$C_{10}H_{16}.2HJ$
Питренъ	50	64	77-78
Дипентенъ	50	64	77-79
Сильвестречъ	72	72	66 67

л. 23 т

Хлористое и бромистое соединенiе сильвестрена отклоняютъ плоскость поляризацiи вправо, а всѣ остальные дигалоидогидраты оптически недѣятельны. Существеннымъ отличiемъ этихъ терпеновъ отъ пиненовъ является свойство галоидоводородныхъ соединенiй ихъ отщеплять элементы галоидоводородной кислоты. Это отщепленiе тѣми же самыми способами, что и въ пиненахъ. Но при отщепленiи галоидоводородной кислоты эти терпены не образуютъ камфеновъ, а содержатся совсѣмъ иначе. Нѣкоторые изъ нихъ именно дипентенъ и сильвестренъ при отнятiи галоидоводородной кислоты отъ искусственной камфоры, возстановляются въ первоначальномъ видѣ. Большинство терпеновъ этого типа при отнятiи галоидоводородной кислоты, изомерируются въ дипентенъ. Превращенiе въ дипентенъ совершается различнымъ образомъ. Такъ лимоненъ и терпиноленъ уже при присоединенiи галоидоводородной кислоты переходятъ въ дипентенъ, т.е. если возьмемъ цитренъ, подѣйствуемъ HCl то получимъ дигидрохлоридъ тѣхъ же свойствъ, что и для дипентена. Другiе терпены, наприм. фелландренъ, даютъ дипентенъ при отщепленiи галоидоводородной кислоты.

При нагрѣванiи, при дѣйствiи кислотъ, большая часть терпеновъ переходитъ въ дипентенъ, который является, такимъ образомъ, прочнѣйшимъ соединенiемъ. Рядомъ съ дипентеномъ по прочности стоитъ сильвестренъ. Но его прочность выражается только въ томъ, что при различныхъ манипуляцiяхъ онъ не изомерируется. Для четыре атомныхъ терпеновъ извѣстны соединенiя; составленныя по слѣдующимъ формуламъ: $C_{10}H_{16}HClNOCl$; $C_{10}H_{16}NOCl$; $C_{10}H_{16}NO(NO_2O)$ которыя представляютъ кристаллическiя вещества, оптическая дѣятельность которыхъ находится въ зависимости отъ оптическихъ свойствъ тѣхъ терпеновъ, изъ которыхъ эти соединенiя произошли, т.е. оптически недѣятельные терпены даютъ также недѣятельныя производныя и наоборотъ.

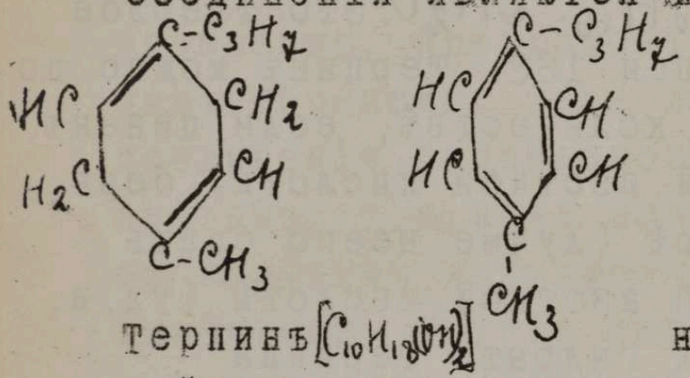
Для полученія чистаго дипентена исходятъ изъ французскаго скипидара (изъ пинена) и дѣйствуютъ HCl безъ предосторожностей, т.е. не осушаютъ скипидаръ и дѣйствуютъ водной HCl Тогда изъ пинена получается дипентеновый продуктъ присоединенія HCl. Нагрѣвая это соединеніе съ уксусно-кислымъ каліемъ, получимъ дипентенъ. Чистый дипентенъ можно также получить смѣшеніемъ частичныхъ количествъ праваго и лѣваго цитреновъ.

Къ дипентену примыкаютъ кислородныя соединенія: ТЕРПИНЪ, ЦИНЕОЛЬ и ТЕРПИНЕОЛЬ. Эти производныя суть гидраты терпеновъ. Въ очень старомъ французскомъ скипидарѣ наблюдается образованіе кристалловъ, представляющихъ терпинъ. Его общая формула $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$. Это твердое кристаллическое тѣло, кипящее при 168. Терпинъ можно получать въ произвольно большомъ количествѣ, если пиненъ подвергать дѣйствію разжиженной азотной кислоты, беря скипидаръ въ спиртовомъ растворѣ (лучше всего брать смѣсь 8 ч. скипидара, 2 ч. слабой азотной кислоты (уд. в. 1,25) и 1 ч. спирта). Получается гидратъ терпина $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O + H_2O$, который легко теряетъ частицу воды, превращаясь въ терпинъ. Терпинъ есть гликоль, соотвѣтствующій озодороженному дипентену. На этомъ основаніи формулу терпина можно представить такъ: $C_{10}H_{18}(OH)_2$ что терпинъ есть гликоль, двуатомный спиртъ и представляетъ производную дипентена, подтверждается реакціями. Если дѣйствовать на терпинъ трехлористымъ фосфоромъ, то оба водные остатка замѣстятся хлоромъ и получается соединеніе $C_{10}H_{18}Cl_2$. Это тѣло тождественно по точкѣ плавленія съ дихлоргидратомъ дипентена $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ и при отнятіи отъ соединенія $C_{10}H_{18}Cl_2$ двухъ HCl образуется дипентенъ. Такимъ образомъ доказывается существованіе двухъ гидроксиловъ въ терпинѣ и тождество его съ дипентеномъ.

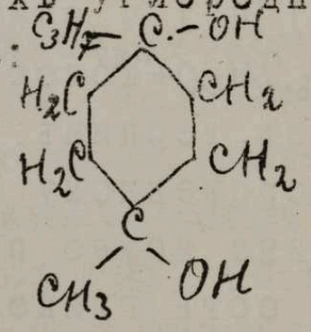
ЦИНЕОЛЪ находится во многихъ эфирныхъ маслахъ, наприм. въ цитварномъ маслѣ изъ сѣмянъ Arthemisia въ каэпотуэомъ маслѣ (изъ листьевъ породы Molalenca). Это есть кетонная производная дипентена и формула его $C_{10}H_{18}O$ дѣйствительно при отщепленіи отъ цинеола частицы воды, получается дипентенъ. Цинеолъ - маслянистая жидкость съ особымъ камфарнымъ запахомъ.

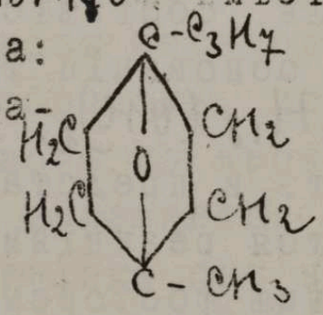
ТЕРПИНЕОЛЪ есть производная дипентена, представляющая одноатомный спиртъ и формула его $C_{10}H_{18}O$ Терпинеоль получается изъ терпина частнымъ возстановленіемъ H_2O.

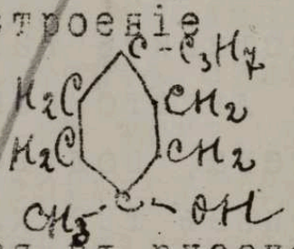
его кислороднымъ производнымъ такія структуры. Всѣ эти соединенія являются производными цимола $C_{10}H_{14}$ Дипентенъ имѣетъ структуру: Это подтверждается свойствомъ дипентена давать соединеніе съ четырьмя атомами галоида или двумя частицами галоидоводородной кислоты.



терпинъ $[C_{10}H_{18}(OH)_2]$ не имѣетъ двойныхъ углеродныхъ связей и его структурная формула такова: Цинеоль $C_{10}H_{18}O$ имѣетъ строеніе кетона или хинона: терпинеоль $[C_{10}H_{17}OH]$ имѣетъ такое строеніе







СИЛЬВЕСТРЕНЪ находится въ русскомъ и шведскомъ скипидарѣ вмѣстѣ съ дипентеномъ и аустраленомъ. Для полученія сильвестрена въ чистомъ видѣ, пропускаютъ въ сильно охлажденный скипидаръ сухую HCl до насыщенія - выдѣляется смѣсь кристаллическихъ хлороводородныхъ соединеній сильвестрена и дипентена. Кристаллы раздѣляютъ перекристаллизаціей изъ спирта. Выпадаетъ сильвестреновое сое-

диненіе, которое нагрѣваютъ съ уксусно-кислымъ каліемъ и заполучаютъ чистый сильвестренъ, жидкость съ точкой кипѣнія 175-178. Сильвестренъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, сходенъ съ дипентеномъ и другими терпенами. Для отличія сильвестрена существуетъ цвѣтовая реакція. Если сильвестренъ растворить въ уксусной кислотѣ или въ уксусномъ ангидридѣ и прибавить каплю крѣпкой сѣрной кислоты или азотной, то сильвестренъ даетъ синее окрашиваніе. Изъ другихъ терпеновъ укажемъ на ТЕРПИНЕНЪ и ФЕЛЛАНДРЕНЪ.

ТЕРПИНЕНЪ извѣстенъ въ одномъ оптически недѣятельномъ видоизмѣненіи. Онъ встрѣчается рядомъ съ другими терпенами въ кардамоновомъ маслѣ, а также можетъ быть полученъ изъ пинена при повторномъ взбалтываніи его съ небольшими порціями крѣпкой сѣрной кислоты.

ФЕЛЛАНДРЕНЪ извѣстенъ въ двухъ изомерахъ право и лѣво вращающій. Первый изомеръ находится въ горькомъ укропномъ маслѣ (essence de fenouil) и въ эфирномъ маслѣ изъ растенія Phellandrium aquaticum Второе видоизмѣненіе найдено въ австралійскомъ маслѣ изъ Eucalyptus amygdalin Оба изомера - жидкости; терпиненъ кипитъ при 180, точка кипѣнія фелландрена около 170. Оба терпена характерно отличаются отъ вышеописанныхъ терпеновъ тѣмъ, что не даютъ кристаллическихъ соединеній ни съ бромомъ, ни съ галоидо одородными кислотами. Но зато образуютъ съ азотистой кислотой хорошо кристаллизующіяся вещества состава $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$ такое соединеніе терпинена плавится при 155, оптически недѣятельно; а соединеніе фелландрена плавится при 103 и даетъ два оптическихъ изомера: право-вращающій фелландренъ даетъ соединеніе $C_{10}H_{16}N_2O_3$ съ лѣвымъ вращеніемъ, а лѣво-вращающій фелландренъ съ правымъ.

-)(-

К А М Ф Е Н Ы

Камфены получаются отнятіемъ HCl отъ гидрохлоридовъ пиненовъ. Образуются: ПРАВОВРАЩАЮЩІЙ КАМФЕНЪ (АУСТРАКАМФЕНЪ), ЛѢВОВРАЩАЮЩІЙ КАМФЕНЪ (ТЕРЕКАМФЕНЪ) и ОПТИЧЕСКИ НЕДѢЯТЕЛЬНЫЙ КАМФЕНЪ (БОРНЕОКАМФЕНЪ). Полученіе того или другого камфена зависитъ отъ его происхожденія изъ монохлоргидрата праваго или лѣваго пинена или также и отъ того реагента, которымъ отнимается HCl отъ гидрохлорида, такъ какъ монохлоргидраты при извѣстныхъ условіяхъ съ сильно дѣйствующими реагентами даютъ оптически недѣятельное видоизмѣненіе камфена. За исключеніемъ разницы въ оптической дѣятельности камфены во всѣхъ остальныхъ химическихъ и физическихъ свойствахъ показываютъ полное тождество.

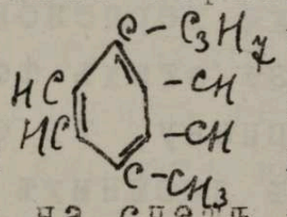
Камфены представляютъ твердыя кристаллическія тѣла, плавящіяся при 48-49, перегоняющіяся при 160-161. Отъ дѣйствія минеральныхъ кислотъ камфены довольно трудно измѣняются. При окисленіи камфены даютъ камфору: право и лѣво-вращающую и оптически недѣятельную. Съ галоидами камфены не даютъ п одуктовъ соединенія, а образуютъ однозамѣщенныя производныя, напр. съ бромомъ даютъ соединеніе $C_{10}H_{15}Br$ Съ хлороводородной кислотой камфены дуя и даютъ моногидрохлориды $C_{10}H_{16}HCl$, но мало прочны, легко разлагающіеся на $C_{10}H_{16}$ и HCl при лежаніи въ воздухѣ или при кипяченіи съ водой. На основаніи такихъ свойствъ, можно предположить, что камфены не содержатъ въ своемъ строеніи двойной углеродной связи. По мнѣнію Брюла, это подтверждается частичнымъ свѣтопреломленіемъ камфенсвъ.

С Т Р О Е Н І Е Т Е Р П Е Н О В Ъ

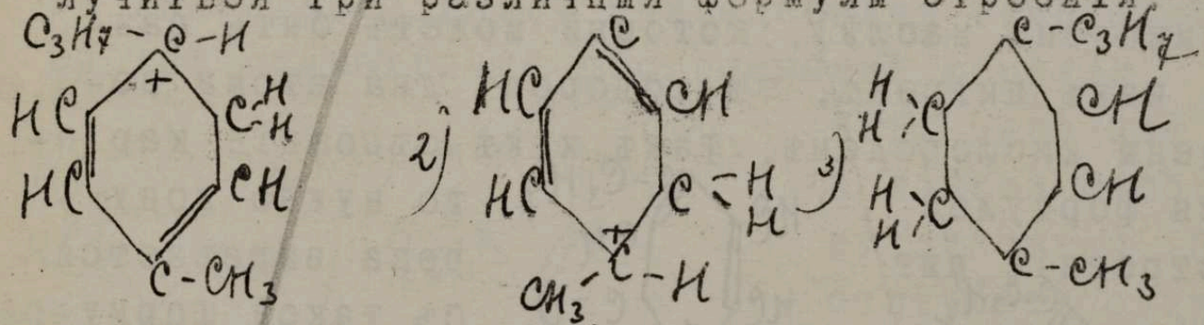
Въ настоящее время фактическія свѣдѣнія о терпенахъ

не настолько полны и совершенны, чтобы можно было составить опредѣленное представленіе о химическомъ строеніи этихъ соединеній. Тѣмъ не менѣе, собранный фактическій матеріалъ даетъ возможность высказывать гипотезы о структурѣ терпеновъ. Заслуживающая вниманія гипотеза состоитъ въ томъ, что терпены представляются производными цимола $C_{10}H_{14}$ Главнымъ доводомъ, говорящимъ въ пользу такого допущенія, служитъ доказанная почти для всѣхъ терпеновъ способность превращаться въ цимолъ и далѣе - въ его продуктъ окисленія - терефталевую кислоту $C_8H_6O_4$ Но кромѣ того есть еще и другія наблюденія, ставящія терпены въ генетическую связь съ цимоломъ.

Пользуясь этимъ соотношеніемъ и зная формулу цимола не трудно вывести теоретическимъ путемъ и химическое строеніе терпеновъ. Структурная формула цимола слѣдующая:

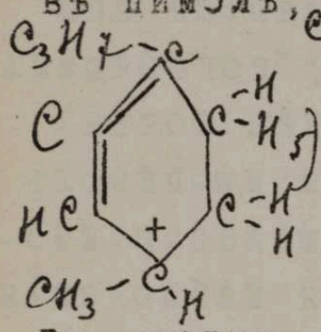
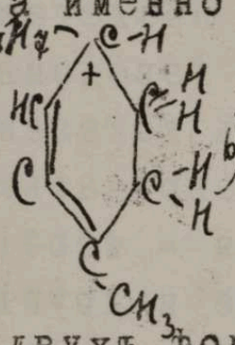
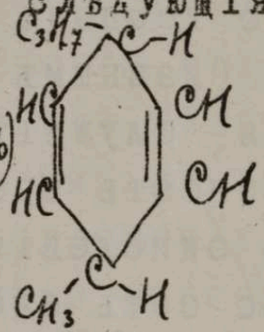
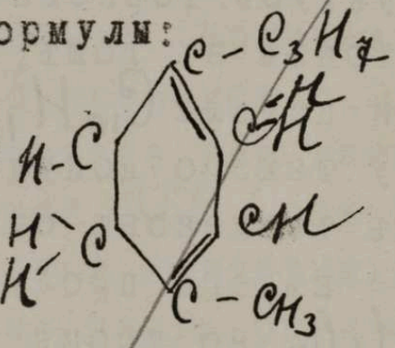


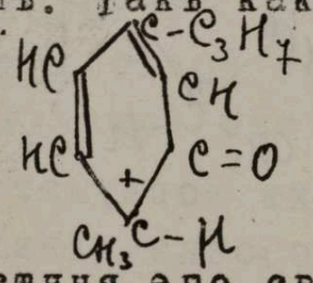
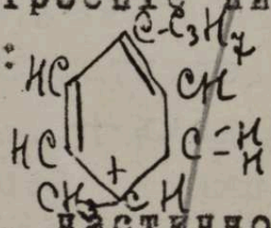
Чтобы вывести изъ этой формулы строеніе терпеновъ въ двумя двойными углеродными связями нужно только присоединить два атома водорода на счетъ одной двойной углеродной связи. Но какъ въ цимолѣ имѣются три двойныхъ связи и такъ какъ всѣ эти двойныя связи занимаютъ относительно радикаловъ C_3H_7 и CH_3 неодинаковое положеніе то, естественно, что черезъ присоединеніе двухъ атомовъ водорода, должны получиться три различныя формулы строенія:



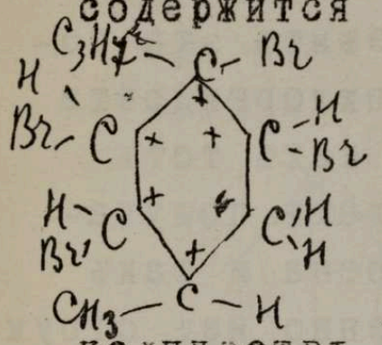
Въ первыхъ двухъ формулахъ содержится асимметрическій атомъ углерода (обозначенный знакомъ +), а послѣдняя формула такого углерода не содержитъ. Первыя двѣ формулы могутъ выражать строеніе оптически дѣятельныхъ изоме -

ровъ, а третья формула - строеніе оптически недѣятельнаго видоизмѣненія. Но кромѣ приведенныхъ формулъ строенія, еще мыслимы для двугидрогенизированнаго цимола нѣсколько другихъ, въ которыхъ двѣ двойныя связи будутъ находиться между собой въ другомъ отношеніи, чѣмъ въ цимолѣ, а именно слѣдующія формулы:

4) 
5) 
6) 
7) 

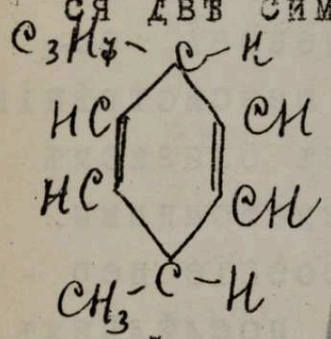
Въ первыхъ двухъ формулахъ также содержится ассиметрическій атомъ углерода, а въ двухъ послѣднихъ нѣтъ. Такимъ образомъ, изъ структурной формулы цимола можно вывести для одной изъ группъ терпеновъ большее число строеній, чѣмъ сколько существуетъ такихъ терпеновъ въ настоящее время на самомъ дѣлѣ. Какая изъ этихъ формулъ принадлежитъ каждому отдѣльному терпену, въ строеніи котораго доказано присутствіе двухъ двойныхъ связей? Съ большей опредѣленностью такую формулу можно представить для цитрена. Относительно другихъ четырехатомныхъ терпеновъ можно высказать болѣе или менѣе вѣроятныя предположенія. Строеніе цитрена выводится на основаніи превращенія его въ КАРБОЛЪ $C_{10}H_{14}O$ (находящійся въ тминномъ маслѣ), который можетъ быть разсматриваемъ, какъ цитренъ, въ которомъ два атома водорода замѣщены кислородомъ. Такъ какъ строеніе карбола выражается формулой  то нужно допустить, что строеніе цитрена выражается формулой (2):  Съ такой формулой строенія цитрена согласуются и всѣ извѣстныя его свойства: оптическая дѣятельность, частичное свѣтопреломленіе, реакція пря-

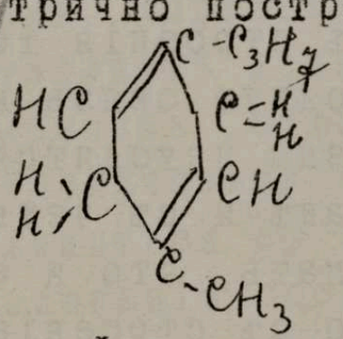
мого соединенія съ четырьмя атомами галоида или съ двумя частицами галоидоводородной кислоты и наконецъ оптическая дѣятельность тетрабромида, въ строеніи котораго содержится уже пять ассиметрическихъ углеродовъ:



„Относительно строенія дипентена можно составить двоякое предположеніе Онъ происходитъ изъ дихлоргидрата цитрена отщепленіемъ элементовъ HCl, а также непосредственнымъ смѣшеніемъ частичныхъ количествъ праваго и лѣваго цитреновъ. Руководствуясь этими способами полученія дипентена, а также отсутствіемъ у него оптической дѣятельности, можно думать, что дипентенъ представляетъ оптически недѣятельную смѣсь праваго и лѣваго цитреновъ, а слѣдовательно имѣетъ строеніе этого послѣдняго терпена. Но съ другой стороны, принимая во вниманіе происхожденіе дипентена полимеризаціей углеводорода C_5H_8 и его образованіе при нагрѣваніи другихъ терпеновъ и при дѣйствіи на нихъ минеральныхъ кислотъ можно предположить, что въ строеніи дипентена атомы элементовъ занимаютъ отличное отъ цитрена положеніе и именно такое, которое обусловливаетъ большую прочность частицы.

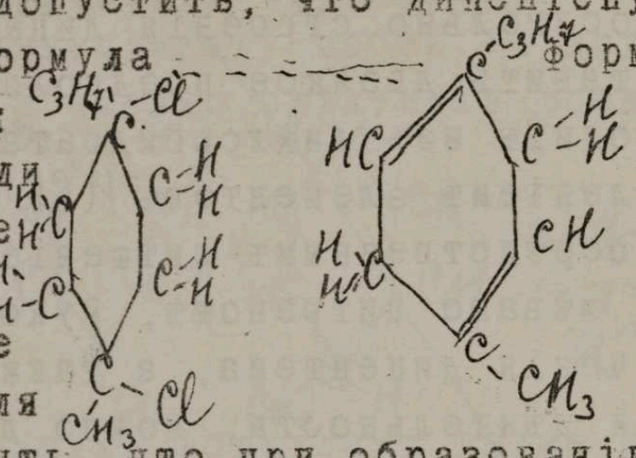
Болѣе же вѣроятною причиною прочности частицы нужно, скорѣе всего, считать симметричное расположеніе атомовъ въ дипентенѣ. Между приведенными выше формулами находятся двѣ симметрично построенныхъ формулы.



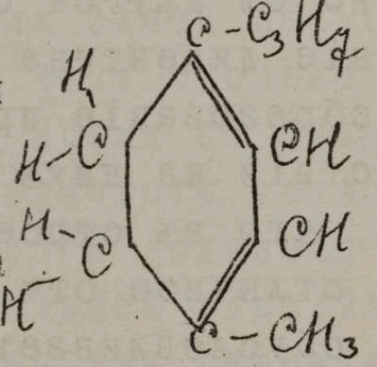


Вотъ одна изъ этихъ формулъ и должна изображать дтруктуру дипетена. Обѣ эти формулы отвѣчаютъ оптически недѣятельнымъ веществамъ, а потому съ этой стороны онѣ согласуются съ свойствами дипентена. Однако, принимая во вниманіе, что дипентенъ даетъ оптиче-

ски недѣятельный дихлоргидратъ и что такое соединеніе, несодержащее ассиметрическаго атома углерода можетъ быть получено лишь при второй формулѣ строенія, то необходимо допустить, что дипентену принадлежитъ эта последняя формула дипентена:



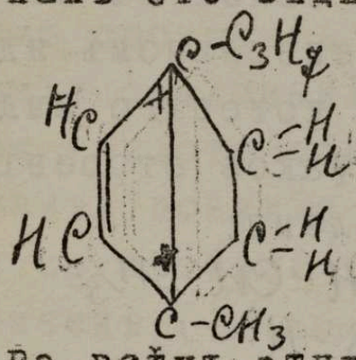
формула же дихлоргидрата же замый ди Но такъ какъ тотъ ется также хлоргидратъ получа- какъ непо изъ цитрена и такъ туры цитре средственно изъ струк- формула для на выводится другая дигидрохлорида, то надо допустить, что при образованіи послѣдняго соединенія изъ цитрена происходитъ перегруппировка. Терпинолену принадлежитъ вѣроятно формула 3-я изъ вышеуказанныхъ формулъ.

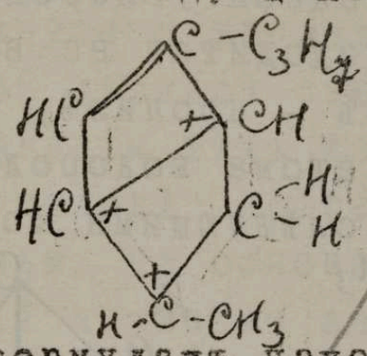


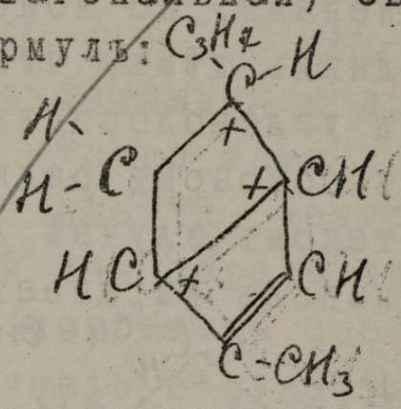
По крайней мѣрѣ она вполнѣ согласуется съ свойствами этого терпена. Что касается сильвестрена, то, имѣя въ виду его оптическую дѣятельность, для выраженія его строенія остаются 1,4 и 5 изъ вышеприведенныхъ формулъ. Но такъ какъ сильвестренъ есть единственный изъ четыре атомныхъ терпеновъ, который даетъ оптически дѣятельный дигидрохлоридъ, то надо думать, что ему принадлежитъ 4-ая или 5-ая формула, какъ болѣе отличающіяся своею несимметріей отъ другихъ приведенныхъ формулъ. Перейдемъ къ обсужденію формулъ строенія терпеновъ, содержащихъ одну двойную углеродную связь къ разсмотрѣнію структуры пиненовъ. Эти терпены находятся въ близкомъ родствѣ, какъ съ цимоломъ, такъ и съ четырехатомными терпенами, а потому нужно думать, что и строеніе первыхъ должно быть очень сходно съ строеніемъ послѣднихъ.

Такъ какъ доказано, что въ строеніи пиненовъ, въ сравненіи съ цитреномъ и другими углеводородами той же

группы, содержится на одну углеродную связь менѣе, то чтобы объяснить это явленіе всего проще допустить, что въ первыхъ мѣсто недостающей двойной связи находится еще одна внутренняя замкнутая (діагональная) связь, какъ это видно изъ слѣдующихъ формулъ:

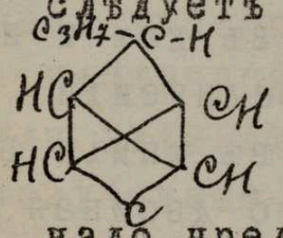






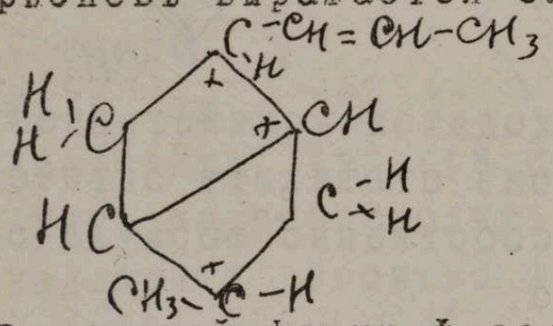
Во всѣхъ этихъ формулахъ находятся ассиметрическіе атомы углерода, слѣдовательно онѣ отвѣчаютъ оптической дѣятельности пиненовъ. Какая собственно формула соотвѣтствуетъ пиненамъ не выяснено.

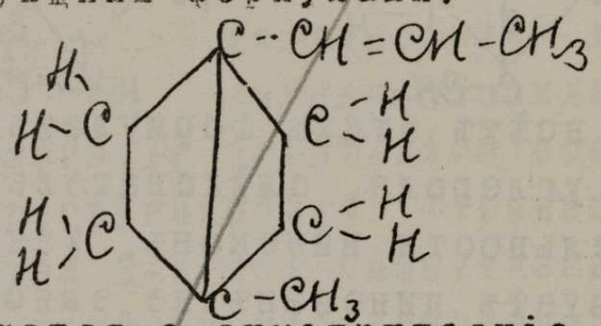
Въ виду неспособности камфеновъ давать продукты присоединенія галоидовъ и также скорѣе неспособности образовать галоидоводородныя соединенія, для камфеновъ слѣдуетъ допустить существованіе двухъ замкнутыхъ связей



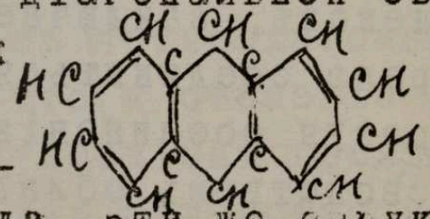
Однако послѣднія наблюденія Валлаха и Пульфрича показали, что частное свѣтопреломленіе камфеновъ такое же, что и у пиненовъ, почему надо предположить въ ихъ строеніи присутствіе одной двойной углеродной связи. Въ такомъ случаѣ, структура камфеновъ выразится одной изъ формулъ, принадлежащихъ къ пиненамъ. Характерная особенность терпинена и фелландрена заставляетъ дать для нихъ особыя формулы строенія. Эта особенность ,отличающая ихъ отъ всѣхъ другихъ терпеновъ, заключается въ способности терпинена и фелландрена соединяться съ элементами азотистой кислоты, образуя соединенія состава $C_{10}H_{16}N_2O_3$ Точно такимъ же свойствомъ обладаютъ еще нѣкоторые углеводороды, именно такіе, котор е содержать двойную углеродную связь въ боковой группѣ, какъ напр. $C_6H_5-CH=CH_2$ фенилэтилен

или $C_6H_5CH_2CH_2CH=CH_2$ фенилбутиленъ. Руководствуясь этимъ соображеніемъ, можно предположить, что строеніе фелландрена и терпинена въ общемъ сходно съ другими терпенами, но только въ частностяхъ отличается отъ послѣднихъ тѣмъ, что двойная углеродная связь въ названныхъ углеводородахъ находится не въ бензольномъ ядрѣ, а въ боковомъ радикалѣ - пропилѣ, изъ котораго выдѣлено въ такомъ случаѣ два атома водорода. Такое строеніе терпеновъ выражается слѣдующими формулами:





Въ первой формулѣ содержатся асиметрическіе атомы углерода, а во второй - нѣтъ, почему первая формула должна принадлежать оптически дѣятельному фелландрену, а вторая оптически недѣятельному терпинену. Разсмотрѣнныя структурныя формулы хотя принимаются въ химіи и удовлетворяютъ многимъ свойствамъ данныхъ соединеній, но онѣ противорѣчатъ аналогіямъ и принятымъ въ химіи воззрѣніямъ. Такъ для терпеновъ принимаются, что двойная связь въ бензольномъ ядрѣ легко разрывается подъ вліяніемъ галоидовъ и даже галоидоводородныхъ кислотъ, что вполнѣ противно аналогіямъ, ибо на самомъ дѣлѣ двойная связь не такъ то легко разрушается въ ароматическихъ соединеніяхъ. Точно также въ терпенахъ допускается, что діагональная связь очень прочна; но съ діагональной связью мы знакомы по структурѣ антрацена:



Тутъ эта связь, напротивъ, легко разрушается, напр. при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія. Правда, эти же структурныя формулы подтверждаются соображеніями физической химіи:

теплотой сгоранія терпеновъ, частичной свѣтопрелсмляемостью ихъ, атомными объемами. При посредствѣ термохимическихъ числовыхъ данныхъ мы можемъ отличать, устанавливать двойныя связи въ соединеніяхъ, напр. сравнивая величины теплотъ сгоранія соединеній CH_4, C_2H_4, C_2H_2, можемъ составить понятіе о теплотѣ, выдѣляющейся при сгораніи соединенія съ двойной связью. Точно также, сравнивая теплоты образованія тѣхъ же соединеній, можно установить понятіе о теплотѣ потребной для образованія тѣла съ двойной связью. На основаніи подобныхъ соображеній Томсенъ (Thomson) и вывелъ заключеніе о существованіи въ терпенахъ двойныхъ углеродныхъ связей, напр., онъ установилъ, что въ пиненахъ имѣется одна двойная углеродная связь.

Свѣтопреломляющая способность терпеновъ также даетъ основаніе предполагать (такъ какъ изомерные терпены обладаютъ неодинаковымъ частичнымъ свѣтопреломленіемъ), что въ строеніи терпеновъ содержится неодинаковое число двойныхъ углеродныхъ связей.

ЧАСТИЧНОЙ СВѢТОПРЕЛОМЛЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТЬЮ соединенія или ЭКВИВАЛЕНТОМЪ ПРЕЛОМЛЕНІЯ называется произведеніе полученное отъ умноженія частичнаго вѣса этого вещества на его удѣльно свѣтопреломленіе. УДѢЛЬНОЕ СВѢТОПРЕЛОМЛЕНІЕ есть показатель преломленія, уменьшенный на единицу и раздѣленн й на удѣльный вѣсъ соединенія $\frac{n-1}{d}$ (n выражаетъ показатель преломленія, при чемъ $n = \frac{\sin i}{\sin r}$, гдѣ i уголъ паденія, а r уголъ отраженія, d удѣльный вѣсъ) Обыкновенно вмѣсто n ставятъ величину A показатель преломленія для луча безконечно длинной волны, или же ставятъ показатель преломленія для луча извѣстной длины, напр., для краснаго луча α водороднаго свѣта Изученіе частичной свѣтопреломляющей способности углеродистыхъ соединеній привело къ заключенію, что эта способность за

виситъ почти исключительно отъ качества и количества входящихъ въ частицу атомовъ элементовъ, различная же группировка послѣднихъ оказываетъ лишь слабое вліяніе на нее. Далѣе было наблюдаемо, что каждый атомъ элемента, входя въ частицу соединенія, производитъ увеличеніе частичной свѣтопреломляющей способности на опредѣленную присущую каждому элементу величину. Такимъ образомъ, пользуясь этими данными, можно легко выяснить частичную свѣтопреломляющую способность каждаго соединенія, если извѣстна для атомовъ различныхъ элементовъ та величина, на которую они увеличиваютъ частичное свѣтопреломленіе соединенія, входя въ его составъ, т.е. извѣстна такъ называемая АТОМНАЯ РЕФРАКЦІЯ каждаго элемента. Именно для этого вычисленія нужно взять атомныя рефракціи, входящихъ въ соединеніе элементовъ, умножить ихъ на число атомовъ, соотвѣтствующихъ элементовъ составляющихъ частицу и затѣмъ всѣ получаемыя произведенія сложить. Наприм., частичное свѣтопреломленіе гексана C_6H_{14} вычисляется слѣдующимъ образомъ. Такъ какъ атомная рефракція по отношенію къ красному лучу α водорода: для $C = 5$, а для $H = 1,3$, то находимъ, что частичное свѣтопреломленіе C_6H_{14} $M_\alpha =$ 5.6 1,3.14 48,2. По опыту найдено $M_\alpha = 48,63$ Полученныя цифры, какъ видимъ, довольно совпадаютъ между собой. Если теперь опредѣлить частичную свѣтопреломляющую способность, напр. жирныхъ непредѣльныхъ углеводородовъ ряда C_nH_{2n} то увидимъ, что у этиленныхъ углеводородовъ (съ свободнымъ сродствомъ у сосѣднихъ атомовъ углерода, отвѣчающихъ двойной связи, напр. $CH_2 = CH_2$) величина, найденная по опыту не будетъ совпадать съ цифрою, вычисленною по теоріи, а именно цифра, полученная при опытѣ будетъ превышать теоретическую цифру въ среднемъ на 2,45 по отношенію къ лучу α водорода и на 2,1 по отношенію къ лучу съ безконечно длинной волной. Тогда

какъ у углеводородовъ же ряда C_nH_{2n} съ замкнутой группитовкой атомовъ углерода (съ свободнымъ сродствомъ у атомовъ углерода, не находящихся между собой въ сосѣдствѣ, напр. CH_2-CH_2) вышеприведенныя цифры подобно, какъ у предѣльныхъ соединеній, будутъ совпадать. Напр., для амилена C_5H_{10} найдено по опыту; для луча H_α = 40,35 и для луча безконечной длины волны A = 39,29

Атомная рефракція для луча H_α : C = 5 V и H = 1,3

" " " " A : C = 4,86 " H = 1,29

На основаніи данныхъ вычисляются для частичнаго преломленія C_5H_{10} слѣдующія теоретическія цифры:

M_α = 5.5 1,3.10 38; M_A = 4,86.5 1,29.10 37,2

Слѣдовательно получается между опытными и теоретическими цифрами слѣдующія разницы:

для луча H_α = 40.35-38 2,35

" " A = 39.29-372 2,09

Брюль вьобще подмѣтилъ, что углеводороды по теоріи строенія, имѣющіе одну двойную связь, показываютъ избытокъ между опытными и теоретическими цифрами около + 2; имѣющіе дважды двойную связь даютъ разницу между опытными и теоретическими результатами = 2.2 = 4; ароматическіе углеводороды представляютъ въ среднемъ различіе около + 6

	Экв. прел. вычисленн й	Экв. прел. опытный	Разность
Амиленъ $CH_3-CH_2-CH_2CH=CH_2$	37,2	39,3	+ 2,1
Валериленъ $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$	34,6	38,7	+ 4,1
Діаллилъ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	42,1	40,0	+ 3,0
Бензолъ C_6H_6	36,9	42,2	+ 5,3
Толуолъ C_7H_8	44,3	50,1	+ 5,8
Мезитиленъ C_9H_{12}	59,2	65,8	+ 6,6

Такимъ образомъ изученіе свѣтопреломляющей способности терпеновъ даетъ возможность опредѣлить - присутствуютъ

или нѣтъ въ составѣ терпеновъ двойныя связи между атомами углерода Напр ,по опытамъ Канонникова и Флавицкаго найдено

	Экв прел вычисленный	Экв прел опытный	Разность
Лѣвый пиненъ	69,2	71,7	+2,5
Питренъ	69,2	73,6	+4,4

Но физикохимическія соображенія вообще не имѣютъ убѣдительности Они, напримѣръ, приложимы къ одному гомологическому ряду соединеній, но къ другому уже не подходятъ Такъ Томсенъ на основаніи термохимическихъ данныхъ, признаетъ въ терпенахъ существованіе двойныхъ углеродныхъ связей, тогда какъ на основаніи термохимическихъ же данныхъ бензолъ у него является содержащимъ только простыя связи Точно также формулы для частичной свѣтопреломляемости очень разнообразны, не имѣютъ единства и часто противорѣчатъ другъ другу. Вообще, разсмотрѣнныя для терпеновъ структуры принимаются пока за неимѣніемъ лучшихъ такъ какъ для нихъ не имѣется точныхъ научныхъ основаній.

--)(--

Къ группѣ терпеновъ относятся сродные имъ углеводороды. СЕСКВИТЕРПЕНЫ $C_{15}H_{24}$ ДИТЕРПЕНЫ $C_{20}H_{32}$ и вообще ПОЛИТЕРПЕНЫ, которые принадлежатъ къ углеводородамъ большей непредѣльности и встрѣчаются также въ нѣкоторыхъ растеніяхъ Всѣ эти углеводороды представляютъ полимеры различной степени уплотненія одного углеводорода ацетиленоваго ряда C_nH_{2n-2} съ составомъ C_5H_8 называемаго валериленомъ (пентеномъ)

$C_{10}H_{16}$ ------ ДИВАЛЕРИЛЕНЪ (дипентенъ)
$C_{15}H_{24}$ ---- ТРИВАЛЕРИЛЕНЪ (трипентенъ)
$C_{20}H_{32}$ ------ ТЕТРАВАЛЕРИЛЕНЪ (тетрапентенъ)

Такое соотношеніе съ валериленомъ доказано фактически

полученіемъ цинена или дипентена, дѣйствіемъ сѣрной кислоты или высской температуры на валериленъ.

СЕСКВИТЕРПЕНЫ

Сесквитерпены довольно распространены въ растительномъ царствѣ. Въ настоящее время болѣе изслѣдованы: сесквитерпенъ, добываемый изъ масла кубебы (плоды Piper Cubeba) сесквитерпенъ изъ пачулеваго масла (Pogostemon patchouli) Эти углеводороды различнаго происхожденія, повидимому тождественны. Они представляютъ жидкости, перегоняющіяся при 274-275; уд.в.ихъ значительно больше чѣмъ у терпеновъ. Входятъ въ реакцію съ хлороводородной кислотой, образуя соединеніе $C_{15}H_{24}.2HCl$ кристаллизующееся въ ромбической системѣ, плавящееся при 117-118. Эта реакція и частичное свѣтопреломленіе сесквитерпеновъ указываютъ на присутствіе въ нихъ двухъ двойныхъ углеродныхъ связей.

ПОЛИТЕРПЕНЫ

Къ этимъ углеводородамъ относится простѣйшій политерпенъ МЕТАТЕРЕБЕНТЕНЪ $C_{20}H_{32}$, полученный при нагрѣваніи лѣваго пенена при высокой температурѣ. Онъ предс авляетъ густую жидкость, кипящую около 400. Имѣется еще политерпенъ $C_{20}H_{32}$ въ копайскомъ бальзамѣ, вытекающемъ изъ надрѣзовъ въ деревьяхъ, принадлежащихъ роду Copaifera Другіе углеводороды представляютъ большій частичный вѣсъ и представляютъ твердыя тѣла. Они входятъ въ составъ каучука и гутаперчи.

КАУЧУКЪ.

Каучукъ Gummi elasticum есть высушенный млечный сокъ различныхъ тропическихъ деревьевъ (Ficus elastica и породы Siphonia), растущихъ въ Южной Америкѣ и Остъ-Индіи. Для полученія каучука молочный сокъ этихъ растеній под-

вергается извѣстной обработкѣ. Сначала молочному соку даютъ просто отстояться - смолистыя вещества, составляющія каучукъ, всплываютъ на поверхность какъ сливки. Эти сливки собираютъ, промываютъ нѣсколько разъ водой, послѣ чего каучукъ высушиваютъ. Въ такомъ видѣ каучукъ идетъ въ Европу, гдѣ подвергается дальнѣйшей переработкѣ. Кучукъ представляетъ полупрозрачное вещество. Когда каучукъ чистъ, то онъ прозраченъ, безцвѣтенъ и похожъ на камедь. Продажный каучукъ обыкновенно получаетъ черный цвѣт вслѣдствіе высушиванія сока на огнѣ и обработки его горячими вальцами. Чистый каучукъ (политерпенъ, въ немъ содержащійся) добываютъ изъ продажнаго, растворяя послѣдній въ хлороформѣ и осаждая растворъ спиртомъ. Если надо, то каучукъ обезцвѣчиваютъ при помощи животнаго угля: Получается онъ въ видѣ творожистой массы, которая при высыханіи превращается въ аморфный порошокъ. При обыкновенной температурѣ эластиченъ, тягучъ. При онъ утрачиваетъ эластичность, дѣлается твердымъ, жесткимъ и хрупкимъ. Кучукъ нерастворимъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Вообще для каучука мало хорошихъ растворителей. Лучшими являются хлороформъ, сѣрнистый углеродъ, бензолъ и терпентинное масло. При нагрѣваніи до 100 каучукъ дѣлается мягкимъ и липкимъ, въ такомъ же видѣ онъ является при жеваніи. Около 200 каучукъ плавится, бурѣетъ и при высокой температурѣ даетъ продукты сухой перегонки. При дѣйствіи горячей воды каучукъ разбухаетъ, вѣроятно, всасывая воду механически, вообще каучукъ тѣло гигроскопическое. При высыханіи онъ опять дѣлается неклейкимъ, твердымъ. Если плавить каучукъ долгое время и при болѣе высокой температурѣ, то онъ дѣлается липкимъ и уже не теряетъ этого свойства при охлажденіи. Подъ вліяніемъ свѣта каучукъ поглащаетъ кислородъ воздуха и утрачиваетъ свою эластичность, дѣлаясь хрупкимъ, почему и надо стараться охранять кау-

чуковыя издѣлія отъ вліянія воздуха и главнымъ образомъ отъ дѣйствія свѣта. Каучукъ способенъ растворяться въ расплавленной сѣрѣ, поглощать ее и дѣлаться эластичнѣе; онъ впитываетъ въ себя до 2% сѣры, присоединяя ее химически. Такой каучукъ называется ВУЛКАНИЗИРОВАННЫМЪ. Черезъ улканизацію каучукъ пріобрѣтаетъ свойства: не дѣлаться хрупкимъ на холоду, быть тягучимъ при обыкновенной температурѣ, не измѣняться въ водѣ и не мякнуть при незначительномъ нагрѣваніи. Если взять избытокъ сѣры, то онъ не всасывается каучукомъ, въ чемъ можно убѣдиться, нагрѣвая съ ѣдкимъ кали, который поглотитъ избытокъ сѣры. Однако избытокъ сѣры вреденъ для каучука. Онъ тогда дѣлается твердымъ, роговиднымъ (эбонитъ, вулканитъ) и служитъ уже для приготовленія гребней, пластинокъ для электрическихъ машинъ и т.п. Вулканизація каучука совершается различно. Или смѣшиваютъ мелко изрѣзанный каучукъ съ сѣрнымъ цвѣтомъ и нагрѣваютъ смѣсь до 140, температура, при которой каучукъ не измѣняется, или вулканизируютъ мокрымъ путемъ, спуская измельченный каучукъ въ растворъ многосѣрнистаго калія или въ растворѣ хлористой сѣры. Для разныхъ подѣлокъ каучукъ подкрашиваютъ. Бѣлый каучукъ получается при помощи окиси цинка, красный цвѣтъ каучука достигается сплавленіемъ съ осажденною трехсѣрнистою сурмою. Черный каучукъ получается при помощи сажи, но тутъ не сплавляютъ массу, а смѣшиваютъ мелко изрѣзанный каучукъ съ порошкообразнымъ веществомъ смѣсь прессуютъ и нагрѣваютъ до 140. При перегонкѣ получаются разные углеводороды, между прочимъ дипентенъ (каучинъ) $C_{10}H_{16}$ изопренъ C_5H_8 изомеръ валерилена.

ГУТТАПЕРЧА.

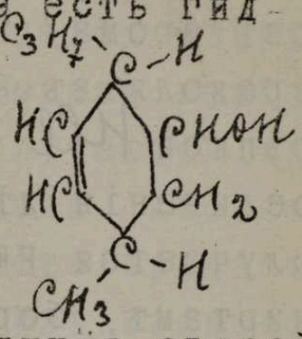
Гуттаперча добывается изъ млечнаго сока деревьевъ Isonandra percha. Isonand. gutta и семейства Sapoteae растущихъ

въ Остъ-Индіи. Гуттаперча подобна каучуку и отличается отъ него тѣмъ, что она при обыкновенной температурѣ тверда, хотя есть и эластичность, но уже нѣтъ той мягкости, какая свойственна каучуку. При нагрѣваніи до 60 или при кипяченіи съ водой гуттаперча дѣлается мягкой, эластичною и легко принимаетъ всѣ формы, при остываніи опять затвердѣваетъ. Составъ и свойства гуттаперчи повидимому тѣ же что и каучука. Тождества полнаго нѣтъ, потому что и каучукъ и гуттаперча трудно освобождаются отъ кислорода, который всегда входитъ въ ихъ составъ и маскируетъ сходство. Содержащійся въ гуттаперчѣ политерпенъ извлекается готячимъ эфиромъ. Это бѣлый порошокъ, плавящійся при 100. При перегонкѣ гуттаперчи получаются тѣ же продукты, что и при перегонкѣ каучука, между прочимъ каучинъ и изопренъ. Гуттаперча способна присоединять сѣру, вулканизироваться и пріобрѣтать подобныя же свойства, какъ и каучукъ. При избыткѣ сѣры получается вещество, очень твердое при низкой температурѣ, которое идетъ на изготовленіе разныхъ подѣлокъ

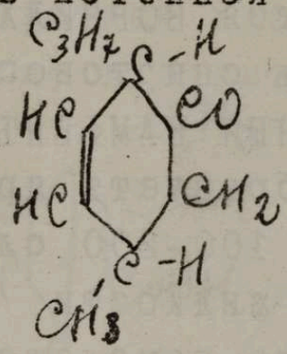
К А М Ф О Р Ы .

Въ близкой генетической связи съ терпенами находятся камфоры, встрѣчающія я вмѣстѣ съ терпенами въ растеніяхъ и представляющія кристаллич скія веществ , содержащія кислородъ. Различаютъ два главныхъ вида камфоры: ОБЫКНОВЕННАЯ или ЯПОНСКАЯ КАМФОРА и БОРНЕЙСКАЯ КАМФОРА. Кажд изъ этихъ видовъ имѣетъ разновидности, различающіяся между собой еще менѣе, чѣмъ изомеры терпеновъ. Эти двѣ главныя камфоры разнятся по формамъ и не изомерны. Но эти камфоры близки по свойствамъ. Онѣ легко переходятъ одна въ другую. Борнейская камфора при окисленіи даетъ обыкновенную, а японская камфора сводорожденіемъ переводится въ бормейскую. Формула японской камфоры $C_{10}H_{16}O$

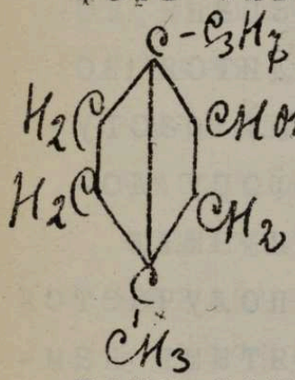
борнейской $C_{10}H_{18}O$. Обѣ камфоры представляютъ производныя тетрагидроцимола. Борнейская камфора есть гидроксильная производная тетрагидроцимола:

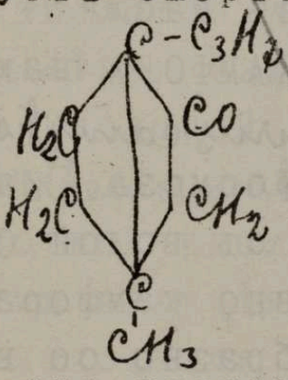


Обыкновенная камфора есть кетонная производная тетрагидроцимола:



Но физикохимическія изслѣдованія показываютъ, что въ камфорахъ нѣтъ двойныхъ углеродныхъ связей на что указываетъ также то, что камфоры даютъ съ галоидами мало прочные продукты присоединенія. Поэтому въ структурныхъ формулахъ камфоръ слѣдуетъ скорѣе допустить діагональныя связи:



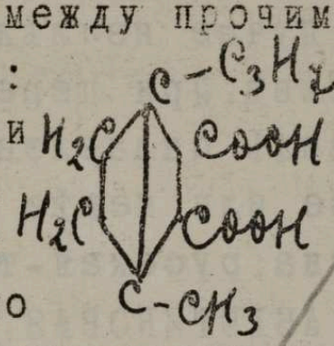


БОРНЕЙСКАЯ КАМФОРА или БОРНЕОЛЪ находится въ деревьяхъ Dryobalanops camphora и D. aromatica растущихъ на островахъ Борнео и Суматра. Она получается изъ взрослыхъ деревьевъ простою выборкой изъ древесины, такъ какъ она является инкрустирующимъ веществомъ древесины. Борнеолъ на Востокѣ цѣнился на вѣсъ золота, какъ курительное средство. Но теперь онъ получается искусственно. Бертело получалъ борнеолъ изъ обыкновенной камфоры при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ до 180 съ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали. Еще лучше получать борнеолъ въ большомъ количествѣ, дѣйствуя на спиртовой растворъ камфоры металлическимъ натріемъ. Борнейская камфора представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, нерастворимое въ водѣ, легко растворимое въ спиртѣ и эфирѣ; плавится при 206, кипитъ при 212, имѣетъ острый запахъ камфоры и перца. Спиртовой растворъ борнеола отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо. Есть борнеолъ лѣвовращающій - получается изъ остатковъ отъ перегонки спирта изъ крапа. При окисленіи слабой азотной кислотой борне-

олъ переходитъ въ обыкновенную камфору. При дѣйствіи брома борнеолъ даетъ продуктъ присоединенія двухъ атомовъ брома, который очень непроченъ и легко распадается, переходя въ БОРНИЛБРОМИДЪ $C_{10}H_{17}Br$ при дѣйствіи PCl_5 или крѣпкой HCl получается БОРНИЛХЛОРИДЪ $C_{10}H_{17}Cl$. Изъ этого соединенія дѣйствіемъ спиртового раствора KHO при 180° получается НЕДѢЯТЕЛЬНЫЙ КАМФЕНЪ (борнеокамфенъ). Подобно спиртамъ, борнеолъ образуетъ при нагрѣваніи съ органическими кислотами до 100-200 сложные эфиры, которые частью представляютъ жидкости, частью твердыя тѣла. Нѣкоторые эфиры борнеола находятся въ природѣ въ эфирныхъ маслахъ, напр., въ валеріановомъ маслѣ. Изомеры борнеола суть жидкія канфены, заключающіяся въ маслахъ перани, коріандры. ОБЫКНОВЕННАЯ или ЯПОНСКАЯ КАМФОРА находится во всѣхъ частяхъ камфарнаго дерева (Laurus camphora) растущаго въ Китаѣ, Японіи и на островѣ Формоза. Камфору добываютъ перегонкою кусочковъ дерева съ водой. Очищаютъ камфору сублимированіемъ. Искусственно камфора получается окисленіемъ камфеновъ, при чемъ сообразно со взятымъ камфеномъ: право, лѣво-вращающимъ или недѣятельнымъ, получается и соотвѣтственная камфора. Оппейнгемъ получилъ камфору въ небольшомъ количествѣ изъ цимола окисленіемъ азотной кислотой. Камфора представляетъ бѣлую, прозрачную кристаллическую массу, имѣетъ характерный запахъ и горькій вкусъ. Въ водѣ нерастворима, легко растворима въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, въ эфирныхъ маслахъ. Плавится при 175°, кипитъ при 204°. Несмотря на высокую температуру кипѣнія камфора сильно и паряется уже при обыкновенной температурѣ. Спиртовой растворъ камфоры отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо. При перегонкѣ съ P_2O_5 или съ , камфора распадается на воду и цимолъ. При нагрѣваніи камфоры съ бромомъ образуется МОНОБРОМКАМФОРА.

При дѣйствіи воднаго раствора хлорноватистой

кислоты получается МОНОХЛОРКАМФОРА .При дѣйстві
PCl_5 получается хлорюръ $C_{10}H_{15}Cl_2$ изъ него дѣйствіемъ металлическаго натрія образуется оптически-недѣятельный камфенъ. Съ фенилгидразиномъ происходитъ кетонная реакція. При окисленіи камфоры азотной кислотой получаются многіе продукты окисленія, между прочимъ двуосновная кислота КАМФОРНАЯ $C_{10}H_{16}O_4$:



Эта кислота вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Изъ изомеровъ обыкновенной камфоры укажемъ на слѣдующіе. Камфора, находящаяся въ мятномъ маслѣ (Pluta) coria parthenium похожа на японскую камфору, не отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво и при окисленіи азотной кислотой даетъ лѣвовращающуюся камфорную кислоту. Такая же лѣвая камфора получена Рибаномъ при окисленіи хромовой кислотой лѣваго камфена. АБСИНТОЛЬ изъ полынного масла (Arthemisia absinthium) жидкость кипящая при 195. При окисленіи азотной кислотой не даетъ камфорной кислоты, но при различныхъ реакціяхъ переходитъ въ цимолъ. НЕДѢЙСТВУЮЩАЯ КАМФОРА находится въ эфирномъ маслѣ Lavandula angustifolia

С М О Л Ы .

Смолы за исключеніемъ канифоли представляютъ вещества, мало изслѣдованныя. Смолы суть естественные продукты растительнаго происхожденія и встрѣчаются въ млечномъ сокѣ различныхъ растеній, часто вмѣстѣ со скипидарами и эфирными маслами. Если смолы имѣютъ видъ густой жидкости и содержатъ летучія масла, то ихъ называютъ "бальзамами", каковы: копайскій, канадскій, терпентинъ. Смолы встрѣчаются въ растеніяхъ въ смѣси съ растительною слизью и гумми и называются КАМЕДИСТЫМИ или СЛИЗЕВЫМИ смолами, напр., обыкновенный ладанъ. Настоящія смолы представляютъ твердыя камфорныя вещества, окрашенныя въ желтый и бурый цвѣта. Въ чистомъ видѣ онѣ не безцвѣтны, легкоплавки и могутъ кристаллизоваться.

Большая часть изъ нихъ нерастворима въ водѣ, хотя есть отчасти растворимыя смолы, напр. Gummi-gut, растворимы въ спиртѣ, эфирѣ и эфирныхъ маслахъ. Спиртовые растворы и растворы смолъ въ терпентинномъ маслѣ составляютъ лаки. По своимъ химическимъ свойствамъ большинство смолъ является слабыми кислотами и ангидридами кислотъ. Онѣ растворяются въ щелочахъ образуя смоляныя мыла. Лучше изслѣдована КАНИФОЛЬ (Colophonium) находящаяся въ терпентинѣ. При перегонкѣ терпентиннаго масла канифоль остается въ видѣ сплавленной массы. Канифоль есть вещество аморфное, болѣе или менѣе окрашенное. Французская канифоль почти безцвѣтна; русская-темнаго цвѣта. Въ канифоли имѣется много кислотъ: АБІЕТИНОВАЯ, ПИМАРОВАЯ, СИЛЬВИНОВАЯ и др. По Шкателовичу, занимавшемуся изученіемъ смолъ, всѣ эти кислоты суть видоизмѣненія кислоты сильвиновой, извѣстной въ трехъ изоморфныхъ модификаціяхъ: α, β, γ сильвиновыя кислоты.

α сильвиновая кислота и есть обыкновенная кислота, находящаяся въ канифоли; французская канифоль почти сплошь состоитъ изъ нея. Для полученія чистой сильвиновой кислоты обрабатываютъ измельченную канифоль холоднымъ 70% спиртомъ; растворяютъ въ крѣпкомъ горячемъ спиртѣ и по прибавленію воды выдѣляется въ кристаллахъ α сильвиновая кислота.

β и γ сильвиновыя кислоты получаются изъ α кислоты, дѣйствіемъ соляной или сѣрной кислотъ. Происходятъ измѣненія: свойствъ, точки плавленія, растворимости, кристаллической формы солей.

β сильвиновая кислота-пимаровая находится въ маслѣ изъ иглъ сибирскаго кедра. Если подвергнуть α или β сильвинныя кислоты перегонкѣ, то образуется γ кислота. Сильвиновая кислота сильно поглощаетъ кислородъ, превращаясь въ неизслѣдованную некрпста лическую кислоту. Другія смолы до сихъ поръ мало изслѣдованы.

МОСКОВСКОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХН. УЧИЛИЩЕ БИБЛИОТЕКА

КОНЕЦЪ.