

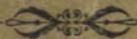
# Лабораторныя химико-препаративныя упражненія.

Методы полученія промежуточныхъ  
продуктовъ искусственныхъ органи-  
ческихъ пигментовъ изъ исходныхъ  
матеріаловъ.

*С. Г. Шиманскій.*

Ад. профессоръ Рижскаго Политехническаго Института.

Изданіе автора. Складъ изданія: Рига, Политехнической  
Институтъ.



**РИГА.**

Типо-литографія Л. Бланкенштейна. Ткацкая ул. № 13.

**1908.**

# Лабораторныя химико - препаративныя упражненія.

Методы полученія промежуточныхъ  
продуктовъ искусственныхъ органи-  
ческихъ пигментовъ изъ исходныхъ  
матеріаловъ.

*С. Г. Шиманскій,*

Ад. профессоръ Рижскаго Политехническаго Института.

Изданіе автора. Складъ изданія: Рига, Политехническій  
Институтъ.



**РИГА.**

Типо-литографія Л. Бланкенштейна, Ткацкая уд. № 13.

**1907.**

РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ

РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ - ОЛИМП

РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ

РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ  
РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ  
РИЖСКОЕ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ

Съ разрѣшенія Директора Рижскаго Политехническаго Института.

АТМУ

ГОДУ

0 2 121

ПРЕДИСЛОВІЕ

**Посвящается**

дорогому брату

**Константину Георгіевичу Шиманекому.**



## ПРЕДИСЛОВІЕ.

---

Сильное развитіе въ Россіи мануфактурной промышленности, блестящее состояніе, до котораго она достигла въ послѣдній періодъ времени, громадное потребленіе красильными и набивными заводами искусственныхъ органическихъ пигментовъ, различныя неудобства пересылки изъ заграницы этихъ продуктовъ и цѣлесообразная таможенная тарификація сырыхъ и полуобработанныхъ продуктовъ переработки газоваго дегтя побудили многія извѣстныя Германскія фирмы пооткрывать у насъ въ видѣ опыта филиальныя отдѣленія (и торговыя конторы) своихъ центральныхъ учреждений, т. е. главныхъ пигментныхъ фабрикъ. Опытъ увѣнчался полнымъ успѣхомъ, такъ какъ сбытъ красокъ на новомъ мѣстѣ оказался вполнѣ обеспеченнымъ, затраты на первоначальное устройство и оборудованіе заводовъ покрылись доходами, и вообще общій приходъ значительно превысилъ текущій расходъ. Благодаря всему этому предпріятія окрѣпли, стали, затѣмъ, расширяться, и теперь быстро идутъ впередъ по пути своего дальнѣйшаго роста.

Относительно служебнаго персонала упомянутыхъ заводовъ придется сказать слѣдующее. Еще недалеко то время, когда вся административная и главная исполнительная части мануфактуръ находились въ рукахъ иностранцевъ; русскимъ же предоставлялась одна черная работа. Начиная

со второй половины прошлаго столѣтія должности директоровъ, колористовъ и др. стали понемногу замѣщаться лицами русскаго происхожденія, и теперь мы въ значительной степени (къ сожалѣнію еще далеко не совсѣмъ) обходимся собственными силами.

Воспитанники нашихъ высшихъ учебныхъ заведеній (отчасти дополнившіе свои познанія и опытъ въ германскихъ специальныхъ школахъ) сумѣли успѣшно справиться съ своеобразными задачами этой отрасли промышленности и повести заводское производство въ крупномъ масштабѣ не хуже иностранныхъ специалистовъ. Иначе обстоитъ дѣло съ заводами, приготавливающими искусственные органическіе пигменты. Какъ я только что упомянулъ, эти предпріятія зародились у насъ лишь недавно. Основатели и собственники иностранцы при всемъ желаніи не могли бы вначалѣ пригласить къ себѣ на службу русскихъ химиковъ, такъ какъ послѣдніе не обладали въ то время соотвѣтствующей подготовкой; но и теперешняя подготовка нашихъ химиковъ является далеко недостаточной для того, чтобы можно было надѣяться на подобное приглашеніе со стороны директоровъ названныхъ заводовъ. Это обстоятельство уже обратило на себя вниманіе нашихъ высшихъ техническихъ учебныхъ заведеній, и въ настоящее время послѣднія озабочены измѣненіемъ программы преподаванія химіи органическихъ пигментовъ и препаративныхъ упражненій въ красильныхъ лабораторіяхъ согласно съ современнымъ положеніемъ даннаго вопроса. Во всякомъ случаѣ намъ приходится считаться съ тѣмъ фактомъ, что заводы смоляныхъ красокъ находятся по сію пору въ рукахъ иностранцевъ и ведутся пока почти исключительно иностранцами-же.

Основывая у насъ новые заводы, зарождая и развивая такимъ образомъ новыя отрасли промышленности, удѣляя намъ, хотя и весьма незначительную, часть своихъ духовныхъ и матеріальныхъ богатствъ, давая заработокъ нашему

### III

трудоному люду, иностранцы приносять намъ несомнѣнную пользу; но не надо забывать, что они для насъ совершенно чужіе люди, а потому трудно полагать, чтобы благо нашей страны было очень близко ихъ сердцу. Вполнѣ естественно, что иностранцы, затѣвая въ Россіи какое либо предпріятіе, руководятся при этомъ только тѣми выгодами, которыя они предусматриваютъ или ожидаютъ исключительно для себя. Осуществивши, затѣмъ, задуманное дѣло, они продолжаютъ заботиться только о своей пользѣ; съ нашими же интересами они считаются лишь постольку, поскольку при этомъ могутъ обезпечиться ихъ собственные интересы.

Разрѣшеніе вопроса столь желательнаго перехода въ наши руки фабрикаціи смоляныхъ пигментовъ значительно ускорится послѣ того, какъ у насъ начнутъ болѣе энергично заботиться о подготовкѣ собственныхъ спеціалистовъ; для этого намъ необходимо соотвѣтственно измѣнить и пополнить программы преподаванія химіи пигментовъ и упражненій по препаративнымъ работамъ въ красильныхъ лабораторіяхъ нашихъ высшихъ техническихъ учебныхъ заведеній; затѣмъ, что еще важнѣе, открыть возможно скорѣе профессионально-мануфактурныя школы, подходящія подъ типъ спеціальныхъ колористическихъ учебныхъ заведеній Германіи (\*).

Что касается до научной литературы, то, по мѣрѣ того, какъ мануфактуры переходили изъ рукъ иностранцевъ въ руки русскихъ, развивалась и русская литература по химической технологіи волокнистыхъ веществъ. Въ настоящее время уже имѣется извѣстный выборъ руководствъ для теоретическаго и практическаго ознакомленія съ этимъ предметомъ. То-же самое можно сказать (даже еще въ большей степени) относительно руководствъ по неоргани-

---

\*) Данный вопросъ подробно разобранъ мною въ брошюрѣ: „О практической важности профессионально-мануфактурнаго образованія для Россіи“ 1906 г. С. Г. Шиманскаго.

ческой и органической химіямъ, съ которыми такъ тѣсно связаны съ одной стороны искусство колористики, а съ другой стороны общее красочное производство. Крайне, однако, бѣдна наша литература по спеціальной химіи органическихъ пигментовъ (что, впрочемъ, въ виду вышесказаннаго, и не удивительно); значеніе-же ея настолько возросло, что настоятельная нужда въ руководствахъ такого рода становится все болѣе и болѣе ощутительной.

Побуждаемый горячимъ желаніемъ увидѣть возможно скорѣе на упомянутыхъ заводахъ своихъ химиковъ (соотечественниковъ), я рѣшилъ выпустить въ свѣтъ этотъ скромный трудъ. Такимъ образомъ я пополняю по мѣрѣ силъ и возможности то незначительное количество русскихъ литературныхъ источниковъ, изъ которыхъ учащіеся могутъ черпать свѣдѣнія, указанія и данныя относительно практическихъ занятій въ красочныхъ лабораторіяхъ нашихъ учебныхъ заведеній. Къ моему сожалѣнію я долженъ былъ ограничиться пока лишь описаніемъ методовъ полученія только однихъ промежуточныхъ продуктовъ искусственныхъ органическихъ пигментовъ изъ исходныхъ матеріаловъ и приведеніемъ практическихъ примѣровъ приготовленія такихъ, откладывая на будущее время изданіе труда по химіи пигментовъ; полагаю, однако, что, принимая во вниманіе все вышесказанное, и такое неполное руководство окажется не бесполезнымъ для лицъ, преслѣдующихъ намѣченную мною цѣль, такъ какъ имъ во всякомъ случаѣ придется основательно изучить методы приготовленія промежуточныхъ продуктовъ, имѣющихъ особенно большое значеніе при фабрикаціи искусственныхъ органическихъ пигментовъ.

При своемъ долготѣнемъ завѣдываніи практическими занятіями сначала въ органической, затѣмъ въ красильной лабораторіяхъ Рижскаго Политехническаго Института я имѣлъ достаточно времени и возможности наблюдать за особенностями пріемовъ неумѣлой и робкой работы начи-



нающихъ, примѣчать тѣ затрудненія, съ которыми имъ, по неопытности, приходилось бороться и уяснить себѣ ихъ нужды. У меня сложилось извѣстное убѣжденіе (быть можетъ и ошибочное) относительно системы преподаванія, распредѣленія занятій и выбора практическихъ примѣровъ, при которыхъ достигается наибольшая скорость усваиванія интересующаго насъ предмета.

Въ предлагаемомъ руководствѣ я постарался (пользуясь своимъ опытомъ) привести возможно большее количество примѣровъ для того, чтобы завѣдующій практическими занятіями имѣлъ возможность разнообразить упражненія и задавать учащимся, работающимъ въ близкомъ другъ съ другомъ сосѣдствѣ, различныя препаративныя задачи. Это полезно благодаря тому, часто наблюдаемому, явленію, что если, напр. задать цѣлой группѣ учащихся одну и ту-же математическую задачу, то рѣшить такую вполне самостоятельно и закончено лишь небольшая часть ея, а большая часть воспользуется чужими знаніями и умѣніемъ; то-же самое нерѣдко происходитъ и со всякой другой ученической работой, если поручить ее нѣсколькимъ лицамъ сразу: — выполнять такую самостоятельно далеко на всѣ. Мнѣ приходилось слышать отъ нѣкоторыхъ, принявшихъ слишкомъ близко къ сердцу подобный опытъ, такія сужденія относительно диссертаций, представленныхъ двумя авторами: „Тутъ, вѣроятно, одинъ работалъ, а другой мѣшалъ.“ Какъ при различныхъ математическихъ задачахъ отсутствуетъ соблазнъ попользоваться рѣшеніемъ сосѣда, такъ и при различныхъ лабораторныхъ примѣрахъ практическихъ упражненій затрудняется возможность облегчить свою работу на чужой счетъ, а развиваются собственныя находчивость, опытность и вообще самостоятельность. При подобномъ распредѣленіи работы выносимая практикантомъ изъ лабораторіи польза усугубится именно тогда, когда онъ станетъ присматриваться и къ работѣ сосѣдей.

Кромѣ примѣровъ приготовленія промежуточныхъ продуктовъ, я привожу еще примѣры наиболѣе важныхъ химическихъ операций, превращеній и т. п., съ которыми долженъ ознакомиться практикантъ передъ тѣмъ какъ начать препаративную работу по органическимъ пигментамъ.

Считаю необходимымъ прибавить, что руководство это предназначается для лицъ, обладающихъ уже достаточнымъ запасомъ знаній по физикѣ и органической химіи, практической опытностью по приготовленію химическихъ препаратовъ, умѣніемъ обращаться съ приборами и пр.; поэтому я не вездѣ въ примѣрахъ упоминаю объ опасностяхъ, сопряженныхъ съ той или другой химической реакціей, о различныхъ предосторожностяхъ и т. п.

Передъ тѣмъ какъ приступить къ изложенію методовъ приготовленія промежуточныхъ продуктовъ окинемъ бѣглымъ взглядомъ ступени перехода сырыхъ матеріаловъ въ пигменты.

При сухой дестилляціи дерева, торфа, бурога угля, каменнаго угля и т. п. получается, вмѣстѣ съ горючими газами, маслянистый продуктъ, окрашенный угольными частичками въ черный цвѣтъ, называемый смолой или дегтемъ. Составъ смолы весьма сложный и непостоянный; онъ зависитъ отъ природы выдѣляющихся веществъ (различныхъ при различныхъ матеріалахъ), отъ температуры, давленія, продолжительности нагрѣванія и др. условій. При дестилляціи каменнаго угля получается продуктъ наиболѣе богатый содержаніемъ ароматическихъ соединений; поэтому каменноугольная смола и представляетъ собою вещество, наиболѣе пригодное для фабрикаціи пигментовъ.

Каменноугольный деготь получается, какъ побочный продуктъ, при свѣтильногазовомъ и коксовомъ производствахъ и перерабатывается особымъ образомъ.

При дестилляціи каменноугольно-газоваго дегтя получаютъ газообразный, водный, маслянистый и твердый продукты; маслянистый продуктъ содержитъ около 100 ве-

ществъ, найденныхъ съ большей или меньшей степенью вѣроятности; между ними находятся вещества, примѣняемые при фабрикаціи красокъ, а именно: бензолъ, толуолъ, ксилолы, фенолы, крезолы, нафталинъ, антраценъ и др., а также вещества идущія на другія цѣли.

Раздѣленіе содержащихся въ сыромъ дегтѣ веществъ представляется задачей весьма трудной и разрѣшается путемъ дробной перегонки. Передъ тѣмъ какъ предпринять разложеніе дегтя на его составныя части посредствомъ дегилляціи, необходимо его отдѣлить возможно полнѣе путемъ отстаиванія отъ амміачной воды; послѣ этого деготь разгоняють на нѣсколько большихъ фракцій, причемъ выдѣляющіеся пары состоятъ сначала изъ свѣтлага газа, углекислага аммонія и пр. Такимъ образомъ при первой дестилляціи получаютъ слѣдующіе отгоны: предгонъ или приголовокъ, легкое, среднее, тяжелое и зеленое (благодаря своему цвѣту) или антраценовое масло. Остатокъ въ перегонномъ кубѣ называется пѣкомъ; онъ содержитъ угольныя частицы, незначительныя количества хризена, пирена и др. веществъ. Пекъ идетъ на приготовленіе брикетовъ и т. п.; изъ него можно получить, путемъ дальнѣйшаго нагрѣванія, газъ и коксъ. Отдѣльныя фракціи поступаютъ въ дальнѣйшую переработку сообразно съ ихъ физическими и химическими свойствами; а именно, ихъ подвергаютъ повторной фракціонной дестилляціи, промываютъ водой, кислотами и щелочами; кромѣ того, выкристаллизовывающіеся тѣла подвергаютъ холодному и горячему прессованію.

Разсмотримъ нѣсколько подробнѣе эту сложную переработку (по Lunge). I. фракція, до 170°. Амміачная вода. Предгонъ. Послѣдній при ректификаціи даетъ: 1. продуктъ до 110°, химически промытый, перегнанный паромъ даетъ: а) 90 проц. бензолъ, б) слабый бензолъ, который поступаетъ къ I, 2). 2) Продуктъ до 140°; обработанный какъ 1, даетъ: а) 90 проц. бензолъ, б) 50 проц. бензолъ, с) среднюю фракцію, которую снова перегоняють, д) раст-

ворную нефть. 3) Продуктъ до  $170^{\circ}$ ; — обработанный какъ 1 и 2, даетъ: а) растворную нефть, б) гарную нефть, с) остатокъ, который поступаетъ къ II.

II. фракція отъ  $170$  до  $230^{\circ}$  = среднее масло. Промытая ѳдкимъ натромъ даетъ: 1) Масло, которое при перегонкѣ даетъ: а) дестиллатъ до  $170^{\circ}$ , поступающій къ I, 3, б) — до  $230^{\circ}$  даетъ нафталинъ, с) остатокъ; прибавляютъ къ III. 2) Щелокъ, разложенный угольной кислотой, даетъ: а) водный растворъ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; къ нему прибавляютъ известь и снова употребляютъ въ дѣло, б) сырой фенолъ; его очищаютъ и получаютъ: а) карболовую кислоту. 3) Отпадочныя масла, которыя прибавляютъ къ II.

III. фракція, отъ  $230$  до  $270^{\circ}$  = тяжелое масло (пока не выдѣляется твердаго вещества) можетъ перерабатываться на карболовую кислоту и на нафталинъ; обыкновенно примѣняется какъ креозотовое масло для консерв. пропитыванія различн. вещ.; иногда раздѣляютъ на: а) креозотовое масло для пропитыванія, б) смазочное масло.

IV. фракція. Антраценовое масло. Фильтруютъ или прессуютъ на холоду; даетъ: 1) масла; ихъ перегоняютъ и получаютъ: а) твердый дестиллатъ; обрабатываютъ вмѣстѣ съ IV, 2, б) жидкій дестиллатъ; прибавляютъ къ III, б) или снова перегоняютъ, с) остатокъ: смола, коксъ и т. п. 2) остатокъ; нагрѣтымъ прессуютъ и получаютъ: а) масла, обработ. какъ IV, 1; б) сырой антраценъ; моятъ нефтью и получаютъ: а) антраценъ, 3) растворъ, котор. дестиллируютъ и получаютъ аа) нефть; снова примѣняютъ для промываній, bb) фенантренъ и т. п.; сжигаютъ для получения сажи.

V. Пекъ. Идетъ на выдѣлку брикетовъ и т. п. Иногда перегоняютъ и получаютъ 1) сырой антраценъ, обработ. какъ IV, 2; 2) смазочное масло, прибавляютъ къ III или III, б; 3) остатокъ — коксъ.

Этотъ обзоръ во всякомъ случаѣ слишкомъ кратокъ: на самомъ дѣлѣ получается гораздо большее количество тѣлъ.

Что касается до каменноугольно-коксового дегтя, то прежде при полученіи кокса вовсе не обращали вниманія на этотъ цѣнный продуктъ, и онъ пропадалъ совершенно непроизводительно; теперь же коксовальныя печи снабжены всѣми приспособленіями для улавливанія газообразныхъ и жидкихъ отгоновъ. Смола на особыхъ заводахъ подвергается дробной перегонкѣ для выдѣленія бензола, антрацена и пр.

Изъ газовъ коксовальнаго производства также получаютъ исходные матеріалы для приготовленія красокъ, а именно: при помощи охлажденія и промывки тяжелыми маслами. Слѣдуетъ замѣтить, что коксовое производство въ Россіи укрѣпляется нынѣ на вполнѣ рациональныхъ началахъ.

Въ послѣдній періодъ времени русская техника сдѣлала значительный прогрессивный шагъ въ области производства ароматическихъ углеводородовъ изъ минеральныхъ маселъ. Съ гордостью можно сказать, что въ этомъ вопросѣ мы подвинулись впередъ значительно дальше чѣмъ Западная Европа. Въ настоящее время у насъ (въ Кинешмѣ) функционируетъ заводъ Бензол-Анилиноваго Товарищества, вырабатывающій ароматическіе углеводороды изъ сырой нефти и нефтяныхъ остатковъ по способу А. Н. Никифорова (\*).

Для переработки рекомендуется брать сырую нефть, причемъ различные сорта послѣдней существенно вліяютъ на составъ и количество получаемыхъ конечныхъ продуктовъ, т. е. ароматическихъ соединений. Нефтяные остатки перерабатываются при болѣе высокой температурѣ чѣмъ сырая нефть. Исходный матеріалъ подвергаютъ т. н. двой-

---

\*) Подробности можно найти въ журналахъ: „Извѣстія общества для содѣйствія улучшенію и развитію мануфактурной промышленности“ 1904 г., № 5, стр. 205. Статья В. Н. Оглоблина и „Zeitschr. f. Farb.- u. Text.-Chemie“ 1904, № 16.

ному разложению. Первое разложение ведутъ въ чугунныхъ цилиндрическихъ ретортахъ, вмазанныхъ въ особую печь и нагрѣваемыхъ до  $525\text{--}550^{\circ}$  Ц. Послѣ цѣлаго ряда операций получаютъ газообразные продукты (которые могутъ служить для нагрѣванія) и смолообразная жидкость, называемая полезнымъ дегтемъ.

Полезный деготь подвергаютъ дробной перегонкѣ въ кубахъ, снабженныхъ небольшими дефлегматорами, раздѣляя на пять фракцій (до  $100^{\circ}$ , —  $130^{\circ}$ , —  $160^{\circ}$  —  $180^{\circ}$ , —  $200^{\circ}$ ) и остатокъ (выше  $200^{\circ}$  Ц.). Полученные погоны подвергаютъ второму разложению, съ каковою цѣлью ихъ впускаютъ въ систему цилиндрическихъ ретортъ, нагрѣваемыхъ до  $700\text{--}1200^{\circ}$  Ц., смотря по роду разлагаемаго погона. Давленіе поддерживаютъ при двухъ атмосферахъ.

Послѣ ряда операций получается т. н. ароматическій деготь, содержащій бензолъ, его гомологи, нафталинъ, антраценъ и пр. Несгустившіеся газы отводятся въ газгольдеръ. Газы второго и перваго разложенія можно утилизировать какъ горючій матеріалъ для нагрѣванія ретортъ и для освѣщенія.

Для выдѣленія изъ ароматическаго дегтя ароматическихъ соединений, его подвергаютъ дробной перегонкѣ въ особыхъ кубахъ съ дефлегматорами. Первый погонъ до  $120^{\circ}$  Ц. представляетъ т. н. сырой бензолъ; онъ содержитъ чистый бензолъ, толуолы, частью ксилолы, псевдокумоль и др. вещ.; совершенно отсутствуютъ съру содержащія органическія соединения, напр. тіофенъ и его гомологи, гидросоединенія и другія вещества, сопровождающія сырой бензолъ, получаемый изъ каменноугольнаго дегтя. Погоны до  $160^{\circ}$ ,  $180^{\circ}$  и  $200^{\circ}$  Ц. собираютъ отдѣльно и снова разлагаютъ въ особыхъ печахъ. Фракція выше  $200^{\circ}$  Ц., называемая ароматической смолой, служатъ для полученія нафталина, антрацена и др. соединений, послѣ отгона которыхъ остается пекъ.

Очистка бензола и его гомологовъ ограничивается вторичной перегонкой таковыхъ въ кубахъ, снабженныхъ дефлегматорами съ хорошимъ охлажденіемъ. Разбиравшаяся выше очистка помощію щелочей, кислотъ и пр. въ данномъ случаѣ является излишней, такъ какъ въ ароматическихкихъ углеводородахъ, получаемыхъ по способу А. Н. Никифорова отсутствуетъ примѣсъ оснований, кислотъ, феноловъ и др. Слѣдуетъ еще добавить, что полученные такимъ образомъ ароматическія соединенія обладаютъ всѣми свойствами таковыхъ, получаемыхъ помощію другихъ (вышеописанныхъ) способовъ. Изъ нихъ удалось получить рядъ разнообразныхъ и превосходныхъ красокъ.

Благодаря недостаточности газовыхъ и коксовыхъ заводовъ перегонка каменноугольнаго дегтя не могла до сихъ поръ развиваться у насъ въ достаточной степени, поэтому Россія нуждается еще и до сихъ поръ въ привозѣ продуктовъ переработки смолы для полученія искусственныхъ органическихкихъ пигментовъ.

Большія надежды можно возлагать на развитіе у насъ переработки нефти и нефтегазоваго дегтя на тѣла ароматическаго ряда, такъ какъ въ Россіи имѣется неисчерпаемый запасъ сырого матеріала (нефти) и получаемые по вышеописанному способу ароматическіе углеводороды (какъ сообщаетъ В. Н. Оглобинъ) по чистотѣ значительно превосходятъ таковые изъ каменноугольной смолы.

Изъ полученныхъ такимъ образомъ углеводородовъ лишь немногіе пригодны для непосредственнаго приготовленія красокъ; большинство же ихъ должно быть предварительно переведено рядомъ химическихкихъ превращеній въ другія соединенія: амидотѣла, фенолы, сульфокислоты и др.; всѣ эти вещества и представляютъ собою тѣ промежуточные продукты, о которыхъ мы будемъ говорить въ этомъ руководствѣ и которые, при помощи дальнѣйшихъ реакцій, комбинацій и т. д., превращаются въ самые пигменты. Главными операціями, посредствомъ которыхъ при-

готовляютъ субституціонные продукты углеводовъ, считаются 1) нитрированіе и 2) сульфурірованіе. Важнѣйшими промежуточными тѣлами считаются амидныя (типа анилина) и гидроксильныя (типа фенола) соединенія ароматическаго ряда; эти вещества вообще отличаются значительно большей способностью къ реакціямъ по сравненію со многими углеводородами.

Въ заключеніе выражаю пожеланіе, чтобы молодая у насъ смолянокрасочная промышленность развилась до высокой степени процвѣтанія и чтобы въ скоромъ времени наши спеціалисты химики начали успѣшно конкурировать со своими иностранными коллегами и на этомъ поприщѣ, а тѣмъ самымъ принесли огромную пользу родной странѣ. —

*С. Г. Шиманскій.*

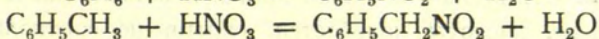
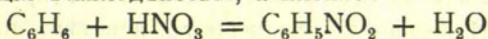
РИГА.  
1907 г. Іюль.



## Нитрирование.

Подъ процессомъ нитрирования подразумѣваютъ замѣщеніе водородныхъ атомовъ въ углеводородахъ одноатомнымъ радикаломъ азотной кислоты  $\text{NO}_2$ , называемымъ группою нитро. Такъ какъ намъ придется имѣть дѣло съ веществами, принадлежащими къ исключительно ароматическому ряду, то мы и займемся разборомъ методовъ введенія одной или нѣсколькихъ нитрогруппъ въ ядро или въ боковую цѣпь ароматическихъ соединений.

По количеству вошедшихъ группъ различаютъ моно- и поли-нитропроизводныя. Приведенные примѣры поясняютъ происходящія взаимодействія, а именно:



Къ нитрирующимъ веществамъ относятся слѣдующія:

1) Азотная кислота различныхъ концентрацій (отъ 1:3 до дымящейся —). 2) Смѣсь азотной и сѣрной ( $66^\circ$ ) кислотъ (наиболѣе часто употребляемая смѣси содержатъ отъ 25 до 43 %  $\text{HNO}_3$ ), называемая нитрирующей смѣсью. 3) Смѣсь сѣрной кислоты и селитры. Сѣрная кислота служитъ, главнымъ образомъ, какъ водоотнимающее средство, а въ смѣси съ селитрой, кромѣ того, для освобожденія изъ последней азотной кислоты.

Разнообразные способы осуществленія нитрирования зависятъ отъ исходныхъ матеріаловъ, такъ какъ они неодинаково поддаются введенію нитрогруппъ; напр. весьма легко нитрируется феноль, труднѣе бензолъ, еще труднѣе

хлорбензолъ и т. д. Большая разница между методами нитраціи различныхъ тѣлъ видна, напр. изъ того обстоятельства, что дѣйствіе концентрированной азотной кислоты на фенолъ настолько энергично, что ее необходимо разбавить водой; въ то время какъ при нитрированіи бензола (для облегченія отщепленія воды) необходимо прибавлять къ азотной кислотѣ концентрированную сѣрную кислоту; поэтому въ каждомъ отдѣльномъ незнакомомъ случаѣ приходится опредѣлять опытами наиболѣе благопріятныя условія нитрацій; такія предварительныя испытанія и изслѣдованія производятъ, конечно, надъ незначительными количествами взятаго соединенія.

Методы нитрированія ароматическихъ углеводовъ выполняются слѣдующимъ образомъ. Нитрируемое вещество вносятъ въ нитрирующую жидкость, или-же, наоборотъ, приливаютъ нитрирующую жидкость къ нитрируемому веществу. Въ томъ случаѣ, когда нитрируемое жидкое вещество не смѣшивается съ нитрирующей кислотой, взаимодѣйствіе возбуждаютъ и ускоряютъ усерднымъ и тѣснымъ размѣшиваніемъ обѣихъ жидкостей, причемъ реакціонную смѣсь сначала охлаждають, а затѣмъ нагрѣваютъ. Излишекъ кислоты колеблется, смотря по соотношеніямъ растворимости и другимъ свойствамъ входящихъ веществъ, между 20 и 30 0/0.

Твердыя вещества растворяютъ или суспендируютъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ, а затѣмъ прибавляютъ малыми порціями нитрирующую смѣсь, соблюдая вышеприведенное правило относительно температуры. Излишекъ кислоты колеблется между 5 и 20 0/0, но при многократномъ нитрированіи излишекъ кислоты можетъ доходить до 75 0/0.

Если тѣло нитрируется очень легко, то воздѣйствіе умѣряютъ а) примѣненіемъ азотной кислоты, разбавленной водой, б) раствореніемъ нитрируемаго вещества въ такомъ растворителѣ, который не измѣняется отъ дѣйствія азотной

кислоты; къ такимъ растворителямъ относится, напр. ледяной уксусъ. с) Можно поступать и наоборотъ, т. е. вводить вещество въ разбавленную азотную кислоту или въ смѣсь азотной кислоты и ледяного уксуса.

Въ общемъ легко нитрирующіяся вещества вносятъ при хорошемъ помѣшиваніи въ разбавленную (1 : 3) азотную кислоту или же въ растворъ селитры, смѣшанный съ сѣрной кислотой, причемъ температура реакціонной смѣси не должна превышать 25—30°. Если требуется ввести нѣсколько нитрогруппъ, то вещества обрабатываютъ сначала слабыми кислотами, затѣмъ постепенно повышаютъ степени ихъ концентрацій и заканчиваютъ реакціи съ концентрированными кислотами.

Если данное тѣло умѣренно сопротивляется процессу нитрированія, то его вносятъ въ концентрированную или дымящуюся азотную кислоту и подвергаютъ надлежащей обработкѣ.

Наконецъ, если тѣло упорно сопротивляется нитрированію, то отщепленіе воды облегчается прибавкой конц. сѣрной кислоты къ обыкновенной или дымящейся азотной кислотѣ. Въ данномъ случаѣ можно поступать двояко: или вносить нитрируемое вещество въ нитрирующую смѣсь, или прибавлять азотную кислоту къ раствору тѣла въ конц. сѣрной кислотѣ, причемъ при обработкѣ въ сѣрно-кисломъ растворѣ иногда примѣняютъ вмѣсто азотной кислоты-селитру. Для введенія нѣсколькихъ нитрогруппъ цѣлесообразнѣе всего данное тѣло предварительно сульфуровать, и полученныя сульфокислоты внести въ конц. азотную кислоту; при этомъ  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы замѣняются вполне или отчасти  $\text{NO}_2$ -группами.

При нитрированіи большую роль играютъ а) количество азотной кислоты (а именно: въ нѣкоторыхъ случаяхъ примѣняютъ излишекъ азотной кислоты, а въ другихъ случаяхъ — вычисленное по теоріи) и б) температура (а именно: при введеніи одной группы, въ большинствѣ

случаевъ, необходимо охлажденіе, нерѣдко даже до нуля; при введеніи многихъ нитрогруппъ реакціонную смѣсь обыкновенно нагрѣваютъ). Если нитрируемое тѣло не растворяется въ нитрирующемъ веществѣ, то реакціонную смѣсь при концѣ обработки, для заканчиванія реакціи нагрѣваютъ чаще всего до 40—60°; если же оно растворяется въ послѣднемъ, то температуру раствора поддерживаютъ при 0—15° или при 20—40°, смотря по числу вводимыхъ нитрогруппъ.

Въ общемъ можно сказать, что процессъ нитрированія идетъ тѣмъ легче, чѣмъ большее количество алкильныхъ группъ содержитъ углеводородъ. Большое вліяніе оказываютъ также тѣ положенія, которыя занимаютъ въ ядрѣ уже присутствующіе субституэнты; затѣмъ, то обстоятельство: являются-ли группы  $\text{NH}_2$  или  $\text{OH}$  (у аминовъ и феноловъ) свободными (напр.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) или ихъ водородные атомы замѣщены какими нибудь остатками (напр.  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{OC} - \text{CH}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ ).

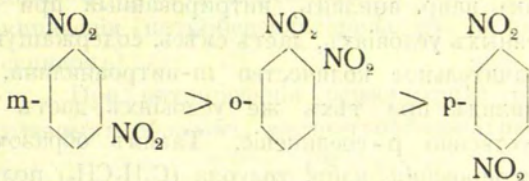
Что касается до нитраціи боковой цѣпи, то такая идетъ съ большимъ трудомъ; для этого, по опытамъ М. И. Коновалова, необходимо примѣнять слабую азотную кислоту (уд. в. 1,075), т. е. разбавленную настолько, чтобы она не дѣйствовала на ароматическое ядро, и вести нитрацію при нагрѣваніи.

При нитрированіи бензола и его производныхъ выяснились слѣдующія закономерности.

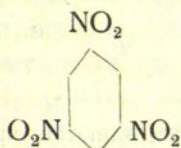
1) При обработкѣ бензола нитрирующей смѣсью или дымящейся азотной кислотой, въ ядро входитъ только одна нитрогруппа, и т. обр. получается только одно мононитросоединеніе ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ).

2) При нитрированіи бензола смѣсью дымящейся азотной и конц. сѣрной кислотъ при болѣе высокой температурѣ образуются: *m*-динитробензолъ, небольшое

количество о-динитробензола и еще меньше р-динитробензола :



3) При еще болѣе сильномъ нитрированіи, а именно : при нагрѣваніи м-динитробензола со смѣсью азотной и дымящейся сѣрной кислотъ на 140°, образуется симметричный тринитробензолъ (1, 3, 5):



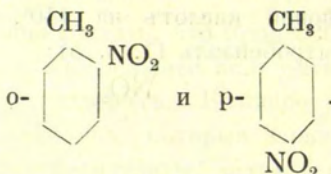
4) Нитрогруппами невозможно замѣнить всѣ шесть водородныхъ атомовъ бензола, но только — три.

5) Если въ ароматическихъ углеводородахъ находятся боковыя цѣпи соединений жирнаго ряда, то нитрогруппа, при обыкновенныхъ условіяхъ нитрированія, всегда входитъ въ ядро, но не въ боковую цѣпь.

6) При образованіи бидериватовъ имѣющіеся уже въ ядрѣ субституированные атомы или радикалы дѣйствуютъ направляющимъ образомъ на входящія нитрогруппы, причемъ мѣста, которыя займутъ послѣднія, опредѣляются по слѣдующимъ правиламъ замѣщенія :

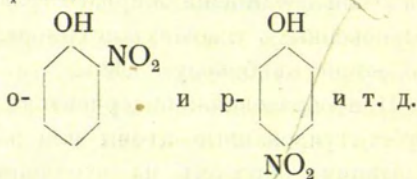
- а) Если уже имѣющійся субституэнтъ представляетъ собою галогенъ (Cl, Br, J), гидрокисль (OH), алькѣ-оксиль (OR), ацидѣоксиль (OCOR), амидо (NH<sub>2</sub>), алькѣамидо (NHR), ацидѣамидо (NHCOR) или вообще алкиль (R = C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>), то нитрогруппа вступаетъ въ орто- и пара-мѣста по отношенію къ нимъ. Присутствіе ацилового остатка въ амидогруппѣ (R<sub>1</sub>-NH-OC-R) имѣетъ еще большее вліяніе

на положеніе входящей нитрогруппы. Въ то время, какъ напр. анилинъ, нитрированный при обыкновенныхъ условіяхъ, даетъ смѣсь, содержащую весьма значительное количество *m*-нитроанилина, ацетъ-анилидъ при тѣхъ же условіяхъ даетъ преимущественно *p*-соединеніе. Такимъ образомъ, при нитрированіи, напр. толуола ( $C_6H_5CH_3$ ) получаютъ орто- и паранитротолуолъ (метапроизводнаго получается самое незначительное количество):

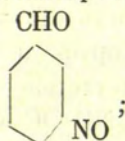


Изомеры отдѣляются другъ отъ друга посредствомъ дестилляціи въ вакуумѣ и вымораживанія твердаго *p*-нитротолуола.

При нитрированіи фенола получаютъ орто- и паранитрофенолъ :

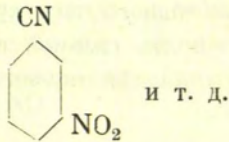


- b) Если ядро содержитъ : нитро ( $\text{NO}_2$ ), сульфо ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), карбоксильную ( $\text{COOH}$ ), альдегидную ( $\text{CHO}$ ), кето ( $\text{COR}$ ) или нитрильную (ціанистую) ( $\text{CN}$ ) группы, то нитрогруппа займетъ преимущественно *m*-мѣсто; напр. при нитрированіи бенцъальдегида получается, главнымъ образомъ, метанитробенцъальдегидъ :

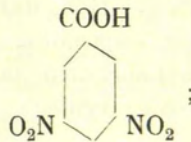


но образуется также некоторое количество о-соединения (р-нитробенцальдегидъ получается при кипяченіи нитробензилхлорида съ азотнокислымъ свинцомъ).

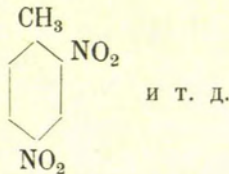
При нитрированіи бензонитрила получается, главнымъ образомъ, метанитробензонитрилъ:



- с) (Добавл. къ предыдущему.) Если тѣло содержитъ уже одну нитрогруппу, то вторая вступаетъ въ m-мѣсто по отношенію къ первой. Такимъ образомъ при нитрированіи нитробензола получается метадинитробензолъ, при нитрированіи послѣдняго получается тринитробензолъ (1, 3, 5); при нитрированіи m-нитробензойной кислоты получается динитробензойная кислота (1, 3, 5):



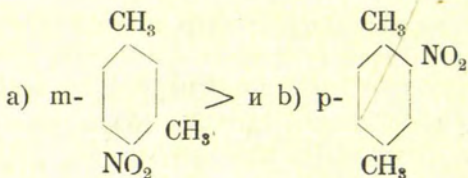
при нитрированіи о-нитротолуола получается динитротолуоль (1, 2, 4):



7) Образованіе тридериватовъ въ главныхъ чертахъ (какъ уже было видно изъ вышеупомянутаго случая с) слѣдуетъ общимъ правиламъ. Если оба (уже присутствующіе) субституэнта ориентируютъ вновь поступающую

нитрогруппу на назначенное для нея (по вышеописаннымъ правиламъ) свободное мѣсто, то она и занимаетъ таковое; если-же эти субституэнты по занимаемымъ ими самими положеніямъ, т. ск. указываютъ нитрогруппѣ на другія свободныя мѣста, то оба соотвѣтствующихъ изомера образуются одинъ вмѣстѣ съ другимъ, если только ориѣнтирующая сила одного изъ субституэнтовъ не оказывается значительно болѣе сильной таковой другого. Напр. гидроксильная группа дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ всѣ остальные субституэнты.

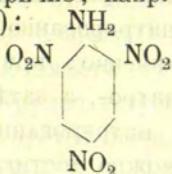
Весьма сложенъ процессъ нитрированія ксилола, при которомъ образуются многіе изомеры. Въ каменноугольномъ дегтѣ встрѣчаются всѣ три возможные по теоріи ксилола,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , трудно отдѣлимые другъ отъ друга благодаря близкимъ точкамъ кипѣнія; поэтому ихъ нитрируютъ въ общей смѣси. Въ техническомъ ксилолѣ содержатся: въ большемъ количествѣ метапроизводное, въ меньшемъ количествѣ р-ксилолъ и въ самомъ незначительномъ количествѣ о-ксилолъ. При нитрированіи этой смѣси получаютъ около пяти изомеровъ съ преобладающимъ количествомъ а) ассиметрическаго м-соединенія и небольшимъ количествомъ б) р-соединенія:



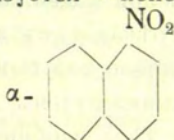
8) При образованіи тетрапроизводныхъ: а) несимметричные тридериваты даютъ обыкновенно при дальнѣйшемъ нитрированіи также несимметричные тетрадериваты; б) при введеніи въ монодериватъ, обладающій группами  $NH_2$ ,  $OH$  и т. д., трехъ нитрогруппъ, послѣдніе становятся



другъ къ другу симметрично; напр. анилинъ даетъ тринитроанилинъ (1, 2, 4, 6):

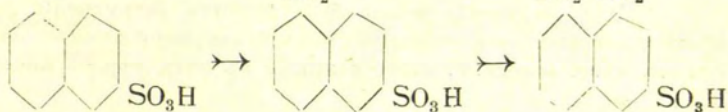
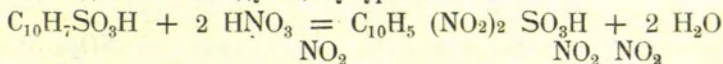


9) При конденсированныхъ ядрахъ возможны многіе мѣстные изомеры моонитросоединеній: а) при нитрировании нафталина образуется  $\alpha$ -моонитронафталинъ:



При дальнѣйшемъ нитрировании  $\alpha$ -нитронафталина, а также и при нитрировании различныхъ сульфокислотъ нафталина, видна та-же наклонность нитрогруппъ вступить въ  $\alpha$ -положеніе; только въ немногихъ случаяхъ это вступленіе наблюдается и въ  $\beta$ -положеніе. Такъ напр. изъ  $\alpha$ -нитронафталина образуются 1,5 и 1,8 динитронафталины. Закономѣрности нитрирования формулируются такъ: 1) если молекула содержитъ въ  $\alpha$ -мѣстѣ  $\text{NO}_2$  и  $\text{SO}_3\text{H}$  группы, то вновь вступающая нитрогруппа направляется преимущественно въ 1,5 и 1,8 мѣста; 2) если молекула содержитъ въ  $\beta$ -положеніи  $\text{SO}_3\text{H}$  группу, то вступающая нитрогруппа направляется въ наиболѣе удаленное  $\alpha$ -мѣсто или находящееся въ мета  $\alpha$ -положеніе; въ этомъ случаѣ не замѣчалось ни разу образования ортопроизводныхъ.

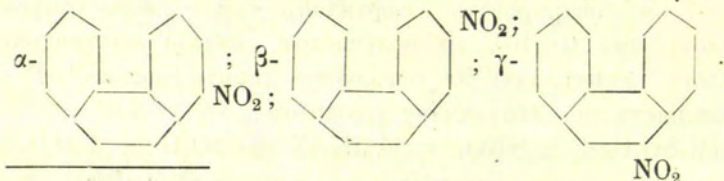
Если нитрировать нафталинъ -  $\beta$  - моосульфокислоту при 0—10°, то получается сначала моонитрокислота; затѣмъ, при 10° образуется динитрокислота. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:



б) Нитросоединений антрацена еще не получено; но антрахинонъ относится къ нитрированию до нѣкоторой степени подобно нафталину; а именно: при этомъ процессѣ образуются сначала  $\alpha$ -мононитро-, а затѣмъ — 1,5 и 1,8 динитропроизводныя. При нитровании нѣкоторыхъ производныхъ антрахинона можно достигнуть иного результата, если прибавить борную кислоту.

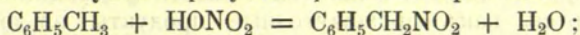
Нитрогруппа, находящаяся въ молекулѣ антрахинона, отличается особенно большою подвижностью и способностью къ реакціямъ. При нагреваніи съ алкилированными анилинами наступаетъ частичное возстановленіе; изъ динитроантрахиноновъ можно такимъ путемъ дойти до нитроаминоантрахиноновъ (каковыя тѣла вообще получаютъ довольно трудно). При нагреваніи съ известью или съ пиридиномъ, содержащимъ воду, нитрогруппа замѣщается гидроксиломъ; при нагреваніи со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия она замѣщается алкильоксигруппой, а при обработкѣ бисульфитомъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, — сульфогруппой. Аминоантрахиноны можно нитровать только въ томъ случаѣ, если защитить аминовыя группы помощію ацилированія (причемъ лучшимъ защитительномъ средствомъ оказалась щавелевая кислота); безъ такового образуются разлагающіеся нитрамыны (\*). Легко нитрируются алкилированные аминоантрахиноны, хотя при этомъ иногда наступаетъ частичное отщепленіе алкила.

с) При нитровании фенантрена возможны три изомерныхъ мононитрофенантреновыхъ соединеній:  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ :

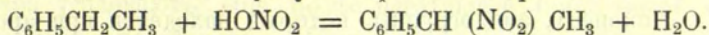


\*) Эти соединенія можно безъ особыхъ затрудненій превратить обратно въ амины обработкой нитрирующими веществами, напр. фенолами, растворенными въ конц. сѣрной кислотѣ и др.

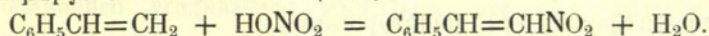
10) При нагреваніи въ нажимной стеклянкѣ (предосторожности на случай разрыва!) до 130° ароматическаго тѣла съ боковой цѣпью вмѣстѣ съ азотной кислотой (уд. в. 1,076) иногда нитрогруппа вступаетъ въ боковую цѣпь; напр. изъ толуола образуется фениль-нитрометанъ:



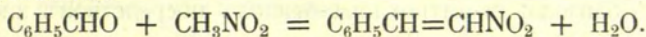
изъ этиль-бензола образуется фениль-нитроэтанъ:



Стироль при кипяченіи съ азотной кислотой также нитрируется въ боковой цѣпи:

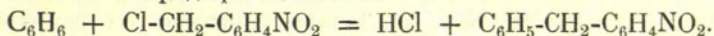


11) Ненасыщенные нитросоединенія образуются посредствомъ конденсаціи ароматическихъ альдегидовъ съ нитрометаномъ; напр. w-нитростироль — изъ бенцъальдегида и нитрометана:



12) Альдегиды жирнаго ряда (въ особенности формъ-альдегидъ) даютъ съ ароматическими нитросоединеніями (также нитрофенолами) нитропроизводныя дифениль-метана.

13) Для построенія высшихъ нитросоединеній иногда удобенъ синтезъ Friedel и Craft'a (\*), состоящій въ слѣдующемъ. Къ смѣси ароматическаго углеводорода и алкиль-хлорида прибавляютъ безводнаго хлористаго алюминія. При сильномъ выдѣленіи соляной кислоты образуется алкилированное въ ядрѣ соединеніе; аналогично этому можно получить тѣмъ же путемъ, напр. изъ нитробензиль-хлорида и бензола нитродифенилметанъ:



Слѣдуетъ имѣть въ виду, что при этомъ синтезѣ присутствіе нитрогруппы препятствуетъ ходу реакціи; напр. нитробензолъ совершенно не реагируетъ съ галогенъ-алкилами.

---

(\*) Подробно описанъ дальше.

Нитросоединения можно получить еще окислением первичных аминов (\*) посредством сульфомоноперкислоты и перекиси натрия, причем постепенно образуются: гидроксиль-амино-, нитрозо- и нитросоединения. Амины типа  $R-CH_2NH_2$  дают, главным образом, гидроксамь кислоты. Образуются, какъ промежуточные продукты альдоксимы, которые окисляются дальше.

Наконецъ, амидогруппы, которыя находятся при ароматическомъ ядрѣ, можно замѣнить нитрогруппами посредствомъ диацотирования и обработки диацониумъ-соли калиумъ-купронитратомъ (см. диацотирование).

Принимая во вниманіе упомянутыя правила мы имѣемъ возможность, выбирая удобное субституированіе и пр., получить желаемыя изомерныя соединенія; напр. можно получить *p*-нитрохлоръ-бензолъ посредствомъ нитрирования хлоръ-бензола; *m*-нитрохлоръ-бензолъ посредствомъ хлорирования нитробензола (см. хлорированіе); *o*- и *p*-нитрофенолъ посредствомъ нитрирования фенола; *m*-нитрофенолъ же обходнымъ путемъ изъ *m*-динитробензола, превращая его въ *m*-нитроанилинъ (см. амидированіе и возстановленіе), который диацотируютъ (см. диацотированіе), получаютъ *m*-нитродіацобензолъ, а послѣдній при кипяченіи съ водой даетъ желаемое соединеніе. При обыкновенныхъ условіяхъ нитрирования толуола получаютъ орто- и паранитротолуолы, чтобы получить метанитротолуолъ можно прибѣгнуть къ слѣдующему обходному пути. Толуолъ ( $C_6H_5CH_3$ ) нитрируютъ [ $C_6H_4CH_3NO_2$  (1, 4)]; возстановляютъ [ $C_6H_4CH_3NH_2$  (1, 4)]; снова нитрируютъ [ $C_6H_3CH_3NO_2NH_2$  (1, 3, 4)]; диацотировать [ $C_6H_3CH_3NO_2N = N-Cl$  (1, 3, 4)]; кипятить со спиртомъ [ $C_6H_4CH_3NO_2$  (1, 3)] — получается желанное соединеніе. Чтобы получить  $\beta$ -нитронафталинъ также приходится прибѣгать къ обходному пути; именно: его приготавливаютъ

---

(\*) Способъ, между прочимъ, имѣеть только теоретическій интересъ.

изъ  $\beta$ -нитро- $\alpha$ -нафтилъ-амина удаленіемъ амидогруппы діацотированіемъ и т. д. (см. діацотированіе).

Вступленіе однихъ нитрогруппъ не измѣняетъ химическаго характера вещества: — нитродериваты углеводовъ индифферентныя тѣла, какъ и сами углеводороды.

Нитрогруппы, вступая въ соединеніе кислаго характера усиливаютъ еще болѣе негативный (кислотный) характеръ послѣдняго. Напр. вступленіемъ негативныхъ нитрогруппъ въ ядро фенола — негативный характеръ послѣдняго усиливается настолько, что онъ выдѣляетъ угольную кислоту изъ углекислыхъ щелочей, образуя щелочную соль краснаго цвѣта.

Нитрогруппы, вступая въ тѣло основнаго характера, уменьшаютъ основность послѣдняго; напр. нитроанилинъ менѣе основенъ, чѣмъ анилинъ.

Нитротѣла даютъ при возстановленіи амидотѣла; напр. изъ нитробензола получается анилинъ (Зининъ), — нитрофенола-амидофеноль и т. д.

Такъ какъ бензоиноуглеродные атомы связаны только съ однимъ водороднымъ атомомъ, то получаютъ третичныя нитросоединенія; они поэтому не въ состояніи образовывать, какъ первичныя и вторичныя нитротѣла, соли, нитроловыя кислоты или псевдонитролы.

Нитротѣла представляютъ собою отчасти жидкости, — отчасти твердыя тѣла (большинство — твердыя тѣла, окрашенныя въ желтый цвѣтъ), которыя въ томъ случаѣ, когда они дестиллируются безъ разложенія, обладаютъ болѣе высокой точкой кипѣнія, чѣмъ основное вещество.

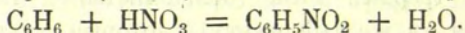
Нѣкоторыя нитросоединенія летучи съ парами воды, чѣмъ пользуются для ихъ очистки или отдѣленія изъ смѣси. Напр. при нитрированіи фенола образуются одновременно о- и р-нитрофенолы, изъ которыхъ первый (о-) летучъ съ парами воды.

Если нитросоединение растворимо въ водѣ, то къ реакціонной смѣси (содержащей сѣрную кислоту) прибавляютъ извести (образуется осадокъ гипса) фильтруютъ и выпариваютъ фильтратъ до известной степени концентраціи.

Нитросоединения, въ большинствѣ случаевъ, нерастворимы въ водѣ или растворимы только съ трудомъ, но хорошо растворяются въ спиртѣ и крѣпкой азотной кислотѣ; поэтому ихъ часто выдѣляютъ разбавленіемъ водой реакціонной смѣси. Самое лучшее поступать слѣдующимъ образомъ. Реакціонную смѣсь льютъ на мелко растолченный ледъ или же въ ледяную воду, въ концентрированный растворъ поваренной или глауберовой соли и, затѣмъ, отдѣляютъ выдѣлившееся нитросоединение. Маслянистые продукты прямо отдѣляютъ отъ нитрирующей кислоты и, послѣ промывки водой, очищаютъ дистилляціей. По мѣрѣ накопленія группъ нитро, увеличивается способность нитросоединеній къ взрыву отъ детонаціи.

Нитротѣла (какъ таковыя) мало примѣняются въ красочномъ производствѣ; но превращенныя въ амидопроизводныя—играютъ выдающуюся роль; къ такимъ веществамъ относятся, напримѣръ, анилинъ, о- и р- толуидинъ, ксилидины и др.

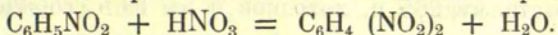
Приведемъ нѣсколько примѣровъ. Нитробензолъ получается при обработкѣ бензола (100 ч.) смѣсью азотной (115 ч.) и сѣрной (180 ч.) кислотъ по слѣд. формулѣ:



При этомъ надо избѣгать неосторожнаго нагрѣванія, потому что при известной температурѣ образуется динитробензолъ. Нитробензолъ представляетъ собою высококипящую (209°) желтоватую жидкость. Застываетъ на холоду, образуя большіе кристаллы, плавящ. при + 5°; онъ тяжеле воды (уд. в. 1,2116); имѣетъ горькоминдальный запахъ (мирбаново масло); летучъ съ парами воды; ядовитъ,

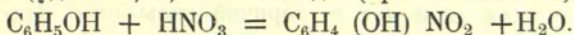
почему слѣдуетъ избѣгать вдыханія паровъ его; вредно дѣйствуетъ даже черезъ кожу.

Динитробензолъ получается при обработкѣ нитробензола азотно-сѣрной кислотой. Химическій процессъ:



Представляетъ собою твердое кристаллическое (длинные иглы) тѣло, почти безъ цвѣта, безъ запаха. Т. пл.  $90^\circ$ . Т. кип.  $302^\circ$ . Трудно растворимъ въ холодномъ и легко въ кипящемъ спиртѣ.

Нитрофенолы получаютъ при взаимодействіи 1 ч. слегка разбавленной водой фенола и смѣси 2 ч. азотной кислоты (уд. в. 1,38) и 4 ч. воды (при охлажденіи):

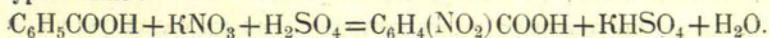


О-нитрофенолъ кристаллизуется въ видѣ призмъ желтаго цвѣта. Т. пл.  $45^\circ$ . Т. к.  $214^\circ$ . Обладаетъ своеобразнымъ запахомъ. Растворимъ въ горячей водѣ, въ спиртѣ и въ эфирѣ. Летучъ съ парами воды. Р-нитрофенолъ кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ моноклиническихъ призмъ. Т. пл.  $115^\circ$ . (Т. пл. подъ водой  $48^\circ$ ). Безъ запаха. Растворимъ въ водѣ и спиртѣ. Не летучъ съ парами воды.

Тринитрофенолъ = пикриновая кислота,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Смѣшиваютъ равныя части фенола и конц. сѣрной кислоты, нагреваютъ до  $100^\circ$  и приливаютъ конц. азотной кислоты.

Перекристаллизованный реакціонный продуктъ желтаго цвѣта плавится при  $122,5^\circ$ . Горькій вкусъ. Взрывчатъ. Въ 1901 г. произошелъ сильный взрывъ на заводѣ въ Тригсеймѣ. Убитыхъ 24 человекъ и много раненыхъ; страшныя разрушенія и пожары.

Нитробензойныя кислоты получаютъ по слѣдующему уравненію:



М-нитробензойная кислота = безцвѣтныя иглы или моноклиничныя таблички. Т. пл.  $142^{\circ}$ . Горькій вкусъ. Растворима въ 425 ч. воды  $16,5^{\circ}$  и 10 ч. воды  $100^{\circ}$ . Плавится въ горячей водѣ. Соль барія кристаллизуется съ  $4\text{H}_2\text{O}$ , раств. въ 265 ч. холодной и въ 19 ч. горячей воды. О-нитробенз. кислота = безцвѣтныя, триклиничныя призмы. Т. пл.  $147^{\circ}$ . Раств. въ 164 ч. воды  $16,5^{\circ}$ . Сладкій вкусъ. Слегка летуча съ парами воды. Соль барія кристал. съ  $3\text{H}_2\text{O}$  триклин. кристаллами желтаго цвѣта, легко растворимыми въ водѣ. Р-нитробенз. кислота = листочки желтоватаго цвѣта. Т. пл.  $240^{\circ}$ . Раств. въ 1200 ч. воды  $17^{\circ}$  и въ 140 ч. воды  $100^{\circ}$ . Горькій вкусъ. Соль барія кристал. съ  $5\text{H}_2\text{O}$  моноклин. столбиками желтоват. цвѣта, раствор. въ 250 ч. холодной и 8 ч. горячей воды.

### I примѣръ. Нитробензолъ.

Такъ какъ процессы нитрированія сопровождаются выдѣленіемъ вредныхъ паровъ, то лучше всего производить всѣ нижеописанныя операціи въ вытяжномъ шкафу.

Въ круглую колбу, емкостью 300—500 к. с. наливаютъ 150 гр. концентрированной сѣрной кислоты (уд. в. около 1,84) и медленно прибавляютъ, при помѣшиваніи стеклянной палочкой, 100 гр. обыкновенной концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,41); смѣсь при этомъ сильно нагрѣвается. Колбу опускаютъ въ сосудъ съ холодной водой или обливаютъ струей воды изъ подъ крана, и охлаждають такимъ образомъ смѣсь до комнатной температуры ( $14-16^{\circ}$ ). Затѣмъ къ смѣси медленно и при постоянномъ помѣшиваніи приливаютъ 50 гр. бензола, причѣмъ температура ея снова поднимается. (Реакція сопровождается выдѣленіемъ бурыхъ паровъ. Колбу держать открытой). Если температура реакціонной смѣси начнетъ превышать  $50^{\circ}$ , то колбу, передъ внесеніемъ свѣжей порціи бензола, погружаютъ на нѣкоторое время въ холодную воду.



Послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной холодильной трубкой, опускаютъ въ водяную баню, нагрѣтую до  $60^{\circ}$  и, при этой температурѣ, постоянно помѣшивая или осторожно встряхивая реакціонную жидкость, оставляютъ въ ней на  $\frac{1}{2}$ —1 часа. Образующійся нитробензолъ скопляется въ видѣ маслянистаго слоя поверхъ кислотной смѣси. Конецъ реакціи узнаютъ слѣдующимъ образомъ. Извлекаютъ небольшую пробу реакціонной жидкости и вносятъ въ пробирку съ водой; полное погруженіе на дно всей пробы указываетъ на конецъ реакціи; въ противномъ случаѣ необходимо продолжать упомянутую обработку, такъ какъ навѣрняка присутствуетъ неизмѣнившійся бензолъ.

Послѣ конца реакціи все содержимое колбы охлаждають и переливаютъ въ раздѣлительную воронку емкостью приблиз.  $1\frac{1}{2}$  литра; затѣмъ, даютъ отстояться до полного образованія двухъ слоевъ и спускаютъ нижній слой жидкости, состоящій изъ смѣси сѣрной и азотной кислотъ. Къ оставшемуся верхнему слою, состоящему изъ нитробензола, приливаютъ приблизительно 1 литръ воды, взбалтываютъ, даютъ отстояться и осторожно спускаютъ нижній слой, состоящій теперь уже изъ нитробензола. Промывку повторяютъ нѣсколько разъ съ цѣлью полного освобожденія сырого нитробензола отъ кислотъ.

Послѣдній разъ слой нитробензола отдѣляютъ отъ слоя воды возможно тщательнѣе, и вносятъ, затѣмъ, въ сухую колбу приблиз. 100—120 к. с. емкости. Въ колбѣ оказывается жидкость молочнаго вида; сюда прибавляютъ приблиз. 5—10 гр. зернен. хлористаго кальція (смотря по количеству оставшейся воды) и нагрѣваютъ на водяной банѣ до образованія совершенно прозрачной жидкости; безъ нагрѣванія осушка можетъ продлиться довольно долго (до 12 ч.).

Слѣдующая операція состоитъ въ очисткѣ нитробензола посредствомъ дистилляціи. Высушенный такимъ

образомъ нитробензолъ переливають въ фракціонную колбу съ длиннымъ горлышкомъ и такой емкости, чтобы жидкость занимала только половину объема ея, закрываютъ горлышко пробкой со вставленнымъ термометромъ, примыкаютъ къ выпускной трубчкѣ длинную стеклянную воздухоохладительную трубку и приступаютъ къ дистиляціи. Во время дистиллированія весь ртутный столбикъ термометра долженъ находиться въ парахъ кипящей жидкости. Предгонъ представляетъ собою воду и бензолъ, невошедшій въ реакцію. Температура паровъ перегона быстро поднимается до  $200\text{—}207^{\circ}$ ; въ это время переменяютъ пріемникъ и улавливаютъ все переходящее въ предѣлахъ указанной температуры. Дистиляцію прекращаютъ тогда, когда цвѣтъ содержимаго колбы становится сильно бурымъ. Остатокъ содержитъ *m*-динитробензолъ и другіе продукты. Для полной очистки нитробензолъ дистиллируютъ еще разъ и собираютъ погонъ свѣтло-желтаго цвѣта, кипящій при  $206\text{—}207^{\circ}$ . При соблюденіи всѣхъ условій выходъ доходитъ до  $80\text{—}85\%$  такогого теоретическаго, т. е. около  $65\text{—}70$  гр. Чистый нитробензолъ свѣтло-желтаго цвѣта, сильно пахнетъ горькими миндалями.

## II примѣръ. Нитрированіе толуола и ксилола.

Въ круглую колбу, емкостью  $300\text{—}350$  к. с., снабженную термометромъ и мѣшалкою, наливаютъ  $50$  гр. толуола или ксилола (продажные сорта), сильно охлаждають снаружи холодной водой и, при усердномъ помѣшиваніи (колба все время открыта), весьма медленно приливаютъ тонкой струйкой сильно охлажденную смѣсь сѣрной и азотной кислотъ ( $15$  ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $10$  ч.  $\text{HNO}_3$ ), называемую нитрирующей кислотой. На  $10$  ч. толуола берутъ  $26$  ч. нитрир. кислоты; на  $10$  ч. ксилола —  $22,5$  ч. —. Наблюдаютъ за тѣмъ, чтобы во все время приливанія первыхъ  $\frac{3}{4}$  частей общаго количества нитр. кислоты температура

не превышала известныхъ предѣловъ: (при толуолѣ температура не должна быть выше  $20^{\circ}$ ; при ксилолѣ — выше  $17^{\circ}$ ). Особенную осторожность слѣдуетъ соблюдать во время нитрированія толуола и ксилола, въ виду того, что при болѣе высокой температурѣ азотная кислота окисляетъ метиловыя группы этихъ соединений. Послѣ того, какъ вся нитр. кислота была внесена, размѣшиваніе продолжаютъ еще долгое время. Передъ концомъ реакціи прекращаютъ охлажденіе и медленно поднимаютъ температуру смѣси до  $50^{\circ}$ . Затѣмъ, все содержимое аппарата переливаютъ въ коническую воронку съ краномъ, гдѣ жидкость оставляютъ отстаиваться въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ; въ этотъ періодъ времени происходитъ полное отдѣленіе кислоты отъ всплывающаго нитропродукта; послѣ этого спускаютъ въ особый сосудъ нижній слой жидкости (винножелтаго цвѣта). Жидкость называется отпадной кислотой; она содержитъ нѣкоторое количество нитропродукта, осмолившіеся продукты и пр. Нитропродуктъ (т. е. верхній слой) тщательно и повторно промываютъ встряхиваніемъ съ водой пока не удалятся послѣдніе слѣды кислоты. Промывныя воды собираютъ отдѣльно. Полученные нитропродукты всегда содержатъ незначительныя количества нетронутыхъ ароматическихъ и др. соединений. Очистка ведется слѣд. образомъ. Черезъ нитропродукты пропускаютъ сильную струю пара и конденсируютъ дестиллятъ. Углеводороды значительно болѣе летучи, чѣмъ нитротѣла, и поэтому переходятъ первыми съ парами воды. Въ общемъ продуваніе ведутъ до тѣхъ поръ, покъ взятыя пробы не укажутъ на начавшійся переходъ чистыхъ нитропродуктовъ. Перегнанный, т. ск. первый продуктъ собираютъ до тѣхъ поръ, пока не накопится достаточное количество для вторичнаго нитрированія. Слѣдуетъ добавить, что при толуолѣ, а въ особенности при ксилолѣ (при сырыхъ продуктахъ) накапливается много не нитрирующихся углеводородовъ. Черезъ отпадочную кислоту и промывны

воды также пропускаютъ струю пара и извлекаютъ такимъ образомъ примѣшанный нитропродуктъ. Въ концѣ концовъ остаются не летучіе съ парами воды осмолившіеся продукты, примѣси сѣрной кислоты и пр. Въ процессѣ играютъ существенную роль: температура при нитрированіи, содержаніе азотной кислоты въ нитрирующей кислотѣ и соотношеніе между азотной и сѣрной кислотами.

Такъ какъ при нитрированіи толуола получается смѣсь орто- и паранитротолуоловъ, то необходимо ихъ раздѣлить, что и производится посредствомъ: 1) фракціонной дестилляціи струей пара, 2) вымораживанія твердаго р-нитротолуола, 3) комбинаціи обоихъ методовъ, 4) фракціонной дестилляціи надъ голымъ огнемъ.

Самые лучшіе результаты достигаются при фракціонной дестилляціи надъ голымъ огнемъ съ примѣненіемъ колонки (стекляннаго дефлегматора). До  $222^{\circ}$  переходитъ ортонитротолуоль, въ то время какъ парадериватъ, переходящій только при  $236^{\circ}$ , накапливается въ остаткѣ. При охлажденіи послѣдняго до  $0-10^{\circ}$  выдѣляется въ значительномъ количествѣ паранитротолуоль; его отдѣляютъ отъ жидкости (представляющей смѣсь изомерныхъ нитротолуоловъ и загрязненій) отсасываніемъ и получаютъ сравнительно чистый паранитротолуоль.

Описанный способъ имѣетъ то преимущество передъ дестилляціей до послѣдней капли жидкости, что въ послѣднемъ случаѣ могутъ произойти опасные взрывы. Примѣненіе вакуума считается наиболѣе пѣлесообразнымъ.

### III примѣръ. М-динитробензолъ.

Всѣ операциі необходимо производить въ вытяжномъ шкафу.

1) Въ открытую колбу (емкостью приблиз. 250 к. с.) вносятъ смѣсь конц. (въ продажѣ моногидратъ) сѣрной кислоты 50 гр. и дымящейся азотной кислоты 30 гр.;

медленно и осторожно прибавляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи 20 гр. нитробензола; затѣмъ, общую смѣсь нагрѣваютъ (приспособивъ воздушную холодильную трубку) на кипящей водяной банѣ (при частомъ помѣшиваніи) до тѣхъ поръ, пока не закончится реакція, на что требуется обыкновенно около  $\frac{1}{2}$ —1 часа.

Взятая проба должна затвердѣвать въ холодной водѣ. Послѣ этого содержимое колбы немного (чтобы жидкость не затвердѣла) охлаждають и выливаютъ въ сосудъ съ холодной водой (помѣшивая воду). Динитробензолъ (смѣшанный съ небольш. кол. о- и р-продуктами) затвердѣваетъ въ видѣ густой кристал. массы желтов. цвѣта; его отфильтровываютъ, промываютъ нѣсколько разъ водой, затѣмъ отпрессовываютъ между листами пропускной бумаги или — двумя пластинками пористой глины и, въ заключеніе, перекристаллизовываютъ изъ горячаго немного разбавленнаго спиртоваго раствора.

2) Въ круглую колбу наливаютъ 50 к. с. азотной кислоты (уд. в. 1,52), замыкають пробкой, снабженной газоотводной трубкой и воронкой съ краномъ и (подъ дигисторіумомъ) черезъ воронку, постепенно, при размѣшиваніи или встряхиваніи жидкости, приливаютъ 25 к. с. бензола; послѣдній при этомъ растворяется. При концѣ реакціи смѣсь нагрѣваютъ, затѣмъ охлаждають, приливаютъ 83 к. с. конц. сѣрной кислоты и нагрѣваютъ на кипящей водяной банѣ (около 1 часа). Колба открыта. Послѣ этого полученную реакціонную смѣсь обрабатываютъ какъ выше.

Чистый m-динитробензолъ получается перекристаллизовываніемъ изъ разбавленнаго спиртоваго раствора въ видѣ длинныхъ желтоватыхъ призмъ или иглъ (о-соединеніе образуется въ незначительномъ количествѣ, еще меньше образуется р-соединенія; оба остаются въ растворѣ). Т. пл. 90°. Выходъ до 24 гр. Взрывать.

#### IV примѣръ. О- и р-нитрофеноль.

Въ лабораторный стаканъ прибл. 1 л. емкости наливаютъ растворъ натронной селитры 80 гр. въ 200 кс. воды; стаканъ ставятъ въ холодную воду; при помѣшиваніи медленно прибавляютъ 100 гр. конц. сѣрной кислоты, и смѣсь охлаждаютъ до 20°.

Или въ лабораторный стаканъ наливаютъ 300 гр. азотной кислоты уд. в. 1,11 (\*) и также ставятъ въ холодную воду.

Къ одной изъ этихъ жидкостей прибавляютъ изъ капельной воронки, по каплямъ, при постоянномъ помѣшиваніи въ стаканѣ термометромъ, слегка нагрѣтую (до ожигенія кристаг фенола) смѣсь 50 гр. кристаллическаго фенола и 5 спирта, приводимую по мѣрѣ надобности въ жидкое сосгоянiе опусканіемъ воронки въ горячую воду. Температура жидкости въ стаканѣ не должна подниматься выше 20--25°; это регулируется прибавкой къ охлаждающей водѣ (наружи) льда. Взаимное отношеніе количествъ образующихся изомеровъ зависитъ отъ реакціонной температуры. Въ теплѣ образуется больше о-, на холоду преимущ. р-соединеніе.

Жидкость уже при первыхъ капляхъ фенола начинаетъ окрашиваться въ темнобурый (даже черный) цвѣтъ и черезъ нѣкоторое время выдѣляется тяжелое смолистое вещество чернобураго цвѣта.

Реакціонную смѣсь оставляютъ стоять (безъ охлаждения), при частомъ помѣшиваніи, нѣсколько часовъ (около 4—6 часовъ бываетъ достаточно); затѣмъ отдѣляютъ насколько возможно полнѣе кислоту отъ выдѣлившагося (на днѣ) масла, прибавляютъ двойное количество воды, взбалтываютъ, даютъ отстояться, причемъ реакціонный продуктъ скопляется на днѣ сосуда въ видѣ темнаго масла, сливаютъ воду и повторяютъ эту операцію еще одинъ или два раза.

---

(\*) 180 гр.  $\text{HNO}_3$  + 400 кс.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Послѣ этого промытый маслянистый продуктъ переносятъ въ фракціонную колбу, прибавляютъ немного воды, закрываютъ горлышко пробкой со вставленной стеклянной паропроводной трубкой, опускаютъ послѣднюю нижнимъ концомъ ниже уровня жидкости, другой конецъ соединяютъ съ парообразовательнымъ сосудомъ, къ отводной трубкѣ фракц. колбы примыкаютъ водяной холодильникъ, и приступаютъ къ дестилляціи струей водяного пара. Съ парами воды улетучивается только ортонитросоединеніе; послѣднее переходитъ вмѣстѣ со сгущающимися парами воды въ видѣ масла чистаго желтаго цвѣта въ пріемникъ, гдѣ застываетъ образуя длинныя иглы. Ортонитросоединеніе застываетъ иногда уже въ трубкѣ холодильника и можетъ произойти даже закупориваніе послѣдней; въ этомъ случаѣ холодную воду холодильника замѣняютъ теплой и даже горячей, кристаллы таятъ; тогда осторожно пускаютъ холодную воду, и перегонка снова совершается нормальнымъ путемъ. Дестилляцію производятъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится переходъ ортонитросоединенія. Продуктъ получается достаточно хорошаго качества и не нуждается въ дальнѣйшей очисткѣ; его только отдѣляютъ отъ воды фильтраціей, промываютъ чистой водой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги или пластинками пористой глины и высушиваютъ въ эксикаторѣ. При перекристаллизовываніи изъ разбавл. спирта получ. прекрасныя иглы. Т. пл. 45°.

Въ ректификаціонной колбѣ остается черное смолистое вещество. Для извлеченія изъ послѣдняго чистаго парасоединенія можно примѣнять одинъ изъ слѣдующихъ двухъ способовъ.

1) Дестилляціонный остатокъ кипятятъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра, причемъ получается растворъ натровой соли паранитрофенола и фильтруютъ; фильтратъ кипятятъ 20 мин. съ 20 гр. животного угля, снова фильтруютъ и получаютъ чистый прозрачный растворъ,

окрашенный въ темный цвѣтъ. Этотъ послѣдній растворъ сильно сгущаютъ выпариваніемъ, затѣмъ прибавляютъ концентрированного (1 : 1) раствора ѣдкаго натра и оставляютъ стоять; постепенно выдѣляются кристаллы желтаго цвѣта натровой соли паранитрофенола, ихъ отфильтровываютъ, отжимаютъ, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, снова прибавляютъ раствора щелочи той-же концентраціи, кристаллизуютъ, отфильтровываютъ, отжимаютъ и растворяютъ въ водѣ; послѣ этого подкисляютъ, причемъ выдѣляется свободная кислота пара-нитрофенола въ видѣ масла, которое впослѣдствіи кристаллизуется. Перекристаллизовывать можно изъ горячей воды или разбавленнаго спирта, причемъ получаютъ длинные почти безцвѣтные кристаллы.

2) Къ дистиляціонному остатку прибавляютъ воды, кипятятъ и фильтруютъ. Къ фильтрату прибавляютъ около 20 гр. животного угля и кипятятъ (прибавляя выкипѣвшую воду) минутъ 20, затѣмъ снова фильтруютъ. Стаканъ съ фильтратомъ ставятъ въ холодную воду и оставляютъ на нѣсколько часовъ, причемъ р-нитрофеноль выдѣляется въ видѣ длинныхъ, почти безцвѣтныхъ иглъ.

Маслянистое вещество, оставшееся въ дистиляціонной колбѣ и на фильтрѣ, кипятятъ со смѣсью одной объемной части конц. соляной кислоты и двумя объемными частями воды (или съ 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> соляной кислотой), фильтруютъ (горячимъ), прибавляютъ къ фильтрату животного угля, снова кипятятъ, фильтруютъ, ставятъ стаканъ съ фильтратомъ въ холодную воду, причемъ вторично получаютъ кристаллы р-соединенія. Если таковые загрязнены маслянымъ веществомъ, то повторяютъ обработку разбавленной соляной кислотой, животнымъ углемъ и т. д.

Т. пл. паранитрофенола — 114—115<sup>0</sup>. Получаютъ приблиз. 17,5 гр. о-нитрофенола и 12,5 гр. р-нитрофенола.



### V примѣръ. Тринитрофеноль (пикриновая кислота).

Работу лучше всего производить въ вытяжномъ шкафу.  
Соединеніе взрывчато (осторожность!)

1) Смѣшиваютъ въ стаканчикѣ 10 гр. фенола съ 10 гр. конц. сѣрной кислоты (уд. в. 1,84). 2) Въ колбу наливаютъ 30 гр. (приблиз.) азотной кислоты (уд. в. 1,4). Первую смѣсь вносятъ небольшими порціями въ колбу съ азотной кислотой; при этомъ развивается энергичная реакція, сопровождаемая выдѣленіемъ большихъ количествъ красныхъ паровъ; послѣ этого общую смѣсь нагреваютъ на водяной банѣ впродолженіи 1—2 часовъ. Жидкость теряетъ постепенно свой первоначальный темный цвѣтъ и пріобрѣтаетъ золотисто-желтую окраску; при этомъ весьма часто одновременно выдѣляется маслянистое вещество темножелтаго цвѣта, состоящее главнымъ образомъ изъ динитрофенола. Чтобы перевести этотъ, въ данномъ случаѣ нежеланный, продуктъ въ тринитрофеноль, выпариваютъ приблиз.  $\frac{2}{3}$  азотной кислоты (разбавившейся благодаря процессу нитрированія) и пополняютъ убыль дымящейся (осторожность!) азотной кислотой; затѣмъ снова нагреваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока взятая отъ раствора проба, при разбавленіи водой, не выдѣлитъ желтыхъ кристалловъ, вполне растворимыхъ въ кипящей водѣ (не выдѣляя масла). Послѣ этого все реакціонное вещество выливаютъ въ холодную воду, спустя нѣкоторое время отфильтровываютъ выдѣлившіеся кристаллы, промываютъ холодной водой и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды, къ которой прибавляютъ 0,0001 сѣрной кислоты; или (лучше) готовятъ натровую соль ея (помощію соды), перекристаллизовываютъ и разлагаютъ сѣрной или соляной кислотой.  
Т. пл. 122,5°.

### VI примѣръ. М-, о- и р-нитробензойная кислота.

Обезвоживаютъ (переплавливаніемъ) небольшое количество бензойной кислоты и затѣмъ превращаютъ въ

порошокъ. Берутъ 100 гр. этого порошка и тщательно смѣшиваютъ въ фарфоровой терочной чашкѣ съ 200 гр. мелко растертаго азотнокислаго натра; полученную смѣсь пересыпаютъ въ лабораторный стаканъ емкостью около  $\frac{3}{4}$  литра; затѣмъ, сюда же прибавляютъ (постепенно и при постоянномъ помѣшиваніи) 300 гр. абсолютной сѣрной кислоты (техн. „моногидратъ“). Возникшая реакція сопровождается довольно значительнымъ нагрѣваніемъ массы, но сравнительно малымъ выдѣленіемъ бурыхъ паровъ окисловъ азота. Взаимодѣйствіе поддерживаютъ осторожнымъ нагрѣваніемъ реакціонной смѣси на песчаной банѣ, и продолжаютъ это нагрѣваніе до тѣхъ поръ, пока не образуются два слоя: нижній безцвѣтный — и верхній желтый маслянистый. Въ началѣ получается густая масса; затѣмъ, образуются нитробензойныя кислоты и кислый сѣрнокислый калий, которые и распредѣляются по вышеупомянутымъ слоямъ. При охлажденіи маслянистый слой затвердѣваетъ въ кору желтаго цвѣта, которую легко снять съ безцвѣтной соляной массы. Кора представляетъ собою смѣсь всѣхъ трехъ нитробензойныхъ кислотъ.

Чтобы освободить кору отъ приставшихъ загрязненій, ее помѣщаютъ въ чашку съ **небольшимъ** количествомъ воды и нагрѣваютъ до плавленія; затѣмъ, оставляютъ охлаждаться и отфильтровываютъ жидкость отъ снова затвердѣвшаго остатка; эту операцію повторяютъ нѣсколько разъ. Остатокъ состоитъ изъ *m*-нитробензойной кислоты (приблиз. 60 % отъ вѣса бензойной кислоты), *o*-нитробензойной кислоты (приблиз. 17 % —) и *p*-нитробензойной кислоты (приблиз. 2 %).

Эти три нитрокислоты отдѣляются другъ отъ друга слѣдующимъ образомъ. Затвердѣвшую и очищенную кору помѣщаютъ въ лабораторный стаканъ, прибавляютъ воды (по вѣсу въ двадцать разъ больше, чѣмъ вѣситъ кора) и кипятятъ до образованія раствора; затѣмъ сюда же прибавляютъ прозрачный, горячій и концентрированный растворъ

[приблиз. 125 гр. Ва (ОН)<sub>2</sub>] гидрата барія; при этомъ сейчасъ же выпадаетъ большая часть трудно растворимаго *m*-нитробензоинокислаго барія въ видѣ иголочекъ желтаго цвѣта; при охлажденіи количество осадка увеличивается еще больше. Этотъ кристаллическій осадокъ загрязненъ сѣрнокислымъ баріемъ, если кора была плохо промыта водой по вышеописанному способу.

Послѣ этого фильтруютъ (фильтратъ сохраняютъ). Остатокъ на фильтрѣ промываютъ холодной водой, собираютъ, вносятъ въ стаканъ съ небольшимъ количествомъ холодной воды и прибавляютъ соляной кислоты, причемъ получаютъ свободную нитроокислоту; снова фильтруютъ, собираютъ осадокъ съ фильтра, вносятъ въ стаканъ и обрабатываютъ растворомъ соды, причемъ получаютъ въ растворѣ натровую соль нитроокислоты, а въ осадкѣ загрязненіе, т. е. сѣрнокислый барій; снова фильтруютъ (на фильтрѣ ВаSO<sub>4</sub>), къ фильтрату прибавляютъ соляной кислоты, причемъ осѣдаетъ чистая нитроокислота; снова фильтруютъ, промываютъ холодной водой и высушиваютъ при 100°. *M*-нитробензойная кислота плавится при 141—142°.

Первый фильтратъ (отъ *m*-нитробензоинокислаго барія), содержащій баріевы соли *o*- и *p*-нитробензойныхъ кислотъ, а также немного *m*-соль, выпариваютъ на водяной банѣ почти до суха; затѣмъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды (раза два), при этомъ извлекается легко растворимый *o*-нитробензоинокислый барій (остаются нерастворенными *p*- и *m*-нитробензоинокислый барій). Растворъ *o*-нитробензойной соли оставляютъ стоять въ плоскихъ кристал. чашкахъ, причемъ, при постепенномъ испареніи воды, выдѣляются кристаллы *o*-нитробензоинокислаго барія въ видѣ красивыхъ желтыхъ табличекъ. При подкисленіи соляной кислотой выдѣляется свободная *o*-нитробензойная кислота въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ. Т. пл. 147°.

Смѣсь р- и m-солей снова растворяютъ въ двадцатикратномъ количествѣ горячей воды; затѣмъ. охлаждаютъ, причѣмъ выдѣляется m-соль; фильтруютъ; изъ фильтрата берутъ пробу, подкисляютъ соляной кислотой, собираютъ выдѣлившуюся р-нитробензойную кислоту, высушиваютъ при  $100^{\circ}$  и провѣряютъ точку плавленія ( $240^{\circ}$ ). Если точка плавленія не совпадаетъ съ  $240^{\circ}$ , то слѣдов. продуктъ еще загрязненъ m-кислотой, и раздѣленіе обѣихъ солей придется повторить по вышеописанному способу еще одинъ разъ.

### VII примѣръ. $\alpha$ -Нитронафталинъ.

Работу, въ общемъ не легкую и требующую опыта, ведутъ въ вытяжномъ шкафу. Берутъ широкогорлую колбу и закрываютъ пробкой съ тремя отверстиями; черезъ одно отверстие пропускаютъ стеклянную мѣшалку, въ другое вставляютъ воронку съ краномъ и въ третье — газоотводную трубку; весь аппаратъ помѣщаютъ въ стаканъ или въ водяную баню.

Первый способъ. Къ смѣси 40 гр. азотной кислоты  $40^{\circ}$  и 50 гр. сѣрной кислоты медленно присыпаютъ, малыми порціями при сильномъ помѣшиваніи, 45 гр. мелко растертаго порошка нафталина. Взаимодѣйствіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты. Температуру реакціонной смѣси регулируютъ приливаніемъ въ наружный сосудъ холодной или теплой воды. Температуру повышаютъ возможно медленнѣе до  $70^{\circ}$  (сублимирующійся въ газоотводной трубкѣ нафталинъ заставляютъ стекать обратно нагрѣваніемъ этой трубки), послѣ этого помѣшиваютъ еще около 6 часовъ; при этой же температурѣ отдѣляютъ отпадочную кислоту отъ расплавленнаго нитронафталина; затѣмъ, послѣдній промываютъ кипящей водой и гранулируютъ вливая, при постоянномъ помѣшиваніи, въ холодную воду. Такъ какъ нитронафталинъ плавится только при  $61^{\circ}$ , то слѣдуетъ заботиться о томъ, чтобы температура не падала ниже  $70^{\circ}$ .

Второй способъ. Къ смѣси 40 гр. сорокаградусной азотной кислоты, 40 гр. сѣрной кислоты 66° и 120 гр. отпадной (т. е. отъ предыдущей обработки) кислоты медленно, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляютъ 50 гр. нафталина, растертаго въ мелкій порошокъ. Кислота сейчасъ же начинаетъ дѣйствовать на нафталинъ, причемъ температура повышается, но поддерживается при 45—50° болѣе медленнымъ внесеніемъ нафталина и охлажденіемъ (наливая воду въ наружный сосудъ); при такой температурѣ процессъ нитрированія идетъ спокойно и заканчивается спустя нѣсколько часовъ. Затѣмъ, прекращаютъ размѣшиваніе, и реакціонную жидкость оставляютъ охлаждаться, причемъ на поверхности образуется кора нитронафталина, а подъ ней совершенно прозрачная кислота. Слой нитронафталина освобождаютъ отъ приставшей кислоты вываркой съ водой, послѣ чего очищенный продуктъ зернять, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавленіемъ холодной воды.

Нафталинъ долженъ вполнѣ перейти въ нитронафталинъ, въ противномъ случаѣ становится невозможнымъ отдѣленіе не нитрированнаго углеводорода.

Чистый нитронафталинъ долженъ обладать равномерно желтымъ цвѣтомъ (безъ бѣлыхъ крапинокъ) и при дистилляціи паромъ не давать въ перегонѣ бѣлыхъ блестящихъ листиковъ нафталина. Нитронафталинъ весьма мало летучъ съ парами воды.

Если сырой нитронафталинъ расплавить на водяной банѣ и прибавить затѣмъ немного (на 10 ч. нитросоедин. 1 ч.) кумола и т. п., то получается маслянистое вещество, остающееся долгое время въ жидкомъ состояніи; эту жидкость можно фильтровать и высушивать нагревая надъ хлористымъ кальціемъ.

Прозрачную смѣсь оставляютъ стоять, причемъ спустя нѣкоторое время начинаютъ выдѣляться кристаллы. Обра-

зовавшуюся гущу отжимаютъ между листами пропускной бумаги и получаютъ красивые желтые кристаллы нитро-нафталина. Т. пл. 61°.

### VIII примѣръ. Полученіе $\alpha_1 - \alpha_4$ - динитронафталинъ - $\beta_2$ - моносulьфо кислоты.

Въ круглую колбу вливаютъ 256 гр. конц. сѣрной кислоты, затѣмъ постепенно вносятъ 50 гр. мелко-растертаго порошка нафталинъ -  $\beta$  - моносulьфокислаго натра; при этомъ слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура не превысила 30°. Колбу ставятъ въ сосудъ со льдомъ и охлаждаютъ содержимое до 0°, затѣмъ прибавляютъ смѣсь азотной и сѣрной кислотъ, содержащей 16 гр. азотной кислоты, при 0—10°. Образование моонитрокислоты заканчивается спустя нѣсколько часовъ. Послѣ этого прибавляютъ еще смѣсь сѣрной и азотной кислотъ, содержащую 14 гр. азотной кислоты, при температурѣ не превышающей 10°, причемъ образуется динитрокислота.

Взаимодѣйствіе идетъ довольно бурно. Оставляютъ стоять нѣсколько часовъ; затѣмъ, реакціонную массу выливаютъ въ охлажденный насыщенный растворъ поваренной или глауберовой соли (приблиз. въ четверное количество), причемъ выпадаетъ динитросоединеніе. Отфильтровываютъ и пр.

### IX примѣръ. Нитропроизводныя діазооксидовъ, полученныхъ изъ 1,2- и 2,1-аминонафтолсульфокислотъ.

Kalle & Ср. (D. R. P. Nr. 176619.)

1) 30 гр. діазооксида, полученнаго изъ 1,2-аминонафтоль - 6 - сульфокислоты, вносятъ въ 140 гр. сѣрной кислоты 66° Вё при приблиз. 10°; послѣ этого смѣсь немного охлаждаютъ, приливаютъ 20 гр. кислотной смѣси, содержащей 7 гр. азотной кислоты, помѣшиваютъ нѣкоторое

время и выливаютъ въ сосудъ съ 200 гр. льда. Если прибавить еще хлористаго калия, то при этомъ нитросоединеніе выдѣляется почти совершенно. Послѣ этого фильтруютъ, отжимаютъ и сушатъ.

2) 55 гр. высушенной, мелко-растертой въ порошокъ, діазооксидсульфокислоты, которая была получена изъ 2-амино - 1 - нафтоль - 5 - сулфокислоты, растворяютъ въ 230 гр. сѣрной кислоты 66° Вé; охлаждаютъ до 5° и (при этой температурѣ) приливаютъ 33 гр. азотносѣрной кислоты, содержащей 33,18 проц. азотной кислоты. Послѣ этого реакціонную массу (все время поддерживая температуру при 5—10°) размѣшиваютъ въ теченіе 5 часовъ; затѣмъ, выливаютъ въ сосудъ съ 350 гр. ледяной воды, прибавляютъ еще немного хлористаго калия или — натрія и оставляютъ стоять; при этомъ выдѣляется кристал. осадокъ, который отфильтровываютъ, промываютъ и сушатъ. Полученныя нитросоединенія легко растворимы въ водѣ, по свойствамъ одинаковы съ нитросоединеніями діазооксид-моносулфокислотъ (\*).

### **Х примѣръ. О.о-динитро - р-ацетаминофеноль.**

(Casella & Cp. D. R. P. Nr. 172978.)

Растворяютъ 15 гр. ацетъ - р - аминофенола при 0° въ 75 гр. сѣрной кислоты и прибавляютъ при хорошемъ охлажденіи 44 гр. смѣси равныхъ частей сѣрной и 60 проц. азотной кислотъ. Послѣ долгихъ часовъ стоянія смѣсь разбавляютъ 200 гр. льда; выдѣлившееся послѣ этого нитросоединеніе отфильтровываютъ, промываютъ и высушиваютъ (\*)(\*).

(\*) Исключается 1 - діазо - 2 - окси-нафталинъ - 4 - сулфо-кислота, получ. по способу Pat. 164665 (J. 1905, 76).

(\*) Jahres-Bericht über die Leist. d. Chem. Technol. v. Dr. F. Fischer. 1906 г. стр. 72.

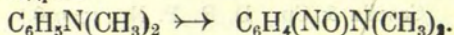
(\*) (\*) Jahres-Bericht über die Leist. d. Chem. Technologie. Dr. F. Fischer. 1906 г. стр. 60.

## XI примѣръ. Динитрокарбацоль.

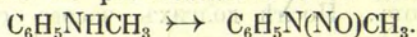
Въ круглую колбу наливають 100 гр. ледяного уксуса, прибавляютъ 20 гр. карбацолы, размѣшиваютъ и нагреваютъ до 80° С; затѣмъ въ нагрѣтую смѣсь медленно, при помѣшиваніи вносятъ 26 гр. азотной кислоты уд. в. 1,38 и нагреваютъ на 100° С впродолженіи 1/2 часа. Выдѣлившійся послѣ охлажденія динитрокарбацоль въ видѣ желтаго, кристаллическаго порошка отфильтровываютъ, хорошенько промываютъ и пр.

## Нитрозированіе.

Подъ нитрозированіемъ подразумѣвается: введеніе нитрозогруппы (NO) въ ароматическое ядро, или замѣна водороднаго атома, стоящаго у азота во вторичномъ аминѣ, нитрозогруппой. Какъ извѣстно, третичные жирно-ароматическіе амины даютъ съ азотистой кислотой нитрозосоединенія (чѣмъ и отличаются отъ третичныхъ жирныхъ аминовъ), причемъ нитрозогруппа располагается у нихъ въ бензольномъ ядрѣ:



Вторичные амины способны давать съ азотистой кислотой (какъ и вторичные амины жирнаго ряда) нитрозамины, причемъ NO располагается возлѣ азота:



Приведемъ нѣкоторые примѣры полученія такихъ нитрозопроизводныхъ, у которыхъ нитрозогруппа находится въ ароматическомъ ядрѣ.

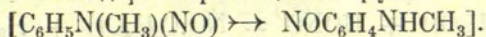
Нитрозобензолъ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ ). Нитрозобензоломъ называется ароматическое соединеніе, которое содержитъ одну нитрозогруппу вмѣсто одного бензолородороднаго атома. Онъ получается: 1) При воздѣйствіи нитрозилъхлоридомъ (NOCl) на дифениль ртути [ $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ], растворенный въ



бензолъ; 2) изъ діазобензола; 3) посредствомъ окисленія двухромокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой ароматическихъ алкилъгидроксилъаминовъ или фенилъгидроксилъ-амина ( $C_6H_5NHOH + O = C_6H_5NO + H_2O$ ). Получаются безцвѣтныя таблички. Т. пл.  $68^{\circ}$ . Это соединеніе растворяется смарагдовозеленымъ цвѣтомъ и обладаетъ интенсивнымъ, сходнымъ съ ціановой кислотой, запахомъ; сильно летуче съ парами воды.

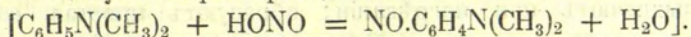
Паранитрозоанилинъ  $[C_6H_4(NO)(NH_2)]$  получается дѣйствіемъ аммоніумъацетатомъ на нитрозофенолъ; кристаллизуется въ видѣ синихъ иглъ.

Паранитрозоометилъанилинъ  $[C_6H_4(NO)(NHCH_3)]$ . Образуется изъ метилъанилинънитрозоамина, которое при обработкѣ спиртовой соляной кислотой превращается въ данное тѣло благодаря перемѣщенію группъ



При кристаллизаціи получаютъ зеленые листочки или призмы синестального цвѣта.

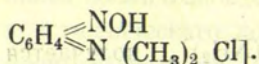
Паранитрозодиметилъанилинъ получается слѣдующимъ образомъ. При прямомъ дѣйствіи азотистой кислотой на третичныя ароматическія основанія образуются нитрозо-соединенія, у которыхъ нитрозогруппа стоитъ въ р-мѣстѣ по отношенію къ алкилированной амидогруппѣ. Такимъ образомъ при дѣйствіи на диметилъанилинъ азотистой кислотой получится р-нитрозодиметилъанилинъ:



Послѣдній образуетъ при кристаллизаціи красивые желто-зеленые листочки или таблички. Т. пл.  $85-92^{\circ}$ ; его солянокислая соль кристаллизуется въ видѣ желтыхъ иглъ. Калиумъперманганатъ или ферридъціанкаліумъ окисляетъ его въ р-нитродиметилъанилинъ  $[C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2]$ . При дѣйствіи водородомъ въ моментъ выдѣленія (солянокислый растворъ основанія съ прибавкой олова или цинка) быстро обезцвѣчивается и превращается въ р-амидодиметилъанилинъ  $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ . При кипяченіи съ растворомъ

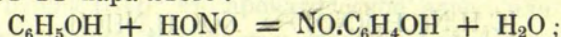
ѣдкаго натра превращается въ нитрозофеноль (въ щелочномъ растворѣ темнокраснаго цвѣта) и диметилъаминь (выдаетъ себя своеобразнымъ запахомъ).

Нитрозодиметилъанилинъ содержитъ, по всей вѣроятности, не нитрозо-, но изонитрозогруппу; поэтому его структурная формула:  $C_6H_4 \begin{matrix} \leq N \\ \leq N \end{matrix} \begin{matrix} > O \\ > O \end{matrix} (CH_3)_2$  [солянокислая соль

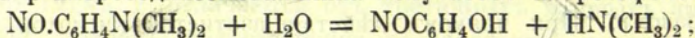


Это же самое относится къ нитрозоанилину и нитрозоометилъанилину.

Нитрозофенолы образуются: 1) при прямомъ дѣйстви азотистой кислотой на фенолы, причемъ нитрозогруппа вступаетъ въ пара-мѣсто:



2) при кипяченіи съ растворомъ ѣдкаго натра р-нитрозоамидосоединеній. Такъ, напр. при упомянутыхъ условіяхъ изъ р-нитрозодиметилъанилина получается нитрозофеноль:

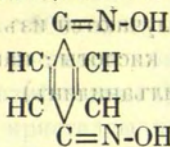


3) изъ хинона посредствомъ солянокислаго гидроксилъ-амина:  $O=C_6H_4=O + H_2NOH = NOC_6H_4NO + H_2O$ .

Нитрозофенолы кристаллизуются въ видѣ безцвѣтныхъ, легко бурѣющихъ иглъ, или зеленоватобурыхъ листочковъ; вспыхиваютъ при нагрѣваніи; образуютъ кристал. соли, напр. натровая соль кристаллизуется въ видѣ красныхъ иглъ. Красная кровяная соль въ щелочномъ растворѣ окисляетъ ихъ и получаютъ р-нитрофенолы; олово и соляная кислота возстановляютъ, причемъ образуется р-амидофеноль. Послѣ внимательнаго изученія химич. состава нитрозофенола  $C_6H_4(NO)(OH)$ , послѣдній оказался изонитрозосоединеніемъ оксимъ-хинона; поэтому его структурная

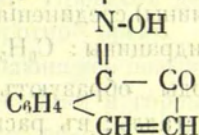
формула:  $C_6H_4 \begin{matrix} & N-OH \\ & | \\ < & O \end{matrix}$  или  $C_6H_4 \begin{matrix} & N-OH \\ & \leq \\ & O \end{matrix}$ , что подтвер-

ждается его образованіемъ изъ хинона и гидроксилъamina и тѣмъ, что онъ можетъ быть переведенъ посредствомъ гидроксилъamina въ хинондіоксимъ:

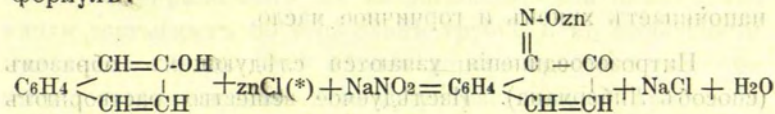


Во всякомъ случаѣ это соединеніе реагируетъ во многихъ случаяхъ такъ, что заставляетъ предполагать правдивость формулы:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH})(1:4)$ .

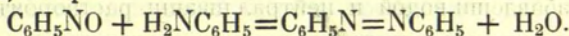
1,2 нафтохинонъ - 1 - моноксимъ (1-нитрозо - 2-нафтоль;  $\alpha$  - изонитрозо -  $\beta$  - нафтоль):



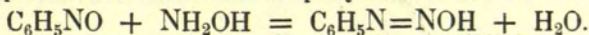
получается при взаимодействіи  $\beta$  - нафтола (2-нафтола), хлористаго цинка и азотистокислаго натра по слѣд. химич. формулѣ:



Съ первичными аминами нитрозотѣла сочетаются въ ацотѣла, напр.:



Съ гидроксилъaminaми они образуютъ изодіацотѣла:

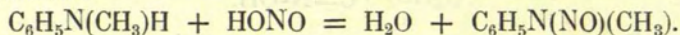


При возстановленіи нитрозотѣль получаютъ амины. Нитрозоуглеводороды еще до сихъ поръ не получены прямымъ возстановленіемъ нитротѣль.

(\*) Символы элементовъ, написанные маленькими буквами, обозначаютъ ихъ эквивалентные вѣса, слѣд.  $\text{zn} = 1/2\text{Zn}$ .

Скажемъ теперь нѣсколько словъ о нитрозопроизводныхъ, у которыхъ нитрозогруппа соединена съ азотомъ вторичнаго амина.

Нитрозоамины получаютъ изъ **вторичныхъ** моноаминовъ при помощи азотистой кислоты; напр. фенильметильнитрозоаминъ (нитрозометильанилинъ) образуется по слѣд. уравненію:



Эти нитрозоамины представляютъ собою нейтральныя, нерастворимыя въ водѣ, масла, которыя при нагрѣваніи съ хлористымъ оловомъ или съ оловомъ и соляной кислотой превращаются (при отщепленіи NO группы) обратно во вторичныя (вторичные амины) соединенія, а при умѣренномъ возстановленіи даютъ гидрацины:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNH}_2\text{R}$ .

Нитрозоуглеводороды образуютъ въ твердомъ состояніи безцвѣтныя кристаллы; въ расплавленномъ же или растворенномъ состояніяхъ они окрашены въ смарагдово-зеленый цвѣтъ. Они въ высшей степени легко летучи; обладаютъ своеобразнымъ щиплющимъ запахомъ, который напоминаетъ хинонъ и горчичное масло.

Нитрозосоединенія узнаются слѣдующимъ образомъ (способъ Либермана). Изслѣдуемое вещество растворяютъ въ фенолѣ съ примѣсью небольшого количества конц. сѣрной кислоты; если присутствуетъ нитрозосоединеніе, то при разбавленіи водой и нейтрализаціи растворомъ ѣдкаго калия получается интенсивное синее окрашиваніе.

## XII примѣръ. Нитрозобензолъ.

1) Въ терочной чашкѣ мелко растираютъ 10 гр. свѣже приготовленнаго фенильгидроксилъамина (см. приготовленіе). Пульферизированіе слѣдуетъ производить съ осторожностью и подъ тягой, такъ какъ пыль его сильно раздражаетъ слизистыя оболочки. Порошокъ вносятъ въ фракціонную

колбу съ **сильно** (ледяной водой) охлажденнымъ разбавленнымъ растворомъ сѣрной кислоты: 75 гр. конц. сѣрной кислоты и 675 к. с. воды. 2) Растворяютъ 11,5 гр. двухромоксидаго калия въ 500 к. с. воды и также **сильно** охлаждаютъ. Первый растворъ быстро обрабатываютъ вторымъ (сливаютъ и размѣшиваютъ), причемъ тотчасъ же начинаютъ выдѣляться кристаллы нитрозобензола. Послеъ этого черезъ реакціонный продуктъ пропускаютъ струю пара. Нитрозобензолъ летучъ съ парами воды и переходитъ черезъ холодильникъ въ пріемникъ въ видѣ капель маслянистаго вещества, окрашенныхъ въ великолѣпный смарагдовозеленый цвѣтъ, гдѣ застываетъ, образуя бѣлыя блестящія пластинки. Процессъ дестилляціи паромъ кончается въ весьма короткое время.

Уже при начинающемся повышеніи температуры оксидационной жидкости стѣнки и горлышко колбы принимаютъ темнозеленую окраску, вскорѣ начинаетъ осѣдать нитрозобензолъ въ видѣ бѣлыхъ блестящихъ пластинокъ, затѣмъ въ трубкѣ холодильника появляются капли маслянистаго вещества, окрашеннаго въ смарагдовозеленый цвѣтъ; эти капли застываютъ по всей длинѣ трубки и въ особенности при концѣ ея въ видѣ бѣлоснѣжныхъ кристалловъ; при этомъ трубка весьма часто закупоривается, и кристаллы приходится проталкивать стеклянной палочкой.

Кристаллы отдѣляютъ отъ жидкости, отжимаютъ между листами пропускной бумаги, промываютъ небольшимъ количествомъ лигроина, разравниваютъ на листѣ пропускной бумаги и высушиваютъ на воздухѣ.

### **XIII примѣръ. Нитрозодиметилъанилинъ.**

Растворяютъ въ лабор. стаканѣ 17 гр. диметилъанилина въ смѣси 46 к. с. воды и 46 к. с. соляной кислоты 20° Вé, охлаждаютъ до — 3 или до — 5 (помощію льда и поваренной соли) (полезно вбрасывать кусочки льда и

внутри сосуда), медленно и помешивая вливаютъ растворъ 10,4 гр. азотистокислаго натра въ 40 к. с. воды. Уже во время операціи выдѣляется гидрохлоратъ нитрозосоединенія въ видѣ красновато-желтыхъ иглъ. Для полной кристаллизаціи реакціонный продуктъ оставляютъ стоять впродолженіе часа; затѣмъ, отфильтровываютъ кристаллы и промываютъ ихъ разбавленной соляной кислотой (или солянокислымъ спиртомъ, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ). Промытую соль очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячей (не кипящей) воды; получаютъ желтыя иглы, плавящіяся съ разложеніемъ при 177°. Для приготовленія свободнаго основанія полученную соль суспендируютъ въ водѣ, разлагаютъ на холоду растворомъ ѣдкаго натра (или соды) и экстрагируютъ выдѣлившееся зеленое основаніе эфиромъ. Эфирный растворъ переводятъ въ кристаллизаціонную чашку и оставляютъ стоять вдали отъ огня. По мѣрѣ выпариванія эфирное основаніе выдѣляется въ видѣ великолѣпныхъ желтозеленыхъ листовъ. Выходъ почти количественный. Т. пл. 85—92°.

#### **XIV примѣръ. 1,2-нафтохинонъ - 1 - моноксимъ.**

(1-нитрозо - 2 - нафтоль;  $\alpha$  - изонитрозо -  $\beta$  - нафтоль.)

Въ круглую колбу вносятъ 15 гр. продажнаго  $\beta$ -нафтола, 11,25 гр. хлористаго цинка и 120 к. с. спирта; затѣмъ, колбу закрываютъ пробкой съ обратнымъ холодильникомъ и ставятъ аппаратъ въ кипящую водяную баню съ солянымъ растворомъ. Черезъ трубку холодильника приливаютъ концентр. водный растворъ 7,5 гр. азотистокислаго натра; жидкость при этомъ окрашивается въ красный цвѣтъ; послѣ кратковременнаго кипяченія начинаетъ выдѣляться цинковая соль нафтохинонмоноксима краснобураго цвѣта. Реакціонную смѣсь оставляютъ стоять 1—2 часа; въ теченіе этого времени соль осѣдаетъ почти вполнѣ; ее отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ

количествомъ спирта, собирають въ чашку, размѣшиваютъ съ (приблиз.) 160 к. с. воды, прибавляютъ растворъ 15 гр. ѣдкаго натра въ 30 к. с. воды и дигерируютъ, помѣшивая стекл. палочкой, короткое время; при этомъ происходитъ разложеніе цинковой соли: цинкъ переходитъ въ растворъ и получается кристал. натровая соль реакціоннаго продукта зеленого цвѣта. После охладженія эту натровую соль отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды, разлагаютъ на холоду умеренно разбавленной соляной кислотой, отфильтровываютъ, промываютъ и получаютъ такимъ образомъ почти химически чистый нафтохинонмоноксимъ. Для вторичной очистки полученный продуктъ растворяютъ въ растворѣ соды (т. е. переводятъ снова въ натровую соль), фильтруютъ и осаждаютъ совершенно чистый продуктъ разбавленной серной кислотой. Онъ кристаллизуется въ видѣ короткихъ призмъ или въ видѣ тонкихъ листиковъ. Т. пл. 109,5<sup>0</sup>. Выходъ около 16,5 гр.

#### **XV примѣръ. Р-нитрозо - р - ацетиламинодифениламинъ и его сульфокислота (\*).**

(Casella & Cp. D. R. P. Nr. 176046.)

а) Кипятятъ 18,5 гр. р-аминодифениламина съ 73,6 гр. ледяного уксуса до исчезновенія діапореакціи, отгоняютъ ледяной уксусъ, промываютъ остатокъ водой и сушатъ. Вносятъ 22,4 гр. полученнаго такимъ образомъ ацетильнаго соединенія въ 90 гр. концентрированной спиртовой соляной кислоты, охлаждаютъ до 0<sup>0</sup> и при этой температурѣ прибавляютъ концентр. раствора 7 гр. азотистокислаго натра. Спустя приблиз. 6 часовъ разбавляютъ холодной соленой водой; при этомъ выпадаетъ образовавшееся нитрозооснованіе въ видѣ бурого осадка.

(\*) Jah.-Ber. über d. Leistung. d. Chem. Techn. Dr. F. Fischer. 1906 г., стр. 61.

б) Кипятятъ 28,3 гр. аминодифениламинсульфокислаго натра съ 60 гр. ледяного уксуса до тѣхъ поръ, пока проба, растворенная въ разбавленной кислотѣ, не перестанетъ давать діазосоединенія съ азотистой кислотой. Тогда отгоняютъ излишній ледяной уксусъ, растираютъ въ порошокъ остатокъ и вносятъ въ 140 гр. спиртовой соляной кислоты съ 30-проц. содержаніемъ HCl. Растворъ охлаждають снаружи до 0° и прибавляютъ при этой температурѣ медленно по возможности болѣе концентрированный растворъ 7,7 гр. азотистокислаго натра. Послѣ этого размѣшиваютъ еще около 6 часовъ и вносятъ реакціонный продуктъ въ смѣсь 170 к. с. соленой воды и 70 гр. льда; при этомъ выдѣляется нитрозооснованіе.

#### **XVI примѣръ. Полученіе нитрозосоединенія діэтиль-метаамидофенола (по D. R. P. № 45268).**

1) Растворяютъ 20 гр. діэтильметаамидофенола въ 60 гр. соляной кислоты (32% HCl) и охлаждають растворъ до 0° прибавленіемъ необходимаго количества кусочковъ льда.

2) Растворяютъ 8,8 гр. азотистокислаго натра въ 18 к. см. воды и охлаждають. Медленно приливаютъ растворъ 2-й въ растворъ 1-й, причемъ температуру жидкости все время поддерживаютъ при 0°. Выдѣлившіеся кристаллы (желтаго цвѣта) солянокислаго нитрозодіэтиль-метаамидофенола отфильтровываютъ, отжимаютъ и сушатъ при комнатной температурѣ. Солянокислая соль растворяется оранжевымъ цвѣтомъ.

#### **XVII примѣръ. Полученіе нитрозосоединенія диметиль-метаамидофенола.**

Нитрозосоединеніе диметильметаамидофенола получается сходнымъ путемъ, какъ и діэтиловое соединеніе.



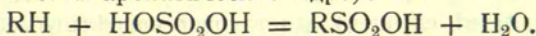
На 20 гр. диметилъ-метаамидофенола берется 10,6 гр. азотистокислаго натра. Солянокислая соль нитрозосоединенія выдѣляется въ видѣ темно-желтыхъ кристалликовъ. Эта соль легко растворяется въ водѣ оранжевымъ цвѣтомъ.

## Сульфуриваніе.

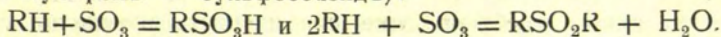
Цѣль сульфонированія заключается въ томъ, чтобы получить ароматическія сульфокислоты, т. е. соединенія, которыя производятся (въ интересующихъ насъ случаяхъ) отъ ароматическихъ углеводовъ посредствомъ замѣны одного или многихъ водородныхъ атомовъ ядра или боковой цѣпи сульфогруппами ( $\text{SO}_3\text{H}$ ). Методы выполняются при помощи сульфуривующихъ средствъ или путемъ окисленія нѣкоторыхъ сѣрусодержащихъ соединеній (главнымъ образомъ меркаптановъ, т. е. тиофеноловъ).

Сульфуривующими средствами служатъ: обыкновенная концентрированная (94%) сѣрная кислота, моногидратъ, различные сорта дымящейся сѣрной кислоты (Oleum), хлорсульфоновая кислота ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ), натріумбисульфитъ и полисульфаты. Окислительными веществами служатъ: азотная кислота различныхъ концентрацій и др.

При сульфированіи посредствомъ обыкновенной конц. сѣрной кислоты реакція идетъ по слѣд. общей формулѣ (R обозначаетъ ароматическое ядро):



При сульфации посредствомъ дымящейся сѣрной кислоты реакція протекаетъ подобно предыдущей, но во многихъ случаяхъ, вмѣстѣ съ сульфокислотой, образуется въ незначительномъ количествѣ сульфонъ (напр. при бензолѣ дифенилсульфонъ = сульфобензидъ):



При дѣйствіи ангидридомъ сѣрной кислоты образуется сульфонъ:  $2\text{RH} + \text{SO}_3 = \text{RSO}_2\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ .

Присутствующія въ ароматическомъ ядрѣ группы имѣютъ громадное вліяніе на мѣстоположеніе вновь входящей сульфогруппы. Въ этомъ отношеніи законы почти совпадаютъ съ таковыми, разобранными нами въ главѣ о нитрированіи. Если сульфогруппа входитъ въ ароматическое ядро (бензолъ), въ которомъ присутствуетъ: галогенъ (Cl, Br, J), гидроксиль (OH), амидо ( $\text{NH}_2$ ), алькоксиль (OR), ацидъоксиль (OCOR), алькъамидо (NHR), ацидъамидо ( $\text{NH.COR}$ ) или алкиль ( $\text{R} = \text{C}_m\text{H}_n$ ), то образуются, главнымъ образомъ, пара-, часто орто- и рѣдко метасоединенія.

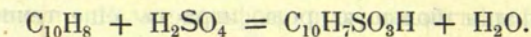
Если-же сульфогруппа входитъ въ бензойное ядро съ присутствующей: нитро ( $\text{NO}_2$ ), сульфо ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), карбоксильной ( $\text{COOH}$ ), альдегидной ( $\text{CHO}$ ), кето ( $\text{COR}$ ) или нитрильной ( $\text{CN}$ ) группой, то она направляется преимущественно или даже исключительно въ m-мѣсто.

Такимъ образомъ ароматическія соединенія, которыя содержатъ рядомъ съ сульфогруппой еще и другія группы, получаютъ сульфуриваніемъ соответствующихъ (хлоръ-, нитро- и т. д.) производныхъ; но такія соединенія можно получить и изъ сульфокислотъ посредствомъ хлориванія, нитрированія и т. д.

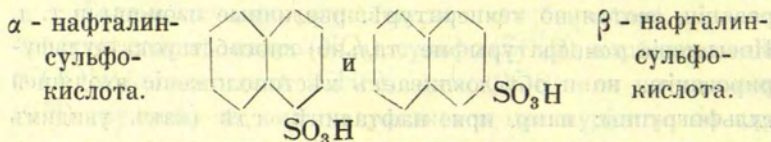
Прямое введеніе сульфогруппъ (т. е. посредствомъ сѣрной кислоты) на мѣсто водородовъ ароматическихъ соединеній удается, сравнительно, гладко и легко во всѣхъ ароматическихъ ядрахъ. Для выполненія сульфуриванія, въ большинствѣ случаевъ, достаточно нагрѣть углеводородъ съ излишкомъ конц. сѣрной кислоты. Отщепленіе воды облегчается прибавкой къ сульфуриванционной смѣси ангидрида фосфорной кислоты или сѣрнокислаго калия. Степень трудности сульфуриванія зависитъ отъ исходныхъ матеріаловъ; такъ напр. фенолы, въ общемъ, сульфуриваются легко; амины требуютъ уже повышенныхъ реакціонныхъ условий; амидосоединенія сульфуриваются при нагрѣваніи ихъ кислыхъ сульфатовъ до приблиз.  $200^{\circ}$  (присутствіе въ

амидогруппъ метиловыхъ, этиловыхъ, ациловыхъ, бензиловыхъ, фениловыхъ и толиловыхъ остатковъ (значительно облегчаетъ сульфацию такихъ соединений); сульфонирование нитросоединений удается только дымящейся кислотой и т. д. При сульфации большую роль играетъ еще температура. Правильность хода реакціи приходится поддерживать охлажденіемъ и повышеніемъ температуръ отъ умѣренныхъ до весьма высокихъ; напр. при сульфурованіи галогенныхъ производныхъ должно быть устранено долгое и сильное нагрѣваніе, такъ какъ въ противномъ случаѣ наступаютъ нежелательныя превращенія; фенолы даютъ при сульфированіи, смотря по температурѣ, различные изомеры и т. д. Повышеніе температуры не только способствуетъ сульфурованію, но и обуславливаетъ мѣстоположеніе входящей сульфогруппы; напр. при нафтадинѣ, гдѣ (какъ увидимъ нѣсколько ниже) нагрѣваніе до температуръ болѣе низкихъ, чѣмъ  $160^{\circ}$  способствуетъ вступленію сульфогруппъ въ  $\alpha$ -мѣсто, а такое до температуръ выше  $100^{\circ}$  — вступленію въ  $\beta$ -мѣсто. Соединенія съ болѣе высокой степенью сульфурованія получаются при обработкѣ исходного матеріала высокопроцентной (40—60 %  $\text{SO}_3$ ) дымящейся сѣрной кислотой, иногда съ прибавкой ангидрида фосфорной кислоты, съ закрытомъ сосудѣ при температурѣ 160—200°; однако, въ одно ядро невозможно ввести больше трехъ  $\text{SO}_3\text{H}$  группъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ результатъ сульфурованія можетъ измѣниться послѣ прибавки борной кислоты. Что касается до выхода, то послѣдній часто увеличивается, если къ реакціонной массѣ прибавить прокаленной инфузorieвой земли или животнаго угля. По наблюденіямъ Wendt'a инфузوريةвая земля и животный уголь дѣйствуютъ въ данномъ случаѣ подобно тому, какъ платиновая чернь на газы, т. е. конденсирующемъ образомъ; въ присутствіи этихъ веществъ холодная конц. сѣрная кислота дѣйствуетъ иногда также, какъ нагрѣтая или дымящаяся сѣрная кислота.

При конденсированныхъ ядрахъ возможны многія мѣстноизомерныя моносulьфокислоты. При нагрѣваніи нафталина съ сѣрной кислотой послѣдній сульфурируется по слѣдующ. равенству:



Въ противоположность бензолу, при сульфуированіи котораго (благодаря равнозначности его шести водородныхъ атомовъ) возможно образованіе только одной моносulьфокислоты, при сульфуированіи нафталина получается смѣсь обоихъ изомеровъ въ переменныхъ количествахъ:



Въ данномъ случаѣ сульфуированіе слѣдуетъ правилу, найденному Armstrong'омъ и Wynne'омъ, а именно: при болѣе низкой температурѣ ( $< 100^0$ ) получается больше  $\alpha$ -кислоты, а при болѣе высокой температурѣ ( $> 100^0$ ) — больше  $\beta$ -кислоты. Такимъ образомъ количественныя отношенія между  $\alpha$ - и  $\beta$ -кислотами зависятъ отъ температуры; напр. если нагрѣть реакціонную массу на  $100^0$ , то получается смѣсь приблиз. 4 ч.  $\alpha$ -кислоты и 1 ч.  $\beta$ -кислоты; если же такую нагрѣть до  $170^0$ , то получается смѣсь 3 ч.  $\beta$ -кислоты и 1 ч.  $\alpha$ -кислоты; при нагрѣваніи  $\alpha$ -кислоты съ конц. сѣрной кислотой до приблиз.  $200^0$  получается  $\beta$ -кислота. Эта закономерность влѣяетъ также на исходъ дальнѣйшаго сульфуированія; а именно: оказывается, что вновь вступающая сульфо-группа при низкой температурѣ отыскиваетъ самое далекое  $\alpha$ -мѣсто, а при болѣе высокой температурѣ самое далекое  $\beta$ -мѣсто, и не становится въ орто-, пара- или пери-положеніе къ уже присутствующей сульфо-группѣ. Исключенія изъ этого правила были найдены позже Dressel'емъ и Kothe'омъ.

Интересны производныя 1,8 (пери-положеніе); они сходны по свойствамъ съ нѣкоторыми ортопроизводными бензойнаго ряда, напр. своею склонностью къ внутреннему образованію ангидрида; такъ, изъ 1,8 нафтолесульфо кислоты получается нафтолесульфонъ:

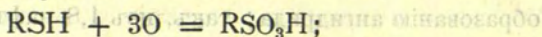


При сульфурованіи  $\alpha$ -нафтиламина замѣчено слѣдующее правило: сульфогруппа вступаетъ въ 4 и 5, а если они заняты, то — отыскиваетъ мѣста 6, 7 или же 2. Присутствіе ациловаго остатка въ амидогруппѣ сильно вліяетъ на положеніе входящей сульфогруппы; напр.  $\alpha$ -нафтилгаминъ даетъ, при непосредственномъ сульфурованіи, смѣсь продуктовъ съ преобладающимъ количествомъ 1,4-нафтилгаминсульфо кислоты и ея производныхъ; если же примѣнять ацетнафталидъ, то это способствуетъ образованію соотвѣтствующихъ 1,5 производныхъ.

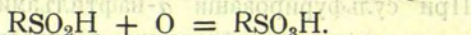
При сульфурованіи антрахинона образуются  $\beta$ -сульфо кислоты. По опытамъ Ильинскаго  $\alpha$ -сульфо кислоты получаютъ при сульфурованіи въ присутствіи ртути. Такимъ образомъ изъ антрахинона образуются: сначала  $\alpha$ -моноссульфо кислота, затѣмъ 1,5 и 1,8 дисульфокислоты; изъ антрахинонъ -  $\beta$  - моноссульфо кислоты — 1,7 дисульфокислота и т. д.

Упомянемъ также относительно странствованія сульфогруппъ. Это явленіе замѣчается особенно часто въ нафталиновомъ ряду. Такъ напр.  $\alpha$ -нафтиламинъ даетъ при нагрѣваніи съ англійской сѣрной кислотой поочередно 1.4, 1.5 и 1.6 нафтиламинсульфо кислоты. Сульфогруппа можетъ переходить также изъ бензойнаго ядра въ нафталиновое ядро; такъ, при нагрѣваніи  $\alpha$ -нафтиламина съ сульфаниловой кислотой получаютъ 1. нафтиламинъ - 2 - сульфокислоту.

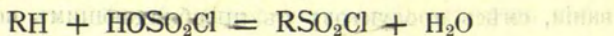
Полученіе сульфокислотъ посредствомъ окисленія производится нагрѣваніемъ тиофеноловъ съ азотной кислотой различныхъ концентрацій:



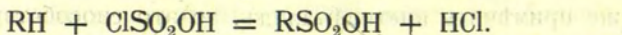
при этомъ могутъ образоваться въ видѣ побочныхъ продуктовъ различные продукты окисленія, а также и нитро-соединенія. Окисленіе сульфиновыхъ (въ сульфоновыя) кислотъ идетъ настолько легко, что происходитъ уже отъ дѣйствія кислорода воздуха и даже влѣдствіе самостоятельнаго отниманія кислорода отъ второй молекулы:



При обработкѣ углеводородовъ хлорсѣрной кислотой получается смѣсь двухъ соединеній: сульфоновъ и сульфохлоридовъ, но съ преобладающимъ количествомъ сульфохлоридовъ:



и

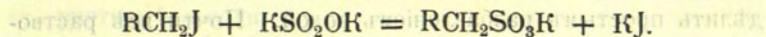


Въ нѣкоторыхъ случаяхъ сульфогруппа вводится удобнѣе всего при помощи бисульфита; такъ напр. сульфокислота р-фенилендіамина получается при обработкѣ этого амина бисульфитомъ и оксидационнымъ средствомъ; сульфокислота динитробензола получается при обработкѣ сульфитомъ динитрохлорбензола и пр.

Способы полученія сульфокислотъ посредствомъ окисленія не имѣютъ большого практическаго значенія; болѣе важную роль играетъ хлорсульфоновая кислота; главнымъ же образомъ для сульфуривованія примѣняется сѣрная кислота.

Введеніе сульфогруппъ въ боковую цѣпь ароматическаго ядра производится (какъ въ жирномъ ряду) посредствомъ дымящейся сѣрной кислоты. Этого же самого можно достигнуть путемъ обмѣна галогенныхъ атомовъ на —

SO<sub>3</sub>H группу, обрабатывая галогенные соединенія (или эстера сѣрной кислоты) щелочными сульфитами:



Превращеніе идетъ въ водномъ растворѣ и, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ; до конца же эта реакція доводится посредствомъ нагреванія. Такъ какъ удаленіе солей калия сопряжено иногда съ затрудненіями, то во многихъ случаяхъ становится болѣе выгоднымъ примѣненіе аммоніумъсульфита. Въ этомъ случаѣ весь амміакъ можно удалить кипяченіемъ съ окисью свинца и, наконецъ, свинецъ сѣроводородомъ (стоящіе при ядрѣ галогенные атомы можно замѣнить сульфогруппами только въ исключительныхъ случаяхъ, напр. въ трихлоръ-фенолѣ).

Такъ какъ при сульфуриваніи всегда примѣняется излишекъ сѣрной кислоты, то послѣ конца реакція приходится прежде всего отдѣлить сульфокислоту отъ избыточной сѣрной кислоты. Существуетъ нѣсколько способовъ такого отдѣленія.

Нѣкоторыя сульфокислоты трудно растворимы въ водѣ; тогда ихъ можно осадить: а) прямо ледяной водой (напр. сульфаниловую кислоту) и очистить кристаллизацией, — б) выливаніемъ реакціонной смѣси на ледь. Нѣкоторыя сульфокислоты трудно растворимы въ холодной сѣрной кислотѣ; в) въ этомъ случаѣ достаточно охладить реакціонную смѣсь и отфильтровать выдѣлившуюся гущу примѣняя азбестъ или стеклянную вату. Многія сульфокислоты въ видѣ своихъ натровыхъ солей нерастворимы въ растворѣ поваренной соли; д) въ такихъ случаяхъ сѣрнокислый растворъ выливаютъ въ насыщенный растворъ поваренной соли; при этомъ выдѣляются натровыя соли, трудно растворимыя въ данной жидкости. е) Во многихъ случаяхъ цѣлесообразнѣе примѣнять, вмѣсто поваренной соли, другія соли, какъ напр. уксуснокислый натръ, хлористый калий,

хлористый аммоній и пр. Многія сульфокислоты весьма легко растворимы въ водѣ, такъ что ихъ невозможно отдѣлить простымъ разбавленіемъ водой. Почти всѣ растворимыя въ водѣ сульфокислоты выдѣляются въ самое короткое время въ видѣ своихъ щелочныхъ солей по описаннымъ выше способамъ d) и e). Наиболѣе примѣняемый способъ основывается на способности сульфокислотъ (въ противоположность къ чистой сѣрной кислотѣ) образовывать растворимыя въ водѣ соли извести, барія и свинца.

Реакціонную смѣсь разбавляютъ водой, прибавляютъ до нейтральной реакціи углекислыхъ солей или гидроокисей названныхъ металловъ; послѣ этого фильтруютъ. На фильтрѣ остаются нерастворимыя сѣрнокислыя соли кальція, барія и свинца; фильтратъ представляетъ собою растворъ соотвѣствующихъ солей сульфокислотъ.

Для полученія щелочныхъ солей сульфокислотъ водный растворъ упомянутыхъ солей обрабатываютъ соотвѣствующимъ количествомъ раствора углекислыхъ щелочей (пока не прекратится выдѣленіе осадка), причемъ осаждаются углекислыя соли металловъ кальція, барія или свинца; послѣ этого фильтруютъ, и въ фильтратѣ получаютъ желанныя соли. Растворъ натровыхъ солей концентрируютъ выпариваніемъ и кристаллизуютъ.

Такъ какъ продукты сульфуриванія часто представляютъ собою смѣси изомерныхъ соединеній, то приходится отдѣлять ихъ другъ отъ друга. Въ данномъ случаѣ пользуются различной растворимостью ихъ натровыхъ, калиевыхъ и известковыхъ солей въ водѣ, спиртѣ и солевыхъ растворахъ. Напр.  $\alpha$ -нафталинъсульфокислота отдѣляется отъ  $\beta$ -нафталинъсульфокислоты слѣд. образомъ. Реакціонную смѣсь нейтрализуютъ известью и отдѣляютъ сѣрнокислый кальцій. Известковыя соли сульфокислотъ растворяются въ водѣ въ слѣдующихъ количественныхъ отношеніяхъ: 1 ч.  $\alpha$ -соли при  $10^{\circ}$  растворяется въ 16,5 ч. воды, а 1 ч.  $\beta$ -соли при тѣхъ же условіяхъ растворяется

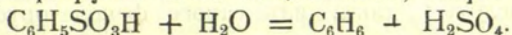


въ 76 ч. воды. Помощію фракціонной кристаллизаціи отдѣляютъ болѣе трудно растворимую  $\beta$ -соль отъ остающейся въ растворѣ  $\alpha$ -соли.

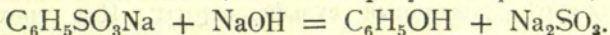
Какой изъ вышеприведенныхъ способовъ отдѣленія сульфокислотъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ (въ особенности когда имѣютъ дѣло съ незнакомымъ тѣломъ) будетъ наилучшимъ — опредѣляется предварительными опытами съ небольшими количествами пробъ.

Для полученія свободныхъ сульфокислотъ стараются, въ большинствѣ случаевъ, получить свинцовыя соли, которыя затѣмъ разлагаютъ сѣроводородомъ и фильтруютъ.

Негативный характеръ сульфогруппы выражается очень рѣзко; напр. основной характеръ аминовъ благодаря вступленію сульфогруппы ослабляется настолько сильно, что амидосульфокислоты не въ состояніи давать съ кислотами солей. Такимъ образомъ всѣ сульфокислоты относятся какъ сильныя кислоты. При нагрѣваніи съ соляной кислотой (часто подъ давленіемъ) или при обработкѣ водянымъ паромъ сульфогруппа снова отщепляется; напр.:



Сульфогруппа легко отщепляется при нагрѣваніи съ кислотами именно тогда, когда она находится въ  $\alpha$ -мѣстѣ. При плавленіи съ ѣдкими щелочами образуются фенолы; напр.:



Сульфокислоты углеводовъ въ большинствѣ случаевъ представляютъ собою легко растворимыя въ водѣ, прозрачныя кристаллическія вещества.

Приведемъ нѣсколько примѣровъ. Бензолсульфокислота получается при сульфуриваніи бензола обыкновенной конц. сѣрной кислотой:  $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O$ . Это соединеніе весьма постоянно и не разлагается при кипяченіи со щелочами или кислотами; но при плавленіи съ ѣдкими щелочами даетъ фенолъ, а при нагрѣваніи до  $150^\circ$  съ соляной кислотой, съ конц. растворомъ фосфорной кислоты, или при обработкѣ водянымъ паромъ при высокой

температурѣ распадается на бензолъ и на сѣрную кислоту. При дестилляціи съ ціанистымъ калиемъ даетъ бензонитрилъ ( $C_6H_5SO_3K + KCN = C_6H_5CN + K_2SO_3$ ).

Бензолъдисульфокислоты,  $C_6H_4(SO_3H)_2$  (преимущественно мета-), и трисульфокислота,  $C_6H_3(SO_3H)_3$ , образуются при болѣе сильномъ сульфуриваніи бензола. Первыя существуютъ въ трехъ изомерныхъ модификаціяхъ. При плавленіи съ ѣдкими щелочами *m*-кислота переходитъ въ резорцинъ [*m*-діоксибензолъ,  $C_6H_4(OH)_2$ ]. При дестилляціи съ ціанистымъ калиемъ даютъ нитрилы фталовыхъ кислотъ [ $C_6H_4(CN)_2$ ].

Почти всѣ гомологи бензола (кромѣ, напр. гексаметилъбензола) способны давать сульфокислоты. Изъ толуола образуются толуольсульфокислоты,  $C_6H_4(CH_3)SO_3H$ , которыя существуютъ какъ бидериваты въ трехъ различныхъ модификаціяхъ; изъ нихъ образуется преимущественно *p*-толуолсульфокислота. Изъ трехъ ксилоловъ образуются ксилольсульфокислоты,  $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$ .

При сульфуриваніи феноловъ образуются фенолсульфокислоты; такъ, изъ самого фенола-орто- и парафенолсульфокислота.

При обработкѣ аминовъ конц. сѣрной кислотой образуются, смотря по концентраціи примѣнявшейся кислоты и температурѣ, различныя сульфокислоты. Изъ трехъ возможныхъ по теоріи сульфокислотъ анилина-парасоединеніе (т. н. сульфаниловая кислота) самое важное. При нагрѣваніи анилина съ дымящейся сѣрной кислотой или кислаго сѣрнокислаго анилина на 180—200° получается *p*-амидобензолъсульфокислота (сульфаниловая кислота):

$C_6H_5NH_2 + HOSO_2OH = (1) H_2N-C_6H_4-SO_3H (4) + H_2O$ .  
Она образуетъ довольно трудно растворимыя въ водѣ, ромбическія, вывѣтривающіяся таблички; соединяется съ основаніями, причемъ кристаллизуется въ видѣ крупныхъ табличъ, напр.:  $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2H_2O$ ; безводная сульфаниловая кислота получается изъ дымящ. соляной кислоты; съ

кислотами не соединяется. Конституція сульфаниловой кислоты, вѣроятно, отвѣчаетъ формулѣ  $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_3 \\ SO_3 \end{matrix} \right\rangle$  (внутр. соль). Сходно относятся толуидины и ксилидины, которыхъ сульфокислоты изслѣдованы только отчасти.

[Метаниловая кислота (мета-кислота) получается посредствомъ возетановленія *m*-нитробензолъсульфокислоты; она образуетъ тонкія иглы или призмы.]

Амидосульфокислоты представляютъ собою безцвѣтныя, кристаллическія, не безъ разложенія плавящіяся соединения, обладающія характеромъ кислотъ, т. е. растворяются въ щелочахъ. Амидосульфокислоты бензола могутъ діациотироваться, и на этомъ основывается ихъ большое примѣненіе въ техникахъ.

При сульфуриваніи нафталина могутъ получиться, смотря по температурѣ,  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафталинмоносульфокислоты; изъ нихъ образуютъ два цѣнныхъ ( $\alpha$  и  $\beta$ ) нафтола. При сульфуриваніи  $\beta$ -нафтола получаютъ двѣ нафтолдисульфокислоты, которыхъ натровыя соли называются солями R и G. Изъ всѣхъ нафтиламинсульфокислотъ въ красильномъ дѣлѣ важна болѣе другихъ нафтіоновая кислота  $C_{10}H_6NH_2$  (1)  $SO_3Na$  (4), которая получается при сульфуриваніи (4 ч.  $H_2SO_4$ )  $\alpha$ -нафтилъамина при  $100^\circ$ . Вообще многочисленныя (моно- и поли-) сульфокислоты  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтилъамина, по скольку таковыя производятся отъ первичнаго амина могутъ діациотироваться, и на этомъ основывается ихъ большое примѣненіе въ красильной техникахъ.

### XVIII примѣръ. Бензолъ-моно-сульфокислота.

1) Въ сухую круглую колбу, емкостью около 200 до 250 к. см., снабженную обратнымъ холодильникомъ, наливаютъ 190 гр. жидкой дымящейся сѣрной кислоты (5—8% ангидрида), затѣмъ колбу ставятъ, съ цѣлью охлажденія

кислоты, въ баню съ ледяной водой и постепенно (въ теченіе 15—20 минутъ), при усердномъ помѣшиваніи, прибавляютъ 50 гр. бензола. Бензолъ вначалѣ плаваетъ поверхъ сѣрной кислоты, но, растворяясь въ послѣдней, понемногу исчезаетъ. Свѣжую порцію бензола прибавляютъ лишь послѣ того, какъ (при помѣшиваніи) предыдущая порція вполне перейдетъ въ растворъ. Если бензолъ не растворяется въ кислотѣ, то это указываетъ на то, что послѣдняя слишкомъ слаба или охлажденіе черезъ чуръ сильное. Въ этомъ случаѣ прекращаютъ сильное охлажденіе водой и допускаютъ нагрѣваніе реакціонной смѣси до 40—50° (хорошій успѣхъ, однако, въ этомъ случаѣ не обезпеченъ. Выше 50° можетъ образоваться м-дисульфокислота).

Полное сульфурованіе всего количества бензола обыкновенно заканчивается приблиз. въ 10—20 минутъ. Послѣ этого берутъ вмѣстительный лабораторный стаканъ, наливаютъ въ него приблиз. тройное или четверное количество (по отношенію къ объему реакціонной смѣси) насыщеннаго на холоду раствора поваренной соли и ставятъ въ баню съ ледяной водой. Реакціонный продуктъ переливаютъ въ капельную воронку и спускаютъ по каплямъ въ стаканъ съ растворомъ соли (при помѣшиваніи послѣдняго). Все время слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура жидкости не поднималась выше комнатной—. Спустя нѣкоторое время въ холодной соляной жидкости выдѣляются кристаллы бензолъ-сульфооксида натра въ видѣ блестящихъ листочковъ, образуя весьма часто густую массу. Полное выдѣленіе кристалловъ, въ зависимости отъ температуры, заканчивается иногда черезъ нѣсколько часовъ. Кристаллизація ускоряется и возбуждается слѣдующими способами: 1) Внутреннія стѣнки стакана потираютъ стеклянной палочкой съ острыми краями. Если при этомъ кристаллы не выдѣляются, то 2) набираютъ нѣкоторое количество жидкости въ пробирку, сильно охлаждають,

встряхиваютъ, протираютъ стѣнки стеклянной палочкой и т. д. Затвердѣвшее содержимое прибавляютъ къ главной массѣ и ждутъ выдѣленія кристалловъ. Если же даже спустя долгое время не наступаетъ обильнаго выдѣленія кристалловъ (ни въ пробиркѣ, ни въ стаканѣ), то причиной этого (возможно) послужило то обстоятельство, что дымящаяся сѣрная кислота содержала слишкомъ много ангидрида. Въ этомъ случаѣ 3) слѣдуетъ разбавить взятую сѣрную кислоту небольшимъ количествомъ обыкновенной сѣрной кислоты и повторить опытъ.

Выдѣлившіеся кристаллы отдѣляютъ фильтрованіемъ, промываютъ на фильтрѣ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли, снимаютъ съ фильтра и завертываютъ въ пропускную бумагу или въ полотно, отжимаютъ, собираютъ въ кристаллизационную или фарфоровую чашку, разрыхляютъ и высушиваютъ при  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$ .

Чтобы получить чистый бензолъ-сульфоокислый натръ, полученный сырой продуктъ (содержащій повар. соль и дифенилсульфонъ), необходимо перекристаллизовать изъ кипящаго абсолютнаго спирта, отфильтровавъ предварительно отъ (нерастворимой въ немъ) поваренной соли. Выходъ приблиз. 125 гр. Бензолъ-сульфоокислота ( $+1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O) представляетъ собою небольшія, расплывающіяся на воздухѣ, таблички, легко растворимыя въ спирту. Соль калия (перекристал. изъ воды) и соль натрія (перекристал. изъ разбавл. спирта) даютъ превосходные кристаллы въ видѣ листочковъ бѣлаго цвѣта. Баріевая соль образуетъ листочки, блестящіе какъ перламутръ.

Какъ побочный продуктъ образуется сульфобензидъ, который извлекается слѣдующимъ образомъ. Добытую соль (бензолъ-сульфоокислый натръ) обрабатываютъ при нагреваніи на горячей водян. банѣ (огни потушены) эфиромъ (въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ). На 100 гр. соли приблиз. 200 к. см. эфира. Послѣ этого безъ охлажденія фильтруютъ, промываютъ эфиромъ и собираютъ въ

кристаллизационную чашку. После выпаривания эфира получается небольшое количество кристаллического остатка, который лучше всего перекристаллизовать из лигроина. Т. пл. 129°. Сульфобензидъ представляет собою таблички, трудно растворимыя въ водѣ, легче въ спирту; дистиллируется безъ разложенія.

2) Въ круглую длиннокорлую колбу приблиз. 500 к. с. емкостью вносятъ 350 гр. моногидрата (абсолютной 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ой) сѣрной кислоты и замыкаютъ пробкой съ холодильникомъ и мѣшалкой; послѣ этого, при сильномъ размѣшиваніи, медленно вносятъ (черезъ трубку холодильника) 100 гр. бензола (новую порцію прибавляютъ только послѣ того, какъ прежняя порція вполне перейдетъ въ растворъ). Взаимодѣйствіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты, но, спустя нѣкоторое время, необходимо нагрѣвать на водяной банѣ. Реакція заканчивается спустя 1½ часа. Реакционная смѣсь состоитъ изъ бензолсульфо кислоты и избыточной сѣрной кислоты. Для выдѣленія чистаго продукта поступаютъ слѣд. образомъ. Полученную жидкость разбавляютъ (осторожность!) большимъ количествомъ воды, нагрѣваютъ на водяной банѣ и нейтрализуютъ (въ вытяжномъ шкафу) при помѣшиваніи взмученнымъ мѣломъ (CaCO<sub>3</sub>) или еще лучше витеритомъ (BaCO<sub>3</sub>). Получаются сульфокислыя соединенія кальція или барія, растворимыя въ водѣ, и гипсъ (CaSO<sub>4</sub>) или тяжелый шпатъ (BaSO<sub>4</sub>), остающіеся въ осадкѣ; послѣ этого фильтруютъ; фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ и оставляютъ кристаллизоваться. Выкристаллизовавшийся бензолсульфокислый кальцій или барій растворяютъ въ горячей водѣ, фильтруютъ, и прибавляютъ къ горячему раствору концентрированный растворъ поташа (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) до едва замѣтной щелочной реакціи. Образовавшийся бензолсульфокислый калий отфильтровываютъ отъ углекислаго кальція или барія; фильтратъ кипятятъ съ животнымъ углемъ, фильтруютъ, сгущаютъ выпариваніемъ до начавшагося выдѣленія кристалловъ на поверхности

жидкости; затѣмъ, оставляють стоять, причемъ, послѣ охлажденія, выдѣляются безцвѣтные кристаллы. Выходъ около 80 % теоретическаго количества.

### **XIX примѣръ. Р - нитротолуоль - о - сульфокислота.**

Въ круглую колбу наливають 40—60 гр. дымящейся сѣрной кислоты (22 % ангидрида), затѣмъ вносятъ 20 гр. р-нитротолуола и нагрѣвають до тѣхъ поръ, пока взятая проба растворится вполне въ водѣ. Послѣ этого реакціонный продуктъ выливають въ 200—300 к. см. насыщеннаго раствора поваренной соли, причемъ осаждается натровая соль р-нитротолуоль-о-сульфокислоты; послѣднюю отфильтровываютъ, отжимають и пр.

### **XX примѣръ. $\beta$ -Нафталинъ-сульфокислота.**

Въ сухую колбу наливають 60 гр. чистой концентрированной сѣрной кислоты, подогрѣтой до 90°, затѣмъ прибавляютъ при помѣшиваніи маленькими порціями 50 гр. мелкорастертаго нафталина и нагрѣвають въ открытой колбѣ на масляной банѣ на 170—180° впродолженіи 4-хъ часовъ. Проба реакціонной смѣси должна давать при раствореніи въ водѣ только легкую муть. Послѣ этого слегка охлажденный реакціонный продуктъ осторожно льютъ въ лабораторный стаканъ съ водой (около литра) при помѣшиваніи послѣдней, затѣмъ фильтруютъ. Если фильтрація идетъ слишкомъ медленно, то просто осторожно сливають мутный растворъ, оставляя въ стаканѣ болѣе или менѣе плотные сгустки нафталина. Фильтратъ или мутную жидкость кипятятъ во вмѣстительной чашкѣ, и при этой температурѣ прибавляютъ известковой гущи (приблиз. 70 гр. сухой гашеной извести растирають съ такимъ количествомъ воды, чтобы получилась не слишкомъ жидкая масса) до нейтрализаціи. (Или же реакціонную

массу, послѣ легкаго охлажденія, прямо льютъ для нейтраллизаціи въ известковое молоко). Послѣ этого фильтруютъ по возможности въ горячемъ состояніи и промываютъ осадокъ горячей водой. Фильтруютъ чаще всего черезъ полотно (на рамкѣ); послѣднее предварительно хорошенько смачиваютъ; фильтратъ получается мутный, но повторной фильтраціей черезъ то-же самое полотно достигается полная прозрачность (необходимо фильтровать въ горячемъ состояніи и промывать горячей водой). Фильтратъ концентрируютъ выпариваніемъ (на голомъ огнѣ) до тѣхъ поръ, пока вынутая проба на часовомъ стеклышкѣ, при потираніи стеклянной палочкой не начнетъ застывать въ кристаллическую массу; уловивши этотъ моментъ сгущенный растворъ оставляютъ стоять (обыкновенно) до слѣдующаго утра; за это время кристаллизація вполне заканчивается, и тогда отфильтровываютъ выдѣлившійся  $\beta$ -нафталинъ-сульфоислый кальцій, слегка промываютъ холодной водой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги или пластинками пористой глины и просушиваютъ. Въ фильтратѣ остается  $\alpha$ -кислота.

Чтобы получить натровую соль  $\beta$ -нафталинъ-сульфо-кислоты, полученную кальціевую соль ея снова растворяютъ въ горячей водѣ, послѣ чего обрабатываютъ воднымъ растворомъ соды (прибл. 50 гр. кристал. соды), причемъ осаждается углекислый кальцій. Чтобы узнать конецъ взаимнаго обмѣна, отбираютъ порцію, фильтруютъ, и къ прозрачному фильтрату прибавляютъ небольшое количество соды; если при этомъ растворъ остается прозрачнымъ, то дальнѣйшая обработка главной массы растворомъ соды уже излишня. Мутную жидкость послѣ этого фильтруютъ, осадокъ (углек. известь) на фильтрѣ промываютъ; затѣмъ фильтратъ концентрируютъ выпариваніемъ (надъ голымъ огнемъ) до тѣхъ поръ, пока въ горячей жидкости не начнутъ выдѣляться кристаллы; тогда прекращаютъ нагреваніе, ожидаютъ конца выдѣленія кристалловъ; ихъ



отфильтровываютъ, фильтратъ снова сгущаютъ и снова отфильтровываютъ выдѣлившіеся кристаллы. Первую и вторую кристаллизацию соединяютъ вмѣстѣ и смѣсь обеихъ высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ 60—70 гр.

Добавленіе. При обработкѣ одной части мелкаго порошка нафталина при 20—40° двумя частями конц. сѣрной кислоты (или дымящ. сѣрн. кислотой, содержащей 10 до 15 %  $\text{SO}_3$ ), получается  $\alpha$ -кислота. Если вести эту обработку при 160—180°, то получается  $\beta$ -кислота. При обработкѣ одной части нафталина пятью частями конц. сѣрной кислоты впродолженіе 4 часовъ при 160—180° образуются нафталиндисульфокислоты ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Въ упомянутыхъ случаяхъ кислоты  $\alpha$  и  $\beta$  отдѣляются другъ отъ друга въ видѣ своихъ известковыхъ солей.

### XXI примѣръ. Сульфаниловая кислота.

1) Въ сухую круглую колбу, емкостью около 300 до 400 к. см. наливаютъ 180—200 гр. чистой дымящейся сѣрной кислоты (8—10 % ангидрида) (\*), затѣмъ очень медленно, при помѣшиваніи, вносятъ 60 гр. свѣже перегнаннаго анилина. Послѣ внесенія послѣдней порціи колбу съ полученной смѣсью помѣщаютъ въ масляную баню и нагреваютъ нѣсколько часовъ (около 3—5 ч.) до 180—185°. Моментъ окончанія реакціи улавливаютъ слѣд. образомъ. Вынимаютъ пробу, вносятъ въ воду и обрабатываютъ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра (въ концентрированномъ растворѣ ѣдкаго натра натровая соль сульфаниловой кислоты трудно растворима); при этомъ все должно раствориться (не должно выдѣляться свободнаго анилина). Послѣ достиженія желаемого результата, слегка охлажденную бурю сиропообразную реакціонную смѣсь льютъ при помѣшиваніи въ холодную воду, причемъ сульфаниловая

---

(\*) Того же результата можно добиться и съ конц. сѣрной кислотой (92 %).

кислота осѣдаетъ въ видѣ сѣрыхъ кристалликовъ; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ и перекристаллизовываютъ. Кристаллы всегда окрашены въ болѣе или менѣе темный цвѣтъ, что зависитъ отъ чистоты примѣнявшагося анилина и правильности нагрѣванія. Для очистки ихъ (повторно) растворяютъ въ горячемъ разбавленномъ растворѣ ѣдкаго натра, кипятятъ съ совершенно чистымъ животнымъ углемъ, фильтруютъ и осаждаютъ свободную сульфаниловую кислоту (р-амидобензолсульфо кислоту) разбавленными кислотами; или же даютъ выкристаллизоваться натровой соли этой кислоты, для каковой цѣли фильтратъ концентрируютъ выпариваніемъ и оставляютъ стоять; при охлажденіи получаютъ хорошо развитые безцвѣтные кристаллы. Выходъ около 65 гр. Обугливается при нагрѣваніи до 280—300°.

2) Приготовливаютъ изъ 65 гр. анилина и 75 гр. конц. сѣрной кислоты (92 %) сухую кислую сѣрнокислую соль анилина (анилинъ растворяютъ въ эфирѣ и потихоньку прибавляютъ сѣрную кислоту); вносятъ въ колбу; колбу помещаютъ въ масляную баню и нагрѣваютъ до 215° впродолженіе 5—6 часовъ; при этомъ образуется сульфаниловая кислота въ видѣ твердой массы. Колбу приходится обыкновенно разбивать; содержимое приводятъ въ порошкообразное состояніе и затѣмъ перекристаллизовываютъ. Выходъ весьма хорошъ.

## XXII примѣръ. Полученіе $\alpha_1$ - нафтилъаминъ - $\beta_1$ - $\alpha_2$ - дисульфокислоты.

Въ колбу вносятъ 375 гр. раствора натріумъбисульфита, содержащаго приблиз. 20 %  $\text{SO}_2$ , прибавляютъ 45 гр.  $\alpha$ -нитронафталина и нагрѣваютъ при постоянномъ помѣшиваніи до 100° впродолженіе сутокъ. Послѣ этого охлаждаютъ и отфильтровываютъ выкристаллизовавшуюся натровую соль; фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой и

отфильтровываютъ выдѣлившуюся смѣсь кислой натровой соли дисульфокислоты и небольшихъ количествъ нафтіоновой кислоты. Чтобы получить чистую соль поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Собираютъ съ фильтра кристаллическую массу (желтоватаго цвѣта) и растворяютъ въ водѣ (берутъ по возможности, меньшее количество ея — приблиз. 45—50 к. см.), причемъ нерастворенной остается нафтіоновая кислота. Жидкость фильтруютъ, осаждаютъ изъ фильтрата нафтилъаминъдисульфокислоту поваренной солью, снова фильтруютъ и просушиваютъ.

### XXIII примѣръ. $\alpha_1 - \alpha_4$ - Динитронафталинъ- $\beta$ -сульфокислота.

Растворяютъ 40 гр.  $\alpha_1 - \alpha_4$  - динитронафталина въ 240 гр. моногидрата сѣрной кислоты при нагрѣваніи до 100—110°; къ этому раствору при той же температурѣ прибавляютъ 80 гр. дымящейся сѣрной кислоты (20%  $\text{SO}_3$ ). По окончаніи реакціи переливаютъ (при размѣшиваніи) полученный продуктъ сульфуриванія въ разбавленный растворъ поваренной соли; спустя нѣкоторое время выдѣляется натровая соль динитросульфокислоты въ видѣ бурого кристаллическаго осадка. Чистая соль получается при перекристаллизовываніи изъ спирта.  $\alpha_1 - \alpha_4$ -Динитронафталинъ- $\beta$ -сульфокислый натрій растворяется въ приблиз. 6,5 ч. кипящей воды и кристаллизуется оттуда въ видѣ маленькихъ безцвѣтныхъ иглъ (\*).

### Добавленіе къ главѣ о сульфуриваніи

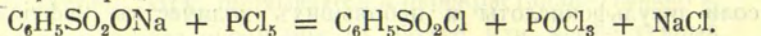
(Сульфохлориды, сульфиновыя кислоты и др.).

При обработкѣ сульфокислотъ пятихлористымъ фосфоромъ образуются хлориды, напр. при дѣйствіи послѣд-

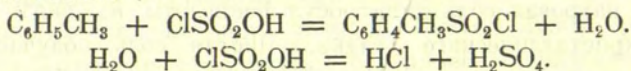
---

(\*) Если производить сульфуриваніе  $\alpha_1 - \alpha_3$  - динитронафталина, то необходимо брать нѣсколько большее количество дымящейся сѣрной кислоты.

нимъ на бензолсульфонокислый натрій получается бензолсульфохлоридъ :

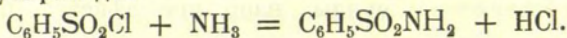


Чтобы отдѣлить его отъ фосфороксихлорида можно поступать слѣд. образомъ. Реакціонную смѣсь вносятъ въ холодную воду и оставляютъ стоять. Спустя нѣкоторое время (фосфороксихлоридъ превращается въ фосфорную кислоту) нерастворимый въ водѣ сульфохлоридъ экстрагируютъ эфиромъ, послѣ выпариванія котораго получаютъ въ остаткѣ бензолсульфохлоридъ. Аналогичнымъ образомъ поступаютъ и съ остальными хлоридами, а именно: реакціонный продуктъ выливаютъ въ холодную воду и отдѣляютъ сульфохлоридъ декантированіемъ, отфильтровываніемъ, экстрагированіемъ эфиромъ и т. п. Нѣкоторые сульфохлориды удобнѣе получить обработкой исходнаго матеріала хлорсульфоновою кислотой; напр. толуолсульфохлоридъ получается лучше всего при дѣйствіи на толуолъ упомянутой кислотой. Большой излишекъ хлорсульфоновою кислоты (приблиз. четверное количество) препятствуетъ правильности хода сульфанинъ тѣмъ, что при реакціи образуется сѣрная кислота :



Сульфохлориды разлагаются (обратно) горячей водой и не разлагаются отъ дѣйствія холодной воды; отличаются весьма своеобразнымъ запахомъ; дестиллируются безъ разложенія только въ вакуумѣ.

Если подѣйствовать на сульфохлориды амміакомъ или углекислымъ аммоніемъ, то образуются сульфамиды. Напр. при дѣйствіи на бензолсульфохлоридъ амміакомъ получается бензолсульфамидъ :

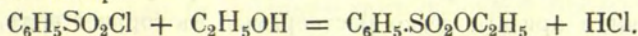


Сульфамиды обладаютъ способностью хорошо кристаллизоваться; по своимъ свойствамъ соотвѣтствуютъ другимъ

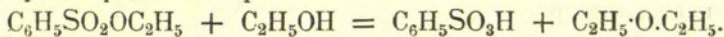
амидамъ, но вслѣдствіе сильно негативнаго характера  $\text{SO}_2$  группы, водородъ  $\text{NH}_2$  группы легко замѣщается металломъ; поэтому сульфамиды растворяются въ водныхъ растворахъ щелочей образуя соли амидовъ.

Бензолсульфохлоридъ образуетъ и съ первичными ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHR}$ ) и съ вторичными ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NRR}'$ ) аминами сульфамиды, изъ которыхъ соединенія перваго рода еще растворимы въ щелочахъ, соединенія же втораго рода нерастворимы. Третичные амины не могутъ образовать сульфамидовъ.

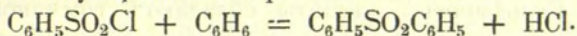
Если сульфохлоридъ смѣшать со спиртомъ жирнаго ряда и растворъ оставить стоять, то наступаетъ взаимодѣйствіе и черезъ нѣсколько дней образуется сульфокислый эстеръ. Напр.:



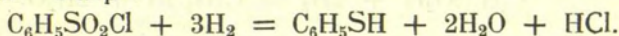
Если сульфокислые эстеры нагрѣвать со спиртами, то сульфокислоты регенерируются и образуются эфиры жирнаго ряда. Напр.:



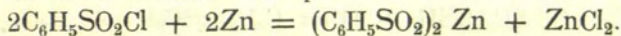
При взаимодействіи сульфохлоридовъ и ароматическихъ углеводородовъ отщепляется соляная кислота и образуются моносурфоны. Напр.:



При возстановленіи сульфохлоридовъ получаютъ тиофенолы. Напр.:



Если на сульфохлориды дѣйствовать цинковой пылью съ прибавкой воды, то сперва образуются цинковыя соли сульфидовыхъ кислотъ. Напр.:

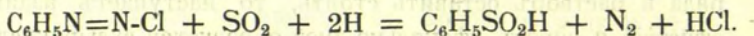


Полученныя такимъ образомъ цинковыя соли нерастворимы въ водѣ и выдѣляются въ видѣ сѣраго осадка; эти осадки отфильтровываютъ, кипятятъ съ содовымъ растворомъ и получаютъ растворимыя въ водѣ натровыя

соли; ихъ фильтруютъ, сгущаютъ выпариваніемъ, и осаждаютъ свободныя кислоты посредствомъ разбавленныхъ кислотъ.

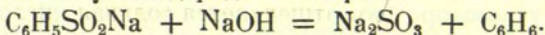
Скажемъ нѣсколько словъ относительно полученія сульффиновыхъ кислотъ. Бензолсульфиновокислый натрій получается при обработкѣ бензолсульфохлорида тиофеноломъ въ присутствіи щелочей (побочный продуктъ фенилдисульфидъ).

Сульффиновыя кислоты получаютъ также при разложеніи сѣрнистой кислотой насыщенныхъ растворовъ діационіумъсолей (порошокъ мѣди или закиси мѣди). Напр. бензолсульфиновая кислота изъ діацибензоловыхъ солей:

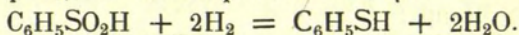


Бензолсульфиновая кислота образуетъ большія, блестящія призмы, легко растворимыя въ горячей водѣ, также въ спирту и эфирѣ. Сульффиновыя кислоты, въ отличіе отъ сульфоновыхъ, трудно растворимы въ холодной водѣ; этимъ обстоятельствомъ пользуются для кристаллизаціи изъ воднаго раствора.

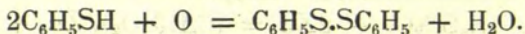
При плавленіи со щелочами сульффиновыя кислоты переходятъ въ углеводороды. Напр.:



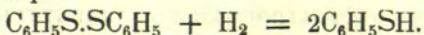
Сульффиновыя кислоты обладаютъ возстановляющими свойствами и сами при возстановленіи насцирующимъ водородомъ переходятъ въ тиофенолы. Напр.:



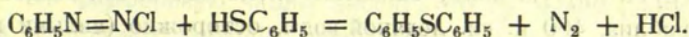
На воздухѣ, а также при окисленіи различными окислительными веществами (напр.  $HNO_3$ ,  $CrO_3$  и др.), тиофенолы переходятъ въ дисульфиды. Напр.:



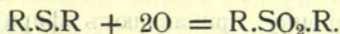
При возстановленіи дисульфидовъ получаютъ обратно тиофенолы; напр.:



Фенилсульфидъ получается дѣйствиємъ диацобензол-хлоридомъ на тиофеноль :

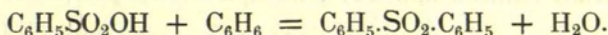


При окисленіи фенилсульфида крѣпкой азотной кислотой, перманганатомъ или хлоромъ получаютъ сульфоны, т. е. соединенія общей формулы  $RSO_2R$  :



При этомъ въ видѣ промежуточныхъ продуктовъ образуются:  $R.S.R + O = R.SO.R$ .

Ароматическіе моносурьоны образуются также изъ сульфокислотъ и ароматическаго углеводорода посредствомъ отщепленія воды (и поэтому—какъ побочный продуктъ при полученіи сульфоновыхъ кислотъ). Напр.:



#### XXIV примѣръ. Бензолъ-сульфохлоридъ.

Въ сухую круглую колбу вносятъ 30 гр. чистаго сухого (высушеннаго при  $120^0$ ) порошка бензолъсульфокислаго натра (\*), прибавляютъ 45 гр. тоже растертаго въ порошокъ пятихлористаго фосфора. (Растираніе и отвѣшиваніе производятъ въ дигисторіумѣ:  $PCl_5$  раздражаетъ слизистую оболочку; глаза воспаляются; остерегаться вдыхать пары), тщательно размѣшиваютъ (встряхиваніемъ или стеклянной палочкой) въ однородную смѣсь, и (въ томъ же вытяжномъ шкафу) нагрѣваютъ впродолженіи 20—30 минутъ, помѣщая на это время колбу въ баню съ сильно кипящей водой,

(\*) Сырой бензолсульфокислый натрій очищаютъ отъ примѣшаннаго сульфобензида (дифенилсульфона), какъ указано въ XVIII примѣръ стр. 53.

причемъ смѣсь превращается въ жидкость. Послѣ этого берутъ другую колбу емкостью около 600 к. см., наливаютъ приблиз. 400 к. см. ледяной воды, осторожно (малыми порціями) вливаютъ охлажденный реакціонный продуктъ, нѣкоторое время сильно размѣшиваютъ (чтобы разложить фосфорные хлориды) и оставляютъ стоять. Спустя одинъ или два часа все содержимое стакана переливаютъ въ раздѣлительную воронку, прибавляютъ эфира и встряхиваніемъ переводятъ въ эфирный растворъ (маслянистый) бензолъ-сульфохлоридъ. Обыкновенно мутный эфирный растворъ фильтруютъ, высушиваютъ посредствомъ  $\text{CaCl}_2$  и, послѣ выпариванія эфира, получаютъ бензолъ-сульфохлоридъ въ видѣ маслянистаго непріятно пахнущаго вещества, застывающаго ниже  $0^\circ$ . Очищаютъ дестилляціей въ вакуумѣ. Т. пл.  $14,5^\circ$ ; т. к.  $120^\circ$  (при 10 mm). При обыкновенномъ давленіи кипитъ при  $247^\circ$ , но при этомъ разлагается.

### XXV примѣръ. Толуолъ-сульфохлоридъ.

Въ круглую колбу наливаютъ хлоръ-сульфоновой кислоты 300 гр., ставятъ на ледъ и охлаждаютъ послѣднюю до  $0^\circ$ ; затѣмъ, при постоянномъ помѣшиваніи, медленно прибавляютъ 75 гр. толуола, причемъ слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура реакціонной смѣси не поднималась выше  $5^\circ \text{C}$ . Послѣ внесенія послѣдней порціи толуола смѣсь оставляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи и охлажденіи до упомянутой температуры, стоять въ продолженіе 12 часовъ. Послѣ этого все содержимое колбы выливаютъ на ледъ; при этомъ образовавшіеся орто- и парасульфохлориды толуола выдѣляются въ видѣ жидкости; послѣднюю отдѣляютъ декантированіемъ и оставляютъ стоять въ охлаждающей смѣси, доведя температуру до  $-20^\circ \text{C}$ , въ продолженіе 12 часовъ, причемъ выкристаллизовывается параклоридъ; его отдѣляютъ отъ жидкаго хлорида отсасываніемъ на фильтрѣ. Выходъ жидкаго хлорида около 60 %.



### **XXVI примѣръ. Бензолъсульфамидъ.**

Въ фарфоровую чашку вносятъ 20 гр. мелко растертаго углекислаго аммонія, прибавляютъ 2 к. см. бензолъсульфохлорида и тщательно растираютъ въ одну общую массу; послѣ этого, при постоянномъ помѣшиваніи, нагреваютъ надъ маленькимъ пламенемъ (сублимируется) до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ сульфохлорида; затѣмъ охлаждають, обрабатываютъ водой, причемъ въ растворъ переходятъ избыточный углекислый аммоній и хлористый аммоній, фильтруютъ, причемъ на фильтрѣ остается нерастворимый сульфамидъ, промываютъ водой, растворяютъ въ спиртѣ, прибавляютъ до перваго появленія мути горячей воды, и оставляютъ кристаллизоваться. Сульфамидъ образуетъ листочки, блестящіе какъ перламутръ. Т. к. 156°.

### **XXVII примѣръ. Бензолъсульфиновая кислота.**

Въ колбу емкостью приблиз. 300 к. см. наливаютъ 40 к. см. воды, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и капельной воронкой, нагреваютъ воду до кипѣнія и прибавляютъ 10 гр. цинковой пыли; послѣ этого прекращаютъ нагреваніе воды, наливаютъ въ капельную воронку 10 гр. бензолъсульфохлорида и прибавляютъ по каплямъ, постоянно помѣшивая, къ содержимому колбы. Реакція идетъ оживленно, сопровождается шипѣніемъ и пр. Свѣжую каплю впускаютъ лишь послѣ того, какъ умѣрится реакція. Послѣ внесенія послѣдней капли и видимаго конца реакціи содержимое колбы нагреваютъ нѣсколько минутъ надъ маленькимъ огнемъ; затѣмъ охлаждають, отфильтровываютъ сѣрый осадокъ, состоящій изъ бензолъсульфиновокислаго цинка и излишка цинковой пыли и тщательно промываютъ водой. Послѣ этого осадокъ обрабатываютъ (нагреваніемъ не до полного кипѣнія) растворомъ 10 гр. обезвоженной соды въ 50 к. см. воды

въ теченіи приблиз. 10 минутъ (образуется бензолъсульфиновокислый натръ) и фильтруютъ. Фильтратъ выпариваютъ приблиз. до половины объема, охлаждають и подкисляють разбавленной сѣрной кислотой, причемъ выдѣляются безцвѣтные кристаллы (въ особенности при потираніи стеклян. палочкой) свободной бензолъсульфиновой кислоты. Кристаллы отфильтровываютъ и перекристаллизовываютъ изъ воды. Если же при подкисленіи натровой соли не выдѣляются кристаллы, то бензолъсульфиновую кислоту экстрагируютъ эфиромъ, затѣмъ эфиръ выпариваютъ; если остатокъ не затвердѣваетъ, то быстро и сильно трутъ стеклян. палочкой; затвердѣвшую массу перекристаллизовываютъ. Бензолъсульфиновая кислота образуетъ большія блестящія призмы, легко растворимыя въ горячей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Т. пл. 83—84°.

## Амидированіе.

Подъ амидированіемъ подразумѣвается введеніе въ ароматическое ядро одной или нѣсколькихъ амидныхъ группъ. Скажемъ нѣсколько предварительныхъ словъ объ аминахъ вообще. Аминами называются такія органическія соединенія, которыя производятся отъ амміака замѣной одного, двухъ или трехъ атомовъ его водородовъ различными углеводородными остатками; въ зависимости отъ этого различають первичные, вторичные и третичные амины. Слѣдовательно, а) первичными аминами будутъ такія органическія соединенія, которыя производятся отъ углеводородовъ замѣной одного или многихъ водородныхъ атомовъ молекулы т. н. амидо- или аминокруппами ( $\text{NH}_2$ ), причемъ различаються: моноамины, діамины и т. д.; б) вторичные амины представляютъ собою вещества, у которыхъ два углеродныхъ остатка соединены имидной- или иминовой группой ( $\text{HN} \langle$ );

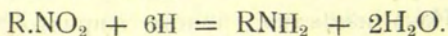
с) третичные амины-соединения, у которых три углеводородных остатка соединены трехъатомнымъ азотомъ (-N-);  
 d) четверичными аминами называются такія соединения, у которыхъ водородъ замѣщенъ аммоніумъ-оксидъ группой (-NH<sub>3</sub>OH). Какъ извѣстно, амины жирнаго ряда представляютъ собою сильныя основанія; этого нельзя сказать относительно аминовъ ароматическаго ряда: основность послѣднихъ, вслѣдствіе негативной природы ароматическихъ группъ, ослаблена въ большей или меньшей степени. Моноамины обладаютъ еще замѣтно основнымъ характеромъ, напр. анилинъ способенъ давать соли. Дифенилъаминъ представляетъ собою весьма слабое основаніе; трифенилъаминъ совсѣмъ не обладаетъ основными свойствами. Еще болѣе притупляется основность аминовъ вступленіемъ галогенныхъ атомовъ и кислотныхъ группъ (напр. NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, COOH) въ ароматическое ядро.

Соли, которыя образуютъ амины съ минеральными кислотами, растворимы въ водѣ и не летучи съ парами ея; помощію щелочей изъ ихъ воднаго раствора выдѣляются свободныя основанія. Соли нерастворимы въ эфирѣ; свободные же амины во многихъ случаяхъ растворимы въ эфирѣ и летучи съ парами воды. Водородные атомы, стоящіе при азотѣ, могутъ замѣщаться калиемъ или натріемъ. Амины соединяются съ хлористымъ кальціемъ (какъ амміакъ) и образуютъ двойныя соединенія; поэтому ихъ нельзя осушать подобными веществами.

Всѣ первичные амины (какъ жирнаго, такъ и ароматическаго рядовъ) даютъ т. н. изонитрильную или карбиль-аминную реакцію съ хлороформомъ. Вторичныя и третичныя основанія не даютъ этой реакціи.

Такимъ образомъ, въ данномъ случаѣ, наша задача сводится къ полученію первичныхъ аминовъ. Наиболѣе

важнымъ способомъ полученія этихъ ароматическихъ оснований (моноаминовъ, діаминовъ и т. д.), считается возстановленіе нитросоединеній. Это возстановленіе происходитъ по слѣдующей общей формулѣ:

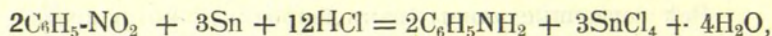


Какъ видно, для возстановленія каждой нитрогруппы требуется шесть атомовъ водорода.

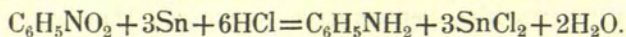
Возстановленіе нитро- въ амидосоединенія производится чаще всего въ кислотѣ растворѣ. Самый обыкновенный способъ возстановленія въ кислотѣ растворѣ состоитъ въ обработкѣ нитротѣла водородомъ *in statu nascendi*, который выдѣляется изъ различныхъ металловъ и кислотъ.

Ръ техникѣ берутъ обыкновенно желѣзныя стружки (какъ наиболѣе дешевый матеріалъ) и соляную кислоту (примѣняютъ и сырую уксусную кислоту). Для небольшихъ опытовъ берутъ обыкновенно олово (въ видѣ зеренъ или фольги), рѣже цинкъ, еще рѣже желѣзо и соляную кислоту. Разберемъ наиболѣе примѣняемые способы.

Къ смѣси олова и нитротѣла прибавляютъ при встряхиваніи необходимое количество соляной кислоты (или прибавляютъ постепенно нитротѣло къ смѣси олова и соляной кислоты). Олово дѣйствуетъ медленнѣе, чѣмъ желѣзо и цинкъ, такъ что при помощи перваго легче проводить возстановленіе. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

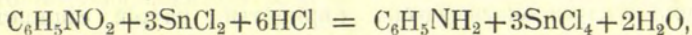


т. е. на одну молекулу мононитротѣла необходимо взять полтора атома олова. Можно взять на одну нитрогруппу три атома олова, причемъ образуется хлористое олово, способное поддерживать возстановленіе:



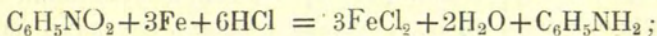
Возстановленіе ведутъ при обыкновенной температурѣ, но процессъ сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ теплоты.

Водородъ, въ моментъ своего выдѣленія изъ редуціонныхъ смѣсей, удаляетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ галогенъ; возстановляющее дѣйствіе хлористаго олова не сопровождается этой побочной реакціей; поэтому въ лабораторіи весьма часто примѣняютъ хлористое олово и соляную кислоту; а именно: смѣшиваютъ приблизительно равныя части оловянной соли ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) и концентр. соляной кислоты (последней лучше взять больше) и обрабатываютъ нитротѣло при нагрѣваніи до 40—80°. Конецъ реакціи узнаютъ по обезцвѣчиванію смѣси или по полному растворенію нитротѣла:



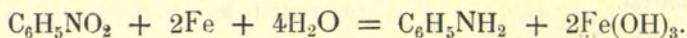
т. е. на одну молекулу моонитротѣла необходимы — три молекулы хлористаго олова.

При возстановленіи нитротѣлъ желѣзомъ (способъ чаще всего примѣняется на практикѣ для получения изъ соотвѣтствующихъ нитротѣлъ анилина, толуидиновъ,  $\alpha$ -нафтиламина и др.) и кислотой (соляной или уксусной) реакція должна была-бы выразиться слѣдующимъ равенствомъ:



на самомъ дѣлѣ оказывается достаточнымъ незначительное количество кислоты ( $\frac{1}{40}$  необходимой по теоріи): это объясняется слѣдующимъ образомъ. Въ данномъ случаѣ возстановляющій агентъ не прямой водородъ, а мелко раздробленное влажное желѣзо само по себѣ и съ водою; желѣзо превращается въ гидроксидное (закисное) соединеніе; соляная кислота служитъ для образованія извѣстнаго количества хлористаго желѣза; последнее даетъ съ гидроксидомъ основную соль, которая дѣйствіемъ металлическаго желѣза (въ присутствіи хлористаго желѣза) превращается

въ закисноокисное желѣзо. Реакція поясняется слѣдующимъ уравненіемъ :



Обыкновенно нитротѣло прибавляютъ при помѣшаніи къ смѣси желѣзныхъ стружекъ и двойного количества воды, подкисленной соляной или уксусной кислотой (3—5 %) и нагрѣтой до 80°. Конецъ реакціи узнается по наступившему обезцвѣчиванію.

Рѣже приходится имѣть дѣло съ сѣрнистымъ аммоніемъ (въ спиртовомъ растворѣ); послѣдній особенно пригоденъ въ тѣхъ случаяхъ, когда является опасеніе, что насыщающій водородъ или присутствіе кислотъ могутъ вызвать побочныя реакціи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ хорошія услуги оказываютъ: сѣрнистый натрій, сѣрнистая кислота или соли послѣдней, но эти возстановляющія вещества могутъ проявить и сульфурierende дѣйствіе. Напр. при обработкѣ 1—8-динитронафталина воднымъ или спиртовымъ растворомъ натріумбисульфита (при нагрѣваніи) получается нафтилендіаминтрисульфокислота; 1—5-динитронафталинъ даетъ только одну дисульфокислоту.

Возстановителями могутъ быть еще: цинковая пыль и спиртъ или амміачный растворъ, амальгама алюминія и др. Въ нѣкоторыхъ, правда, весьма рѣдкихъ случаяхъ нитрогруппа, повидимому, способна противустоять всѣмъ попыткамъ возстановленія.

Если возстановленіе производится въ присутствіи кислоты (обыкновенно соляной), то послѣдней берется избыточное количество; образовавшіеся амины соединяются съ кислотой и образуютъ, какъ было сказано выше, растворимыя въ водѣ соли; такимъ образомъ конецъ реакціи можно узнать по тому признаку, что въ реакціонной смѣси отсутствуютъ нерастворимыя въ водѣ или кислотѣ вещества.

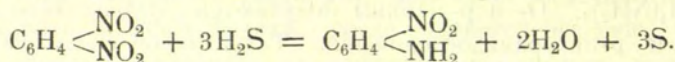
Если приходится возстановлять ароматическія соединенія, содержащія нѣсколько нитрогруппъ, то примѣняемые способы находятся въ сильной зависимости отъ требованій полного или частичнаго возстановленія этихъ нитрогруппъ. Если желательно полное возстановленіе (всѣхъ) нитрогруппъ, то выполненіе этого условія производится по тѣмъ же способамъ, съ которыми мы познакомились выше. Такимъ образомъ діамины, тріамины и т. д. получаютъ посредствомъ возстановленія ди-три- (вообще поли-) нитроуглеводородовъ или (иногда лучше) нитроамидосоединеній: напр. изъ динитробензоловъ образуются фенилендіамины,  $C_6H_4(NH_2)_2$ . О- и р-діамины получаютъ лучше всего изъ о- и р-нитроамидосоединеній. Тетраамидобензолъ образуется посредствомъ возстановленія двукратно нитрированного m-діамидобензола и т. д.

Если же изъ многихъ нитрогруппъ хотятъ возстановить только часть таковыхъ, то это легко достигается примѣненіемъ хлористаго олова ( $SnCl_2 + 2H_2O$ ) въ точно опредѣленномъ (вычисленномъ по теоріи) количествѣ. Эта операція производится слѣдующимъ образомъ. Къ спиртовому раствору нитротѣла,\* при хорошемъ охлажденіи (иногда нагрѣваніи) и постоянномъ размѣшиваніи или встряхиваніи, постепенно приливаютъ спиртовый растворъ хлористаго олова (въ количествѣ вычисленномъ по теоріи), насыщенный соляной кислотой.

Второй способъ состоитъ въ примѣненіи сѣрводорода въ присутствіи амміака, сѣрнистаго аммонія или сѣрнистыхъ щелочей; эти вещества весьма пригодны для умѣреннаго или парціальнаго возстановленія соединеній со многими нитрогруппами.

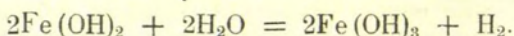
Возстановленіе обусловливается водородомъ, выделяющимся по формулѣ:  $H_2S = H_2 + S$ . Тѣло, предназначенное для возстановленія, растворяютъ, смотря по обстоятельствамъ, въ водѣ или спиртѣ, затѣмъ обрабатываютъ

амміакомъ и, при нагрѣваніи, пропускаютъ сѣроводородъ. Или же данное нитротѣло въ водномъ или спиртовомъ растворѣ нагрѣваютъ съ приготовленнымъ заранее концентр. воднымъ или спиртовымъ растворомъ сѣрнистаго аммонія. Сѣрнистый аммоній возстановляетъ, въ большинствѣ случаевъ, изъ многихъ нитрогруппъ, только одну. Или же къ нейтральному раствору нитротѣла прибавляютъ соответствующее количество концентр. раствора сѣрнистаго натра и нагрѣваютъ на 60—90° до конца реакціи. Во всякомъ случаѣ на каждую молекулу нитросоединенія расходуется три молекулы сѣроводорода; напр.:



Дѣйствія перечисленныхъ возстановителей отличаются другъ отъ друга тѣмъ, что возстановляютъ не одну и ту же группу; напр. при возстановленіи о-р-динитротолуола посредствомъ сѣрнистаго аммонія возстановляется только о-нитрогруппа, а при возстановленіи хлористымъ оловомъ, въ ограниченномъ или вычисленномъ для одной нитрогруппы количествѣ, — только р-нитрогруппа.

Особый способъ возстановленія выработанъ для ароматическихъ нитросоединеній, растворимыхъ во водѣ, содержащихъ, кромѣ нитрогруппъ, такія группы, которыя также могутъ возстановиться водородомъ, какъ напр. альдегидная группа, ненасыщенная боковая цѣпь и др. Въ такихъ случаяхъ часто примѣняютъ, какъ возстановляющее средство, закисную гидроокись желѣза, получаемую изъ желѣзнаго купороса помощію амміака или баритовой воды. Водородъ выдѣляется по слѣд. формулѣ:



Въ этомъ случаѣ возстановляемое тѣло растворяютъ или суспендируютъ въ водѣ, прибавляютъ конц. амміаку, ѣдкаго калия, — натрія или — барія и приливаютъ конц. раствора

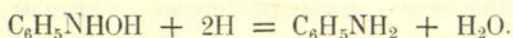
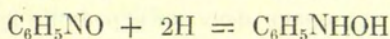
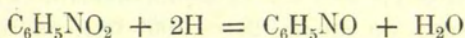


отвѣшеннаго количества желѣзнаго купороса. При концѣ реакціи осадокъ, первоначально чернобурый, становится краснобурымъ. Такимъ образомъ удается возстановить, напр. о-нитробенцъальдегидъ въ амидобенцъальдегидъ, о-нитрокоричную кислоту въ амидокоричную кислоту и т. д.

Возстановленіе чистаго m-нитробенцъальдегида осуществляется только съ трудомъ; если же примѣнять его бисульфитное соединеніе, то возстановленіе протекаетъ легко и вполнѣ.

Альдегидъ, какъ таковой, не выдѣляется изъ его растворовъ, такъ какъ переходитъ въ ангидрооснованіе-свободное отъ кислорода ( $C_7H_5N$ ).

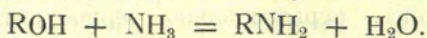
Скажемъ нѣсколько словъ объ электрохимическомъ способѣ, амидированія. Если возстановлять, напр. нитробензолъ въ умѣренно кисломъ растворѣ (при употребленіи нерастворимыхъ катодовъ: Cu, Sn, Pb), то образуется рядъ первичныхъ продуктовъ востановленія: нитрозобензолъ, фенилгидроксиламинъ и анилинъ по слѣд. уравненіямъ:



Нитрозобензолъ возстановляется легче, чѣмъ нитробензолъ, и быстро образуетъ фенилгидроксиламинъ; этотъ послѣдній возстановляется нѣсколько упорнѣе, но также сравнительно быстро переходитъ въ слѣдующій и послѣдній продуктъ возстановленія, именно: въ анилинъ. Изъ всѣхъ продуктовъ возстановленія улавливается безъ затрудненій только анилинъ. При сильномъ возстановленіи нитросоединеній въ умѣренно кисломъ растворѣ получаютъ соотвѣтствующій аминъ безъ промежуточныхъ продуктовъ.

У феноловъ гидроксильную группу можно замѣстить непосредственно амидогруппой дѣйствуя на эти соединенія

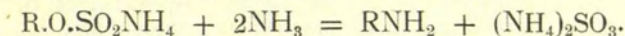
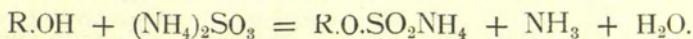
амміакомъ. Реакція идетъ по слѣдующей общей формулѣ:



Эти реакціи осуществляются весьма различно. Во многихъ случаяхъ кондензація происходитъ легко и безъ примѣненія особыхъ возбуждающихъ послѣднюю средствъ; въ другихъ случаяхъ кондензація осуществляется въ высшей степени трудно, такъ что требуется содѣйствіе кондензаціонныхъ веществъ, причемъ не удается устранить побочныхъ реакцій, образованія различныхъ загрязняющихъ веществъ и пр. Во многихъ случаяхъ достаточно нагрѣвать вещества въ водномъ растворѣ съ крѣпкимъ амміакомъ въ продолженіе 10—12 часовъ до 200°. Гидроксильныя группы нафтольсульфокислотъ замѣщаются амидными при нагрѣваніи этихъ соединеній до 200—220° въ струѣ амміака. Можно добиться тѣхъ же результатовъ при нагрѣваніи амміачныхъ солей нафтольсульфокислотъ съ прибавкой известковаго молока. У многихъ феноловъ гидроксильную группу можно замѣстить амидогруппой, если нагрѣвать эти соединенія долгое время съ хлоръцинкъамміакомъ или хлоръкальційамміакомъ до прибл. 250—300° безъ растворяющихъ средствъ. У многоатомныхъ феноловъ реакція идетъ легче. Въ особенности же легко реагируютъ нафтолы и антранолы. Послѣдніе вступаютъ въ реакцію съ амміакомъ уже при нагрѣваніи (безъ хлоръцинка). Изъ  $\beta$ -нафтола получаютъ  $\beta$ -нафтиламинъ при обработкѣ перваго амміакомъ подъ давленіемъ. Замѣчательно, что такое легкое субституированіе гидроксильной группы наблюдается только при  $\beta$ -нафтолѣ, но не при фенолѣ, крезолѣ и  $\alpha$ -нафтолѣ. Также и нитросубституированные фенолы отличаются большою способностью къ реакціямъ, однако, только о- и р-соединенія. Вообще эта реакція идетъ легче въ присутствіи негативныхъ группъ.

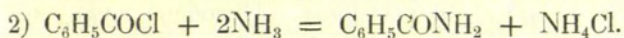
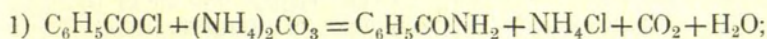
Въ настоящее время кондензаціонныя средства, хлористый цинкъ и хлористый кальцій, почти совершенно

устранены благодаря примѣненію аммоніумъсульфита, который оказался въ высшей степени дѣятельнымъ агентомъ для вызыванія явленій амидированія, въ особенности въ нафталиновомъ рядѣ. Аммоніумъсульфитъ допускаетъ конденсацію въ водномъ растворѣ; при этомъ не замѣчается побочныхъ реакцій или только въ незначительномъ размѣрѣ, такъ какъ амидированіе осуществляется при значительно болѣе низкихъ температурахъ. Реакція протекаетъ съ образованіемъ промежуточныхъ продуктовъ, именно, сѣрнистокислыхъ эстеровъ, соотвѣтствующихъ феноловъ, по всей вѣроятности, по слѣд. общимъ уравненіямъ:



Какъ извѣстно, галогенныя соединенія жирнаго ряда при нагрѣваніи со спиртовымъ (или даже воднымъ) растворомъ амміака взаимодействуютъ такимъ образомъ, что ихъ галогенъ замѣщается амидогруппой. Въ ароматическихъ соединеніяхъ обмѣнъ галогенныхъ атомовъ на амміачный остатокъ возможенъ только тогда, когда галогенъ находится въ боковой цѣпи.

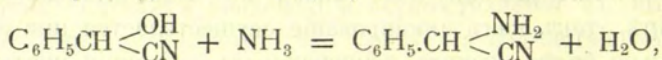
Напр. такимъ образомъ можно получить бензамидъ:



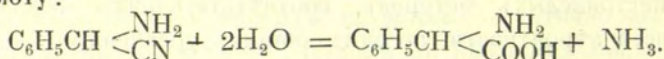
Первый способъ даетъ лучший выходъ. При нагрѣваніи со щелочами амидъ быстро выдѣляетъ амміакъ. Галогенные атомы, которые находятся непосредственно при ядрѣ не реагируютъ (насколько извѣстно) съ амміакомъ; такой обмѣнъ возможенъ только въ томъ случаѣ, если на томъ же ядрѣ въ о- или р-положеніяхъ расположены еще другіе галогенные атомы или нитрогруппы.

Въ высшей степени большой реакціонной способностью отличаются гидроксильныя группы въ т. н. ціанъгидринахъ

( $\alpha$ -оксинитрилахъ). Послѣдніе реагируютъ съ амміакомъ, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ. Образуются  $\alpha$ -амидонитрилы, которые можно легко перевести въ соответствующія амидокислоты; напр. изъ бенцъальдегидъціангидрина (миндальнокислый нитриль) образуется нитриль фенилъамидоуксусной кислоты:



при обмыливаніи котораго получаютъ фенилъамидоуксусную кислоту:



Чтобы добыть изъ кислаго раствора свободный аминъ приходится прибѣгать къ различнымъ способамъ 1) Если аминъ летучъ съ парами воды и нерастворимъ въ щелочахъ, то можно поступать такъ: Полученную кислую реакціонную смѣсь (или кислый растворъ) обрабатываютъ растворомъ ѣдкой щелочи до тѣхъ поръ, пока выдѣлившіеся въ началѣ осадки (окислы олова) не растворятся снова въ избыткѣ щелочи, послѣ этого свободный аминъ отгоняютъ паромъ. 2) Если аминъ нелетучъ съ парами воды (способъ пригоденъ и для перваго случая), то, послѣ вышеупомянутой обработки растворомъ щелочи, его можно извлечь какимъ либо подходящимъ растворителемъ; главнымъ образомъ примѣняютъ эфиръ. Подобное извлеченіе весьма часто затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что щелочные растворы олова даютъ съ эфиромъ эмульсію, которая лишь съ трудомъ просвѣтляется. 3) Если свободный аминъ твердъ, то его можно извлечь простымъ фильтрованіемъ щелочной жидкости. 4) Если аминъ не летучъ съ парами воды, то изъ кислаго раствора предварительно осаждаютъ олово сѣрнистымъ водородомъ, затѣмъ фильтруютъ, причемъ въ фильтратѣ оказывается растворъ солянокислаго амина. Свободный же аминъ извлекаютъ по одному изъ вышеописанныхъ способовъ.

Обыкновенно, передъ пропускомъ сѣроводорода, кислый растворъ разбавляютъ большимъ количествомъ воды, но такъ какъ олово въ присутствіи большого избытка соляной кислоты, даже при сильномъ разбавленіи водой, осаждается сѣроводородомъ только съ трудомъ, то лучше всего съ самаго начала удалить соляную кислоту выпариваніемъ до суха кислой жидкости на водяной банѣ. Послѣ такихъ предварительныхъ манипуляцій жидкость нагрѣваютъ на водяной банѣ и затѣмъ пропускаютъ сѣроводородъ, причемъ образуется осадокъ оловяннаго сульфюра или оловяннаго сульфида. Въ заключеніе фильтруютъ, причемъ въ фильтратѣ окажется солянокислый аминъ. (Не мѣшаетъ провѣрить отсутствіе олова въ фильтратѣ).

5) Если аминъ образуетъ съ соляной кислотой трудно растворимую соль, или солянокислый аминъ соединяется съ хлористымъ (или хлорнымъ) оловомъ и образуются трудно растворимыя двойныя соли, то въ этомъ случаѣ къ реакціонной смѣси прибавляютъ конц. соляной кислоты, отфильтровываютъ осадокъ, промываютъ соляной кислотой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги, снова растворяютъ въ водѣ и поступаютъ по одному изъ вышеописанныхъ способовъ или выдѣляютъ олово посредствомъ металлическаго цинка.

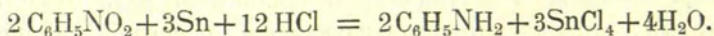
6) Если приходится имѣть дѣло съ аминами, обладающими кислымъ характеромъ, или амидокислотами, то въ подобныхъ случаяхъ всегда удаляютъ сначала олово, затѣмъ выпариваютъ кислый растворъ до суха и освобождаютъ амидокислоту изъ солянокислой соли ея прибавкой щелочи напр. при амидофенолахъ — прибавкой двууглекислаго натра, соды, сѣрнистоукислаго или уксуснокислаго натра.

Первичные амины представляютъ собою послѣдній продуктъ возстановленія нитротѣль; они отчасти жидкости (напр. анилинъ, о-толуидинъ, ксилидинъ и др.); отчасти твердыя, хорошо кристаллизующіяся основанія (напр.

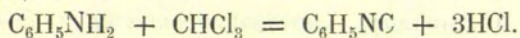
p-толуидинъ, псевдокумидинъ, нафтиламины и др.) Въ чистомъ видѣ они безцвѣтны, но легко бурѣютъ на воздухѣ; отчасти растворимы въ водѣ (напр. анилинъ — въ отношеніи 1 : 31; гомологи меньше). Ароматическіе кислотные амиды, въ большинствѣ случаевъ, трудно растворимы въ водѣ. Съ кислотами (исключая угольной кислоты) они даютъ въ большинствѣ случаевъ, хорошо кристаллизующіяся соли, которыя обыкновенно легко растворимы въ водѣ. Съ нѣкоторыми металлическими солями образуютъ двойныя соединенія; напр.  $2(C_6H_5NH_2HCl) + PtCl_4$ ,  $2C_6H_5NH_2 + ZnCl_2$  и др. Водороды амидной группы способны замѣщаться калиемъ или натріемъ, но такія соединенія съ водой сейчасъ-же разлагаются. При нагрѣваніи съ хлороформомъ и спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия получаютъ изонитрилы, а съ сѣрнистымъ углеродомъ—сульфокарбамиды. Если амидъ находится въ боковой цѣпи, то онъ относится какъ таковой въ жирномъ ряду, напр. неспособенъ къ діациотированію и т. п. Первичные амины дестиллируются безъ разложенія; летучи съ парами воды.

Ди- и полиамины представляютъ собою твердыя соединенія, кристаллизующіяся, въ большинствѣ случаевъ въ видѣ табличекъ или листочковъ; они дестиллируются безъ разложенія; въ водѣ, особенно горячей, легко растворимы и не летучи съ парами ея; они безцвѣтны, но скоро бурѣютъ на воздухѣ; ихъ непостоянство растеть съ числомъ имѣющихся амидогруппъ; легко окисляются и часто даютъ съ хлорнымъ желѣзомъ характерныя окраски.

Однимъ изъ самыхъ важныхъ аминовъ считается анилинъ, такъ какъ онъ служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія т. н. анилиновыхъ пигментовъ. Въ лабораторіи его получаютъ чаще всего изъ нитробензола при восстановленіи оловомъ и соляной кислотой:



Свѣжеперегнанный анилинъ (т. к. 185<sup>0</sup>) представляетъ собою безцвѣтную маслообразную жидкость, довольно сильно преломляющую свѣтъ, но съ теченіемъ времени бурѣтъ въ слѣдствіе окисленія. Анилинъ обладаетъ характернымъ запахомъ (пары его при вдыханіи сильно отравляютъ организмъ); онъ тяжеле воды; при средней температурѣ одна часть анилина растворяется приблиз. въ 35 ч. воды. Если разбавить 1 к. см. воднаго раствора чистаго анилина приблиз. 20-ю к. см. воды и прибавить немного раствора хлорной извести, то смѣсь окрасится въ синеватофіолетовый цвѣтъ (образующійся осадокъ укажетъ на недостаточное разбавленіе водой). Анилинъ имѣетъ характеръ одноатомнаго основанія, т. е. способенъ соединиться съ одной частицей кислоты и образовать соли; напр. если анилинъ растворить въ эфирѣ и прибавить конц. соляной кислоты, то получится осадокъ солянокислаго анилина,  $C_6H_5NH_2HCl$ , бѣлаго цвѣта; эта соль легко растворяется въ водѣ. Анилинъ съ сѣрной кислотой даетъ трудно растворимую въ водѣ сѣрно-кислую соль бѣлаго цвѣта, которую можно перекристаллизовать изъ горячей воды. Соль анилина, растворенная въ водѣ, окрашивается въ синій цвѣтъ послѣ прибавки раствора двуххромокислаго калия и легкаго подкисленія. Анилинъ легко обнаруживается посредствомъ т. н. изонитрильной реакціи:

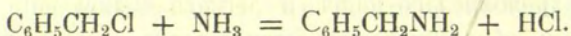


Опытъ слѣдуетъ производить въ вытяжномъ шкафу. Нѣсколько (3) капель анилина смѣшиваютъ въ пробиркѣ съ нѣсколькими (12) каплями хлороформа; послѣ этого прибавляютъ нѣсколько (15) к. см. спиртоваго раствора йодаго калия и слабо нагрѣваютъ; при этомъ образуется фенилизонитрилъ, который выдаетъ себя крайне непріятнымъ запахомъ. При вдыханіи въ горлѣ ощущается своеобразный сладковатый вкусъ.

Гомологи анилина получаютъ подобно анилину. Три толуидина,  $C_6H_4(CH_3)NH_2$  образуются при возстановленіи

трехъ нитротолуоловъ. Точки кип. этихъ трехъ изомеровъ почти одинаковы (198—200°); р-толуидинъ — твердъ, о- и м-толуидины жидки. Толуидины можно отдѣлить другъ отъ друга, напр. по слѣд. способу (Bindschedler). Растворяютъ 40 ч. щавелевой кислоты и 60 ч. HCl въ 250 ч. воды; въ этотъ растворъ прибавляютъ при сильномъ помѣшиваніи и охлажденіи 100 ч. сырого толуидина, при этомъ образуются щавелевокислый паратолуидинъ въ осадкѣ и солянокислый орто-толуидинъ въ растворѣ; осадокъ отдѣляютъ отъ жидкости, прибавляютъ опредѣленное количество вѣдквой извести и перегоняютъ паромъ освободившійся паратолуидинъ. О-толуидинъ въ водномъ растворѣ окрашивается хлорной известью въ фіолетовый цвѣтъ, хлорнымъ желѣзомъ — въ синій; р-толуидинъ не даетъ этой реакціи.

Гомологи анилина рѣзко отличаются отъ аминовъ ароматическихъ углеводородовъ, въ которыхъ NH<sub>2</sub> группа расположена въ боковой цѣпи. Напр. къ такимъ соединеніямъ относится бензиламинъ, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, спиртовый аминъ бензилалкоголя; это соединеніе получается при дѣйствіи амміакомъ на хлористый бензиль :



Онъ образуется легче всего при нагреваніи бензилхлорида съ ацетамидомъ, предварительно какъ ацетильное соединеніе, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O). Бензиламинъ представляетъ собою настолько сильное основаніе, что притягиваетъ изъ воздуха CO<sub>2</sub>; онъ реагируетъ съ азотистой кислотой, причемъ образуются бензилалкоголь, азотъ и вода.

Ксилидины, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, извѣстны въ видѣ шести изомеровъ — Амидо-о-ксилолъ (1 : 2 : 4) — твердъ (т. пл. 49°), — остальные пять — жидкости. Т. к. лежатъ между 212 и 226°. Отдѣленіе ксилидиновъ другъ отъ друга производится весьма часто на способу Лимпаха. Къ сырому ксилидину приливаютъ укусеную кислоту; выкристаллизо-



вывається уксуснокислая соль метаксидина; послѣднюю отжимають отъ жидкости; къ жидкости прибавляютъ соляной кислоты; выкристаллизовывается солянокислый параксидинъ; его отжимають отъ жидкости, въ которой остается о-ксидинъ.

Амидотриметильбензолы,  $C_6H(CH_3)_2NH_2$ . При нагрѣваніи солянокислаго ксидина и метиловаго спирта до  $300^{\circ}$  образуется солянокислый амидотриметильбензолъ.

Изъ всѣхъ фениленъдіаминовъ,  $C_6H_4(NH_2)_2$  — метасоединеніе получается легче другихъ, а именно: при возстановленіи *m*-динитробензола. Кристаллизуется въ видѣ табличекъ. *p*-Фениленъдіаминъ кристаллизуется въ видѣ листочковъ, — его солянокислая соль, — въ видѣ бѣлыхъ табличекъ.

*o*-*p*-толуиленъдіаминъ,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1 : 2 : 4) получается легко при возстановленіи обыкновеннаго динитротолуола. *m*-*p*-толуиленъдіаминъ,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1 : 3 : 4), получается изъ ацетъ-*p*-толуида посредствомъ нитрированія, обмыливанія и возстановленія.

### XXVIII примѣръ. Анилинъ.

1) Въ круглую колбу емкостью приблиз. 1 литръ наливають 50 гр. нитробензола, прибавляютъ 90 гр. зерненаго олова и затѣмъ конц. соляной кислоты. Операція прибавки соляной кислоты производится слѣдующ. образомъ. Сначала приливаютъ самое незначительное количество конц. соляной кислоты (10—15 к. с.), тотчасъ же закрываютъ колбу пробкой съ восходящей стеклян. трубкой достаточныхъ размѣровъ и сильно встряхиваютъ; смѣсь при этомъ нагрѣвается и (въ зависимости отъ количества соляной кислоты) начинаетъ бурно кипѣть (необходима осторожность). Во всѣхъ случаяхъ чрезмѣрную интензивность реакціи предупреждаютъ и умѣряють погруженіемъ колбы

въ холодную воду. Свѣжую порцію прибавляютъ лишь послѣ того, какъ реакція совершенно утихнетъ и снова поступаютъ по вышеописанному. Послѣ нѣсколькихъ прибавокъ самыхъ незначительныхъ дозъ можно приступить къ постепенному увеличенію ихъ, такъ какъ реакція идетъ уже не столь энергично и не требуетъ уже такихъ большихъ предосторожностей. Всего расходуется соляной кислоты прибл. 200—250 гр. Конецъ реакціи можно узнать по полному исчезновенію всякаго запаха нитробензола (горькій миндаль); во всякомъ случаѣ, чтобы нитробензолъ возстановился полнѣе, не мѣшаетъ въ заключеніе нагрѣть реакціонную смѣсь (при частомъ встряхиваніи) на водяной банѣ въ продолженіи приблиз. одного часа.

Во время оперированія изъ раствора весьма часто выдѣляются сѣровато-бѣлые кристаллы двойной соли олова и солянокислаго анилина. Для отдѣленія свободнаго анилина къ еще теплой реакціонной жидкости, окрашенной обыкновенно въ темный цвѣтъ, приливаютъ 100 к. см. воды; если же образовались кристаллы, то воды прибавляютъ въ такомъ количествѣ, чтобы все растворилось (растворъ обыкновенно сливаютъ съ неизмѣнившимся олова). Къ кислому раствору постепенно прибавляютъ излишекъ концентрированнаго раствора ѣдкаго натра (75 гр. ѣдкаго натра въ 100 к. см. воды), а именно: до тѣхъ поръ, пока выдѣлившаяся вначалѣ оловянная кислота не перейдетъ снова въ растворъ (расходъ щелочного раствора обыкновенно ограничивается 200 к. см.). Если во время прибавленія ѣдкаго натра жидкость сильно нагрѣется (иногда до кипѣнія), то ее охлаждаютъ (передъ дальнѣйшей прибавкой) погруженіемъ колбы на нѣкоторое время въ холодную воду. Анилинъ выдѣляется въ видѣ маслянистаго вещества, и его можно извлечь экстрагированіемъ эфиромъ; но обыкновенно сначала примѣняютъ перегонку водянымъ паромъ (съ которымъ онъ легко летучъ). Колбу соединяютъ съ парообразователемъ и холодильной трубкой,

пропускаютъ черезъ жидкость водяной паръ и улавливаютъ перегонъ въ приемникъ (лабораторная колба). Въ приемникѣ собираются вода и (подъ ней) анилинъ. Дистилляцію можно прекратить въ тотъ моментъ, когда дестиллятъ изъ молочнаго станетъ совершенно прозрачнымъ; но обыкновенно въ это время мѣняютъ приемникъ, подставляютъ другой и перегоняютъ еще приблиз. 300 к. см. жидкости. Послѣ этого дестилляты соединяютъ вмѣстѣ въ раздѣлительную воронку и отдѣляютъ выдѣлившійся анилинъ. Можно добиться лучшаго выхода, если извлечь анилинъ взбалтываніемъ съ (приблиз.  $\frac{1}{2}$  объем.) эфиромъ. Еще лучше поступать слѣд. образомъ. Всѣ дестилляты вносятъ въ раздѣлительную воронку и отдѣляютъ выдѣлившійся анилинъ; къ оставшемуся водному раствору анилина прибавляютъ на (прибл.) каждые 100 к. см. жидкости 25 гр. порошка поваренной соли, встряхиваютъ воронку до тѣхъ поръ, пока соль не растворится и только тогда извлекаютъ (высоленный) анилинъ эфиромъ. Эфирный растворъ отдѣляютъ, соединяютъ съ отдѣленнымъ раньше анилиномъ, съ цѣлью высушиванія прибавляютъ нѣсколько кусочковъ твердаго ѣдкаго калия (или прокален.  $K_2CO_3$ ), оставляютъ стоять около 12 часовъ, сливаютъ съ осушающ. веществъ (или фильтруютъ) въ ректификаціонную колбу, выпариваютъ на водяной банѣ эфиръ и дестиллируютъ оставшійся анилинъ голымъ огнемъ. Т. к.  $182^\circ$ . Выходъ 90—95%.

II) Въ круглую колбу наливаютъ 24 к. см. воды, прибавляютъ 15 гр. чугуна въ видѣ порошка и 5—6 гр. соляной кислоты; закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, капельной воронкой, паропроводной и пароотводной трубками; затѣмъ, при легкомъ нагрѣваніи (осторожность!) и встряхиваніи, прибавляютъ 60 гр. нитробензола.

Для возбужденія реакціи пропускаютъ паръ, затѣмъ поддерживаютъ реакцію постепенной прибавкой 45 гр.

мокрыхъ желѣзныхъ опилокт; если укажетъ необходимость, то прибавляютъ еще нѣкоторое количество соляной кислоты и воды. По окончаніи возстановленія смѣсь насыщаютъ известковымъ молокомъ и поступаютъ по вышеописанному. (Необходимы предосторожности противъ взрыва. Въ колбѣ можетъ образоваться гремучій газъ).

III) (\*) Въ глубокой стеклянный стаканъ наливаютъ смѣсь: 20 гр. нитробензола, 150 куб. см. спирта, 125 куб. см. разбавленной сѣрной кислоты, уд. в. 1,2 (или 20 гр. нитробензола, 50 гр. гидрата сѣрной кислоты, 200 куб. см. воды, 200 куб. см. спирта), которая будетъ представлять собою катодный растворъ. Опускаютъ пористый глиняный цилиндръ съ разбавленной сѣрной кислотой уд. в. 1,1., какъ аноднымъ растворомъ. Катодъ: свинцовый дырчатый цилиндръ 20.25 сант. (или цинковый съ 20.20 сант.) Анодъ: свинцовая пластинка. Плотность тока на анодѣ— произвольная; плотность тока на катодѣ — 2 до 6 амперовъ на 100 кв. см. Электролитъ вливаютъ теплымъ (40—60°). При 15 до 30 амперовъ на 300 куб. см. катоднаго раствора жидкость скоро начинаетъ кипѣть; спиртъ охлаждается въ свободномъ пространствѣ стакана и стекаетъ обратно. Возстановленіе заканчивается послѣ пропуска 26—28 амперъ-часовъ. Катодную жидкость выливаютъ въ фракціонную колбу, отгоняютъ спиртъ, выпариваютъ часть воды и выливаютъ въ кристал. чашку, гдѣ выкристаллизовывается сѣрнокислый анилинъ, изъ котораго получается чистый анилинъ обычнымъ путемъ. Выходъ около 85 0/0.

### XXIX примѣръ. Нитроанилинъ.

Въ колбу вносятъ 20 гр. чистаго (перекристаллизованнаго) динитробензола, прибавляютъ 80 гр. спирта и

(\*) По Д-ру К. Эльбсу.

растворяють при нагрѣваніи. Послѣ этого растворъ охлаждають (причемъ динитробензолъ отчасти выдѣляется), прибавляютъ 16 гр. концентрированного раствора амміака, насыщаютъ и обрабатываютъ при обыкновенной температурѣ сѣроводородомъ, придерживаясь слѣдующихъ опытныхъ данныхъ. Колбу съ содержимымъ взвѣшиваютъ до пропуска сѣроводорода, затѣмъ растворъ насыщаютъ при обыкновенной температурѣ сѣроводородомъ и, прекративъ пропускъ послѣдняго, нагрѣваютъ на водяной банѣ около получаса, закрывъ колбу пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ. Пропусканіе сѣроводорода на холоду и послѣдующее нагрѣваніе на водяной банѣ повторяютъ столько разъ, пока вѣсъ колбы съ содержимымъ не увеличится на 12 гр. Однако, вполне удовлетворительныхъ результатовъ можно достигнуть (не обращая вниманія на прибавку въ вѣсѣ) тщательнымъ выполненіемъ условій: — достаточнаго охлаждения, полнаго насыщенія сѣроводородомъ и нагрѣванія, и повтореніемъ этихъ операций до четырехъ разъ. Послѣ этого содержимое колбы разбавляютъ водой, фильтруютъ, осадокъ промываютъ водой, растворяютъ при нагрѣваніи въ разбавленной соляной кислотѣ и снова фильтруютъ. Фильтратъ содержитъ солянокислую соль нитроанилина. Чтобы освободить основаніе нитроанилина, этотъ кислый фильтратъ нейтрализуютъ амміакомъ и фильтруютъ. Перекристаллизовываютъ изъ воды. Т. пл. 114°. Выходъ 70—80 0/0 отъ такового по теоріи.

### XXX примѣръ. m-Фенилендіаминъ.

Свободный фенилендіаминъ на воздухѣ скоро разлагается; поэтому слѣдуетъ приготавливать его солянокислую соль. Работа требуетъ большихъ предосторожностей. Удалить огонь. Въ круглую колбу вносятъ 50 гр. m-динитробензола и 50 к. см. воды; закрываютъ пробкой,

снабженной обратнымъ холодильникомъ, паропроводной и пароотводной трубкой и воронкой. Пропусканиемъ пара доводятъ содержимое колбы до кипѣнія, приливаютъ 4 гр. соляной кислоты и медленно присыпаютъ 110 гр. порошка желѣза. Необходимо тщательно слѣдить, чтобы реакція не прекращалась, такъ какъ именно послѣ такой остановки можетъ внезапно возникнуть бурная реакція, граничащая со взрывомъ. Необходимо также слѣдить за правильностью работы обратнаго холодильника, при которой опасность взрыва значительно предупреждается. Конецъ возстановленія узнается слѣдующимъ образомъ. Если капля редуціонной массы даетъ на бѣлой пропускной бумагѣ желтое пятно, то возстановленіе слѣдуетъ продолжать, такъ какъ имѣется еще (интермедіарно образующійся) нитроанилинъ; если же капля редуц. массы даетъ пятно бурога цвѣта, окаймленное синеватымъ кольцомъ, то возстановленіе закончено. Послѣ этого къ готовому реакціонному продукту прибавляютъ 250 к. см. воды, затѣмъ соды до щелочной реакціи, причемъ осѣдаетъ перешедшее въ растворъ желѣзо, кипятятъ и отфильтровываютъ растворъ фенилендіамина отъ желѣзной гущи. Фильтратъ упариваютъ и осаждаютъ *m*-фенилендіаминхлоргидратъ концентрированной соляной кислотой; затѣмъ, фильтруютъ и сушатъ.

### XXXI примѣръ. Нафтиламинъ.

Въ круглую колбу, снабженную обратнымъ холодильникомъ, паропроводной и пароотводной трубками и воронкой, вносятъ 50 гр. высушеннаго на воздухѣ нитронафталина, 3,5 гр. соляной кислоты и постепенно 68 гр. порошка желѣза. (Работа требуетъ предосторожностей на случай взрыва. Удалить огонь). Наблюденіе за стекающимъ изъ обратнаго холодильника дестиллятомъ даетъ возможность регулировать ходъ возстановленія. Реакцію подкрѣпи-

ляютъ пропускомъ пара (такъ какъ таковая идетъ лучше при температурѣ кипѣнія воды) и даютъ переходить дестилляту, чтобы не накапливалось черезъ чуръ много воды. Конецъ возстановленія узнаютъ слѣд. образомъ. Отбираютъ порцію реакціоннаго продукта, дестиллируютъ въ маленькой ретортѣ и растворяютъ въ соляной кислотѣ. Желтый цвѣтъ раствора укажетъ на то, что возстановленіе еще незакончено; свѣтлобурый — укажетъ на конецъ реакціи. По окончаніи взаимодѣйствія прибавляютъ до щелочной реакціи гашеной извести и переходятъ къ хлопотливой операціи освобожденія нафтиламина отъ желѣзной мути; въ общемъ это производится посредствомъ дестилляціи. Охлаждающую воду въ холодильникѣ поддерживаютъ при температурѣ не ниже  $50^0$ , такъ какъ въ противномъ случаѣ происходитъ закупориваніе трубокъ затвердѣвающимъ нафтиламиномъ. Въ общемъ процессъ возстановленія заканчивается въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Сырой нафтиламинъ получается въ видѣ темносѣрой кристаллической массы; его очищаютъ дестилляціей (по возможности въ вакуумѣ) и въ концѣ концовъ получаютъ свѣтлосѣрую кристал. массу. На воздухѣ нафтиламинъ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ вслѣдствіе постояннаго присутствія нафтилендіамина и др. причинъ.

### XXXII примѣръ. $\beta$ - Нафтиламинъ.

1) Соединяютъ герметически три автоклава. Въ первый автоклавъ наливаютъ конц. растворъ амміака, во второй насыпаютъ жженой извести; въ третій вносятъ опредѣленную навѣску  $\beta$  - нафтола. При нагрѣваніи перваго автоклава выдѣляется изъ воднаго раствора газообразный амміакъ, который, проходя черезъ второй автоклавъ съ известью, теряетъ воду и сухимъ поступаетъ въ третій автоклавъ, здѣсь взаимодѣйствіе между амміакомъ и

$\beta$ -нафтоломъ поддерживаютъ нагрѣваніемъ до  $150^{\circ}$  въ теченіе многихъ часовъ. Реакціонный продуктъ состоитъ главнымъ образомъ изъ смѣси: невошедшей въ реакцію части  $\beta$ -нафтола,  $\beta$ -нафтиламина и динафтиламина;  $\beta$ -нафтоль экстрагируютъ кипящимъ растворомъ ѣдкаго натра, а  $\beta$ -нафтиламинъ — соляной кислотой (динафтиламинъ не растворяется въ солян. кислотѣ).

2) Нагрѣваютъ смѣсь 50 гр.  $\beta$ -нафтола, 20 гр. ѣдкаго натра и 20 гр. хлористаго аммонія на  $160^{\circ}$  въ теченіе долгаго времени, затѣмъ обрабатываютъ реакціонный продуктъ по вышеописанному.

### XXXIII примѣръ. Діамидокарбацоль.

1) Размѣшиваютъ 26 гр. динитрокарбацола въ тѣсто съ 120 к. см. воды и смѣшиваютъ на холоду съ 40 гр. цинковой пыли; въ эту смѣсь, предварительно нагрѣтую до  $50^{\circ}$  С, вносятъ 100 гр. ѣдкаго натра  $40^{\circ}$  Вѣ, затѣмъ нагрѣваютъ до  $90^{\circ}$  С въ продолженіе 8-ми часовъ. Къ реакціонному продукту прибавляютъ 400 к. см. воды, размѣшиваютъ и фильтруютъ. Отфильтрованное сырое основаніе, содержащее еще нетронутую цинковую пыль, вносятъ въ 200 к. см. соляной кислоты  $20^{\circ}$  Вѣ, причемъ выпадаетъ двойная соль цинка, трудно растворимая въ соляной кислотѣ, смѣшанная съ солянокислой солью діамидокарбацола. Отпрессованный осадокъ растворяютъ въ 600 к. см. воды (если нужно, то обезцвѣчиваютъ животнымъ углемъ) и прибавляютъ 40 гр. глауберовой соли, благодаря чему трудно растворимый діамидокарбацолсульфатъ выпадаетъ въ видѣ тонкихъ иголь.

2) Возстановленіе динитрокарбацола можно произвести еще и посредствомъ многочасоваго дигерированія его съ хлористымъ оловомъ или оловомъ и соляной кислотой на водяной банѣ.



### XXXIV примѣръ. Р-амидофенетоль.

Въ круглой колбѣ размѣшиваютъ до полученія раствора 210 гр. хлористаго олова и 250 гр. соляной кислоты, слегка нагрѣваютъ (до 50—60°) и постепенно вносятъ 55 гр. р-нитрофенетола. Реакція протекаетъ бурно. Послѣ окончанія реакціи прибавляютъ еще 60 гр. соляной кислоты и оставляютъ 12 часовъ стоять; затѣмъ отфильтровываютъ кристаллы р-амидофенетола, растворяютъ въ 200 к. см. горячей воды и 25 гр. соляной кислоты, прибавляютъ кусочки пластинокъ цинка до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится все олово, фильтруютъ и прибавляютъ къ фильтрату еще 25 гр. соляной кислоты. При охлажденіи выкристаллизовывается солянокислый р-амидофенетоль. Выходъ 65 %.

### XXXV примѣръ. Нафтилендіаминтрисульфокислота.

Въ круглой колбѣ нагрѣваютъ до кипѣнія 20 гр. мелко растертаго 1-8-динитронафталина и 200 гр. раствора натріумбисульфита 40 % до полного растворенія динитронафталина; при этомъ растворъ окрашивается въ темно-желтый цвѣтъ. При подкисленіи реакціонной жидкости соляной кислотой выдѣляется образовавшаяся нафтилендіаминтрисульфокислота въ видѣ кислой натронной соли.

### XXXVI примѣръ. М-амидобенцъальдегидъ.

Растворяютъ 25 гр. м-нитробенцъальдегида въ 60 гр. раствора натріумбисульфита (30 %  $\text{NaHSO}_3$ ) и 250 к. см. воды; къ этому раствору прибавляютъ кипящаго раствора 340 гр. желѣзнаго купороса въ приблиз. 1800 к. см. воды, размѣшиваютъ, и къ горячей жидкости прибавляютъ растворъ 130 гр. соды, причемъ осаждается гидрозакись же-

лѣза; послѣ этого кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не закончится возстановленіе (требуется, сравнительно, короткое время), фильтруютъ, подкисляютъ фильтратъ соляной кислотой и снова кипятятъ до удаленія сѣрнистой кислоты. Къ раствору прибавляютъ ѣдкаго натра до щелочной реакціи или уксуснокислаго натра, причемъ выдѣляется ангидро-*m*-бенцальдегидъ въ видѣ хлопьевъ, окрашенных въ слабо желтый цвѣтъ; осадокъ отфильтровываютъ и перекристаллизовываютъ изъ спирта, причемъ получаютъ игольчатые кристаллы.

### XXXVII примѣръ. М-амидофеноль.

Въ нажимной стеклянкѣ (автоклавъ) нагрѣваютъ въ продолженіи 12 часовъ до приблиз. 200<sup>0</sup> смѣсь: 50 гр. резорцина, 30 гр. нашатыря и 100 гр. амміака (приблиз. 10 %). Автоклавъ помещаютъ въ масляную баню, послѣднюю въ желѣзный ящикъ, и уже въ послѣднемъ, во избѣжаніи опасныхъ послѣдствій взрыва, производятъ нагрѣваніе. Послѣ полного охлажденія нажимную стеклянку осторожно открываютъ, подкисляютъ реакціонную смѣсь соляной кислотой; экстрагируютъ эфиромъ неизмѣнившійся резорцинъ, отдѣляютъ кислый растворъ; прибавляютъ къ послѣднему постепенно содоваго раствора до тѣхъ поръ, пока не выпадутъ смолистыя примѣси; фильтруютъ и нейтрализуютъ фильтратъ, причемъ большая часть амидофенола выпадаетъ; остатокъ экстрагируютъ изъ раствора многократнымъ взбалтываніемъ послѣдняго съ эфиромъ. Полученный сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ воды въ видѣ бѣлоснѣжныхъ кристалловъ. Т. пл. 120<sup>0</sup>.

### XXXIII примѣръ. 2-нафтильаминъ - 6 - сульфокислота.

Въ нажимной стеклянкѣ, соблюдая вышеприведенныя предосторожности, нагрѣваютъ въ продолженіе сутокъ на

180<sup>0</sup> смѣсь: 50 гр. 2 - нафтоль - 6 - сульфокислаго амміака, 10 гр. гидрата извести и 50 к. см. воды. Послѣ этого реакціонную массу растворяютъ въ 45 к. см. горячей воды, фильтруютъ, подкисляютъ, приче́мъ осѣдаетъ  $\beta$ -нафтиль-аминсульфокислота въ видѣ кристалловъ, снова фильтруютъ въ горячемъ состояніи, собираютъ кристаллы, отжимаютъ и сушатъ.

### XXXIX примѣръ. Бенцъамидь.

Работу необходимо производить въ вытяжномъ шкафу. Въ терочной чашкѣ мелко растираютъ 20 гр. углекислаго амміака, пересыпаютъ въ фарфоровую чашку, затѣмъ, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, постепенно прибавляютъ 10 гр. бензоилхлорида. Полученную смѣсь ставятъ на водяную баню и нагрѣваютъ (при постоянномъ помѣшиваніи) до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ бензоилхлорида. Послѣ этого къ реакціонной смѣси прибавляютъ небольшое количество **холодной** воды, въ которой растворяются излишній углекислый амміакъ и выдѣлившийся при реакціи хлористый аммоній, а образовавшийся бенцъамидь остается; этотъ остатокъ отфильтровываютъ, промываютъ на фильтрѣ холодной водой и перекристаллизовываютъ изъ небольшого количества горячей воды. Выходъ около 6 гр. Т. пл. 128<sup>0</sup>.

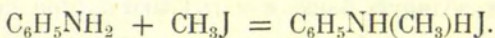
### Полученіе смѣшанныхъ аминовъ.

Одной изъ самыхъ важныхъ операцій полученія смѣшанныхъ ароматическихъ аминовъ считается алкилированіе, т. е. замѣна одного или двухъ водородныхъ атомовъ амидогруппы алкилами, приче́мъ изъ послѣднихъ наиболѣе часто вводятся метиловые и этиловые остатки; но не рѣдко вводятся фениловыя и бензиловыя группы.

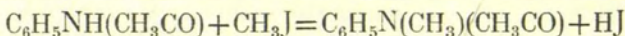
Начнемъ со вторичныхъ моноаминовъ. Различаютъ „чисто ароматическіе“, вторичные моноамины, какъ напр., дифенилъаминъ, и „смѣшанныя“ вторичныя основанія, содержащія ароматическій остатокъ и радикалъ жирнаго ряда.

Прежде всего необходимо имѣть уже готовое первичное основаніе; для его алкилированія примѣняются: хлорметиль, этилхлоридъ, этилбромидъ, іодъэтиль, диметилсульфатъ, солянокислый анилинъ, бензилхлоридъ и др.

Смѣшанныя вторичныя основанія образуются изъ первичныхъ основаній по слѣд. способамъ. 1) Обрабатываютъ первичное основаніе галогенными соединеніями жирнаго ряда. Реакція идетъ по слѣдующему общему уравненію:  $RNH_2 + ClR_1 = RNHR_1 + HCl$ . Напр., для приготовленія фенилметиламина (метиланилина) дѣйствуютъ на анилинъ іодметиломъ:



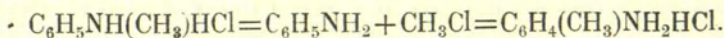
Такое взаимодействіе идетъ весьма легко и, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ приходитъ къ желанному концу, но иногда реакція продолжается, и образуются третичныя, четверичныя и др. соединенія (\*). Во избѣжаніе этого, дѣйствуютъ іодъалкиломъ на ацетилированныя первичныя основанія, напр. на ацетъанилидъ:



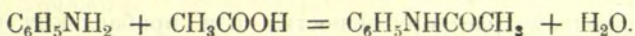
и обмыливаютъ ацетильное соединеніе. Можно поступать еще слѣдующимъ образомъ. Въ амидогруппу первичнаго ароматическаго основанія вводятъ одну ацетильную группу, оставшійся водородъ замѣщаютъ натріемъ; это соединеніе

---

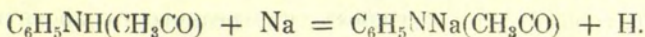
(\*) При нагреваніи, напр. солянокислаго метиланилина на 335° образуется солянокислый толүидинъ:



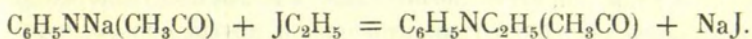
натрія реагуєть съ любымъ изъ галогенъалкиловъ жирнаго ряда съ образованіемъ алкилированнаго анилида. Въ заключеніе, ацетильную группу отщепляютъ ѣдкими щелочами и получаютъ вторичное основаніе. Пояснимъ это примѣромъ. Изъ анилина приготавливаютъ (по нижеописанному способу) ацетъанилидъ:



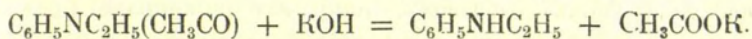
Въ этомъ кислотномъ анилидѣ водородный атомъ при азотѣ замѣщаютъ натріемъ слѣдующимъ образомъ. Ацетъанилидъ растворяютъ въ какомъ либо индифферентномъ растворителѣ (напр. толуолѣ) и вносятъ вычисленное количество металлическаго натрія:



Это соединеніе при реагированіи съ этилъіодидомъ даетъ этилъ-производное:

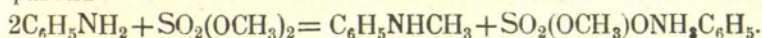


При нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго калия отщепляется кислотный остатокъ и получается этилъанилинъ:

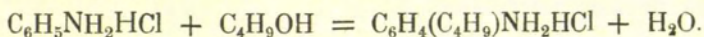


2) Обработываютъ анилинъ-хлоръгидратъ или лучше бромъгидратъ излишкомъ (приблиз. 20 %) соотвѣтствующаго спирта впродолженіи 10—12 часовъ при температурѣ 200—250°. При реакціи образуются предварительно алкилгалогениды. Этотъ способъ примѣняется весьма часто (\*).

3) Обработываютъ первичный аминъ диметилсульфатомъ:

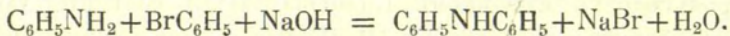


(\*) Иногда реакція идетъ въ другомъ направленіи; напр. при нагрѣваніи солянокислаго анилина съ изобутиловымъ спиртомъ до 250° образуется амидоизобутилбензолъ:



Такъ какъ диметилсульфатъ дѣйствуетъ слишкомъ энергично, то приходится примѣнять, какъ разжижающее или растворяющее средство, бензолъ или эфиръ; при этомъ половинное количество основанія выдѣляется въ видѣ метилсѣрнокислой соли, а въ растворѣ остается алкилированный продуктъ. Если хотять ввести въ реакцію все количество вещества, то приходится прибавлять щелочь. Поступаютъ слѣдующимъ образомъ: сульфатъ приливаютъ къ щелочному раствору вещества или прибавляютъ растворъ щелочи къ смѣси сульфата и амина.

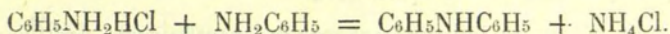
Чисто ароматическіе вторичные амины получаютъ слѣд. образомъ: 1) Чтобы замѣнить водородные атомы амидогруппъ ароматическими остатками, пользуются тѣмъ обстоятельствомъ, что первичные ароматическіе амины или ихъ натровыя соли вступаютъ въ реакцію съ ароматическими галогенированными соединеніями, причемъ получаютъ вторичныя и третичныя основанія. Такая реакція осуществляется наиболее легко лишь въ томъ случаѣ, когда ароматическое ядро содержитъ еще и другія сильно негативныя группы или атомы, а именно: въ о- и р-мѣстахъ по отношенію къ галогену, какъ напр. 2,4-динитрохлорбензолъ. Такимъ образомъ, напр. изъ анилина и бромбензола образуется при нагрѣваніи съ натронной известью дифенилъаминъ:



Къ числу недостатковъ этого способа относится то обстоятельство, что одновременно образуются вторичныя и третичныя основанія; недостатокъ устраняется введеніемъ въ амидогруппу одной ацетильной группы; далѣе поступаютъ такъ, какъ было описано выше.

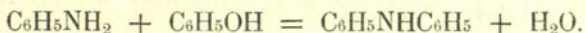
2) Весьма пригодный способъ для полученія изъ первичныхъ — вторичныхъ ароматическихъ аминовъ состоитъ въ слѣдующемъ. Если нагрѣть (до темпер. 180—250°)

первичное ароматическое основаніе съ эквивалентнымъ количествомъ его-же хлоръгидрата, то получаютъ соотвѣтствующее вторичное основаніе, причемъ отщепляется хлористый аммоній:

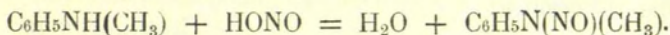


По этому способу часто приготавливаютъ дифенилъаминъ и его гомологи.

3 Гидроксильныя соединенія реагируютъ съ первичными аминами (подобно тому, какъ съ амміакомъ) и образуютъ вторичныя амины. Напр. при взаимодействіи анилина и фенола получается дифенилъаминъ:



Смѣшанныя вторичныя основанія обладаютъ ясно выраженными основными свойствами, каковыми не обладаютъ чисто ароматическія. Вторичныя основанія не даютъ ни изонитрильной реакціи, ни таковой горчичнаго масла. Съ азотистой кислотой образуются нитрозоамины:

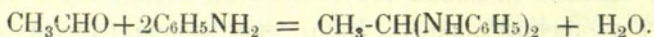


Нитрозоамины превращаются обратно во вторичныя основанія при нагреваніи съ хлористымъ оловомъ и, посредствомъ умѣренныхъ возстановляющихъ средствъ, превращаются въ гидрацины. Они служатъ для полученія чистыхъ вторичныхъ основаній, такъ какъ только одни выпадаютъ изъ кислаго раствора смѣси первичнаго, вторичнаго и третичнаго основаній при обработкѣ азотистокислымъ натріемъ.

Альдегиды взаимодействуютъ съ первичными и вторичными основаніями (аналогично спиртамъ) съ выдѣленіемъ воды. Въ зависимости отъ состава альдегида и основанія взаимодействіе можетъ идти согласно одной изъ двухъ нижеслѣдующихъ реакцій (опредѣленныхъ правилъ не существуетъ). Вторичныя основанія способны только

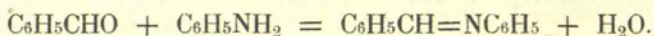
къ первой реакціи; въ общемъ-же, повидимому, ароматическіе альдегиды обладаютъ особенной склонностью ко второй реакціи.

1) Если молекула альдегида реагируетъ съ двумя молекулами первичнаго основанія, то образуются алкилдендіаминъ, напр. изъ ацетъальдегида и анилина (въ разбавленномъ спиртовомъ растворѣ) получается этилдендіанилинъ:



Эта реакція осуществляется весьма легко уже на холоду.

2) Если одна молекула альдегида реагируетъ только съ одной молекулой первичнаго основанія, то въ этомъ случаѣ образуются третичные амины, которые обладаютъ двойной связью между углеродомъ и азотомъ, — алкилденмоноаминъ; напр. изъ бенцъальдегида и анилина — бензилденъанилинъ:



Эта реакція также заканчивается весьма часто (въ растворѣ) уже на холоду, а въ общемъ требуетъ умѣренного нагрѣванія.

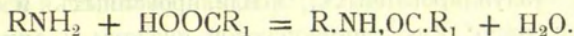
Приведемъ нѣкоторые примѣры. Метилъанилинъ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)$ , получается изъ солянокислаго анилина и метиловаго спирта. Онъ немного легче воды. Его сульфатъ не кристаллизуется, растворимъ въ эфирѣ. Растворъ хлорной извести окрашиваетъ его въ фіолетовый цвѣтъ, затѣмъ въ бурый.

Дифенилъаминъ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , образуетъ бѣлые листочки; едва растворимъ въ водѣ; легко растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и лигроинѣ. Солянокислая соль его представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ; синѣетъ на воздухѣ; растворъ его въ конц. сѣрной кислотѣ



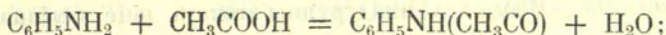
окрашивается слѣдами азотной кислоты въ интензивно синій цвѣтъ. Образуетъ при нагрѣваніи съ муравьиной кислотой и хлорцинкомъ акридинъ.

Какъ извѣстно, кислоты образуютъ съ амміакомъ кислотные амиды; сходнымъ же путемъ кислоты соединяются съ аминами и образуютъ кислотные анилиды. Такимъ образомъ, если вмѣсто одного водорода амидогруппы вводится кислотный остатокъ, то операція носитъ названіе ацилированія. Реакція идетъ по слѣдующему общему уравненію :

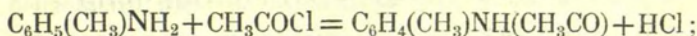


Ацилированіе аминовъ производятъ посредствомъ :

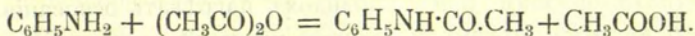
- 1) концентрированной (ледяной) уксусной кислоты; напр. ацетъанилидъ :



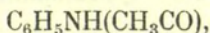
- 2) кислотнаго хлорида въ щелочномъ растворѣ; напр. ацетътолуидъ :



- 3) кислотнаго ангидрида (на нейтральный водный растворъ амина), напр.



Формъанилидъ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CHO})$ , готовятъ изъ анилина и муравьиной кислоты. Ацетанилидъ,

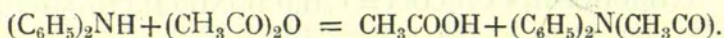
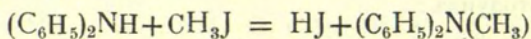


получается лучше всего при многочасовомъ кипяченіи анилина съ ледянымъ уксусомъ, или при обработкѣ анилина уксуснокислымъ ангидридомъ въ присутствіи раствора ѣдкаго натра. Ацетъанилидъ представляетъ собою бѣлыя призмы, т. пл.  $115^{\circ}$  и т. к.  $304^{\circ}$ ; легко растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ, эфирѣ и бензолѣ. Легко обмыливается. Его имидный водородный атомъ замѣщается на-

тріемъ, причеиъ образуется кристаллическій натріумъацетъ-анилидъ,  $C_6H_5NNa(CH_3CO)$ , разлагающійся въ присутствіи воды. Эти анилиды можно разсматривать, какъ ацетилированные и т. д. амины или же какъ фенилированные и т. д. амиды.

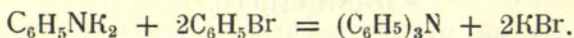
Почти во всѣхъ соединеніяхъ жирнаго ряда, представляющихъ спиртовья, кислотныя или спиртокислотныя производныя амміака и содержащія еще свободный амміачный водородъ, можно послѣдній замѣнить фениломъ. Благодаря этому образуется большое количество фенилированныхъ, толуилированныхъ, ксилилированныхъ и т. д. соединеній; напр. изъ хлоръуксусной кислоты и анилина-фенилъгликоколь:  $C_6H_5NHCH_2COOH$ .

Третичные моноамины. 1) Смѣшанныя основанія образуются при алкиллированіи первичныхъ или вторичныхъ основаній. Водородъ имидгруппы можетъ еще замѣщаться спиртовымъ или кислотнымъ радикаломъ (также калиемъ или натріемъ); напр.:



Этого же самого можно достигнуть, если вмѣсто обработки метильхлоридомъ или — іодидомъ нагревать основанія съ метиловымъ спиртомъ и соляной кислотой.

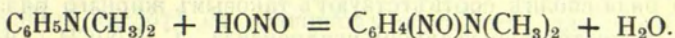
2) Трифенилъаминъ (чисто аромат. основаніе) образуется при обработкѣ дикаліумъанилина бромбензоломъ:



Чисто ароматич. третичн. амины, вслѣдствіе негативнаго характера бензойныхъ ядеръ, не въ состояніи, въ противоположность къ смѣшаннымъ, образовать соли.

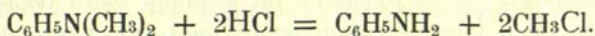
Съ хлороформомъ не образуются изонитрилы; съ кислотными хлоридами не получаютъ кислотныя производныя.

Азотистая кислота даетъ нитрозосоединенія, которыя содержатъ нитрозогруппу въ бензойномъ ядрѣ:



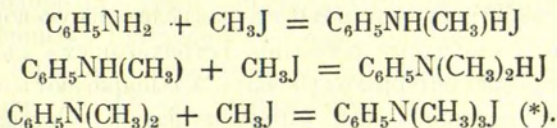
Эти нитрозосоединенія переходятъ при возстановленіи въ діамины.

Наиболѣе часто примѣняемое соединеніе — диметиланилинъ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , представляетъ собою маслянистое вещество, застывающее при охлажденіи. Его соли не кристаллизуются. Онъ соединяется уже на холоду съ іодъметиломъ и образуетъ  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ , которое при дестилляціи снова распадается на компоненты. Хлорная известь окрашиваетъ диметиланилинъ лишь въ слегка желтоватый цвѣтъ. Если нагрѣвать диметиланилинъ съ конц. соляной кислотой до  $180^\circ$ , то получается первичный аминъ:

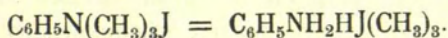


При болѣе высокой температурѣ отщепленный хлоралкиль дѣйствуетъ дальше на первичный аминъ обмѣнивая водородъ бензойнаго ядра алкогольнымъ радикаломъ, причемъ изъ первоначальнаго амина образуются гомолгичныя первичныя основанія.

Четверичныя основанія можно получить изъ первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ основаній при посредствѣ метиліодида, бензилъхлорида и пр.:



(\*) При нагрѣваніи триметилъфенилъаммоніумъіодида — образуется іодоводородокислый мезидинъ:



Не все, однако, третичные амины в состоянии давать аммоніевыя соединенія. Четверичныя основанія ароматическаго ряда вполне соотвѣтствуютъ таковымъ жирнаго ряда. Напр. триметилфенилъаммоніумгидроксидъ,  $C_6H_5N(CH_3)_3OH$ , представляетъ собою безцвѣтное, сильно щелочное вещество, которое распадается при нагреваніи на диметилъанилинъ и метиловый спиртъ.

### **XI примѣръ. Моноэтилъ- (и диметилъ-) анилинь.**

Въ круглую колбу вносятъ 50 гр. анилина и 65 гр. бромъэтила (т. е. немного болѣе, чѣмъ требуется по вычисленію), закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, и нагреваютъ на водяной банѣ (вода въ банѣ не должна кипѣть слишкомъ бурно) до тѣхъ поръ, пока реакціонная смѣсь не затвердѣетъ почти окончательно; для этого требуется отъ 1 до 2 часовъ времени. Затвердѣвшая масса представляетъ собою смѣсь бромъэтила и бромистоводородныхъ солей анилина, моно- и діэтилъанилина. Послѣ этого всю массу растворяютъ въ водѣ и кипятятъ, чтобы удалить, невошедшій въ реакцію, излишекъ бромъэтила, затѣмъ прибавляютъ достаточное количество (не опасаясь излишка) раствора ѣдкаго натра (чтобы разложить бромистоводородныя соли, образовавшихся основаній), переливаютъ въ раздѣлительную воронку и извлекаютъ свободныя основанія встряхиваніемъ съ эфиромъ. Эфирный растворъ отдѣляютъ и выпариваютъ эфиръ на горячей водяной банѣ (огонь тушатъ). Оставшееся маслянистое вещество представляетъ собою смѣсь анилина, моно- и діэтилъанилина. Моноэтиланилинъ можно отдѣлить отъ невошедшаго въ реакцію анилина переводомъ въ легко растворимый сульфатъ, который затѣмъ отфильтровываютъ отъ труднорастворимаго сѣрнокислаго анилина;

но обыкновенно поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Упомянутое маслянистое вещество растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ съ излишкомъ послѣдней; для этого требуется приблизительно 100 гр. дымящейся соляной кислоты, разбавленной 500—600 к. см. воды; затѣмъ растворъ переливаютъ въ раздѣлит. воронку, сильно охлаждаютъ (вбрасываютъ кусочки льда) и прибавляютъ приблизит. 30 гр. азотистокислаго натра, раствореннаго въ небольшомъ количествѣ воды; при этомъ образуются діазобензолъхлоридъ, солянокислый нитрозодіэтиланилинъ и этилъфенильнитрозоаминъ. Выдѣлившійся въ видѣ масла этилъфенильнитрозоаминъ (окрашенный въ темный цвѣтъ) извлекаютъ (тотчасъ-же) встряхиваніемъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ, затѣмъ эфиръ выпариваютъ. Полученный такимъ образомъ этилъфенильнитрозоаминъ превращаютъ въ этиланилинъ возстановленіемъ оловомъ и соляной кислотой (\*). Сначала получается солянокислая соль этиланилина. Къ реакціонной массѣ прибавляютъ воды, сливаютъ растворъ съ невошедшаго въ реакцію олова, прибавляютъ избытокъ раствора ѣдкаго натра, извлекаютъ основаніе эфиромъ, отдѣляютъ, высушиваютъ кусочками ѣдкаго калия, выпариваютъ эфиръ (на водяной банѣ) и дестиллируютъ. Т. к. 204°. Выходъ около 20 гр.

Диметиланилинъ получ. слѣд. образомъ. Сухую хлористоводородную соль анилина (100 ч.) нагрѣваютъ съ вычисленнымъ (по теоріи) количествомъ метиловаго спирта (около 80 ч.) въ автоклавѣ при (приблиз.) 270—280° въ продолженіи 10—15 час. (Присутствіе ацетона въ спиртѣ нарушаетъ правильность хода реакціи). Послѣ **полнаго** охлажденія развившееся внутри автоклава давленіе исчезаетъ; тогда выливаютъ въ особый сосудъ сиропобразное

---

(\*) См. полученіе анилина.

содержимое, нейтрализуютъ кислоту известью и дестилируютъ паромъ диметиланилинъ. Въ общемъ образованіе диметиланилина идетъ безъ всякихъ затрудненій, но часть анилина всегда остается безъ измѣненія, а съ другой стороны образуется также нѣкоторое количество монометиланилина; поэтому полученный дестиллятъ приходится подвергнуть вторичной перегонкѣ и собрать фракцію чистаго диметиланилина, который переходитъ при 198—205°.

### **XLI примѣръ. Ацетъанилидъ.**

Въ круглую колбу вносятъ 30 гр. анилина и 45 гр. ледяной уксусной кислоты, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и кипятятъ на масляной (или песчаной) банѣ до тѣхъ поръ, пока вынутая проба при охлажденіи станетъ застывать въ кристаллическую массу. Операция заканчивается приблизительно черезъ 8—10 часовъ. Послѣ этого реакціонную смѣсь переливаютъ въ холодную воду, отфильтровываютъ наравствившуюся часть и перекристаллизовываютъ послѣднюю изъ горячей воды; причемъ получаютъ бѣлыя призмы. Т. пл. 112—115°.

### **XLII примѣръ. Дифенилъаминъ.**

Въ нажимной стклянкѣ (соблюдая всѣ предосторожности на случай разрыва) нагрѣваютъ 12 гр. анилина и 14 гр. солянокислаго анилина въ продолженіе 12—24 часовъ до 220—250°. Отъ поры до времени приходится прекращать нагрѣваніе и выпускать (осторожно) образовавшійся амміакъ, такъ какъ иначе можетъ произойти обратное превращеніе дифенилъамина въ анилинъ. Получившійся продуктъ (дифенилъаминъ, нашатырь и пр.) обрабатываютъ конц. соляной кислотой и затѣмъ прибавляютъ большое количество воды. На поверхность воды всплываетъ масля-

нистое вещество, застывающее на холоду и представляющее собою дифенилзаминъ (въ растворѣ остается анилинъ-хлоргидратъ); затвердѣвшій продуктъ отфильтровываютъ, промываютъ и дестиллируютъ паромъ (или ректифицируютъ, причемъ температура холодильника, во избѣжаніе закупориванія кристаллами, регулируется теплой водой). Получаютъ очищенный дифенилзаминъ въ видѣ бѣлыхъ листовъ. Выходъ 60—70 0/0. Т. пл. 54°; т. к. 310°.

### **XLIII примѣръ. Бензиланилинъ и этилбензиланилинъ.**

Смѣшиваютъ (въ вытяжномъ шкафу) 45 гр. анилина съ 15 гр. бензилхлорида и оставляютъ стоять при соответственномъ охлажденіи, въ продолженіе 12 часовъ, тщательно наблюдая за тѣмъ, чтобы температура не поднималась выше 20—25°. Масса довольно быстро твердѣетъ. Готовый продуктъ обрабатываютъ горячей водой, прибавляютъ излишекъ раствора ѣдкаго натра, отгоняютъ паромъ анилинъ, отдѣляютъ отъ воды маслянистый слой и обрабатываютъ послѣдній разбавленной соляной кислотой (1 : 1); выдѣляется трудно растворимый хлоргидратъ бензиланилина; послѣдній отфильтровываютъ и моютъ; затѣмъ перекристаллизовываютъ изъ спирта. Выходъ 80 0/0 теоретическаго. Т. пл. 32°.

Этилбензиланилинъ получается безъ всякихъ затрудненій изъ моноэтиланилина обработкой послѣдняго бензилхлоридомъ (въ количествахъ, вычисленныхъ по теоріи) и содовымъ растворомъ при 90—100°. Выходъ отвѣчаетъ теоріи.

### **XLIV примѣръ. Метиль (и этиль) - $\beta$ - нафтиламинъ - $\beta$ - моносulьфоkислота.**

а) Размѣшиваютъ въ густую гущу 50 гр.  $\beta$ -нафтильаминъ -  $\beta$ -моносulьфоkислaго натра съ приблиз. 250 к. см. воды, прибавляютъ воднаго раствора 27,5 гр.

метильсѣрноокислаго натра и нагрѣвають въ автоклавѣ на 180—200° С. впродолженіи 10 часовъ; при этомъ образуется свободная метилированная  $\beta$  - нафтиль-аминьсульфоокислота, которую отфильтровываютъ отъ неизмѣнившейся натронной соли (если таковая окажется).

- б) Манипуляціи вполнѣ сходны съ таковыми предыдущаго случая — съ той лишь разницей, что берутъ вмѣсто 27,5 гр. метильсѣрноокислаго натра 33 гр. этильсѣрноокислаго натра.

#### **XLV примѣръ. Этиль (и метиль) - $\beta$ - нафтиламинь - $\delta$ - моноссульфоокислота.**

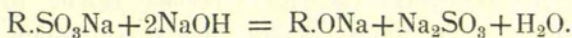
- а) Растворяютъ въ 400 к. см. воды 50 гр. натровой соли  $\beta$  - нафтильаминь -  $\delta$  - моноссульфоокислоты (Германскій патентъ № 39925) и нагрѣвають въ автоклавѣ (выложенномъ свинцомъ) съ 12 гр. хлоръэтила (или 20 гр. бромъэтила, или 27 гр. іодъэтила) нѣсколько часовъ до 100—110° С (пока не закончится реакція). Послѣ охлажденія фильтруютъ свободную этилированную дельтаокислоту. Последняя довольно легко растворима въ горячей водѣ и, напротивъ того, довольно трудно — въ холодной водѣ.
- б) Операціи вполнѣ сходны съ таковыми въ прошломъ примѣрѣ, — только вмѣсто хлоръ-, бромъ- или іодъэтила примѣняютъ: хлоръ-, бромъ- или іодъметиль.



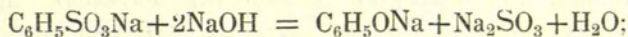
## Гидроксилирование.

Подъ гидроксилированиемъ, подразумѣвается введеніе гидроксильныхъ (ОН) группъ въ ароматическое ядро, причемъ получаютъ т. н. фенолы.

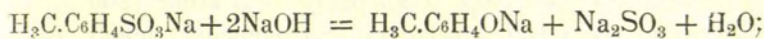
Разберемъ сначала способы введенія одной гидроксильной группы. Однимъ изъ наиболѣе важныхъ способовъ выполненія этой задачи считается таковой съ помощію плавленія ароматическихъ сульфокислотъ со щелочами; при этомъ получаютъ фенолы и сѣрнистокислая соль щелочи. Реакція идетъ по слѣд. общей формулѣ:



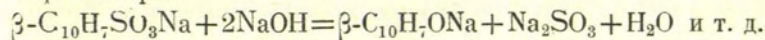
Напр. Изъ бензолсульфокислота натра получаютъ обыкновенный фенолнатрій:



изъ толуолсульфокислота натра-крезолъ:



изъ  $\beta$ - (или  $\alpha$ -) нафталинсульфокислота натра  $\beta$ - (или  $\alpha$ -) нафтолнатрій:



Для плавленія главнымъ образомъ примѣняются ѣдкій натрій или ѣдкій калий или же ихъ смѣсь. Концентрація этихъ вспомогательныхъ средствъ регулируется сообразно: со свойствами перерабатываемыхъ сульфокислотъ, необходимости вести плавку въ открытыхъ или закрытыхъ приборахъ и т. д. Если вести плавленіе въ закрытыхъ приборахъ, то можно обойтись, сравнительно, болѣе разведенными растворами щелочей.

Обыкновенный лабораторный способъ состоитъ въ слѣдующемъ: Въ никкелевомъ тиглѣ плавятъ твердый ѣдкій натрій съ прибавкой небольшого количества воды, и плавень до-

водятъ до извѣстной опредѣленной температуры, затѣмъ постепенно, при хорошемъ помѣшиваніи, вносятъ перерабатываемую сульфокислоту или ея щелочную соль. Удача операций зависитъ отъ многихъ причинъ. Смѣсь упомянутыхъ веществъ нагрѣваютъ, смотря по реакціонной способности примѣняемой сульфокислоты, впродолженіи болѣе или менѣе долгаго промежутка времени и при опредѣленной болѣе или менѣе высокой температурѣ. Промежутокъ времени колеблется въ широкихъ предѣлахъ: — отъ нѣсколькихъ минутъ до нѣсколькихъ часовъ. Степень нагрѣванія лежитъ въ предѣлахъ отъ 150 до 300°. Для достиженія хорошихъ выходовъ весьма важно точное соблюденіе условій поддержанія наивыгоднѣйшей высоты температуры и выдержки необходимаго промежутка времени нагрѣванія. Въ то время, какъ напр.  $\alpha$ -сульфокислоты нафталина въ большомъ количествѣ случаевъ превращаются въ соответствующіе  $\alpha$ -гидроксилы при температурахъ 150—180°, — при плавленіи  $\beta$ -сульфокислотъ требуется болѣе высокая температура — выше 200°. Что касается до количественныхъ соотношеній между сплавленными сульфокислотами и щелочами, то они сильно отличаются отъ таковыхъ вычисленныхъ по теоріи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо примѣнять довольно большія количества ѣдкаго калия, такъ какъ въ противномъ случаѣ реакція идетъ не гладко. Въ особенности съ послѣднимъ обстоятельствомъ приходится считаться при работѣ съ бензолсульфокислотой.

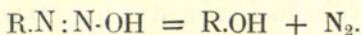
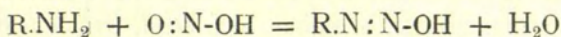
Наибольшій выходъ фенола наблюдается въ томъ случаѣ, если бензолсульфокислый калий нагрѣвать съ шестью молекулами ѣдкаго калия приблизительно впродолженіи одного часа до 252°. Ёдкій натрій дѣйствуетъ слабѣе, чѣмъ ѣдкое кали, вслѣдствіе чего при его примѣненіи требуются болѣе высокая температура и болѣе продолжительное время нагрѣванія. При плавленіи всегда образуется щелочная соль фенола, изъ которой свободный

феноль выдѣляется послѣ растворенія сплавленной массы въ водѣ и подкисленія (обыкновенно соляной) кислотой; феноль извлекается затѣмъ изъ полученной жидкости встряхиваніемъ съ эфиромъ.

Галогенные атомы, находящіеся непосредственно на бензойномъ ядрѣ, соединены съ послѣднимъ настолько прочно, что ихъ, за весьма немногими исключеніями, нельзя замѣнить гидроксиломъ.

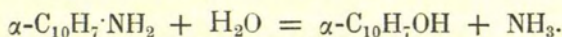
Образованіе феноловъ при прямомъ окисленіи углеводородовъ не имѣетъ значенія, такъ напр. при окисленіи бензола образуется феноль въ самомъ незначительномъ количествѣ. Для окисленія примѣняются кислородъ воздуха, озонъ, перекись водорода и др.

Изъ первичныхъ аминовъ фенолы получаютъ посредствомъ діациотирования и кипяченія съ водой по слѣд. общимъ формуламъ:



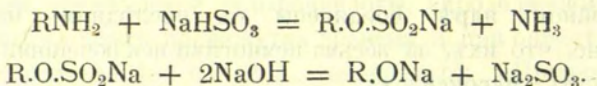
Этотъ способъ пригоденъ для данной цѣли почти всегда, хотя часто получается плохой выходъ.

Первичные амины можно перевести въ фенолы кипяченіемъ съ водой, щелочами или кислотами по слѣд. общей формулѣ:  $R.NH_2 + H_2O = R.OH + NH_3$ ; напр.



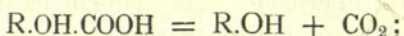
При этомъ мало употребительномъ способѣ отщепленія амміака простымъ гидролизомъ, приходится считаться съ различными отношеніями аминовъ; нѣкоторые расщепляются уже ниже  $100^{\circ}$ ; нѣкоторые требуютъ для этого значительнаго повышенія температуры: приблиз. до  $150-180^{\circ}$ ; нѣкоторые не теряютъ амміака и при этихъ условіяхъ; въ послѣднемъ случаѣ переводъ амидо — въ гидроксильную группу достигается діациотированіемъ и кипяченіемъ.

Слѣдуетъ упомянуть о т. н. сульфитномъ способѣ. Онъ состоитъ въ обработкѣ амидотѣль кислотами сульфитами; при этомъ образуются промежуточные соединенія — эстера сѣрнистой кислоты, которые затѣмъ расщепляются щелочами. Реакція идетъ по слѣд. общимъ формуламъ:

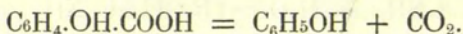


Реакція наступаетъ въ большинствѣ случаевъ уже при температурѣ ниже  $100^0$ . Этотъ способъ во многихъ случаяхъ оказываетъ хорошіе услуги. Въ особенности при производныхъ нафталиноваго ряда получаютъ превосходные выходы.

Почти исключительно теоретическій интересъ имѣетъ способъ полученія феноловъ изъ фенолкарбоновыхъ кислотъ посредствомъ отщепленія угольной кислоты. Многія фенолкарбоновые кислоты, а также ихъ соли, отщепляютъ, при дистилляціи безъ прибавокъ или съ известью, углекислоту и даютъ фенолы. Реакція идетъ по слѣдующему общему уравненію:



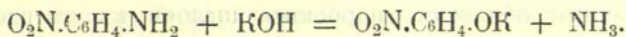
напр. изъ салициловой кислоты можно приготовить обыкновенный феноль:



Отщепленіе угольной кислоты наступаетъ весьма часто при нагрѣваніи съ соляной кислотой уже при  $200^0$ ; въ особенности хорошо это удается при работѣ съ о- и р-фенолкарбоновыми кислотами. Иногда угольная кислота отщепляется даже при кипяченіи съ водой, напр. такой фактъ имѣетъ мѣсто при работѣ съ флѣроглуцинкарбоновой кислотой.

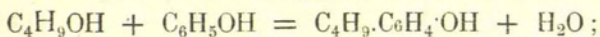
Перейдемъ теперь къ полученію нѣкоторыхъ производныхъ феноловъ.

Если мы имѣемъ нитроамидосоединенія, въ которыхъ амидогруппы стоятъ въ положеніяхъ о- или р- по отношенію къ нитрогруппамъ, то амидогруппы можно замѣнить гидроксильными группами посредствомъ кипяченія этихъ соединеній съ растворомъ ѣдкаго калия. Кипяченіе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе амміака. Напр. изъ р-нитроанилина получается прямо р-нитрофеноль:



Насколько опыты указываютъ — m-нитроамидосоединенія не даютъ подобной реакціи.

Высшіе гомологи феноловъ можно получить изъ самихъ феноловъ посредствомъ введенія алкильных группъ въ бензойное ядро. Для такого синтеза наиболѣе пригодными являются спирты, въ особенности высшихъ рядовъ. При нагреваніи спиртовъ съ фенолами въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ алкильная группа вступаетъ въ бензойное ядро, причемъ выдѣляется вода. Отниманіе воды обыкновенно достигается нагреваніемъ до 200° реакціонныхъ веществъ съ хлористымъ цинкомъ въ запаянной трубкѣ, но иногда происходитъ и при болѣе низкой температурѣ. Къ другимъ водоотнимающимъ, часто примѣняемымъ, средствамъ относятся: сѣрная кислота, ледяной уксусъ, щелочной бисульфатъ и хлористый магній. Напр. изъ изобутилового спирта и фенола образуется р-изобутилфеноль:

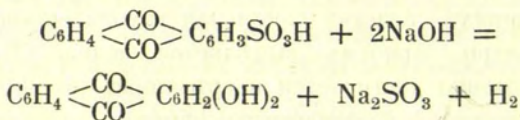


изъ бензилалкоголя и фенола-р-оксидифенилметанъ и т. д.

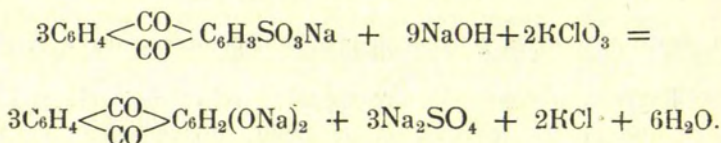
Благодаря тому обстоятельству, что отщепленіе воды идетъ иногда въ другомъ направленіи, получаются, какъ побочные продукты, эфиры феноловъ. Если примѣнялся метиловый спиртъ, то реакція идетъ исключительно въ

этомъ направленіи, т. е. всегда получается метиловый эфиръ соответствующаго фенола. Альдегиды конденсируются съ фенолами подобнымъ же образомъ (какъ спирты), причеиъ образуются ди- и трифенилметановыя производныя. При воздѣйствіи на фенолы эфиромъ въ присутствіи хлористаго алюминія можно ввести въ бензойное ядро этиловую группу. Посредствомъ присоединенія феноловъ къ олефинамъ можно ввести нѣкоторыя алкильныя группы.

Такимъ образомъ гидроокись щелочи въ твердомъ состояніи или въ видѣ воднаго раствора отщепляетъ сульфогруппу и замѣщаетъ таковую гидроксиломъ, но при этомъ происходитъ еще окисленіе обрабатываемаго вещества и въ тѣмъ большей степени, чѣмъ концентрированнѣе растворъ щелочи, а именно: при такихъ реакціяхъ происходитъ выдѣленіе водорода. Напр. при плавленіи антрахинонмоносульфокислоты съ ѣдкимъ натромъ выдѣляется водородъ:

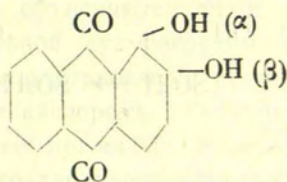


и происходитъ окисленіе водороднаго атома ядра съ образованіемъ гидроксильной группы. Во избѣжаніе возстановленія плавку производятъ въ присутствіи воздуха, пользуясь его кислородомъ, или къ плавню предварительно прибавляютъ бертолетовой соли или селитры и такимъ образомъ связываютъ выдѣляющійся водородъ:



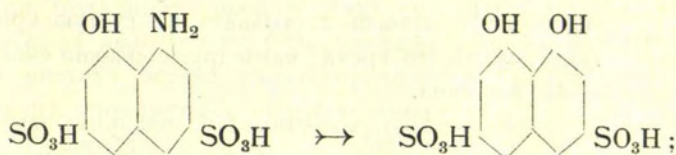
(Ализаринъ, впрочемъ, образуется и безъ всякихъ окисли-

тельныхъ прибавокъ). Конституціонная формула ализарина такова :

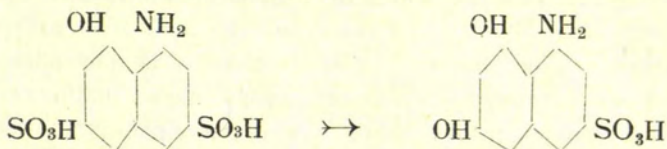


Соли ализарина окрашены въ различные цвѣта. Сходнымъ путемъ изъ двухъ дисульфокислотъ получаютъ два триокси-антрахинона, а именно: флаво-и антрапурпуринъ.

Концентрація щелочи сообразуется съ своеобразностями реакцій; напр. Н—кислота переходитъ при обработкѣ 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-нымъ растворомъ ѣдкаго натра въ хромотроповую кислоту :

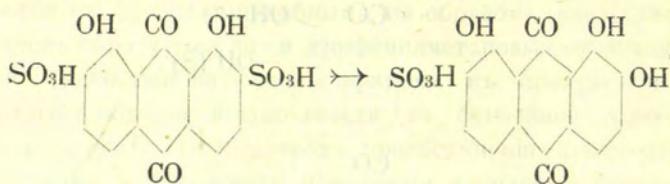


та-же кислота, при обработкѣ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра, переходитъ въ 1-амидо-6-8-диокси-нафталинъ-3-сульфокислоту :

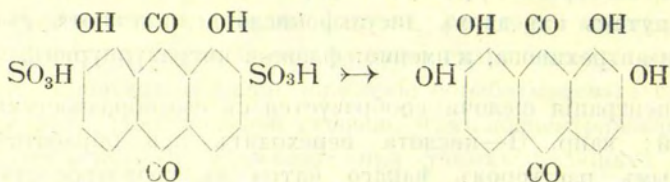


При плавленіи со щелочами дисульфо-и трисульфокислоты получаютъ самыя разнообразныя соединенія, что находится въ зависимости, главнымъ образомъ, отъ температуры, къ которой сульфокислоты въ данномъ случаѣ относятся различно. Напр. при плавленіи хризациндисульфокислаго

натра съ 50% растворомъ ѣдкаго натра при 180—210° получаютъ тріоксіантрахинонмоносульфокислоту:



а — при 210—280° — тетраоксисоединение:



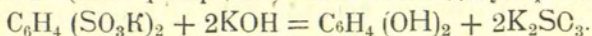
Конецъ первой реакціи можно узнать (въ данномъ случаѣ) по тому признаку, что плавень застываетъ въ густую кристаллическую массу, въ то время, какъ другіе плавни снова дѣлаются болѣе жидкими.

И такъ, сульфогруппы въ различныхъ положеніяхъ замѣщаются гидроксильными группами съ различной степенью легкости. При  $\alpha$  — производныхъ весьма затруднительно провести субституированіе мало мальски гладко. При известной пониженной температурѣ плавки изъ многихъ сульфогруппъ удастся замѣнить гидроксильной только одну сульфогруппу. Иногда при такой пониженной температурѣ плавленія происходитъ странствованіе гидроксильной группы къ другому углеродному атому ядра; напр. бензолъ-*p*-дисульфокислота даетъ при такой обработкѣ *m*-фенолсульфокислоту. Метилы группы, находящіяся при ядрѣ, часто окисляются въ карбоксиль. При болѣе высокой температурѣ на ряду съ замѣной сульфогруппы наблюдается переходъ дисульфокислоты въ окисульфокислоты и трисульфокислоты, въ оксидисульфокислоты или въ діоксимоносульфокислоты. Этими обстоятельствами



пользуются для получения нафтоль-моно-и дисульфокислотъ, діоксинафталинъ-, амидофеноль-и амидонафтолсульфокислотъ. Явленія объясняются тѣмъ, что при плавленіи рядомъ съ замѣной сульфогруппы наступаютъ еще процессы окисленія и возстановленія благодаря разложенію воды на водородъ и кислородъ. Слѣдуетъ замѣтить, что окислительное дѣйствіе кислорода проявляется весьма часто, такъ напр. антрахинонмоносульфокислота при плавленіи съ ѣдкимъ калиемъ даетъ діоксиантрахинонъ. Окисленіе можно предупредить прибавленіемъ къ реакціонному плавню желѣзныхъ стружекъ. Выдѣляющійся водородъ, въ свою очередь, можетъ обусловить явленія гидрированія, что наиболѣе часто замѣчается при работѣ съ конденсированными кольцевыми соединеніями, напр. нафталиномъ, антраценомъ и т. д. Гидрированіе предупреждается прибавкой окислительныхъ веществъ, напр. бертолетовой соли. При бензойныхъ производныхъ окислительное дѣйствіе кислорода является въ большинствѣ случаевъ достаточнымъ, и поэтому весьма рѣдко приходится прибѣгать къ прибавкѣ упомянутыхъ окислительныхъ средствъ.

Такимъ же образомъ многоатомные фенолы образуются при плавленіи съ ѣдкими щелочами соотвѣтствующихъ многоатомныхъ бензолсульфокислотъ или фенолсульфокислотъ. Практическое значеніе имѣетъ образованіе m-діоксибензола (или резорцина) изъ бензолдисульфокислоты:



Въ общемъ конецъ плавленія узнается по опредѣленію образовавшагося натріумсульфита, а именно: пробу подкисляютъ, перегоняютъ сѣрнистую кислоту и титруютъ. Выборъ щелочи также имѣетъ рѣшающее значеніе для хода реакцій; напр. бензолсульфокислота даетъ при плавленіи съ ѣдкимъ калиемъ 96% фенола, а - съ ѣдкимъ натромъ только 25%.

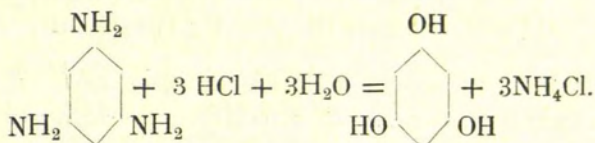
Плавленіе производятъ въ никкелевыхъ или мѣдныхъ тигляхъ или въ актоклавахъ. Плавленіе съ концентриро-



Одновременный обменъ многихъ амидогруппъ, находящихся на томъ же ядрѣ, на гидроксильныя группы при посредствѣ діациотирования, въ большинствѣ случаевъ, затруднителенъ.

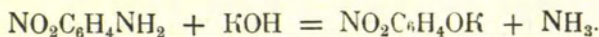
Диамино - и триаминодифенилметаны и трифенилметаны переводятся посредствомъ діациотирования въ соответствующія окси-соединенія (лейкобензеины и лейкоаурины или лейкорозоловыя кислоты) сравнительно легко.

Ди- и трифенолы образуются изъ многоатомныхъ аминовъ посредствомъ простаго нагрѣванія съ соляной кислотой. Выходъ, однако, плохъ. Лучше всего это удается съ симметричными триамидобензолами. Такъ напр. флѳроглуцинъ легко образуется изъ симметричнаго триамидобензола при кипяченіи съ соляной кислотой:



Этотъ способъ приготовления симметричныхъ трехатомныхъ феноловъ считается однимъ изъ самыхъ лучшихъ. Флѳроглуцинъ получается послѣ непосредственнаго кипяченія редуціонной жидкости, полученной изъ тринитросоединенія помощію олова и соляной кислоты (изолированіе амидосоединенія является излишнимъ).

Если амидогруппы стоятъ въ ароматическомъ соединеніи въ о- или р-положеніяхъ къ присутствующей нитрогруппѣ, то можно (подобно вышеописанному) обмѣнять амидогруппы на гидроксильныя — посредствомъ кипяченія (нитроамидосоединеній) съ растворомъ ѳдкаго калия. Напр. изъ р-нитроанилина непосредственно образуется р-нитрофеноль:

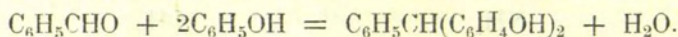


Кипяченіє продолжаютъ до прекращенія выдѣленія амміака.

Метанитроамидосоединенія, повидимому, не даютъ подобной реакціи.

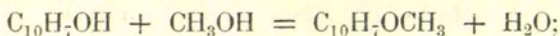
Многоатомные фенолы можно получить изъ полиоксибензолъ-карбоновыхъ кислотъ посредствомъ отщепленія угольной кислоты, посредствомъ возстановленія хиноновъ и др.

Различныя производныя феноловъ, дифенилметана и трифенилметана образуются совершенно также, какъ и соотвѣтствующія амидопроизводныя, посредствомъ конденсаціи галогенныхъ соединеній, альдегидовъ или кетонныхъ монофенолами. Такъ напр. изъ бенцальдегида и фенола образуется діокситрифенилметанъ (лейкобензеинъ):

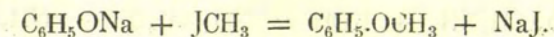


Что касается до свойствъ феноловъ, то таковыя, вслѣдствіе негативнаго характера ароматическихъ углеводородныхъ остатковъ, представляютъ собою слабыя кислоты; кислая природа ихъ настолько слаба, что соли разлагаются уже угольной кислотой.

Нафтолы отличаются отъ феноловъ бензойнаго ряда тѣмъ, что ихъ гидроксильныя группы болѣе способны къ реакціямъ, чѣмъ таковыя феноловъ, крезоловъ и т. д. Напр. нафтиловые эфиры легко получаютъ при нагреваніи нафтоловъ со спиртами жирнаго ряда и сѣрной кислотой (отниманіемъ воды):



эфиры же феноловъ не могутъ быть получены подобнымъ образомъ; послѣдніе получаютъ при воздѣйствіи галогеналкилами или алкилсѣрнокислыми солями на соли фенола:



## XLVI примѣръ. $\beta$ - Нафтоль.

Въ металлическій (платиновый, никкелевый, мѣдный или желѣзный) тигель вносятъ 90 гг. твердаго, по возможности болѣе чистаго, ѣдкаго натра, разбитаго на мелкіе куски, прибавляютъ 9 к. см. воды и, при помѣшиваніи никкелевой или мѣдной палочкой, нагрѣваютъ до  $280^{\circ}$ . Такъ какъ при плавленіи очень часто летятъ брызги расплавленной массы, то полезно надѣвать на руки перчатки, а на глаза очки (\*). Какъ только термометръ покажетъ, что температура достигла  $280^{\circ}$  (при этой температурѣ ѣдкій натръ совершенно жидокъ), начинаютъ сравнительно быстро небольшими порціями, при постоянномъ помѣшиваніи, вносить 30 гр.  $\beta$  - нафталинсульфокислаго натра (плавень при этомъ дѣлается нѣсколько гуще). Пламя нѣсколько уменьшаютъ. При внесеніи новой порціи температура каждый разъ слегка падаетъ, поэтому новую прибавку необходимо производить послѣ того, какъ температура поднимется до **прежней** высоты, т. е. до  $280^{\circ}$ . Послѣ заключительной прибавки перерабатываемаго матеріала пламя немного увеличиваютъ, и поднимаютъ температуру плавня до  $320^{\circ}$ , вслѣдствіе чего плавень начинаетъ выдѣлять пары воды, вспучиваться и превращаться въ свѣтложелтую слизистую массу; настоящая реакція насту-

---

(\*) Для одновременнаго измѣренія температуры и помѣшиванія расплавленной массы примѣняютъ слѣдующее приспособленіе. Берутъ мѣдную или никкелевую трубку, запаивную съ одного конца (такой футляръ длиною приблиз. 16 см. и шириною 8 мм), наливаютъ небольшое количество масла (слой вышиною приблиз. въ 1 см.), затѣмъ закрываютъ пробкою съ термометромъ (пробка имѣетъ сбоку прорѣзь) и вдвигаютъ термометръ на такую глубину, чтобы шарикъ его погрузился въ масло. То мѣсто футляра, за которое придется держаться рукой, обертываютъ азбестовой папкой; послѣднюю закрѣпляютъ проволокой; или же надвигаютъ на то мѣсто большую пробку съ выверленнымъ отверстіемъ достаточныхъ размѣровъ.

паець при приблиз.  $310^{\circ}$ . Послѣ того, какъ температуру поддерживали приблиз. пять минутъ на высотѣ  $310-320^{\circ}$ , плавень становится болѣе жидкимъ, и реакція (сопровождаящаяся энергичнымъ выдѣленіемъ воды, вспѣниваніемъ и брызгами) обыкновенно заканчивается. Конецъ процесса узнають по тому признаку, что желтая слизистая масса становится темнѣе и совершенно жидкой. Далѣе можно поступать по двумъ способамъ. 1) Послѣ окончанія реакціи прекращають размѣшиваніе. Масса раздѣляется на два слоя; верхній слой желтобураго цвѣта, прозрачный и состоитъ главнымъ образомъ изъ нафтолнатрія съ небольшимъ количествомъ ѣдкаго натра и сульфата (-нижній слой представляетъ собою ѣдкій натрій). Послѣ того, какъ плавень раздѣлился на два слоя, удаляють пламя и вычерпываютъ нафтолнатрій; послѣдній растворяють въ горячей водѣ и разлагають въ горячемъ состояніи приблиз. 15 0/0-ой соляной кислотой. Послѣ охлажденія нафтоль фильтруютъ черезъ полотно, промываютъ водой и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды или высушиваютъ и дестилируютъ. 2) Въ моментъ окончанія реакціи быстро выливаютъ все содержимое тигля тонкимъ слоемъ на прочную мѣдную пластинку съ загнутыми краями и оставляють охлаждаться. При разсматриваніи охладившагося коровая замѣчаются темныя мѣста образовавшагося нафтолнатрія, не расплывшіяся по свѣтлому фону ѣдкаго натра. Послѣ охлажденія твердую массу разбивають на куски, растворяють въ водѣ, нагрѣваютъ до температуры кипѣнія, переносятъ въ вытяжной шкафъ и осаждаютъ  $\beta$ -нафтоль концентрированной соляной кислотой, причемъ выдѣляется удушливый сѣрнистый газъ. Послѣ охлажденія жидкость переливаютъ въ раздѣлительную воронку и извлекають  $\beta$ -нафтоль встряхиваніемъ съ эфиромъ. Эфирный растворъ высушиваютъ обезвоженной глауберовой солью, затѣмъ отгоняють эфиръ и фракціонируютъ остатокъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится отгонять боль-

шія количества эфира и получать въ остаткѣ небольшое количество искомага продукта, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Фракціонную колбу закрываютъ пробкой, снабженной капельной воронкой, и погружаютъ въ ванну съ нагрѣтой водой. Въ капельную воронку наливаютъ эфирный растворъ и изъ нея выпускаютъ порціи послѣдняго внутрь колбы по мѣрѣ выкипанія. Фракціонную колбу примыкаютъ къ возможно болѣе длинной кондензаціонной трубкѣ. Когда весь эфиръ будетъ такимъ образомъ перегнанъ, дестиллируютъ оставшійся  $\beta$ -нафтолъ съ примѣненіемъ короткаго воздушнаго холодильника (обыкновенной стеклянной трубки). Т. к.  $286^{\circ}$ . Выходъ равенъ приблиз. половинѣ вѣса примѣнявшагося  $\beta$ -нафталинсульфокислаго натра.

### **XLVII примѣръ. Ализаринъ.**

Растворяютъ въ 6 частяхъ воды — 5 частей вѣдлагаго натра, прибавляютъ 1—2 части  $\beta$ -антрахинонмоносульфокислаго натра и концентрированнаго раствора 0,3—0,4 частей бертолетовой соли. Образовавшаяся смѣсь должна представлять собою при  $120$ — $130^{\circ}$  довольно густую массу, въ противномъ случаѣ слѣдуетъ выпарить часть воды. Послѣ этого берутъ желѣзную трубку, одинъ конецъ которой закрыть, а другой обладаетъ винтовой нарѣзкой и можетъ наглухо закрываться навинчивающейся шляпкой. Прочность такого прибора, представляющаго собою въ сущности автоклавъ, испытывается на 20 атмосферъ давленія. Такую трубку наполняютъ на  $\frac{2}{3}$  объема приготовленной по вышеописанному густой массой, завинчиваютъ крышку и нагрѣваютъ впродолженіи 20 часовъ, поддерживая все время температуру при  $170^{\circ}$ .

Для нагрѣванія примѣняютъ слѣдующій приборъ. Цилиндрической мѣдный сосудъ приблиз. 65 см. высоты и 13 см. въ поперечникѣ съ крѣпкими закраинами; крышка

къ нему также снабжена крѣпкими соотвѣтствующими за-  
краинами и двумя отверстіями для термометра и холо-  
дильной трубки; на нѣкоторой высотѣ отъ дна имѣется  
второе, ложное, дырчатое дно. Въ сосудъ наливають  
приблизит. 240—250 гр. анилина, вкладываютъ упомянутый  
желѣзный цилиндръ, накладываютъ на края сосуда азве-  
стовое плоское кольцо, закрываютъ крышкой, сильно  
скрѣпляютъ края винтовыми скобками, въ отверстія  
крышки вставляютъ воздухоохладительную трубку и термо-  
метръ, затѣмъ сосудъ навѣшиваютъ краями на кольцевой  
треножникъ и сильно нагреваютъ снизу голымъ огнемъ  
(такъ чтобы термометръ показывалъ точку кипѣнія анилина)  
до 183—185°. Если нѣтъ подъ рукой такого сосуда, то  
нагреваніе ведутъ на масляной банѣ.

Послѣ нагреванія (20 часовъ) вынимаютъ трубку,  
охлаждаютъ приблизит. до 70°, **осторожно** отвинчиваютъ  
шляпку и удаляютъ реакціонный продуктъ отчасти меха-  
ническимъ путемъ, отчасти кипяченіемъ съ водою. Все  
содержимое трубки переводятъ въ растворъ и подкисляютъ  
послѣдній при кипяченіи конц. соляной кислотой или на-  
сыщаютъ разбавленной сѣрной кислотой, кипятятъ 15 ми-  
нута, охлаждаютъ до 70° и фильтруютъ; осадокъ ализа-  
рина на фильтрѣ промываютъ горячей водою до тѣхъ  
поръ, пока растворъ хлористаго барія не укажетъ на от-  
сутствіе въ промывныхъ водахъ сѣрной кислоты, или  
растворъ азотнокислаго серебра — на отсутствіе соляной  
кислоты.

Ализаринъ отжимаютъ между листами пропускной  
бумаги и сушатъ при 120°. Совершенно же чистый —  
получается при быстрой дестилляціи изъ маленькой ре-  
торты и кристаллизаціи изъ ледяного уксуса или нитро-  
бензола. Ализаринъ можно получить въ видѣ иглъ послѣ  
сублимированія въ стеклянной трубкѣ въ слабой струѣ  
углекислаго газа.



**XLVIII примѣръ. 1-8-Діоксинафталинъ - 3-6-дисульфокислота (\*).**

Растворяють 50 гр. 1-8-амидонафтолдисульфокислота натра въ 500 гр. пятипроцентнаго раствора ѣдкаго натра, вносятъ въ автоклавъ и нагрѣваютъ, при давленіи до 22,5 атмосферъ (предосторожности!), до 265° впродолженіи 8 часовъ. Послѣ этого прекращаютъ нагрѣваніе, послѣ охлажденія открываютъ автоклавъ, отгоняють кипяченіемъ амміакъ, подкисляютъ реакціонный продуктъ соляной кислотой, причемъ выпадаетъ кислая натровая соль хромотроновой кислоты.

**XLIX примѣръ. 1 - Амидо - 6 - 8 - діоксинафталинъ - 3-сульфокислота (\*).**

Смѣшиваютъ 50 гр. Н-кислоты съ 250 гр. шестидесятипроцентнаго раствора ѣдкаго натра, вносятъ въ автоклавъ и нагрѣваютъ на 150° до тѣхъ поръ, пока все растворится; послѣ этого температуру медленно поднимають до 210—215°, причемъ происходитъ славленіе. Конецъ реакціи узнается по слѣдующему признаку. Вынутая проба не должна давать діазосоединенія амидонафтолдисульфокислоты, характерно кристаллизующейся въ видѣ тонкихъ иглъ золотистожелтаго цвѣта; вынутая проба должна при діацотированіи (бурокрасная жидкость) давать съ бензидиномъ (въ содовощелочномъ растворѣ) сочетанное соединеніе фіолетоваго цвѣта. Готовый реакціонный продуктъ (плавень) растворяють въ водѣ (синяя

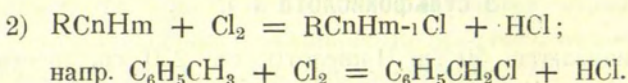
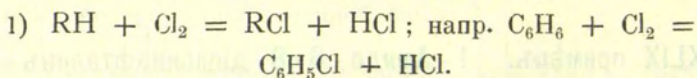
---

(\*) A. Wolfrum Chemisches Praktikum. 2. Teil, pag. 289 и pag. 290.

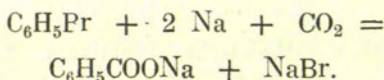
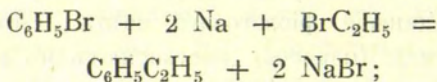
флюоресценція) и нейтрализуютъ соляной кислотой; при охлажденіи выпадаетъ натровая соль  $\alpha$ -амидодіоксинафталинмоносульфо кислоты въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ.

## Введеніе галогена.

Галогенъ вводится или въ ароматическое ядро или въ боковую цѣпь. Реакціи идутъ по слѣдующимъ общимъ уравненіямъ :



При этомъ преслѣдуются слѣдующія цѣли. Галогенъ вводятъ въ ароматическій радикаль въ нѣкоторыхъ случаяхъ для того, чтобы получить галогенированное соединеніе, какъ конечный продуктъ, — въ нѣкоторыхъ же случаяхъ для того, чтобы замѣнить его различными группами, которыя вводятся по другимъ способамъ съ большими затрудненіями. Напр.

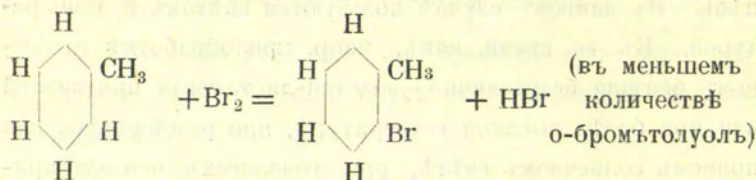
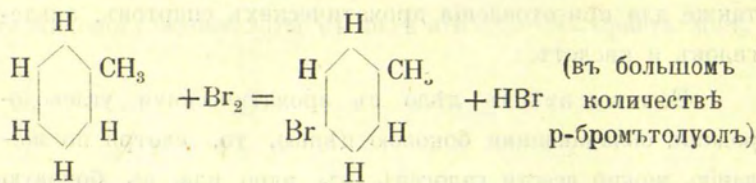


Галогеновые производные, у которых галогенъ находится въ боковой цѣпи жирнаго ряда, примѣняются также для приготовления ароматическихъ спиртовъ, альдегидовъ и кислотъ.

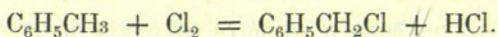
Если мы имѣемъ дѣло съ ароматическими углеводородами, обладающими боковою цѣпью, то, смотря по желанію, можно ввести галогенъ въ ядро или въ боковую цѣпь. Въ данномъ случаѣ пользуются свѣтомъ и температурой. Въ то время, какъ, напр. при обработкѣ галогеномъ бензола безразлично—ведется-ли таковая при низкой или при болѣе высокой температурѣ, при разсѣянномъ или прямомъ солнечномъ свѣтѣ, при гомологахъ бензола природа полученнаго галогеннаго соединенія существенно зависитъ отъ температуры и свѣта.

Если дѣйствовать галогеномъ на ароматическое соединеніе въ присутствіи переносителя галогена при обыкновенной температурѣ и въ разсѣянномъ свѣтѣ, то галогенъ всегда входитъ въ ядро, причемъ вступаетъ преимущественно въ р-мѣсто и отчасти въ о-мѣсто по отношенію къ боковой цѣпи. Если бензойное ядро содержитъ уже галогенъ, то второй галогенъ вступаетъ въ р-мѣсто къ первому. Въ общемъ: если входятъ Cl, Br и J въ Cl-Br-, J-бензолъ, фенолъ, анилинъ и толуолъ, то образуются главнымъ образомъ р-, часто о- и рѣдко m-соединенія; если же Cl, Br, J входятъ въ бензолъ съ группами NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H или COOH, то они займутъ главнымъ образомъ m-положеніе. Извѣстные субституэнты въ бензойномъ ядрѣ могутъ мѣшать субституированію. Такимъ образомъ, при обработкѣ на холоду и вообще при болѣе низкой

температурѣ толуола, напр. бромомъ реакція идетъ по слѣдующимъ двумъ уравненіямъ :



Если дѣйствовать галогеномъ на вещество при его температурѣ кипѣнія или при прямомъ солнечномъ свѣтѣ, безъ примѣненія переносителя, то замѣщеніе происходитъ въ боковой цѣпи. Такимъ образомъ, если напр. пропускать хлоръ въ кипящій толуоль, то реакція идетъ по слѣдующему уравненію :



Реакція, однако, на этомъ не останавливается; именно, если продолжать пропусканіе хлора (въ кипящій толуоль), то спустя нѣкоторое (длгое) время замѣцается сначала второй и, наконецъ, третій водородъ метиловой группы, т. е. изъ бензилъхлорида образуется бензалъхлоридъ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , а изъ послѣдняго конечный продуктъ — бензотрихлоридъ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ ; этимъ воздѣйствіе при нагрѣваніи и заканчивается.

Вступленіе галогена въ боковую цѣпь происходитъ по законамъ, выяснившимся при галогенизованіи производныхъ жирнаго ряда. Такимъ образомъ при предѣльныхъ углеводородахъ галогенъ поступаетъ преимущественно

къ углеродному атому болѣе бѣдному водородомъ; галогенный атомъ, поступающій вслѣдъ за тѣмъ, располагается вблизи перваго атома галогена. У кислотъ галогенъ поступаетъ къ углеродному атому, сосѣднему съ карбоксилломъ. При кислородосодержащихъ тѣлахъ галогенъ присоединяется къ тому углеродному атому, который соединенъ съ кислородомъ. Ненасыщенные соединения присоединяютъ галогенъ въ большинствѣ случаевъ довольно легко. Въ послѣднемъ случаѣ дѣло ведутъ слѣдующимъ образомъ. Если обстоятельства благопріятствуютъ, то галогенъ прибавляютъ къ раствору вещества до наступающей характерной окраски, или присоединяютъ опредѣленное количество галогена посредствомъ пропуска или внесенія углеводорода. Для количественныхъ аддиціонныхъ опредѣленій примѣняютъ нитрованный растворъ брома (въ хлороформѣ), каковой прибавляютъ въ избытокъ; затѣмъ, прибавляютъ разбавленный растворъ іодистаго калия, крахмального клейстера, и титруютъ растворомъ тиосульфата.

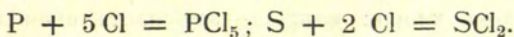
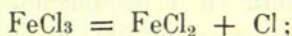
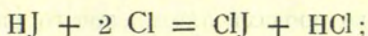
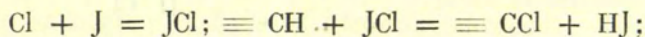
Для хлорирования примѣняютъ жидкій или газообразный хлоръ, получаемый по общему способу или электролитическимъ путемъ. Хлорируемое вещество обрабатываютъ даннымъ галогеномъ или какъ таковое, или въ растворѣ или въ суспендированномъ состояніи. Какъ растворяющее средство служатъ: тетрахлоръуглеродъ, хлороформъ, ледяной уксусъ, нитробензолъ, сѣрная кислота, вода и т. д. Если необходимо, чтобы хлоръ дѣйствовалъ *In statu nascenti*, то вещество растворяютъ или взмучиваютъ въ соляной кислотѣ и прибавляютъ двуххромоксислаго калия, калиумъхлората или хлорной извести. По одному способу хлоръ пропускаютъ черезъ углеводородъ, нагрѣтый до кипѣнія или выставленный на солнце или снабженный переносителемъ хлора; по другому способу углеводородъ нагрѣваютъ съ веществомъ, отдающимъ хлоръ, напр. треххлористый іодъ, пятихлористая сурьма и др. Такъ какъ

хлоръ можетъ замѣстить большее количество водородныхъ атомовъ, чѣмъ это желательно, то является необходимость пользоваться имъ въ ограниченномъ количествѣ, что въ виду его газообразности довольно затруднительно. Въ этомъ случаѣ пользуются періодическимъ опредѣленіемъ увеличенія вѣса тѣла при пропусканіи хлора; необходимая же прибавка въ вѣсѣ опредѣляется предварительнымъ вычисленіемъ. Такимъ образомъ обработка хлоромъ затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что приходится улавливать моментъ, когда хлорированіе дойдетъ до желаемой степени; это достигается періодической провѣркой вѣса хлорируемаго тѣла и прекращеніемъ пропуска хлора лишь только обнаружится необходимая прибавка въ вѣсѣ. Напр. такъ какъ одна вѣсовая молекула толуола (92) при переходѣ въ бензильхлоридъ присоединяетъ одинъ атомъ хлора и отдастъ одинъ атомъ водорода, то прибавка въ вѣсѣ опредѣлится цифрою 34,5 ( $\text{Cl-H} = 35,5-1$ ); 100 вѣсовыхъ частей толуола должны увеличиться въ вѣсѣ на 37,5 вѣсовыхъ частей; соотвѣтственно этому 100 ч. толуола при переходѣ въ бензальхлоридъ увеличиваются на 75 ч. (2.37,5); 100 ч. толуола при переходѣ въ бензотрихлоридъ — на 112,5 ч. (3.37,5).

Во время работы приходится считаться съ тѣмъ обстоятельствомъ, что рядомъ съ главной реакціей идутъ еще и побочныя реакціи; такъ напр. при хлорированіи толуола до образованія бензальхлорида, часть (хотя и незначительная) толуола образуетъ трихлоридъ, а другая часть (также незначительная) субституируется только до образованія бензильхлорида.

Вполнѣ надежно это взвѣшиваніе только тогда, когда  $\text{HCl}$  или удаляется вполнѣ, какъ при работѣ при повышенной температурѣ, или будетъ вполнѣ связана благодаря обильной прибавки растворяющаго средства. Если хотять пропустить опредѣленное количество хлора, то его выдѣ-

ляютъ изъ опредѣленнаго количества двухромокислаго калия и соляной кислоты, причемъ въ концѣ пропускаютъ хлоръ. Дѣйствіе хлора можетъ быть смягчено смѣшеніемъ струи его съ воздухомъ или угольной кислотой, разбавленіемъ раствора вещества и соотвѣтствующимъ охлажденіемъ. Дѣйствіе хлора значительно усиливается: 1) нагрѣваніемъ обрабатываемаго тѣла, 2) непосредственнымъ дѣйствіемъ прямого солнечнаго свѣта, 3) примѣненіемъ т. н. галогенныхъ переносителей. Галогенными переносителями называютъ такія соединенія, которыя въ состояніи образовать высшія галогенныя соединенія, распадающіяся на первоначальныя соединенія и свободный галогенъ; этотъ послѣдній дѣйствуетъ такимъ образомъ „in statu nascendi“ и слѣдов. энергично. Къ переносителямъ относятся: іодъ, треххлористая сурьма, хлористый алюминій, хлорное желѣзо, пятихлористый фосфоръ, грубые желѣзные опилки, сѣра, красный фосфоръ и др. Непрерывное дѣйствіе этихъ переносителей основывается на образованіи легко отщепляющихъ галогенъ и болѣе способныхъ къ реакціямъ соединеній. Такъ какъ эти соединенія всегда снова регенерируются, то ихъ слѣдуетъ прибавлять только въ незначительномъ количествѣ (1 0/0); они примѣняются или въ готовомъ видѣ или образуются во время реакціи изъ элементовъ. Поясимъ сказанное примѣрами:

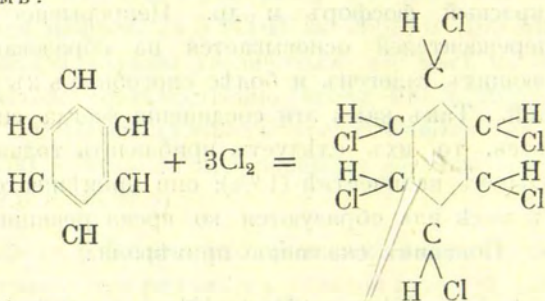


Хлорная сѣра и хлорный фосфоръ, которые примѣняются для хлорированія алифатическихъ кислотъ, образуютъ изъ нихъ интермедіарно хлориды; хлориды переходятъ съ кислотами въ ангидриды, которые легко хлорируются и рас-

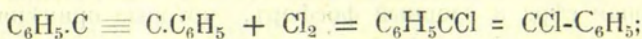
щепляются образующейся соляной кислотой. Хлористый алюминій образуетъ съ ароматическими углеводородами соединенія, которыя болѣе способны къ реакціямъ, чѣмъ самъ углеводородъ.

Если при субституціи реакціонной смѣси необходимо удалить выдѣляющуюся HCl, то вносятъ соотвѣтствующее количество калиумъхлората, который вводитъ въ реакцію и хлоръ соляной кислоты; если же необходимо исключить только нѣкоторыя кондензаціонныя явленія, то въ смѣсь вносятъ CaCO<sub>3</sub>, чтобы связать кислоту.

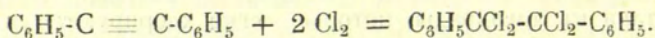
При черезъ чуръ энергичномъ воздѣйствіи хлоромъ углеродная цѣпь иногда разрывается, т. е. размыкаются двойныя или центрическія связи. При солнечномъ свѣтѣ бензолъ можетъ воспринять шесть атомовъ хлора, причемъ образуется бензолъгексахлоридъ, но реакція идетъ съ трудомъ:



При углеводородахъ ацетиленоваго ряда могутъ образоваться насыщенные и ненасыщенные продукты присоединенія смотря по тому: будутъ-ли восприняты два или четыре атома хлора; напр. толанъ даетъ сначала толанъ-дихлоридъ (дихлоръстильбенъ):

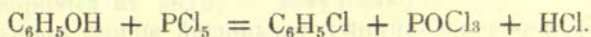


затѣмъ, толанътетрахлоридъ:





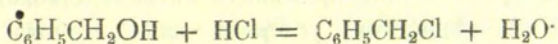
Хлоръ можно ввести въ ароматическое ядро и другими способами; напр. гидроксильная группа, стоящая въ ядрѣ, можетъ быть замѣщена хлоромъ посредствомъ пятихлористаго фосфора; напр. фенолъ при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ превращается въ хлоръбензолъ:



Кислородные атомы хинона также могутъ замѣститься хлоромъ при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ, но здѣсь въ ядро входитъ вмѣсто каждого кислороднаго атома только одинъ хлорный атомъ, причемъ одновременно наступаетъ измѣненіе углеродной связи въ ядрѣ; такимъ образомъ, напр. изъ обыкновеннаго бензохинона образуется р-дихлоръбензолъ.

Хлорозамѣщенные соединенія можно получать изъ діациосоединеній, какъ будетъ указано ниже.

Хлороалкильныя соединенія можно получить помощью обыкновеннаго процесса эстерификаціи изъ спиртовъ и хлороводородныхъ кислотъ, причемъ водородъ послѣднихъ замѣщается алкиломъ съ выдѣленіемъ воды:



Такимъ родомъ реагируютъ только настоящіе спирты, т. е. такія ароматическія соединенія, у которыхъ гидроксильная группа находится въ боковой дѣли жирнаго ряда. Слѣдов. можно по этому способу приготовить бензилъхлоридъ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) изъ бензилъалкоголя, но не хлорътолуоль ( $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ ) изъ фенолътолуола.

Гидроксильная группа, стоящая при ядрѣ, не можетъ быть замѣщена хлоромъ по этому способу. Такъ какъ при реакціи выдѣляется вода, которая препятствуетъ успѣшному ходу введенія галогена, то необходима прибавка веществъ, связывающихъ воду; къ такимъ веществамъ относятся: хлористый цинкъ, сѣрная кислота и др.

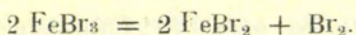
Можно, однако, обойтись и безъ этихъ прибавокъ, а именно: пропускаютъ черезъ ароматическій спиртъ сухой хлороводородный газъ въ большомъ избыткѣ или нагреваютъ его съ концентрированной хлороводородной кислотой подъ давленіемъ.

Бромирование органич. соединений можно производить жидкимъ, парообразнымъ, раствореннымъ и насцирующимъ бромомъ. Задача бромированія во многихъ случаяхъ сильно облегчается тѣмъ обстоятельствомъ, что бромъ можно отвѣшивать.

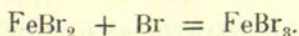
Вещество можно растворить въ эфирѣ, спиртѣ, хлороформѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, тетрахлористомъ углеродѣ, сѣрной кислотѣ и др. Необходимое количество брома можно отвѣсить или накапать изъ бюретки; въ послѣднемъ случаѣ слѣдуетъ принять во вниманіе, что уд. в. брома 3,18. Слѣдуетъ также принять во вниманіе, что выдѣляющійся при субституированіи НВг увлекаетъ съ собою и пары брома; для такихъ потерь слѣдуетъ прибавить около 5 0/0. Если данное вещество бромируется очень легко, то бромъ можно примѣнять въ видѣ бромной воды, раствора въ сѣрнистомъ углеродѣ или ледяномъ уксуѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ тѣло легко бромируется парами брома, такое вещество разсыпается тонкимъ слоемъ на стеклянной пластинкѣ и помѣщается подъ стекл. колоколомъ надъ чашкой съ бромомъ. Если необходимость заставляеть дѣйствовать бромомъ или его растворомъ постепенно и осторожно, то для этого пользуются капельной воронкой иногда даже съ капиллярнымъ отверстіемъ. Если бромирование идетъ съ трудомъ, то обработка ведется при нагреваніи въ открытомъ сосудѣ или въ запаянной трубкѣ. Если жидкій бромъ дѣйствуетъ черезъ чуръ энергично, то на вещество дѣйствуютъ парами брома, причемъ вещество помѣщаютъ подъ стекляннымъ колпакомъ рядомъ съ чашкой брома или пропускаютъ черезъ

двѣ промывныя стклянки, изъ которыхъ одна содержитъ бромъ, а другая жидкость, медленно струю воздуха. Воздѣйствіе брома въ особенности легко регулировать, если примѣнять бромъ въ разведенномъ состояніи. Какъ растворяющее средство можетъ служить и вода. Вещества, нерастворимыя въ водѣ, — взмучиваютъ.

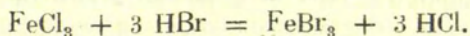
Воздѣйствіе брома усиливается 1) нагрѣваніемъ обрабатываемаго тѣла, 2) непосредственнымъ дѣйствіемъ солнечнаго свѣта, 3) примѣненіемъ галогенныхъ переносителей, напр. хлористаго алюминія, желѣза, бромистаго желѣза, іода, дымящейся сѣрной кислоты и др. Дѣйствіе бромнаго желѣза основывается на томъ, что оно, возстановляясь въ бромистое желѣзо отдаетъ бромъ *in statu nascendi*:



Такъ какъ бромистое желѣзо соединяется съ бромомъ снова въ бромное желѣзо, то малыя количества послѣдняго въ состояніи перенести любое количество брома:



Вмѣсто бромнаго желѣза можно примѣнять и бромистое желѣзо или безводное хлорное желѣзо; хлорное желѣзо взаимодействуетъ съ выдѣляющейся бромистоводородной кислотой образуя бромное желѣзо и соляную кислоту:

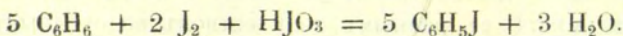


Дѣйствіе бромистаго алюминія объясняется тѣмъ, что онъ, будто-бы, даетъ съ углеводородомъ двойное соединеніе, которое болѣе способно къ реакціи, чѣмъ одинъ углеводородъ.

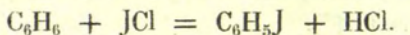
Если прибавить къ бромлируемому веществу бромъ, затѣмъ, іодъ, сѣру, фосфоръ, желѣзо, алюминій и др., то образуются ихъ бромиды, которые дѣйствуютъ по вышеописанному; напр.  $\text{J} + \text{Br} = \text{JBr}$ . Нѣкоторые изъ нихъ

Іодъ какъ таковой (въ противоположность Cl и Br, никогда не дѣйствуетъ прямо субституирующимъ образомъ, такъ какъ образующаяся іодоводородная кислота, благодаря своему возстановляющему дѣйствию, затрудняетъ ходъ реакціи; поэтому необходимо примѣненіе веществъ, связывающихъ эту кислоту или прибавка окислительныхъ веществъ; къ такимъ веществамъ относятся іодная кислота окись свинца, окись ртути, натровыя соли слабыхъ кислотъ (напр. бора), азотная кислота, дымящаяся сѣрная кислота и др. Въ общемъ іодъ воспринимается не такъ легко, какъ хлоръ и бромъ; напр. іодъ не дѣйствуетъ на толанъ при обыкновенной температурѣ или въ растворѣ; при плавленіи съ іодомъ получается ди-іодидъ. Субституируваніе іодомъ осуществляется только съ трудомъ и при совершенно опредѣленныхъ условіяхъ. Какъ уже было упомянуто, образующійся іодоводородъ, благодаря своей сильно возстановляющей способности, дѣйствуетъ прямо противоположно желанной реакціи; поэтому необходимо примѣненіе обезвреживающихъ средствъ, а именно: щелочей, окиси ртути, іодной кислоты и пр.

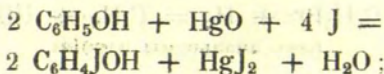
Іодуруемое вещество нагрѣвается въ трубкѣ вмѣстѣ съ іодомъ и іодной кислотой (или окисью ртути и пр.), причемъ реакція идетъ согласно слѣд. уравненію:

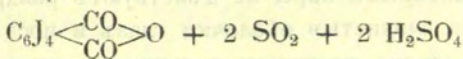
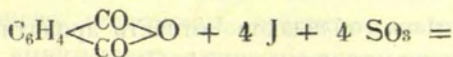


Образованіе іодоводорода можетъ быть устранено и съ самаго начала, если вмѣсто свободнаго іода примѣнять хлоръ-іодъ, который также дѣйствуетъ іодурующимъ образомъ:



Характеръ дѣйствія другихъ окислительныхъ веществъ поясняется слѣдующими уравненіями:



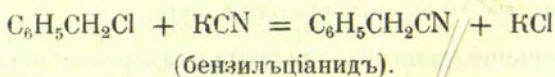
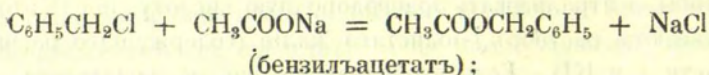
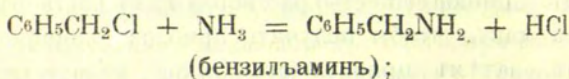


Растворяющимъ средствомъ (для іода и обрабатываемаго вещества) могутъ служить: апетонъ, эфиръ, нефтяной эфиръ, сѣрнистый углеродъ, щелочныя жидкости, растворъ буры и растворъ іодистаго калия. Окислительное вещество вносятъ въ реакціонную смѣсь малыми порціями. Дымящаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ только при болѣе высокой температурѣ (100—180°); въ этомъ случаѣ растворяютъ вещество въ кислотѣ и прибавляютъ іодъ небольшими частями. При іодированіи феноловъ и кислотъ примѣняютъ щелочныя жидкости. Дѣло ведутъ слѣдующимъ образомъ. Данное вещество растворяютъ въ растворѣ ѣдкаго вещества такъ, чтобы получить приблиз. однопроцентный растворъ, затѣмъ прибавляютъ такое количество соды, чтобы нейтрализовать іодоводородную кислоту; послѣ этого вливаютъ растворъ J-іодистаго калия (содержащаго равныя части J и KJ). Если свободная щелочь не желательна, то іодируютъ въ 10 0/0-омъ растворѣ буры.

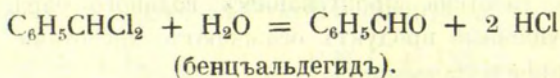
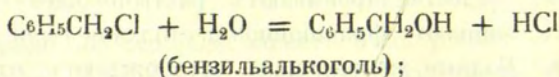
Излишній галогенъ удаляютъ изъ реакціонной смѣси промываніемъ раствора вещества растворомъ натріумътіо-сульфата или бисульфита, послѣ чего промываютъ водой и затѣмъ отдестилировываютъ растворяющее средство. Остатокъ очищаютъ фракціонной дестилляціей или кристаллизаціей. Водные же растворы освобождаютъ отъ остаточнаго галогена пропусканіемъ водяного пара, затѣмъ субституціонный продуктъ осаждаютъ кислотами или же прямо отфильтровываютъ.

Ароматическія галогеносубституціонныя соединенія, содержащія галогенъ при бензойномъ ядрѣ представляютъ собою или безцвѣтныя жидкости или кристаллы, которые, въ противоположность къ изомерамъ, субституированнымъ

въ боковой цѣпи, обладаютъ отчасти ароматическимъ запахомъ и которыхъ пары не дѣйствуютъ раздражающимъ образомъ на слизистыя оболочки глазъ и носа. Галогенъ связанъ съ ядромъ настолько сильно, что не можетъ быть обнаруженъ посредствомъ азотнокислаго серебра. Галогенныя производныя ароматическихъ углеводородовъ, содержащія галогенъ въ боковой цѣпи, представляютъ собою отчасти жидкости, — отчасти безцвѣтныя кристаллическія вещества. Пары ихъ сильно дѣйствуютъ на слизистыя оболочки глазъ и носа. Галогенъ, находящійся въ боковой цѣпи обнаруживаетъ гораздо большую способность къ реакціямъ, чѣмъ таковой, непосредственно связанный съ ароматическимъ ядромъ. Напр. галогенъ при ядрѣ не способенъ ко всѣмъ нижеприведеннымъ реакціямъ:



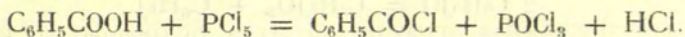
При кипяченіи съ водою образуются:



Такъ какъ образующаяся при реакціи соляная кислота снова можетъ регенерировать изъ спирта или альдегида первоначальный хлоридъ, то таковую обезвреживаютъ прибавкой углекислыхъ щелочей или порошка мрамора.

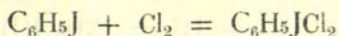
Въ общемъ галогениды, субституированные въ боковой цѣпи, выказываютъ отношенія аналогичныя таковымъ жирнаго ряда.

Бензоилъхлоридъ получается при воздѣйствіи пятихлористымъ фосфоромъ на бензойную кислоту по слѣдующему равенству :

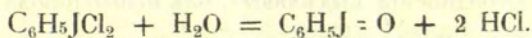


Бензоилхлоридъ представляетъ собою жидкость. Онъ разлагается водою съ большимъ трудомъ, чѣмъ нѣкоторыя другія соединенія, напр. ацетилъхлоридъ. Другія соотношенія бензоилъхлорида сходны съ нормальнымъ кислотнымъ хлоридомъ.

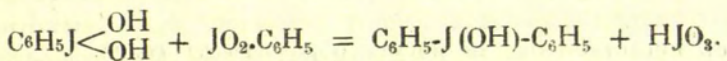
Ароматическіе іодиды обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ воспринимать два атома хлора, причемъ прежній одноатомный іодъ становится трехъатомнымъ и получается фенилъіодидъхлоридъ :



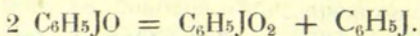
Если подѣйствовать на іодидъхлоридъ растворомъ ѣдкаго натра, то два хлорныхъ атома замѣщаются кислороднымъ атомомъ и получаютъ іодозосоединеніе (іодозобензолъ) :



Какъ побочный продуктъ образуется іодиніумъоснованіе; послѣднее образуется, по всей вѣроятности, благодаря слѣд. побочнымъ реакціямъ : незначительная часть іодозобензола (гипотет. гидратъ іодозобензола) окисляется въ іодозобензолъ, который конденсируется съ іодозобензоломъ и образуетъ дифенилъіодиніумъгидроксидъ (причемъ выдѣляется іодная кислота) :

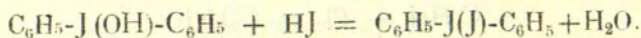
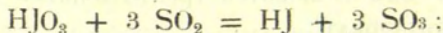


Приведенное предположеніе, что въ данномъ случаѣ играетъ роль образованіе іодобензола подтверждается тѣмъ обстоятельствомъ, что если нагрѣть іодозотѣло осторожно до приблиз. 100°, то оно воспринимаетъ (вслѣдствіе самоокисленія) одинъ атомъ кислорода и переходитъ въ іодосоединеніе (іодобензолъ):



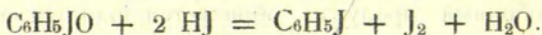
Подобныя тѣла можно получить, если іодозосоединенія обработать водянымъ паромъ.

Дифенилйодиніумъгидроксидъ (основаніе) находится въ щелочномъ фильтратѣ, отфильтрованномъ отъ іодозобензола. Если его обработать сѣрнистой кислотой, то послѣдняя возстановляетъ іодную кислоту въ іодоводородъ, а послѣдній образуетъ съ іодиніумъоснованіемъ нерастворимый въ водѣ іодидъ:

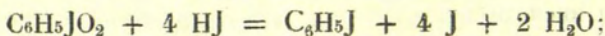


Іодозобензолъ при нагрѣваніи съ ледянымъ уксуомъ образуетъ уксуснокислый іодозобензолъ  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J(OOCC}_6\text{H}_5)_2$ .

Іодозосоединенія выдѣляютъ изъ іодоводорода іодъ, причѣмъ они возстановляются въ іодныя соединенія:



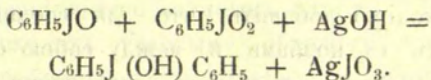
Іодосоединенія при нагрѣваніи вспыхиваютъ, какъ и іодозосоединенія; также изъ іодоводорода выдѣляется іодъ, но въ двойномъ количествѣ въ сравненіи съ іодозосоединеніями:



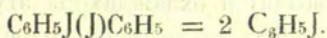
съ кислотами они не могутъ образовывать солей.



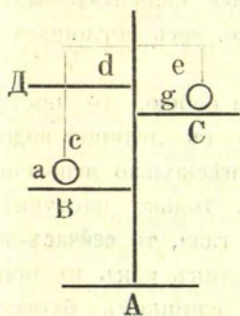
Иодиумъоснованія получаютъ цѣлесообразнѣе всего при воздѣйствіи окисью серебра на эквимолекулярную смѣсь іодо- и іодозотѣла :



Они растворимы въ водѣ, реагируютъ, какъ сульфониумъ — и аммоніумъсоединенія, сильно щелочно и даютъ съ галогеноводородными кислотами осадки соответствующихъ солей. Если нагрѣть соли въ сухомъ состояніи, то они распадаются на двѣ молекулы галогенъуглеводорода, напр.:



### L примѣръ. Моно- и дибромбензолъ.



Пусть (a) и (g) будутъ колбы, соединенныя между собою системой трубокъ (с. d. e.), А — стойка, В, С — поддержки колбъ и Д — зажимъ, поддерживающій трубки. Колба (a), емкостью приблиз. 250 к. см., обладаетъ настолько широкимъ горломъ, что можно закрыть пробкой, снабженной восходящей трубкой приблиз. 50 к. см. въ длину и  $1\frac{1}{2}$  ст. поперекъ. Вторая колба (g), емкостью приблиз. 500 к. см. закупоривается пробкой съ боковымъ желобкомъ, снабженной колѣнчатой трубочкой (два колѣна, согнутыя подъ прямымъ угломъ каждое). Колѣнчатая трубочка этой колбы соединяется пробочкой съ восходя-

щей трубкой первой колбы. Въ колбу (g) наливають приблиз. 250 к. см. воды, запирають пробкой и опускають колѣнчатую трубку настолько, чтобы входящій въ колбу (g) конецъ находился отъ поверхности воды на разстояніи 1 см. Необходимо добавить, что для соединенія отдѣльныхъ трубокъ съ колбами и между собою обыкновенныя пробки не годятся, такъ какъ они скоро разѣдаются бромомъ. Въ этомъ случаѣ лучше пользоваться асбестовымъ шнуркомъ, которымъ обкручиваютъ трубки и вдавливаютъ ножичкомъ въ коническія горла колбъ и между собой.

Въ колбу (a) вливають 50 гр. бензола, вносятъ 1 гр. крупнозернистыхъ желѣзныхъ (переносители брома) опилокъ (или маленькіе гвозди) и охлаждають эту смѣсь погруженіемъ колбы въ сосудъ съ ледяной водой, затѣмъ прибавляютъ къ смѣси черезъ восходящую трубку 40 к. см. (т. е. 120 гр.) брома и тотчасъ-же соединяють съ колѣнчатой трубкой. Въ большинствѣ случаевъ, спустя нѣкоторое время, взаимодѣйствіе возникаетъ само собою, реакція идетъ весьма оживленно, сопровождаясь сильнымъ выдѣленіемъ бромоводорода, который, однако, весь поглощается водой въ колбѣ (g).

Если реакція не наступаетъ сама собою, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Сосудъ съ ледяной водой удаляютъ, и колбу погружаютъ на нѣсколько мгновений въ слегка нагрѣтую воду. Но лишь только наступитъ хотя-бы только самое слабое выдѣленіе газа, то **сейчасъ-же** снова погружаютъ въ ледяную воду, такъ какъ въ противномъ случаѣ реакція становится слишкомъ бурной. Если же, не смотря на охлажденіе, реакція идетъ слишкомъ бурно, то это служитъ указаніемъ на слишкомъ мелкія зерна желѣзныхъ опилокъ, и работу необходимо возобновить съ другими стружками.

Какъ только пройдетъ главная реакція, то удаляютъ ледяную воду и осторожно нагрѣваютъ маленькимъ пла-

менемъ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ замѣчаться поверхъ темноокрашенной жидкости красные пары брома. Послѣ этого колбу разобщаютъ, реакціонный продуктъ промываютъ много разъ водой, соединяютъ съ холодильникомъ, и перегоняютъ водянымъ паромъ. Въ пріемникъ вначалѣ переходитъ главнымъ образомъ жидкій (маслообразный) монобромъбензолъ, затѣмъ въ холодильникъ начинаютъ выдѣляться кристаллы дибромъбензола, тогда перемѣняютъ пріемникъ и продолжаютъ дестилляцію до тѣхъ поръ, пока не перейдетъ весь дибромъбензолъ.

Жидкій монобромбензолъ отдѣляютъ отъ воды по-мощію раздѣлительной воронки, высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и подвергаютъ фракціонной дестилляціи, причемъ улавливаютъ въ отдѣльный пріемникъ ту часть, которая переходитъ въ предѣлахъ  $140-170^{\circ}$ ; затѣмъ эту часть перегоняютъ еще разъ и собираютъ то, что переходитъ въ предѣлахъ  $150-160^{\circ}$ ; это и будетъ сравнительно чистый монобромбензолъ; т. к. чистаго бромбензола =  $155^{\circ}$ . Выходъ приблиз. 55—70 гр.

Тѣ части, которая остались въ колбѣ послѣ двукратной дестилляціи, кипящія выше  $170^{\circ}$ , заключающія въ главной массѣ дибромбензолъ, еще теплая выливаютъ въ маленькую кристаллизаціонную чашечку (или на часовое стеклышко), гдѣ они и застываютъ. Твердый дибромбензолъ отдѣляютъ отъ воды, соединяютъ съ застывшей въ кристаллизаціонной чашкѣ массой, прессуютъ между листами пропускной бумаги и перекристаллизовываютъ изъ спиртового раствора, причемъ получаютъ безцвѣтные кристаллы р-дибромбензола. Т. пл.  $89^{\circ}$ .

### LI примѣръ. Бензальхлоридъ.

Вся работа должна производиться подъ хорошей тягой. Не проливать конечнаго продукта, такъ какъ пары его сильно дѣйствуютъ на слизистыя оболочки.

Въ длинногорлую колбу, емкостью приблиз. 100 к. см. наливаютъ 50 гр. толуола и взвѣшиваютъ; затѣмъ ставятъ эту колбу по возможности на такое мѣсто, гдѣ наиболѣе свѣтло (если обстоятельства позволяютъ, то — подѣ непосредственно дѣйствующіе солнечные лучи); толуоль нагрѣваютъ до кипѣнія и поддерживаютъ такое состояніе во все время работы. Въ кипящую жидкость пропускаютъ сухой хлоръ до тѣхъ поръ, пока не обнаружится прибавка въ вѣсѣ, доходящая до 40 гр. и улавливаемая періодическимъ прерываніемъ пропуска хлора, охлажденіемъ толуола и взвѣшиваніемъ. Продолжительность процесса хлорирования зависитъ отъ времени года и силы освѣщенія. Лѣтомъ процессъ иногда заканчивается спустя нѣсколько часовъ, а въ пасмурные зимніе дни длится иногда цѣлый день. Реакцію можно значительно ускорить прибавленіемъ къ толуолу 4 гр. пятихлористаго фосфора. Реакціонный продуктъ очищаютъ фракціонной дестилляціей, такъ какъ въ немъ присутствуетъ и бензильхлоридъ. Бензильхлоридъ кипитъ при  $176^{\circ}$ , бензальхлоридъ при  $206^{\circ}$ .

### III примѣръ. Бензоильхлоридъ.

Вся работа должна производиться подѣ тягой. Въ сухую колбу, емкостью приблиз. 500 к. см. вносятъ 50 гр. бензойной кислоты, прибавляютъ 90 гр. мелкорастертаго порошка пятихлористаго фосфора (вмѣсто него можно примѣнять также трихлоридъ), и приводятъ все это въ однородную смѣсь тщательнымъ размѣшиваніемъ стеклянной палочкой и встряхиваніемъ. Спустя нѣкоторое (короткое) время наступаетъ взаимодѣйствіе, сопровождаемое сильнымъ выдѣленіемъ соляной кислоты и значительнымъ нагрѣваніемъ; смѣсь становится вязкой и, наконецъ, вполне жидкой. Если реакція не возникаетъ сама собою, то слегка нагрѣваютъ. Смѣсь оставляютъ нѣкоторое время стоять, затѣмъ умѣренно (короткое время) нагрѣваютъ на водяной банѣ

до полного превращенія въ жидкость (реакція кончена, когда вся бензойная кислота перейдетъ въ растворъ) и приступаютъ къ повторной фракціонной дестилляціи, такъ какъ при этой реакціи образуется смѣсь небольшого количества излишка пятихлористаго фосфора, фосфоръокси-хлорида (т. к.  $110^{\circ}$ ) и бензоилъхлорида (т. к.  $199-200^{\circ}$ ). При дестилляціи этой смѣси погоны начинаютъ переходить уже ниже  $110^{\circ}$ , причемъ послѣдніе представляютъ собою смѣсь преобладающаго количества болѣе низко кипящаго тѣла съ небольшимъ количествомъ такового, кипящаго при болѣе высокой температурѣ; затѣмъ температура начинаетъ постепенно подниматься, количество перваго тѣла постоянно уменьшается, а такое второе — увеличивается; наконецъ, около  $200^{\circ}$  переходитъ смѣсь, которая главнымъ образомъ состоитъ изъ болѣе высоко кипящаго тѣла. Поэтому и необходима повторная дестилляція, которую лучше всего производить слѣдующимъ образомъ. Въ первый пріемникъ собираютъ то количество дестиллята, которое переходитъ до  $140^{\circ}$ ; во второй — отъ  $140$  до  $170^{\circ}$ ; въ третій — отъ  $170$  до  $200^{\circ}$ . Практика показала, что количества полученныхъ такимъ образомъ трехъ фракцій не отличаются слишкомъ значительно между собою. Послѣ этого фракцію перваго пріемника переливаютъ въ небольшую дестилляціонную колбочку и собираютъ въ первый пріемникъ ту часть, которая переходитъ до  $140^{\circ}$ . Въ тотъ моментъ, когда термометръ укажетъ на температуру въ  $140^{\circ}$ , прекращаютъ перегонку, къ остатку въ колбочкѣ приливаютъ фракцію изъ втораго пріемника и снова дестиллируютъ. Все то, что перейдетъ до  $140^{\circ}$ , собираютъ въ первый пріемникъ, а вещество, кипящее отъ  $140$  до  $170^{\circ}$  — въ пустой второй пріемникъ. Какъ только термометръ покажетъ  $170^{\circ}$ , то отставляютъ горѣлку, прибавляютъ къ остатку фракцію изъ третьяго пріемника, снова нагрѣваютъ и снова собираютъ три фракціи. Для большей чистоты отдѣляемаго продукта, всѣ упомянутые

процессы дистиляції повторяють еще одинъ разъ. приче́мъ собираютъ части погоновъ, кипящія лишь немногими градусами ниже и выше вѣрныхъ точекъ кипѣнія. Такимъ образомъ собираютъ погонъ, кипящій приблиз. при 105 до 115° съ почти чистымъ фосфоръоксихлоридомъ и—погонъ, кипящій въ предѣлахъ 195—205°, съ почти чистымъ бензоильхлоридомъ. Настоящая т. к. бензоилхлорида 200°. Выходъ 90 % теоріи.

Опыты. 1) Если прокипятить нѣкоторое количество бензоилхлорида съ водой до тѣхъ поръ, пока все перейдетъ въ растворъ, то при охлажденіи выдѣлятся кристаллы бензойной кислоты; если кипятить бензоильхлоридъ въ растворѣ ѣдкаго натра или соды, то реакція обмыливанія кончается еще скорѣе; въ результатѣ получается легко растворимый бензойнокислый натрій. 2) При сильномъ нагрѣваніи смѣси бензоильхлорида съ анилиномъ образуется твердая масса, состоящая изъ смѣси солянокислаго анилина и бенцъанилида. Массу промываютъ водой, въ которой растворяется солянокислый анилинъ, остатокъ, т. е. бенцъанилидъ перекристаллизовываютъ изъ горячаго спирта.

### ЛIII примѣръ. Бензилхлоридъ.

Работа производится въ дигисторіумѣ. Въ колбу, емкостью приблиз. 300 к. с., вносятъ 100 гр. чистаго перестиллированнаго толуола и взвѣшиваютъ, затѣмъ закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и газоприводной стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы. Колбу стараются помѣстить въ наиболѣе свѣтломъ мѣстѣ. Содержимое ея нагрѣваютъ до умѣреннаго кипѣнія и одновременно пропускаютъ довольно сильную струю сухого хлора. Эту операцію прерываютъ въ тотъ моментъ, когда прибавка въ вѣсѣ колбы и реакціонной жидкости достигнетъ 37 гр., что соотвѣтствуетъ вступленію одного атома хлора. Послѣ этого полученный продуктъ

подвергаютъ фракціонной дистиляціи. Сначала переходитъ неизмѣнившійся толуоль, затѣмъ идетъ главный продуктъ бензильхлоридъ, который улавливаютъ въ предѣлахъ 160 до 190°; въ остаткѣ получается смѣсь продуктовъ болѣе богатыхъ хлоромъ, въ особенности бензальхлоридъ. Для большей чистоты бензильхлорида полученную фракцію ректифицируютъ. Для этого примѣняютъ колбу съ высокой дефлегматорной трубкой различныхъ системъ. Т. к. 176°. Выходъ около 50 гр.

#### LIV примѣръ. m-Бромбензойная кислота.

Въ трубку изъ крѣпкаго легкоплавкаго стекла, запаянную съ одного конца, вносятъ 6 гр. бензойной кислоты, 8 гр. брома и приблиз. 40 гр. воды; послѣ этого трубку съ другого конца вытягиваютъ въ возможно крѣпкую капилляру и запаяваютъ. Трубку съ содержимымъ вкладываютъ въ извѣстную предохранительную печь (воздушная баня) и нагрѣваютъ приблиз. 12 часовъ на 140—150°. Открывать такія трубки можно только послѣ полнѣйшаго охлажденія—и то съ большими предосторожностями. Желѣзную трубку печи осторожно наклоняютъ настолько, чтобы только показалась капилляра, тогда кончикъ послѣдней нагрѣваютъ (соблюдая все предосторожности на случай взрыва) до расплавленія стекла. Если внутри трубки господствуетъ еще извѣстное давленіе, то капилляра выдувается въ тонкое отверстіе и избыточные газы выходятъ; послѣ этого трубку вынимаютъ изъ желѣзнаго футляра, сбиваютъ капилляру, надрѣзываютъ алмазомъ въ надлежащемъ мѣстѣ и отламываютъ. Если оперированіе и взаимодѣйствіе шли правильно, то бромъ исчезаетъ почти весь. Реакціонный продуктъ выполаскиваютъ изъ трубки, отфильтровываютъ и кипятятъ съ водой въ открытомъ судѣ до полного исчезновенія запаха бензойной кислоты.

По охлажденіи выдѣляется бромбензойная кислота, которую очищаютъ повторнымъ перекристаллизовываніемъ изъ горячей воды. Выходъ 7 гр.

#### **LV примѣръ. Дибромидъ коричная кислота.**

Растворяютъ коричную кислоту въ сѣрнистомъ углеродѣ (оперированіе необходимо производить подалеже отъ огня) и прибавляютъ вычисленное количество брома, раствореннаго въ сѣрнистомъ углеродѣ; при этомъ дибромидъ гидрокоричной кислоты выдѣляется въ видѣ бѣлаго порошка; послѣдній отфильтровываютъ, промываютъ сѣрнистымъ углеродомъ и высушиваютъ при обыкновенной температурѣ. Т. пл. 195°.

#### **LVI примѣръ. Три-іодъ-м-крезолъ.**

1) Растворяютъ 10 гр. м-крезола въ 36 гр. ѣдкаго натра 40° Вѣ и 500 к. см. воды. 2) Растворяютъ 75 гр. іода въ растворѣ 75 гр. іодистаго калия въ 200 к. см. воды. Въ первый растворъ приливаютъ при помѣшиваніи второй растворъ, причемъ черезъ нѣкоторое время выдѣляется осадокъ; послѣдній отфильтровываютъ, промываютъ и перекристаллизовываютъ изъ спирта.

#### **LVII примѣръ. Ангидридъ тетраіодъфтальной кислоты.**

Растворяютъ 10 гр. ангидрида фтальной кислоты въ 60 гр. дымящейся сѣрной кислоты (50—60 % содержанія ангидрида) и нагреваютъ до 90—100°; затѣмъ осторожно вносятъ 40 гр. іода и послѣ внесенія послѣдней порціи нагреваютъ до 180° до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе газа. Реакціонный продуктъ выдѣляется въ видѣ кристалловъ, послѣдніе отдѣляютъ отъ кислоты, промываютъ водой, содержащей сѣрнистую кислоту и просушиваютъ.

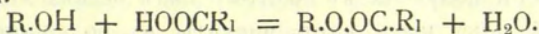


### LVIII примѣръ. Фенилйодидъхлоридъ.

Иодъбензолъ растворяють въ пятерномъ объемѣ хлороформа и охлаждають ледяной водой; въ охлажденный растворъ пропускають черезъ длинную вводящую трубку сухой хлоръ до тѣхъ поръ, пока еще наблюдается поглощеніе газа; послѣ этого отфильтровываютъ выдѣлившіеся кристаллы, промываютъ хлороформомъ, разсыпають тонкимъ слоемъ на фильтровальной бумагѣ и просушиваютъ на воздухѣ короткое время.

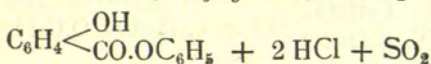
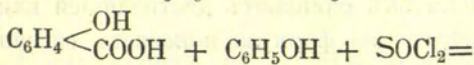
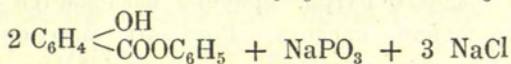
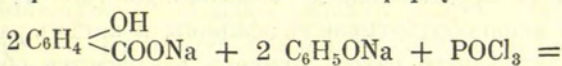
## Полученіе кислотныхъ эфировъ.

Общій способъ полученія кислотныхъ эфировъ—эстеровъ основывается на примѣненіи средствъ, связывающихъ воду. Сама операція носитьъ названіе ацилированія (подъ этимъ подразумѣвается введеніе кислотнаго остатка въ гидроксильную группу) и поясняется слѣдующей общей формулой:

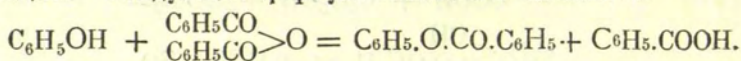


Какъ ацилы, главнымъ образомъ, принимаются во вниманіе: карбониль-, формиль-, ацетиль-, бензоиль-, фталиловый и др. остатки.

Для препаративныхъ цѣлей поступаютъ въ большинствѣ случаевъ слѣдующимъ образомъ. Смѣшиваютъ кислоту со спиртомъ или натровой солью послѣдняго и прибавляютъ водоотнимающее средство, напр. сѣрную кислоту, фосфорный хлоридъ, фосфорный оксихлоридъ, тіонилхлоридъ и пр. Реакціи протекають согласно слѣд. формуль:



Весьма легко получаютъ монофеноловые эстера сѣрной кислоты, фениль-сѣрныя кислоты, крезиль сѣрныя кислоты и т. д. Они образуются уже при нагрѣваніи фенолокаліевыхъ солей съ калиумъ-пиросульфатомъ въ водномъ растворѣ. Кислотные ангидриды легко реагируютъ съ фенолами, причемъ образуются: одна молекула эстера и одна молекула свободной кислоты. Этотъ способъ, главнымъ образомъ, примѣняется для ацетилированія какихъ либо гидроксильныхъ группъ. Реакція осуществляется при простомъ кипяченіи гидроксильныхъ соединенийъ съ уксуснокислымъ ангидридомъ, причемъ къ реакціонной смѣси прибавляется безводная соль уксуснокислаго натра. Ацетилированіе часто примѣняется для обезвреживанія гидроксильныхъ группъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онѣ мѣшаютъ правильности хода намѣченной реакціи. Напр. въ то время, какъ свободные фенолы реагируютъ съ діацосоединеніями образуя адосоединенія, ихъ ацильные соединенія уже не способны къ этому. Ацетилированіе облегчаетъ полученіе въ чистомъ видѣ весьма многихъ соединенийъ, такъ какъ, напр. ацетаты, въ большинствѣ случаевъ кристаллизуются гораздо лучше, чѣмъ свободные спирты. Наконецъ, ацетилированіе даетъ возможность переводить всѣ гидроксильныя соединенія въ сравнительно индифферентныя тѣла, изъ которыхъ первыя получаютъ обратно безъ всякихъ затрудненій. Ацетилхлоридъ рѣдко примѣняется для ацетилированія. Эстерификація помощью ангидрида бензойной кислоты производится слѣд. образомъ. Спиртъ нагрѣваютъ съ небольшимъ излишкомъ ангидрида въ продолженіи 2—4 часовъ до 150—170°. Продуктъ реакціи обрабатываютъ эфиромъ, а затѣмъ разбавлен. растворомъ ѣдкаго натра, причемъ извлекается образовавшаяся бензойная кислота. Растворъ эстеровъ дестиллируютъ; остатокъ очищаютъ дестилляціей или кристаллизаціей. Слѣдующая формула поясняетъ сказанное:

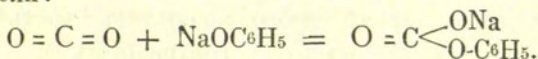


Кислотные хлориды реагируют съ натровыми соединеніями спиртовъ (алкоголятами) съ образованіемъ эстеровъ. Въ большинствѣ случаевъ достаточно растворить феноль въ водной щелочи, и растворъ взбалтывать съ хлоридомъ кислоты. Подобный способъ веденія дѣла носить общее названіе „реакціи Schotten-Baumann'a“. Во многихъ случаяхъ реакція взаимнаго обмѣна между кислотными хлоридами и фенолами или спиртами съ образованіемъ эстеровъ, легко осуществляется въ растворѣ спирта или фенола въ пиридинѣ.

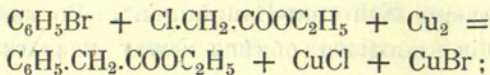
Эстерификація помощію бензоилхлорида (реакція Schotten-Baumann'a) производится слѣдующимъ образомъ. Смѣшиваютъ въ колбѣ вещество съ 50 ч. 10—20 % раствора ѣдкаго натра и 6 ч. чистаго (главное условіе удачи) бензоилхлорида, затѣмъ закрываютъ колбу и взбалтываютъ до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ хлорида. Температура во время реакціи не должна превышать 25°. Полученный бензоильный продуктъ промываютъ и перекристаллизовываютъ изъ спирта или ледяного уксуса. Можно также, при отвѣшиваніи веществъ, принимать на каждый гидроксиль 7 молекулъ ѣдкаго натра и 5 молекулъ бензоилхлорида.

При воздѣйствіи кислотныхъ хлоридовъ или ангидридовъ на спирты получаютъ не только что эстера органическихъ кислотъ, но и таковыхъ неорганическихъ, напр. фосфорной и угольной кислотъ; послѣднія получаютъ посредствомъ фосфоръоксихлорида или—пропусканія фосгеноваго газа въ алкоголятный растворъ.

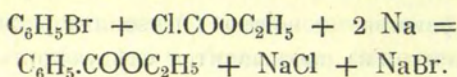
Обыкновенная угольная кислота даетъ аддиціонное соединеніе съ натровыми или калиевыми солями феноловъ при обыкновенной температурѣ, причемъ получаютъ соли феноловыхъ эстеровъ угольной кислоты — фенилоуглекислыя соли:



Ароматическіе галогенъалкилы образуютъ эстера съ хлоръ-уксуснокислымъ эстеромъ въ присутствіи нѣкоторыхъ металловъ, напр. серебра, мѣди, натрія и др. Напр. бромбензолъ съ хлоръуксуснокислымъ эстеромъ (и мѣдью) даетъ эстеръ фенилъуксусной кислоты:



бромбензолъ съ хлоръуглекислымъ эстеромъ (въ присутствіи натра) даетъ бензойнокислый этиль-эстеръ:



### LIX примѣръ. Бензойнокислый этиль-эстеръ.

Въ колбу наливаютъ 200 гр. абсолютнаго спирта, прибавляютъ 50 гр. бензойной кислоты и помѣшиваютъ до полного растворенія. Въ этотъ растворъ пропускаютъ при обыкновенной температурѣ сильную струю сухой (пропуц. черезъ конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) газообразной соляной кислоты до полного насыщенія, а именно: до тѣхъ поръ, пока послѣдняя, послѣ охлажденія реакціонной жидкости, не начнетъ выдѣляться изъ колбочки, наглядно указывая на то, что поглощеніе закончено. Реакціонную смѣсь оставляютъ стоять нѣсколько часовъ, затѣмъ нагрѣваютъ на водяной банѣ въ продолженіе часа. Если работа удалась, то взятая проба не должна давать съ водой твердаго вещества, указывающаго на присутствіе неизмѣнившейся бензойной кислоты, но должна выдѣлять маслянистое вещество, т. е. получаемый эстеръ. Послѣ этого спиртъ отгоняютъ на водяной банѣ, остатокъ обрабатываютъ излишкомъ холоднаго раствора соды (чтобы удалить соляную кислоту и неизмѣнившуюся бензойную кислоту. Теплый растворъ соды, кромѣ этого, обмылитъ часть эстера). Затѣмъ извлекаютъ эстеръ встряхиваніемъ съ эфиромъ,

фильтруютъ, выпариваютъ эфиръ; остатокъ высушиваютъ помощію чистаго прокаленного (изъ двууглекислаго калия) углекислаго калия. Въ заключеніе сырой эстеръ подвергаютъ фракціонной дестилляціи. Выходъ около 45 гр. Т. к. 212°.

### LX примѣръ. Полученіе жирнокислыхъ эстеровъ терпеновыхъ спиртовъ.

Смѣшиваютъ 100 ч. терпинеола, гераниола, линалоола, борнеола, ментола или ихъ эфирныхъ масель, напр. лимоннаго масла и пр. съ 200—300 ч. муравьиной-, уксусной-, пропионовой-, масляной-, валеріановой и др. кислотъ и прибавляютъ 5—10 ч. сѣрной или азотной кислотъ. Въ большинствѣ случаевъ необходимо слѣдить затѣмъ, чтобы температура не поднималась выше 20—25° (необходимо охлажденіе), такъ какъ въ противномъ случаѣ наступаетъ отщепленіе углеводовъ, но при полученіи нѣкоторыхъ, напр. валеріановаго- и маслянокислаго эстера, необходимо повышеніе температуры до 70—80°. Послѣ окончанія реакціи разбавляютъ водой. Выдѣлившійся эстеръ освобождаютъ отъ кислоты взбалтываніемъ съ растворомъ соды и очищаютъ ректификаціей.

### LXI примѣръ. Салоль.

Растираютъ вмѣстѣ 24 гр. фенолнатрія, 32 гр. салициловокислаго натра и 20 гр. фосфоръоксихлорида, вносятъ въ круглую колбу, закрываютъ пробкой съ вертикальной трубкой, и нагреваютъ на масляной банѣ до 135° впродолженіе многихъ часовъ. Охлажденный реакціонный продуктъ вносятъ въ воду и тщательно промываютъ до удаленія образовавшихся солей: фосфорнокислаго натра и хлористаго натра. Остатокъ перекристаллизовывается изъ спирта и получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка. Т. пл. 42°.

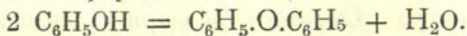
## LXII примѣръ. Галлуссокислотный метилъвый эфиръ.

(по D. R.-P. № 45786).

Медленно смѣшиваютъ въ круглой колбѣ 40 гр. кристаллизованной галлуссовой кислоты и 80 гр. метиловаго спирта съ 4 гр. конц. сѣрной кислоты, соединяютъ колбу съ обратнымъ холодильникомъ и нагреваютъ до такой температуры, чтобы смѣсь слегка кипѣла; такое состояніе поддерживаютъ отъ 8 до 10 часовъ; послѣ этого оставляютъ стоять до слѣдующаго утра; затѣмъ, отгоняютъ метиловый спиртъ возможно полнѣе, остатокъ смѣшиваютъ съ 50 к. см. холодной воды, фильтруютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды, отжимаютъ и сушатъ при 60—80°. Полученный галлуссокислотный метиловый эстеръ можно перекристаллизовать изъ метиловаго спирта, и тогда получаютъ свободные отъ воды ромбическіе кристаллы; т. пл. 202°; или изъ горячей воды въ видѣ бѣлыхъ иглъ, теряющихъ свою кристаллическую воду при 100—110°.

### Полученіе эфировъ.

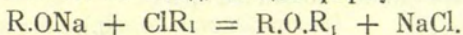
Подъ эфирами подразумѣваются ангидриды спиртовъ и феноловъ порознь и между собою. Самымъ простымъ способомъ, поэтому, полученія эфировъ можетъ считаться таковой съ примѣненіемъ водоотнимающихъ средствъ. И дѣйствительно, цѣлый рядъ эфировъ получается именно такимъ способомъ; напр. обыкновенный этиловый эфиръ получается изъ этиловаго спирта и конц. сѣрной кислоты; изъ двухъ молекулъ фенола образуется при нагреваніи съ хлористымъ алюминіемъ или съ хлористымъ цинкомъ до 350° фениловый эфиръ:



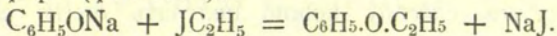
Отщепленіе воды идетъ у различныхъ соединенийъ съ весьма различной степенью легкости. Въ то время какъ одни изъ

нихъ требуютъ присутствія водоотнимающихъ средствъ, другія обходятся безъ таковыхъ, напр. феноль образуетъ фениловый эфиръ, въ присутствіи хлористаго цинка, только при  $350^{\circ}$  (къ тому же еще и съ весьма плохимъ выходомъ); резорцинъ эфиризуется, въ присутствіи дымящейся соляной кислоты, при  $180^{\circ}$ ; нафтолы-, нагрѣтые до кипѣнія, при пропусканіи соляной кислоты; дифенилметилловые спирты-, безъ водоотнимающихъ средствъ, при кипяченіи; флуореновые спирты-, при одномъ лишь плавленіи и т. д.

Перейдемъ теперь къ другимъ способамъ полученія эфировъ. Эфиры и смѣшанные эфиры образуются при взаимодействіи галогеналкиловъ и натріумалкоголятовъ или натріумфенолятовъ по слѣд. общей формулѣ:



Напр. изъ іодэтила и фенолнатрія получается этилфениловый эфиръ (фенетоль):

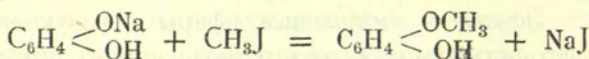


Этотъ способъ считается удобнымъ для полученія смѣшанныхъ эфировъ жирнаго и ароматическаго рядовъ. При этомъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что галогенное соединеніе должно принадлежать веществу жирнаго ряда, такъ какъ для подобной роакціи галоненный атомъ, стоящій прямо при ароматическомъ ядрѣ, отличается слишкомъ незначительной подвижностью. Галогенные атомы, стоящіе при ароматическомъ ядрѣ реагируютъ сравнительно легко только въ томъ случаѣ, когда одновременно присутствуютъ еще другія сильно негативныя группы или атомы, главнымъ образомъ, въ о- и р-мѣстахъ по отношенію къ галогену, какъ напр. 2, 4-динитрохлорбензолъ.

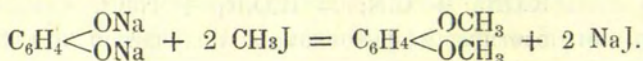
Для приготовленія феноловыхъ эфировъ, въ большинствѣ случаевъ, достаточно нагрѣть смѣсь фенола и іодсалкила со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия. Въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо примѣненіе фенолнатрія въ твердомъ видѣ, то непосредственно передъ взаимодействіемъ растворяютъ феноль въ растворѣ ѣдкаго натра,

выпариваютъ до суха и поступаютъ по вышеописанному. При болѣе высокой температурѣ весьма часто осуществляется реакція и между свободными ароматическими спиртами или фенолами и галогенъ алкилами.

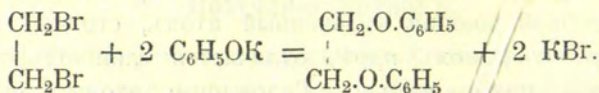
Если имѣемъ дѣло съ многоатомными фенолами, то является возможность образовать эфирныя соединенія съ частью или со всѣми наличными гидроксильными группами; это достигается примѣненіемъ вычисленныхъ по теоріи количествъ іодалкиловъ. Такъ напр. резорцинъ образуетъ монометилловый эфиръ:



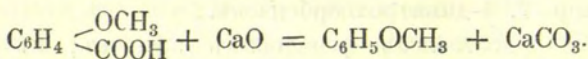
и нейтральный диметилловый эфиръ:



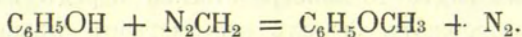
По этому же способу можно получать болѣе сложные эфиры, реагируя на феноляты углеводородными соединеніями, обладающими многими галогенными атомами. Напр. этиленбромидъ даетъ съ калиумфенолятомъ-этилендифениловый эфиръ:



Феноловые эфиры образуются при нагрѣваніи карбоксильныхъ производныхъ феноловыхъ эфировъ съ известью или баритомъ. Напр. анисовая кислота даетъ анизоль (метилфениловый эфиръ):

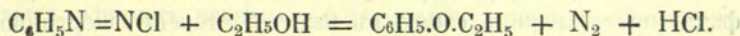


При взаимодействіи феноловъ съ діазометаномъ получаютя метилловые эфиры различныхъ феноловъ. Реакція идетъ при обыкновенной температурѣ; напр.



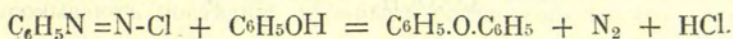


При обработкѣ спиртами ароматическихъ діационіумсолей получаютъ алкиловые эфиры феноловъ въ видѣ побочныхъ продуктовъ; напр.



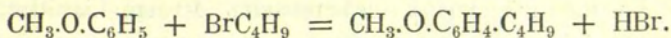
Въ статьѣ о діациотированіи мы увидимъ, что главные продукты этой реакціи — бензойные углеводороды; однако, при разложеніи со спиртомъ нѣкоторыхъ діациосолей въ сухомъ видѣ (большинство такихъ сильно взрывчаты и требуютъ большихъ предосторожностей) иногда получаютъ преимущественно феноловые эфиры.

Если дѣйствовать на діациосоли фенолами, то получаютъ чисто ароматическіе эфиры; напр. изъ діациотированнаго анилина (діациобензолхлорида) и фенола — фениловый эфиръ :



Работа ведется слѣдующимъ образомъ. Диациорастворъ взбалтываютъ съ излишкомъ фенола ; при этомъ діациосоли растворяется въ фенолѣ (по всей вѣроятности, съ образованіемъ непрочнаго соединенія  $C_6H_5-N=N-O-C_6H_5$ ); если затѣмъ этотъ растворъ нагрѣть и, въ заключеніе, дистиллировать, то получаютъ фениловый эфиръ. Выходъ не оставляетъ желать лучшаго. Аналогично съ этимъ образуются гомологичные феноловые эфиры, нафтоловые эфиры и проч.

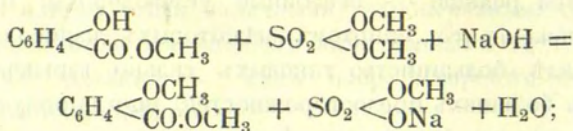
Что касается до эфировъ высшихъ гомологовъ феноловъ, то таковые часто получаютъ изъ обыкновенныхъ феноловыхъ эфировъ по способу Friedel Craft'a (см. ниже). Напр. изъ анизола и изобутилбромида образуется при помощи хлористаго алюминія р-изобутиланизолъ (р-изобутилфенилметилловый эфиръ) :



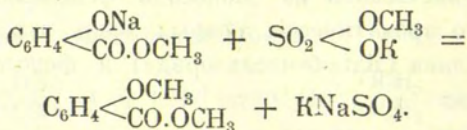
Альдегиды жирнаго и ароматическаго рядовъ конденса-

руются съ феноловыми эфирами, причемъ образуются феноловые эфиры ди- и трифенилметана.

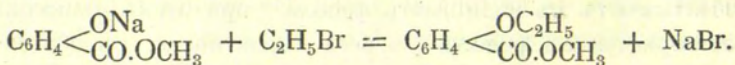
Какъ примѣръ эфиризованія помощію диметилсульфата (представляетъ собою въ высшей степени энергичное эфиризирующее и алкилизирующее вещество) можно привести полученіе метилсалициловокислаго метилэстера :



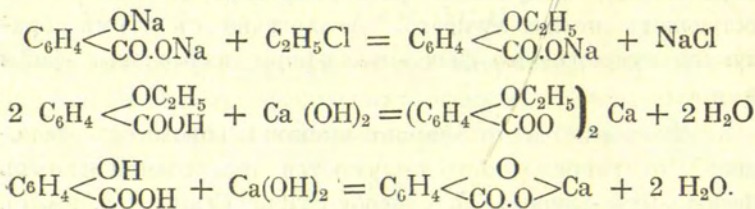
то-же вещество — помощію калиумметилсульфата



Этилсалициловокислый метилэстеръ получается помощію этилбромида по слѣд. уравненію :



Полученіе этилсалициловой кислоты помощію хлорэтила поясняется слѣд. формулой :



## ЛXII примѣръ. Метилсалициловокислый метилэстеръ.

Въ круглой колбѣ смѣшиваютъ 40 гр. Gaultheria-масла съ 60 гр. диметилсульфата и при постоянномъ встряхиваніи или помѣшиваніи постепенно приливаютъ 2 0/0-наго

раствора ѣдкаго натра. Во время реакціи температура поднимается до 35—38°. По окончаніи обработки отдѣляютъ маслянистый продуктъ, изъ воднаго остатка извлекаютъ эфиромъ незначительную часть эстера, прибавляютъ эфирный растворъ къ маслян. продукту, сушатъ и дестиллируютъ. Выходъ количественный. Т. к. 228°.

Растворяютъ извѣстную навѣску *Gaultheria*-масла въ точномъ и достаточномъ количествѣ 5 0/0-наго раствора ѣдкаго натра (при охлажденіи); послѣ этого прибавляютъ въ 2—2½ раза большее количество калиумметилсульфата, чѣмъ требуется по теоріи и кипятятъ впродолженіе 5—6 часовъ (выдѣляющійся при реакціи калиумнатріумсульфатъ обуславливаетъ толчки въ растворѣ). Реакціонную смѣсь (послѣ охлажденія) выливаютъ въ воду, переводятъ (взбалтываніемъ) выдѣлившійся эстеръ въ эфирный растворъ, промываютъ послѣдній 2 0/0-нымъ растворомъ ѣдкаго натра до тѣхъ поръ, пока промывныя воды при подкисленіи не выдѣляютъ уже мути; затѣмъ высушиваютъ (отдѣленный) эфирный растворъ, дестиллируютъ и ректифицируютъ.

### **LXII примѣръ. Этилсалициловокислотный метил-эстеръ.**

Въ круглую колбу вносятъ спиртовой растворъ опредѣленнаго количества натровой соли *Gaultheria*-масла и небольшое количество раствора ѣдкаго натра, прибавляютъ въ 2—2½ раза большее количество бромэтила, чѣмъ это требуется по теоріи, закрываютъ пробкой съ обратнымъ холодильникомъ и кипятятъ около 4-хъ часовъ. Или еще лучше (соблюдая всѣ предосторожности) указанную смѣсь помещаютъ въ автоклавъ и нагреваютъ на кипящей водяной банѣ около 3—4 часовъ. По окончаніи обработки отгоняютъ спиртъ, экстрагируютъ эфиромъ реакціонный продуктъ и дестиллируютъ. Т. к. 245°.