

LXIV примѣръ. Этилсалициловая кислота.

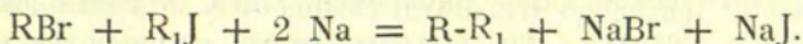
Опредѣленное количество салициловой кислоты растворяютъ въ излишкѣ раствора ѣдкаго натра, соответствующемъ количеству хлорэтила, разбавляютъ полученный растворъ 30 0/0 спиртомъ и сильно охлаждаютъ; послѣ этого вливаютъ въ заранѣе сильно охлажденный (охлажд. смѣсью) автоклавъ, прибавляютъ тройное количество вычисленнаго по теоріи хлорэтила и тотчасъ же закрываютъ. Смѣсь нагреваютъ въ продолженіе 6 часовъ до 120°; по окончаніи нагреванія и охлажденія отгоняютъ спиртъ, эфиръ и осаждаютъ изъ остаточнаго раствора салициловыя кислоты подкисленіемъ соляной кислотой; подкисленную жидкость взбалтываютъ съ эфиромъ, причемъ въ эфирный растворъ переходятъ салициловыя кислоты; эфирный слой отдѣляютъ и отгоняютъ эфиръ, причемъ въ остаткѣ получаютъ упомянутыя кислоты; ихъ раздѣляютъ слѣдующимъ образомъ. Какъ извѣстно, основная соль салициловой кислоты неразстворима въ водѣ, а известковая соль этилсалициловой кислоты растворима въ водѣ. Кислотную смѣсь кипятятъ съ излишкомъ известковаго молока, причемъ салициловая кислота переходитъ въ основную соль; при этомъ омыляется и образ. этилсалициловокислотный эстеръ; (*) раздѣленіе ускоряютъ временнымъ прибавленіемъ небольш. количества амміака (чтобы растворить кислоты). Конецъ отдѣленія узнается по тому признаку, что растворъ (содержащій лишь незначительную примѣсь салицилов. кислоты) даетъ только лишь слабое фіолетовое окрашиваніе съ хлорнымъ желѣзомъ. Послѣ этого фильтруютъ, подкисляютъ и взбалтываютъ съ эфиромъ, причемъ въ эфирный растворъ переходитъ этилсалициловая кислота. Въ

(*) Можно и прямо, съ цѣлью омыленія эстеровъ, нагрѣть реакціонную смѣсь съ небольшимъ количествомъ раствора ѣдкаго натра.

заключеніе дестиллируютъ и очищаютъ реакц. продуктъ кипяченіемъ и встряхиваніемъ съ раств. хлорнаго желѣза. Проверка чистоты производится помощію хлорнаго желѣза (химич. чистая этилсалиц. кислота не окрашивается). Выходъ 80—85 0/0. Т. пл. 19°.

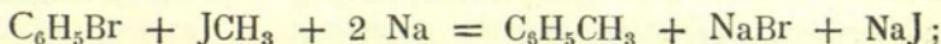
Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a.

Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a даетъ возможность получать значительное количество весьма важныхъ ароматическихъ углеводородовъ; онъ состоитъ въ томъ, что при дѣйствиіи натріемъ на смѣсь галогенныхъ соединеній можно получить самые разнообразныя углеводороды смѣшанныхъ жирноароматическихъ и чистоароматическихъ рядовъ. Реакція выражается слѣдующимъ общимъ уравненіемъ :

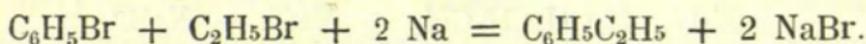


Реакція производится въ эфирномъ (чаще всего), лигроиномъ, сѣроуглеродномъ или бензольномъ растворахъ, если она легко протекаетъ на холоду. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ реакція наступаетъ только спустя долгое время. Легкое нагрѣваніе или прибавка нѣсколькихъ капель уксуснаго эстера способствуетъ взаимодѣйствию, но реакція послѣ этого можетъ пойти слишкомъ бурно. При слабомъ воздѣйствиіи другъ на друга веществъ, смѣсь таковыхъ нагрѣваютъ, съ прибавкой разбавляющихъ веществъ, на водяной или масляной банѣ.

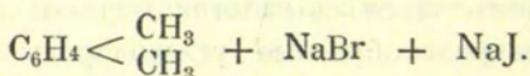
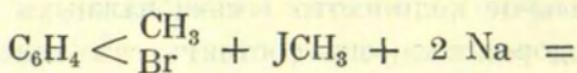
Введеніе алкильной группы въ ароматическое ядро удается по этому способу безъ особыхъ затрудненій. Такимъ образомъ смѣсь бромбензола и іодметила даетъ толуоль :



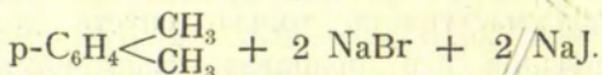
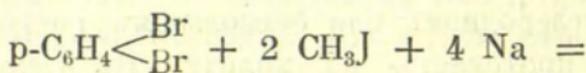
— бромбензола и бромъэтила — этиль - бензолъ :



Если въ ароматическомъ ядрѣ уже присутствуетъ одна алкильная группа, то безъ особыхъ затрудненій можно ввести вторую алкильную группу только въ р-мѣсто, введеніе — въ о-мѣсто удастся лишь съ трудомъ, а въ m-мѣсто часто совсѣмъ не удастся. Напр. три изомерныхъ бромтолуола реагируютъ при данныхъ условіяхъ далеко не одинаково, а именно: р-бромтолуоль переходитъ въ р-ксилолъ (причемъ получается хорошій выходъ) сравнительно легко, о-соединеніе реагируетъ гораздо хуже, а m-производное совершенно не даетъ ксилола.

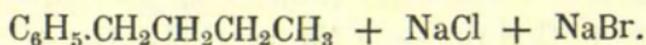
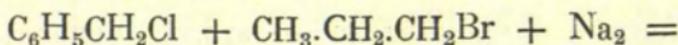


Подобно этому, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, можно ввести въ ароматическое ядро одновременно два и нѣсколько алкиловыхъ остатка, но выходы часто получаются весьма неудовлетворительными, напр.:

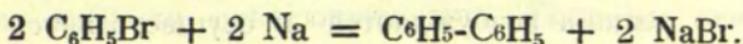


Способъ Fittig'a даетъ возможность ввести такимъ же образомъ алкильныя группы и въ другія кольцеобразныя ядра, напр. въ нафталинъ, тиофенъ и др.

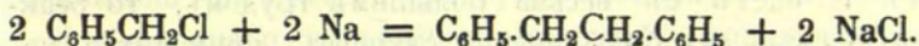
Сходнымъ образомъ реагируютъ галогены, находящіеся въ боковой цѣпи ароматическаго углеводорода. Реакція наиболѣе примѣнима для введенія вышнихъ алкиловыхъ остатковъ. Въ данномъ случаѣ не удастся замѣна галогена метиломъ или этиломъ. Напр.: при дѣйствіи на бензилхлоридъ (въ присутствіи натрія) пропилбромидомъ получается бутилбензолъ:



Два ароматическихъ остатка также можно соединить между собой и такимъ образомъ дойти до углеводовъ дифенилового ряда. Напр. изъ двухъ молекулъ бромбензола получается одна молекула дифенила :



Наконецъ, этотъ способъ даетъ возможность приготовить углеводороды дибензилового ряда по слѣд. реакціонному уравненію :



Такимъ образомъ, какъ мы видимъ, во всѣхъ приведенныхъ реакціяхъ требуется наличность двухъ галогенныхъ соединеній и металлическаго натрія; послѣдній отнимаетъ отъ углеводовъ ихъ галогены, образуя соотвѣтствующія соли, а углеводороды соединяются между собою, образуя связь въ мѣстахъ свободныхъ степеней сродства. Реакція возникаетъ, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ, но при этомъ приходится считаться съ выборомъ индифферентнаго растворителя или совсѣмъ обходиться безъ такового по нижеслѣдующимъ причинамъ. Если реакція идетъ легко уже на холоду и, къ тому-же, весьма энергично, то примѣняютъ, какъ разбавляющее средство, лигроинъ или бензолъ, которые замедляютъ реакцію. Въ другихъ случаяхъ примѣняется эфиръ, который не дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ, но только обусловливаетъ равномерный ходъ реакціи. При низшихъ алкильныхъ соединеніяхъ ведутъ работу, въ большинствѣ случаевъ, въ сухомъ эфирномъ растворѣ. Иногда такого рода реакція не возникаетъ даже спустя долгое время стоянія реакціонной смѣси; въ этомъ случаѣ ее часто можно возбудить кратковременнымъ нагрѣваніемъ послѣдней или посредствомъ прибавки нѣсколькихъ капель уксуснокислаго эстера. Однако, лучше всего воздержаться отъ подобныхъ вспомогательныхъ средствъ, такъ какъ реакція иногда развивается слишкомъ быстро и идетъ весьма

бурно. Лучше всего дожидаться, пока она не наступит сама собою, безъ всякихъ прибавокъ и возбудителей, хотябы и спустя долгое время.

Если природа подлежащихъ взаимодѣйствию тѣлъ такова, что реакція возбуждается и осуществляется сравнительно трудно, то реакціонную смѣсь, примѣняя соответствующее разбавляющее средство, нагревають на водяной банѣ или въ масляной банѣ. Если реакція возникаетъ и идетъ съ весьма большимъ трудомъ, то реакціонную смѣсь, въ большинствѣ случаевъ, приходится нагревать, безъ разбавляющихъ средствъ, въ масляной банѣ, иногда еще и подъ давленіемъ. Давленіе достигается слѣдующимъ образомъ. Реакціонная смѣсь нагревается въ колбѣ, снабженной холодильникомъ, отъ конца котораго идетъ длинная, загнутая двумя колѣнами внизъ стеклянная трубка. Свободный конецъ этой послѣдней погружается въ высокій цилиндръ со ртутью, благодаря чему обусловливается развитіе давленія въ открытой колбѣ и тѣмъ самымъ возможность нагревать жидкость выше ея точки кипѣнія. Подобная обработка примѣняется чаще всего при болѣе высокыхъ гомологахъ.

LXV примѣръ. Этилбензолъ.

Берутъ сухую круглую колбу емкостью приблизит. 500 к. см., устанавливають въ пустой водяной банѣ на соломенномъ плетенномъ кольцѣ (или на чемъ нибудь подобномъ), вносятъ 27 гр. металлич. натрія, разрѣзаннаго на самыя тонкія пластинки, прибавляютъ 100 к. см. сухого, свободного отъ спирта, эфира, закрываютъ пробкой со вставленнымъ длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и оставляютъ стоять впродолженіи нѣсколькихъ часовъ. Въ теченіе этого времени эфиръ вполне высушивается (сначала на поверхности эфира замѣчается легкое волненіе (выдѣл. Н), которое постепенно уменьшается и затѣмъ

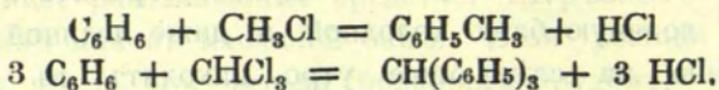
прекращается, указывая на то, что эфиръ, благодаря натрію, лишился даже слѣдовъ воды). Тогда черезъ холодильную трубку наливаютъ смѣсь 60 гр. бромбензола и 60 гр. бромэтила, и оставляютъ всю эту общую смѣсь, какъ она есть, до слѣдующаго дня. Если въ это время жидкость начнетъ показывать признаки какъ-бы слабого кипѣнія, то подобное явленіе слѣдуетъ устранить наливаніемъ въ водяную баню холодной и даже ледяной воды. Обыкновенно на слѣдующее утро находятъ въ колбѣ вмѣсто блестящаго металлическаго натра, порошокъ его галлоиднаго соединенія. Другой реакціонный продуктъ — этилбензолъ находится въ эфирномъ растворѣ. Послѣ этого въ отдаленіи нагрѣваютъ водяную баню, подставляютъ подъ колбу, опускаютъ холодильникъ и отгоняютъ (огни поблизости потушить) эфиръ: затѣмъ, удаляютъ водяной холодильникъ, приспособливаютъ воздушный холодильникъ (стеклянная трубка: діаметръ около 1 см. и длина 40—50 см.), удаляютъ водяную баню и, соблюдая всѣ предосторожности (возможенъ взрывъ, растрескиваніе колбы и пр.), дестилируютъ (отъ бромистаго натра и излишка или неизмѣнивагося натра) при помощи свѣтящагося пламени этилбензолъ. Полученный сырой этилбензолъ ректифицируютъ, т. к. 135°. Выходъ приблизит. 25 гр. Съ остаткомъ въ колбѣ надо обращаться осторожно (въ особенности опасаться бросать въ стокъ, прибавлять воду и пр.) (*)

Синтезы Friedel-Craft'a.

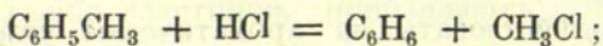
Если подѣйствовать на ароматическіе углеводороды (или вообще на соединенія, не содержащія гидроксильныхъ

(*) Лучше всего разбить колбу гдѣнибудь внѣ зданія лабораторіи на открытомъ мѣстѣ и издали обдать кучку осколковъ и содержимаго колбы струей воды.

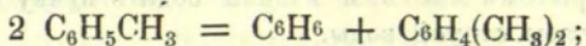
групъ), въ присутствіи безводнаго хлористаго алюминія, кислотнымъ хлоридомъ ароматическаго или жирнаго ряда, галогеналкилами и другими веществами подобнаго рода, то водородные атомы, стоящіе при ядрѣ, замѣщаются кислотными остатками, алкилгруппами и т. п., причемъ получаются соответствующія соединенія, т. е. кетоны, гомологичные ароматическіе углеводороды и пр. Напр.



Соединенія, содержащія гидроксильныя группы, слѣдуетъ предварительно превратить въ эфиры или эстера. Подобно хлористому алюминію дѣйствуютъ: хлористое желѣзо, хлористый цинкъ, чистый цинкъ и амальгама алюминія. Что касается до роли, которую играютъ всѣ эти вещества, то таковая еще не вполне выяснена. Цинковая пыль дѣйствуетъ подобно ферменту, быть можетъ, потому, что она сначала даетъ небольшія количества насцирующаго водорода. Хлористый алюминій, по всей вѣроятности, образуетъ съ углеводородами прежде всего двойныя соединенія а затѣмъ наступаетъ вышеописанная реакція. Возможно, что онъ дѣйствуетъ и контактнымъ путемъ. слѣдуетъ упомянуть, что рядомъ съ моносубституціоннымъ продуктомъ образуются и высшіе гомологи; образовавшийся толуоль распадается отъ дѣйствія хлористаго алюминія на бензолъ, ксилолъ и пр.; поэтому приходится прибѣгать къ очисткѣ помощію фракціонной дестилляціи. слѣдовательно, хлористый алюминій отчасти отщепляетъ также и алкильныя группы; напр.

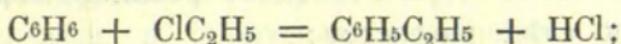


затѣмъ, подъ вліяніемъ хлористаго алюминія наступаетъ переходъ алкильныхъ группъ, а также изомеризація. Напр. толуоль отчасти переходитъ въ смѣсь, состоящую изъ бензола и ксилола:

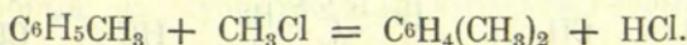


нормальный пропилбромидъ даетъ съ бензоломъ изопропилбензолъ.

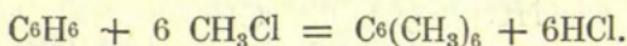
Взаимодѣйствія производятъ съ примѣненіемъ разбавляющихъ средствъ или безъ таковыхъ. Разберемъ сначала способы полученія гомологическихъ ароматическихъ углеводородовъ. Если подѣйствовать на смѣсь углеводородовъ съ галогеналкилами однимъ изъ вышеупомянутыхъ средствъ, изъ которыхъ, впрочемъ, въ данномъ случаѣ чаще всего примѣняется хлористый алюминій, то водородные атомы бензойныхъ углеводородовъ, стоящіе при ядрѣ, замѣщаются алкилгруппами жирнаго ряда. Отъ галогеналкила отщепляется галогенъ, а отъ бензойнаго ядра водородный атомъ, и образуется галогенный водородъ; въ это время оба освободившіеся остатка соединяются между собою и образуется желанное вещество. Напр. изъ хлоръ (или бромъ) этила и бензола получается этилбензолъ:



изъ толуола и хлорметила-диметилбензолъ:

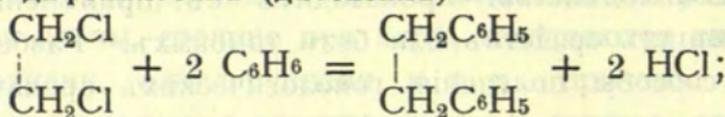


Если подѣйствовать на бензойный углеводородъ многими молекулами галогеналкила, то, по совершенно аналогичнымъ, только что приведеннымъ, реакціямъ, получаютъ высшія алкилопроизводныя. Напр. бензолъ даетъ съ шестью молекулами хлорметила-гексаметилбензолъ:

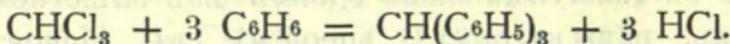


Выше мы упоминали, что подобныя воздѣйствія даютъ неудовлетворительные результаты; поэтому они не имѣютъ большого значенія. Только въ нѣкоторыхъ благоприятныхъ случаяхъ эта реакція примѣнима для приготовленія гомологовъ бензола. При весьма плохихъ результатахъ, помощію этой реакціи, возможно замѣстить какъ въ полигалогенныхъ соединеніяхъ жирнаго ряда многіе галогенные атомы бензойными остатками, такъ и въ бензойномъ ядрѣ

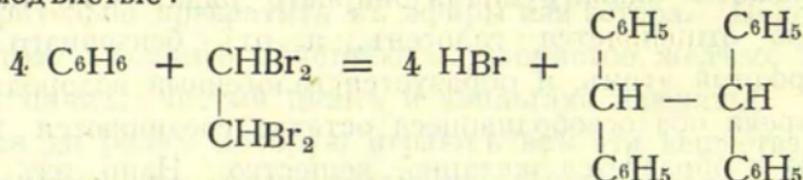
многіе водородные атомы алкильными группами. Напр. этиленхлоридъ (или бромидъ) даетъ съ бензоломъ симметричный дифенилэтанъ (дибензиль) :



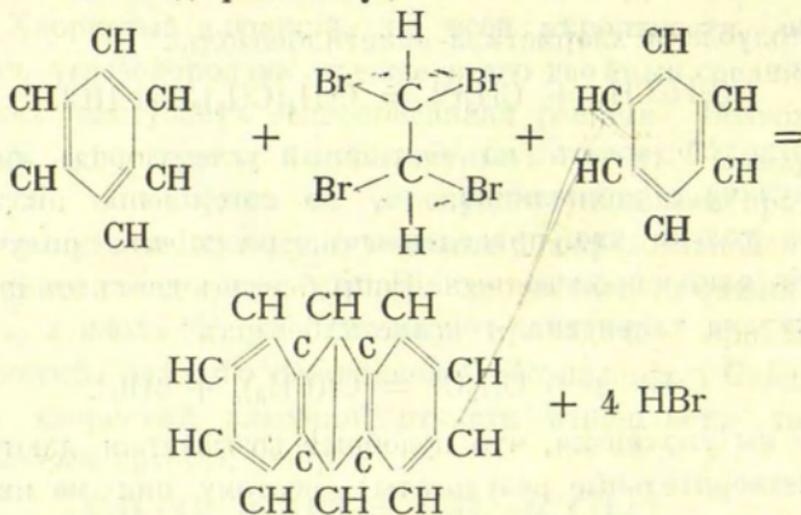
хлороформъ даетъ съ бензоломъ трифенилметанъ :



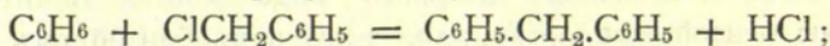
Тетрахлоруглеродъ, однако, не даетъ тетрафенилметана, но только трифенилхлорметанъ. Интересно слѣдующее взаимодействіе :



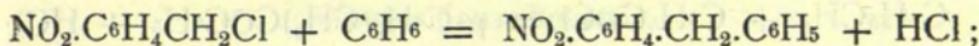
Рядомъ съ этимъ (при послѣдней реакціи) образуется антраценъ по слѣд. равенству :



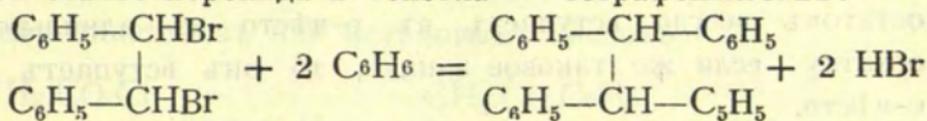
Подобнымъ же образомъ, какъ галогенъалкилы жирнаго ряда, реагируютъ ароматическіе углеводороды, которые содержатъ галогенъ въ боковой цѣпи. Напр. изъ бензола и бензилхлорида образуется дифенилметанъ :



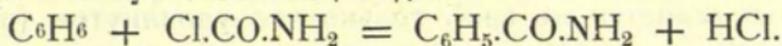
изъ нитробензилхлорида и бензила нитродифенилметанъ



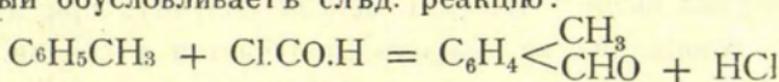
изъ стильбенбромида и бензола — тетрафенилэтанъ:



Ненасыщенные галогеналкилы только въ рѣдкихъ случаяхъ даютъ соответственные продукты. Пользуясь синтезомъ Friedel-Craft'a нельзя получать непосредственно ароматическія кислоты, но таковыя можно получать изъ ихъ производныхъ путемъ обмыливанія; производныя же получаются по этому способу. Напр. изъ бензола и хлорида мочевины получается бензамидъ:

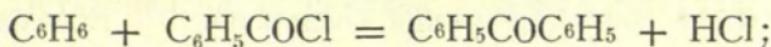


Ароматическіе альдегиды получаютъ слѣд. образомъ. Къ смѣси углеводорода и хлористаго алюминія прибавляютъ хлористую мѣдь и пропускаютъ хлорокись углерода. Въ этомъ случаѣ образуется, при другихъ обстоятельствахъ неспособный къ существованію муравьинокислый хлоридъ, который обуславливаетъ слѣд. реакцію:

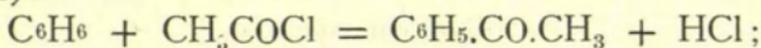


Альдегидная группа вступаетъ при этомъ въ р-мѣсто по отношенію къ алкильному остатку. Феноловые эфиры не даютъ этой реакціи, но изъ нихъ получаютъ альдегидныя соединенія при пропусканіи смѣси синильной (крайняя осторожность!) и соляной кислотъ.

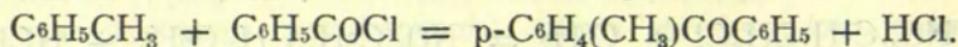
Наиболѣе важное значеніе имѣетъ синтезъ Friedel-Craft'a при полученіи кетоновъ. Напр. изъ бензола и бензоилхлорида получается дифенилкетонъ (бензофенонъ):



изъ бензола и ацетилхлорида — фенолметилкетонъ (ацетофенонъ):

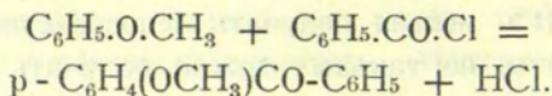


изъ толуола и бензоилхлорида — *p*-фенилтолилкетонъ :

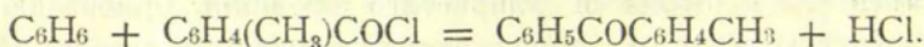


Слѣдуетъ добавить, что въ подобныхъ случаяхъ кислотный остатокъ всегда вступаетъ въ *p*-мѣсто къ алкильному остатку; если же такое занято, то онъ вступаетъ въ *o*-мѣсто.

Изъ анизола и бензоилхлорида — *p*-анизилфенилкетонъ :

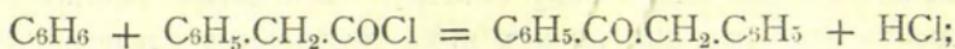


Взаимодѣйствіе феноловыхъ эфировъ совершается въ высшей степени гладко. Относительно вступленія кислотнаго остатка остается въ силѣ только что упомянутое (при толуолѣ) правило. Изъ бензола и толуилкислотнаго хлорида — метилдифенилкетонъ :

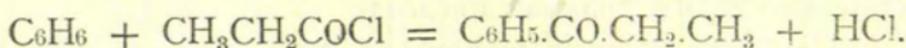


Такимъ образомъ можно получить, напр. *o*- или *m*-толилфенилкетонъ исходя изъ *o*- или *m*-толуиловой кислоты. Мы видѣли выше, что ихъ нельзя получить при дѣйствіи бензоилхлоридомъ на толуоль (получается *p*-соедин.).

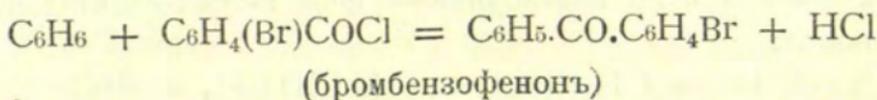
Изъ бензола и фенилуксуснокислаго хлорида — фенилбензилкетонъ (дезоксibenzoинъ) :

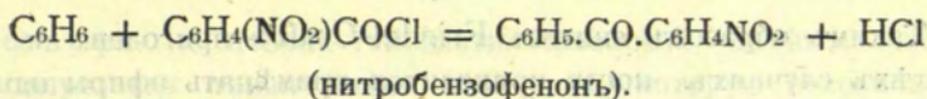


аналогично этому :

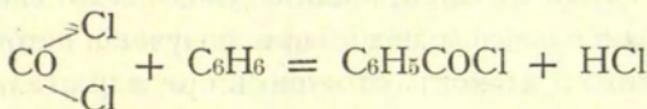
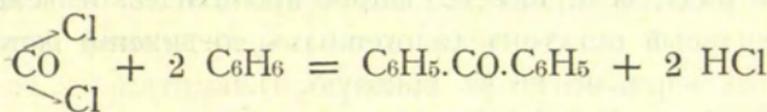
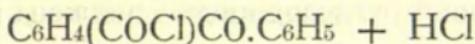
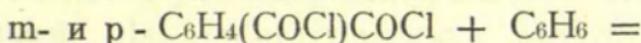
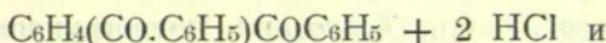
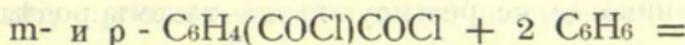
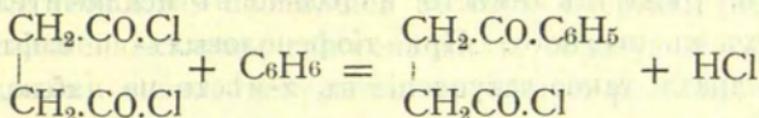
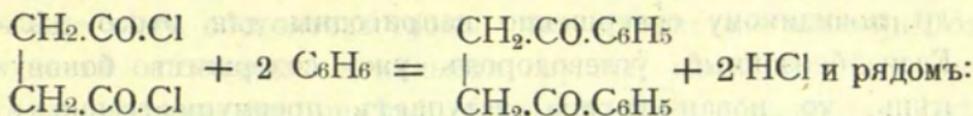


Если примѣнять субституированные кислотные хлориды, напр. бромбензоилхлоридъ, нитробензоилхлоридъ и др.; то получаютъ соотвѣтствующія соединенія: — галогенъ- или нитро-субституированные кетоны :

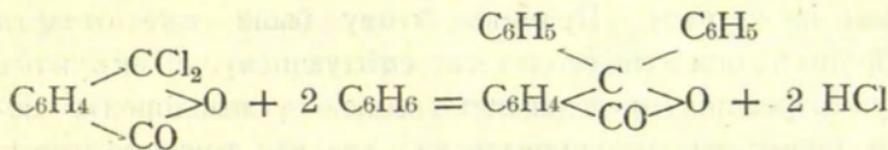




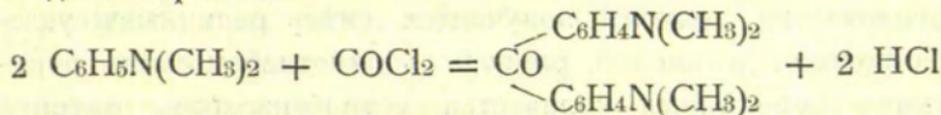
Хлориды двуосновныхъ кислотъ реагируютъ съ образова-
ніемъ diketоновъ или кетонovýchъ кислотъ:



Изъ хлорида фталовой кислоты образуется фталофенонъ:



Изъ диметиланилина и фосгена получается тетраметилди-
амидобензофенонъ:



Такимъ образомъ синтезъ Friedel-Craft'a пригоденъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится примѣнять эфиры одно- и многоатомныхъ феноловъ, нафталинъ, тиофенъ, дифениль, нафтоловый эфиръ, галогенсубституированные углеводороды, и многія другія тѣла. Антраценъ, фенантренъ и др. повидимому совершенно непригодны для этого дѣла. Если бензойный углеводородъ уже содержитъ боковую цѣпь, то новая группа вступаетъ преимущественно въ р-мѣсто, рѣже въ о-мѣсто и только въ исключительныхъ случаяхъ въ m-мѣсто. При тиофеноловыхъ- и нафталиновыхъ ядрахъ такое вступленіе въ α -мѣсто не наблюдается.

Галогенные атомы, связанные съ ароматическимъ ядромъ, никогда не реагируютъ въ такомъ родѣ, какъ это было разобрано выше; этого не наблюдается даже въ томъ случаѣ, когда, напр., благодаря нитрогруппамъ галогенъ сдѣлался достаточно подвижнымъ для всѣхъ остальныхъ реакцій.

Реагирующій углеводородъ долженъ быть ароматическаго ряда; если имѣется жирно-ароматическое вещество, то алкильный остатокъ галогенныхъ соединений вступаетъ всегда въ ядро, но не въ боковую цѣпь.

Синтезъ Friedel-Craft'a, какъ уже было сказано выше, имѣетъ наибольшее значеніе при полученіи кетоновъ. Замѣна водородныхъ атомовъ, стоящихъ при ядрѣ, алкильными группами жирнаго ряда во многихъ случаяхъ осуществляется далеко неудовлетворительно, а нерѣдко и совсѣмъ не удается. Причины этому были уже отчасти разобраны; они сводятся къ слѣдующему. Такъ какъ продуктъ реакціи представляетъ собою углеводородъ, который способенъ реагировать дальше въ томъ-же духѣ, то часто бываетъ затруднительно уловить моментъ окончанія желаннаго воздѣйствія. Напр., при дѣйствіи хлорметиломъ на толуоль получается смѣсь раличныхъ углеводородовъ, а именно, рядомъ съ диметилбензоломъ образуются переменныя количества метилбензоловъ, начиная

отъ три- и кончая гексаметилбензоломъ. Затѣмъ, часто получается такая смѣсь изомеровъ, которую невозможно раздѣлить посредствомъ фракціонной дестилляціи; напр., при дѣйствіи на толуоль метилхлоридомъ получается именно такая смѣсь о-, m- и p-соединеній. Реакція усложняется еще тѣмъ обстоятельствомъ, что хлористый алюминій отчасти отщепляетъ алкильные группы, какъ это было показано выше на примѣрѣ; слѣдовательно, образуются болѣе низкіе гомологи; послѣдніе, въ свою очередь, реагируютъ съ галогеналкиломъ; галогеналкиль, образующійся при отщепленіи, также вступаетъ въ общую реакцію, причемъ образуются часто трудно раздѣляемые смѣси. Ко всему сказанному присоединяется еще то неудобство, что, напр., бензолъ даетъ со многими молекулами галогеналкила высшіе алкилпроизводныя-гексаметилбензолъ. Во всякомъ случаѣ смѣсь различныхъ углеводородовъ раздѣляется фракціонной дестилляціей. Изъ субституціонныхъ продуктовъ только немногіе даютъ съ галогеналкилами благопріятные результаты; къ послѣднимъ относятся, напр., феноловые эфиры. Чистые фенолы реагируютъ сравнительно легко, но даютъ много непріятныхъ побочныхъ продуктовъ. Большая часть аминопроизводныхъ непригодна въ дѣло, такъ какъ амидогруппа псвреждается дѣйствіемъ хлористаго алюминія. Субституэнты кислаго характера или весьма сильно уменьшаютъ реакціонную способность углеводородовъ или-же совершенно уничтожаютъ таковую. Напр. бромбензолъ реагируетъ только съ большимъ трудомъ, а нитробензолъ совершенно не реагируетъ съ галогеналкилами. Приблизительно это же самое приходится сказать относительно карбоновыхъ кислотъ, эстеровъ и альдегидовъ. Что касается до комплекса галогеналкила, то электронегативные субституэнты не всегда затрудняютъ правильный ходъ реакціи, такъ напр. нитробензилхлоридъ реагируетъ совершенно нормальнымъ образомъ. Амидо-, карбоксиль- и альдегидъ-группы и въ данномъ случаѣ обусловливаютъ

образование сложных смѣсей. Остается еще сказать нѣсколько словъ о практическихъ приѣмахъ и дать нѣсколько практическихъ совѣтовъ. Угледородъ, галогеналкиль и хлористый алюминій примѣняются, въ большинствѣ случаевъ, въ эквивалентныхъ количествахъ, но хлористаго алюминія часто хватаетъ значительно меньшее количество. Въ дѣло равно пригодны хлорныя и бромныя соединенія (галогеналкилы); іодныя соединенія чаще всего непригодны. Реакція осуществляется уже при невысокой температурѣ, колеблющейся въ предѣлахъ отъ 40 до 90°. Солнечный свѣтъ ускоряетъ реакцію. Весьма существенно для удачи и правильнаго хода реакціи возможно болѣе полное отсутствіе влаги. Вслѣдствіе расщепляющаго и изомеризующаго дѣйствія хлористаго алюминія невыгодно вести нагрѣваніе слишкомъ долго. Смотря по обстоятельствамъ манипулируютъ различнымъ образомъ: 1) Приготавливаютъ надлежащую смѣсь углеводорода и хлористаго алюминія (или хлорнаго желѣза и др.), нагрѣваютъ и пропускаютъ газообразное галогенное соединеніе, 2) смѣшиваютъ углеводородъ съ галогеннымъ соединеніемъ и прибавляютъ хлористый алюминій. Въ большинствѣ случаевъ при этомъ необходимо примѣненіе индифферентнаго разбавляющаго средства, напр. сѣрнистаго углерода или нефтянаго эфира; такое средство представляетъ прекрасный (хотя и весьма огнеопасный) регуляторъ тепла, вслѣдствіе его низкой точки кипѣнія. Какъ разбавляющее средство можетъ пригодиться и самый обрабатываемый углеводородъ; въ этомъ случаѣ его берутъ большой избытокъ. Наиболѣе пригоднымъ является бензолъ, 3) хлористый алюминій вносятъ въ разбавляющее средство, затѣмъ постепенно, по порціямъ, прибавляютъ смѣсь углеводорода, галогеналкила и разбавляющаго средства. Послѣ каждой прибавки слѣдуетъ переждать, пока не закончится возникающая бурная реакція, сопровождаемая сильнымъ выдѣленіемъ галогеннаго водорода и самостоятельнымъ нагрѣваніемъ. Послѣ

прибавки послѣдней порціи, дождавшись конца описаннаго явленія, всю реакціонную смѣсь нагрѣваютъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе галогеннаго водорода.

Послѣ окончанія реакціи — реакціонную смѣсь осторожно разлагаютъ ледяной водой, собираютъ выдѣлившійся слой маслянистаго вещества и фракціонируютъ.

LXVI примѣръ. Бензофенонъ.

Берутъ сухую колбу, вносятъ 30 гр. бензола, 30 гр. бензоилхлорида, 130 гр. (100 к. с.) сѣрнистаго углерода и размѣшиваютъ. Медленно (приблиз. въ продолженіе 10 мин.), при частомъ помѣшиваніи, прибавляютъ 30 гр. свѣже приготовленнаго, растертаго въ тонкій порошокъ хлористаго алюминія (*). Послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и помѣщаютъ на водяную баню, нагрѣтую до 50° ; содержимое колбы нагрѣваютъ при этой температурѣ до тѣхъ поръ, пока не станетъ очевиднымъ, что выдѣляются лишь остатки соляной кислоты. Во всякомъ случаѣ нагрѣваніе должно продолжаться не менѣе 2-хъ или даже 3-хъ часовъ. Послѣ этого опускаютъ холодильникъ и на той же банѣ отгоняютъ сѣрнистый углеродъ. Баню нагрѣваютъ гдѣ нибудь въ отдаленіи (такъ какъ близость огня можетъ вызвать опасное воспламененіе паровъ сѣрнистаго углерода) и затѣмъ подставляютъ подъ колбу. Еще теплый остатокъ осторожно вливаютъ во вторую вмѣстительную колбу, содержащую приблиз. 300 к. с. воды и кусочки льда; первую колбу всполаскиваютъ внутри водой

(*) Отвѣшиваютъ въ сухой пробиркѣ, закрываютъ пробочкой.

и эту воду тоже прибавляют къ главной массѣ во второй колбѣ. Послѣ этого реакціонную смѣсь обрабатываютъ 10 к. с. конц. соляной кислоты и пропускаютъ въ теченіи приблиз. четверти часа водяной парь; затѣмъ, остатокъ въ колбѣ охлаждають и обрабатываютъ эфиромъ. Эфирный растворъ промываютъ нѣсколько разъ водой, фильтруютъ, взбалтываютъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра, отдѣляютъ отъ послѣдняго и просушиваютъ помощію хлористаго кальція. Послѣ просушиванія эфиръ выпариваютъ и остатокъ подвергаютъ фракціонной дестилляціи. Т. пл. 48° . Т. к. 297° . Выходъ приблиз. 30 гр.

LXVII примѣръ. Трифенилметанъ.

Въ круглую колбу вносятъ 500 гр. чистаго бензола и 100 гр. хлороформа; размѣшиваютъ и прибавляютъ небольшими порціями 150 гр. хлористаго алюминія; послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, ожидаютъ пока прекратится наступившая реакція и, затѣмъ, нагреваютъ еще въ продолженіе 2 часовъ. Послѣ этого смѣсь, при размѣшиваніи выливаютъ въ равное по объему количество холодной воды и прибавляютъ соляной кислоты до растворенія соединенія алюминія. Бензоловый растворъ отдѣляютъ и дестиллируютъ (лучше всего въ металлической ретортѣ). Приблизительно при 200° наступаетъ сильное выдѣленіе соляной кислоты (*). Фракція между 200° и 300° содержитъ дифенилметанъ; выше 300° переходитъ трифенилметанъ. Полученный сырой продуктъ трифенилметана перекристаллизовываютъ изъ бензола, причемъ выдѣляется кристаллическая масса желтаго цвѣта ($C_{19}H_{16} + C_6H_6$), которая

(*) Выдѣленіе соляной кислоты обусловливается разложеніемъ сложныхъ хлоридовъ.

освобождается отъ бензола нагрѣваніемъ на водяной банѣ и перекристаллизовывается изъ спирта. Т. пл. 93°.

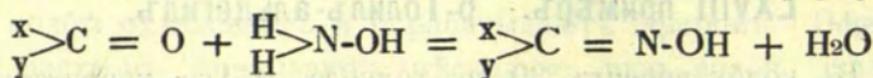
LXVIII примѣръ. р-Толилль-альдегидъ.

Въ колбу вносятъ 30 гр. толуола, 45 гр. хлористаго алюминія и 5 гр. чистой хлористой закиси мѣди; закрываютъ пробкой, снабженной мѣшалкой газоотводной и вилчатой газопроводной (доходящей почти до дна сосуда) трубками. При постоянномъ помѣшиваніи пропускаютъ (черезъ вилчатую трубку) не слишкомъ быстро смѣсь окиси углерода (*) и соляной кислоты. Количество пропускаемыхъ газовъ регулируютъ такъ, чтобы окиси углерода проходило вдвое больше, чѣмъ соляной кислоты. Въ первый часъ пропускаютъ 1—2 литра окиси углерода при температурѣ смѣси въ 20°, затѣмъ температуру повышаютъ до 25—30°. Спустя 4—5 часовъ смѣсь становится густой; теперь ее выливаютъ на ледъ; затѣмъ, альдегидъ перегоняютъ водянымъ паромъ. Дестиллять смѣшиваютъ съ растворомъ бисульфита и встряхиваютъ въ раздѣлительной воронкѣ до тѣхъ поръ, пока весь альдегидъ перейдетъ въ растворъ (толуолъ остается безъ измѣненія). Изъ воднаго раствора, послѣ прибавки соды, р-толилальдегидъ перегоняютъ водянымъ паромъ; затѣмъ, извлекаютъ изъ дестиллята эфиромъ и получаютъ чистымъ послѣ отгона эфира. Т. к. 204°.

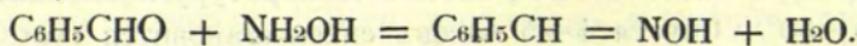
(*) Окись углерода получается при нагрѣваніи 200 гр. щавелевой кислоты съ 400 гр. конц. сѣрной кислоты. Выдѣляющийся газъ промываютъ конц. раств. ѣдкаго калия, и собираютъ въ газометръ тогда, когда взятая проба сгораетъ совершенно спокойно.

ОКСИМЫ.

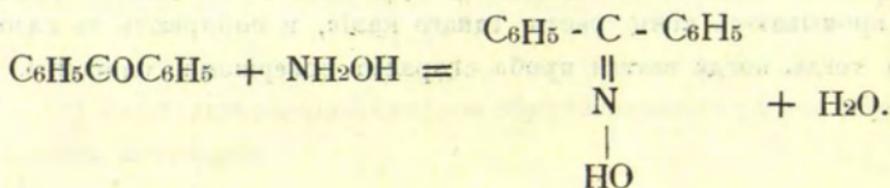
При взаимодействии гидросиламина и альдегида или кетона образуется т. н. оксимъ по слѣд. общей формулѣ:



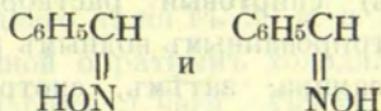
Для альдегидовъ эти соединенія называются альдоксимами. Они получаютъ при дѣйствіи воднымъ растворомъ солянокислаго гидросиламина (1 мол.) и соды ($1/2$ мол.) на альдегиды (1 мол.). Спустя 12 часовъ реакціонную смѣсь обрабатываютъ эфиромъ, эфирную вытяжку высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и, затѣмъ, ректифицируютъ. Если альдегидъ не растворяется въ водѣ, то взаимодействие производятъ въ разбавленномъ спиртѣ. Такимъ образомъ, напр. бенцальдегидъ и гидросиламинъ даютъ бенцальдоксимъ:



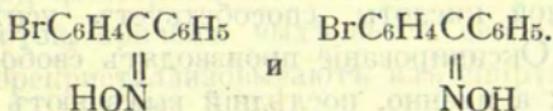
Для кетоновъ эти соединенія называются кетоксимами. Они образуются при нагрѣваніи (1—2 часа) на водяной банѣ воднаго или спиртоваго раствора кетона съ вычисленнымъ количествомъ уксуснокислаго натра и солянокислаго гидросиламина. Слѣдующій способъ приводитъ часто къ лучшимъ результатамъ. Къ приблиз. 10% спиртовому охлажденному раствору кетона прибавляютъ охлажденнаго же раствора $1\frac{1}{2}$ —2 мол. солянокислаго гидросиламина (25%-аго) и раствора $4\frac{1}{2}$ —6 мол. ѣдкаго калия (30%-аго), а затѣмъ нагрѣваютъ 2 часа. Послѣ этого реакціонную смѣсь выливаютъ въ воду, и растворъ подкисляютъ сѣрной кислотой, причемъ выдѣляется оксимъ. Такимъ образомъ бензофенонъ и гидросиламинъ даютъ бензофеноноксимъ:



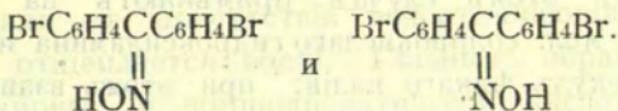
Ароматическіе оксимаы часто образуются въ видѣ двухъ изомерныхъ формъ. Изомерія объясняется расположеніемъ въ пространствѣ группъ при азотномъ атомѣ, т. е. стереоизомеріей. Напр. при дѣйстви гидроксиламиномъ на бенцальдегидъ образуется смѣсь двухъ стереоизомеровъ. Смотря по тому, находится ли (ОН) группа гидроксиламина по сосѣдству съ C_6H_5 группой или съ водороднымъ атомомъ, образуются слѣдующіе два стереоизомерныхъ оксима :



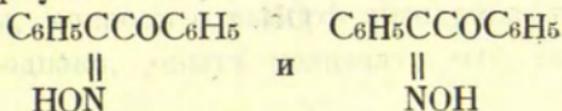
Это же самое имѣетъ мѣсто при оксимированіи многихъ несимметричныхъ кетоновъ. Стереоизомерныя формы несимметричнаго кетона можно выразить, напр. слѣдующими формулами :

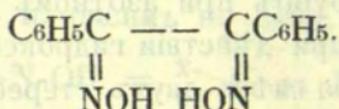
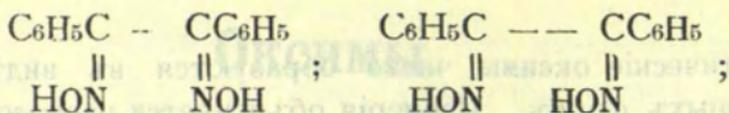


Въ первомъ случаѣ (ОН) группа — рядомъ съ C_6H_4Br , а во второмъ — по сосѣдству съ C_6H_5 . При симметричныхъ кетонахъ, конечно, безразлично на которой изъ обѣихъ равныхъ сторонъ находится (ОН) группа :

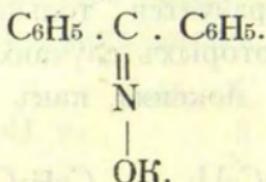


Слѣдов. въ этомъ случаѣ возможенъ только одинъ оксимъ. Не все альдегиды и несимметричные кетоны даютъ два оксима. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ одна форма настолько непостоянна, что образуется только другая — болѣе устойчивая. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ получаться два монооксима и три діоксима, какъ это видно изъ слѣдующихъ формулъ :





Въ общемъ можно сказать, что оксимы приготовляются по слѣдующимъ тремъ способамъ: 1) Смѣшиваютъ (въ большинствѣ случаевъ) спиртовой растворъ альдегида или кетона съ концентрированнымъ воднымъ растворомъ солянокислаго гидроксиламина; затѣмъ, смотря по обстоятельствамъ, полученную смѣсь оставляютъ стоять на холоду, или же нагрѣваютъ въ открытой колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ, или нагрѣваютъ въ запаивной трубкѣ. Весьма часто прибавка нѣсколькихъ капель концентрированной соляной кислоты способствуетъ успѣшному ходу реакціи; 2) Оксимированіе производятъ свободнымъ гидроксиламиномъ; а именно, послѣдній выдѣляютъ изъ солянокислаго гидроксиламина посредствомъ одновременной прибавки вычисленныхъ (по теоріи) количествъ соды въ водномъ растворѣ; 3) Обработку ведутъ свободнымъ гидроксиламиномъ въ присутствіи большого избытка свободной щелочи. Въ этомъ случаѣ примѣняютъ на одну СО-группу $1\frac{1}{2}$ мол. солянокислаго гидроксиламина и отъ 4-хъ до 5-и молекулъ ѣдкаго калия; при этомъ взаимодействіе идетъ весьма гладко. Такъ какъ оксимы обладаютъ слабо кислымъ характеромъ, то при такихъ обстоятельствахъ получаютъ щелочную соль оксима общей формулы $\text{XUC} = \text{NOK}$; напр.:



Изъ этой соли выдѣляютъ свободный оксимъ прибавкой кислоты. Слѣдуетъ еще добавить, что діоксимы подъ вліяніемъ щелочей легко переходятъ въ свои ангидриды.

LXIX примѣръ. Бензофенонъоксимъ.

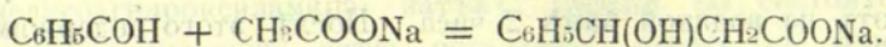
Въ колбу вливаютъ растворъ 10 гр. бензофенона въ 75 к. с. спирта и охлаждаютъ; прибавляютъ охлажденные растворы 7,5 гр. солянокислаго гидроксиламина въ 25 к. с. воды и 175 гр. ѣдкаго калия въ 30 к. с. воды; закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и нагреваютъ на водяной банѣ 2 часа. Послѣ этого содержимое колбы выливаютъ въ стаканъ съ 50 к. с. воды, при этомъ выдѣляется (при встряхиваніи) въ видѣ комковъ невошедшій въ реакцію кетонъ; фильтруютъ (на фильтрѣ неизмѣнившійся кетонъ); фильтратъ слегка подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой, причемъ выдѣляется свободный оксимъ; послѣдній перекристаллизовываютъ изъ спирта. Т. пл. 140°.

Реакція Перкина.

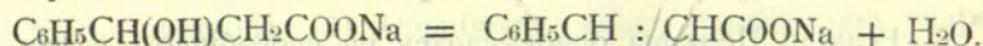
Реакція Перкина основывается на способности всѣхъ альдегидовъ конденсироваться со многими органическими соединеніями въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ (причемъ отщепляется вода). Главнымъ образомъ примѣняются жирныя и жирноароматическія кислоты, причемъ лучше всего въ видѣ натровыхъ солей. Какъ водоотнимающее средство, въ большинствѣ случаевъ, примѣняютъ уксуснокислый ангидридъ или ангидридъ другой какойнибудь жирной кислоты. Исслѣдованія показали, что кислотный ангидридъ не принимаетъ участія въ самомъ синтезѣ, но дѣйствуетъ только какъ кондензаціонное средство; такимъ образомъ, для правильности хода реакціи, казалось-бы, вопросъ о выборѣ ангидрида лишенъ особой важности; однако, опытъ показалъ, что (какъ конденса-

ціонное средство) необходимо выбирать, по возможности, ангидрид той кислоты, которая принимаетъ участіе въ реакціи, такъ какъ въ противномъ случаѣ (чаще всего при болѣе высокихъ температурахъ) легко наступаютъ вторичныя реакціи между ангидридомъ и натровой солью кислоты. Подробности реакцій удобнѣе всего разобрать на примѣрахъ.

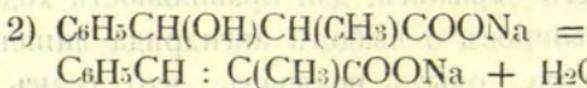
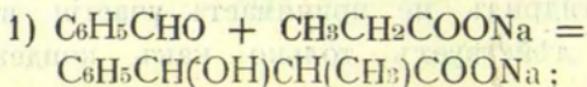
Бенцальдегидъ присоединяетъ при нагрѣваніи до 180° (въ присут. конденс. средствъ, напр. уксуснокислаго ангидрида) уксуснокислый натрій съ образованіемъ натровой соли β -фениль- β -молочной кислоты:



Благодаря высокой температурѣ и присутствію конд. средства (уксуснок. ангидр.), образующіяся β -оксикислоты, въ высшей степени легко отщепляютъ свои гидроксильныя группы съ водороднымъ атомомъ сосѣдней (α) CH_2 -группы въ видѣ воды. Такимъ образомъ конечнымъ реакціоннымъ продуктомъ (почти) всегда будутъ не оксикислоты, а не насыщенная кислота. Въ данномъ примѣрѣ натровая соль коричной кислоты:

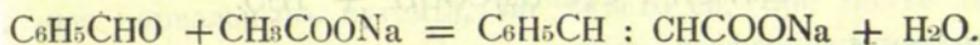


Что реакція идетъ именно въ такомъ двухфазномъ порядкѣ (т. е. что бенцальдегидъ конденсируется съ уксуснокислымъ натріемъ, но не съ ангидридомъ уксусной кислоты) — подтверждается слѣдующимъ опытомъ. Если нагрѣть бенцальдегидъ съ пропионовокислымъ натріемъ и съ уксуснокислымъ ангидридомъ, то получится не коричная, но метилкоричная кислота (Na-соль). Слѣдоват., реакція выразится въ видѣ слѣд. двухъ фазъ:

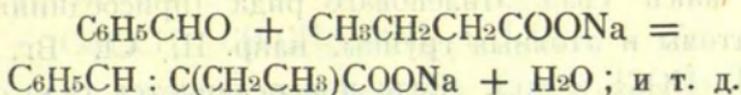


Слѣдуетъ добавить, что при этомъ опытѣ температура плавленія должна быть значительно ниже, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ (нагрѣваніе производится на водяной банѣ). При болѣе высокой температурѣ происходитъ взаимодействіе между пропіоновокислымъ натромъ и уксуснокислымъ ангидридомъ, причемъ образуется уксуснокислый натрій и пропіоновокислый ангидридъ, и тогда мы будемъ имѣть дѣло съ предыдущимъ случаемъ, т. е. бенцальдегидъ будетъ реагировать съ уксуснокислымъ натріемъ въ присутствіи кондензаціоннаго средства (пропіоновокислый ангидридъ вмѣсто уксуснокислаго ангидрида) и мы получимъ коричную кислоту. Это послѣднее обстоятельство можетъ ошибочно подтвердить то предположеніе, что будто бы альдегидъ реагируетъ съ уксуснокислымъ ангидридомъ.

Такимъ образомъ, принимая во вниманіе конечный результатъ, реакція выражается, какъ простая конденсація между альдегидомъ и кислотой. Напр. при томъ-же взаимодействіи между бенцальдегидомъ и уксуснокислымъ натромъ реакція выразится слѣдующей формулой :

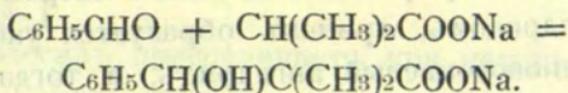


При этомъ замѣчается слѣдующее правило. Отщепляющаяся вода составляется изъ кислорода альдегидной группы и водородовъ группъ CH_3 или CH_2 , сосѣднихъ съ карбоксильной группой; такъ напр. при взаимодействіи бенцальдегида 1) уксуснокислымъ натріемъ водородъ отщепляется отъ CH_3 -группы; 2) съ маслянокислымъ натріемъ водородъ отщепляется отъ CH_2 -группы :

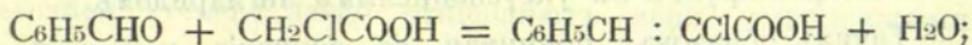


При послѣдней реакціи получается натровая соль α -этилкоричной кислоты т. н. фениланжеликовой кислоты. Если при карбоксильной группѣ нѣтъ ни CH_3 , ни CH_2 группы, то происходитъ соединеніе (при углеродномъ атомѣ, со-

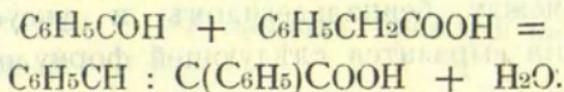
сѣднимъ съ карбоксильной группой), не сопровождаемое отщепленіемъ воды, а, слѣдовательно, въ этомъ случаѣ не образуется ненасыщенная кислота. Напр. при взаимодействіи бенцальдегида и изомаслянокислаго натра получается фенилоксипивалиновая кислота :



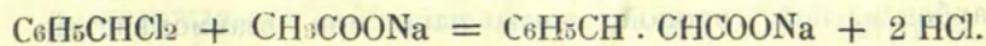
Вмѣсто бенцальдегида можно примѣнять его гомологи, нитро-, оксипроизводныя и др., — вмѣсто уксуснокислаго натра — его гомологи, галогенсубституированныя кислоты жирнаго ряда и арилоубституированныя соединенія уксусной кислоты. Напр. изъ бенцальдегида и хлоруксусной кислоты получаютъ хлоркоричную кислоту :



изъ бенцальдегида и фенилуксусной кислоты получаютъ фенилкоричную кислоту :



Вмѣсто бенцальдегида во многихъ случаяхъ можно примѣнять бензальхлоридъ; напр. при нагрѣваніи бензальхлорида съ уксуснокислымъ натріемъ получаютъ коричную кислоту :

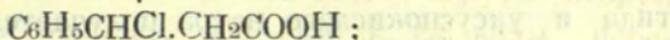


Коричная кислота, ея гомологи и аналогіи относятся какъ кислоты, (образуя соли, эстера, хлориды, амиды и т. д.), а также какъ тѣла этиленоваго ряда (присоединяя различныя атомы и атомныя группы, напр. Н, Cl, Br, HCl, HBr, HJ, HOCl и др.). Если присоединяется галогенный водородъ, то галогенный атомъ всегда присоединяется къ углеродному атому, не находящемуся въ сосѣдствѣ съ карбоксильной группой. Такимъ образомъ при дѣйствіи водородомъ *in statu nascendi* на коричную кислоту, по-

слѣдняя принимаетъ два атома водорода и получается гидрокоричная кислота: $C_6H_5CH_2CH_2COOH$; при обработкѣ хлоромъ получается дихлоргидрокоричная кислота:



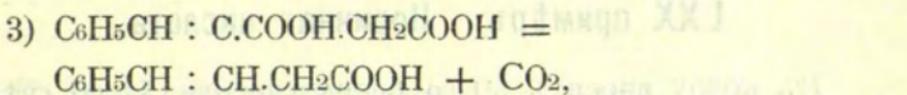
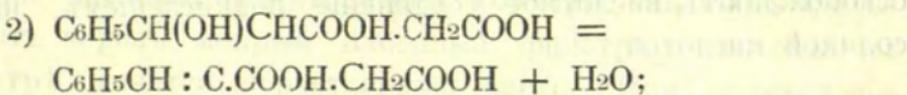
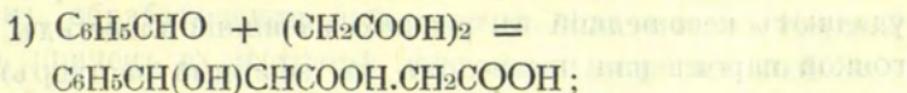
съ хлороводородомъ даетъ β -хлоргидрокоричную кислоту:



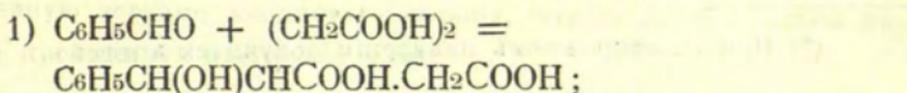
съ хлорноватистой кислотой образуетъ фенилхлормолочную кислоту: $C_6H_5CH(OH)CHClCOOH$. И т. д.

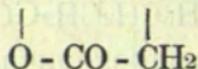
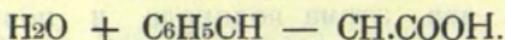
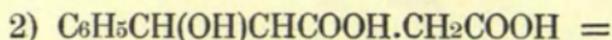
Подобно описанному выше альдегиды легко реагируютъ и съ двухосновными кислотами; напр. бенцальдегидъ даетъ съ малоновой кислотой бензилиденмалоновую кислоту: $C_6H_5CHO + CH_2(COONa)_2 = C_6H_5CH : C(COONa)_2 + H_2O$.

Однако, при взаимодействіи бенцальдегида и двухосновной кислоты весьма часто наблюдаются различныя побочныя реакціи въ видѣ отщепленія угольной кислоты и др.; такъ напр. изъ бенцальдегида и янтарной кислоты совсѣмъ не получаютъ бензилиденъянтарной кислоты (каковая должна-бы была получиться, если-бы взаимодействие шло нормальнымъ путемъ), но вмѣсто ея, при болѣе высокой температурѣ (180^0), получаютъ изофенилкротоновую кислоту по слѣд. формуламъ:

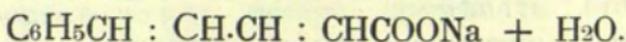
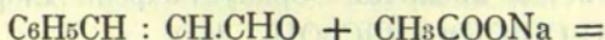


а при болѣе низкой температурѣ (100^0) лактонъ первично образующихся оксикислотъ-фенилпараконовую кислоту:

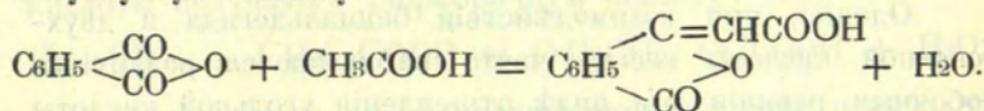




Если примѣнять ненасыщенные альдегиды, то образуются діолефинкарбоновые кислоты; напр. изъ коричнеаго альдегида и уксуснокислаго натра получается циннаменилакриловая кислота:



Подобно альдегидной группѣ реагируетъ одна изъ СО-группъ ангидридовъ двухосновныхъ кислотъ; напр. ангидридъ фталовой кислоты даетъ съ уксусною кислотой фталилуксусную кислоту:



Практическая сторона дѣла такова. Совершенно сухую натровую соль кислоты, вмѣстѣ съ альдегидомъ и водоотнимающимъ средствомъ кипятятъ или нагрѣваютъ въ трубкѣ въ продолженіе многихъ часовъ. Послѣ окончанія реакціи полученный продуктъ вливаютъ въ воду, прибавляютъ водный растворъ щелочи до щелочной реакціи, удаляютъ невошедшій въ реакцію излишній альдегидъ (отгонкой паромъ или переводомъ въ эфирный растворъ), и освобождаютъ кислотное соединеніе подкисленіемъ, напр. соляной кислотой.

LXX примѣръ. Коричная кислота.

Въ колбу вносятъ 30 гр. бенцальдегида, 45 гр. свѣжеперегнаннаго ангидрида уксусною кислоты и 15 гр. растертаго въ тонкій порошокъ безводнаго (плавленнаго (*))

(*) При неосторожномъ плавленіи получится ацетонъ.

уксуснокислаго натра, закрывают пробкой, снабженной вертикальной стеклянной трубкой, играющей роль обратного холодильника, длиной приблиз. 60—100 см. и нагревают (кипятят) на масляной бане до 180° в продолжение 8 часов (*). В течение этого времени реакция обыкновенно заканчивается. После этого берут вторую колбу, наливают приблиз. 400—450 к. см. воды, переливают сюда еще горячую реакционную смесь из первой колбы, встряхивают и пропускают водяной пар до тех пор, пока не удалится весь невошедший в реакцию бенцальдегид и отчасти ангидрид уксусной кислоты. В водном растворе (при достаточном количестве воды) находятся: интересующий нас продукт в сыром виде, уксусная кислота и в суспендированном виде маслянистые вещества бурого цвета. В колбу прибавляют небольшое количество животного угля и продолжают кипячение еще некоторое время, затем фильтруют. Из фильтра после охлаждения выкристаллизовывается коричневая кислота в виде блестящих листиков. Если фильтруемая жидкость была недостаточно горяча, то кристаллы выделяются уже на фильтре и даже в самой жидкости.

Или же горячую реакционную смесь, после продувки паром, обрабатывают избыточным количеством твердой соды, причем в растворе получается натровая соль коричневой кислоты; после этого горячую жидкость фильтруют через мокрый плоенный фильтр, причем на фильтре остается нерастворимое масло. При подкислении

(*) Если необходимость заставляет прерывать нагревание то каждый раз следует насаживать на конец стеклянного воздушного холодильника небольшую воронкообразную трубочку, наполненную зернами хлористого кальция, чтобы внутри колбы не могла проникнуть воздушная влага.

фильтрата соляной кислотой и охлажденіи выдѣляются кристаллы коричной кислоты, которые отфильтровываютъ и очищаютъ повторной кристаллизаціей изъ горячей воды. Т. пл. 133° . Выходъ приблиз. 22 гр.

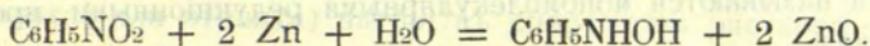
Возстановленіе.

Подъ возстановленіемъ подразумѣвается удаленіе кислорода или введеніе водорода. Нитрогруппу можно возстановлять въ кислотѣ, нейтральномъ и щелочномъ растворахъ, причемъ получаютъ различные продукты; напр. нитробензолъ въ кислотѣ растворѣ даетъ анилинъ, въ нейтральномъ — фенилгидроксиламинъ, въ щелочномъ — ацобензолъ. Въ главѣ объ амидированіи мы уже разобрали случаи возстановленія нитротѣль въ первичные амины въ кислыхъ жидкостяхъ.

Относительно электрическаго возстановленія органическихъ соединеній можно сказать, что таковое въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказывалось вполне пригоднымъ. При электролитическомъ возстановленіи нитробензола въ умѣренно кислотѣ растворѣ легко улавливается, какъ мы видѣли выше, только конечный продуктъ — анилинъ.

При электролитическомъ возстановленіи въ сильно кислотѣ растворѣ получаютъ нитрозобензолъ, затѣмъ фенилгидроксиламинъ, который при воздѣйствіи крѣпкой кислоты быстро превращается въ парааминофеноль. Подобная перегруппировка возможна только тогда, когда пара- или орто-мѣста по отношенію къ нитрогруппѣ не заняты; но при этомъ часто приходится считаться съ побочными реакціями, напр. при возстановленіи нитробензола въ сѣрной кислотѣ получаютъ р-аминофеноль и р-аминофеноль-осульфокислота, а въ присутствіи HCl-р-хлоранилинъ и о-хлоранилинъ. Если р-мѣсто занято, то, наряду съ нормальнымъ возстановленіемъ въ аминъ, наблюдаются различные молекулярныя перемѣщенія; напр. при р-нитро-

анилинъ получается р-фенилендіаминъ; при возстановленіи р-нитротолуола образуется сначала р-толилгидроксиламинъ, затѣмъ одинъ водородный атомъ метильной группы мѣняется своимъ мѣстомъ съ гидроксиломъ и образуетъ р-аминобензиловый спиртъ, который въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты конденсируется съ новошедшимъ въ реакцію р-нитротолуоломъ въ р-аминофениль-*m*-нитро-*o*-толилметанъ. Разсмотримъ теперь возстановленіе нитротѣлъ въ нейтральныхъ растворахъ. Вполнѣ нейтральнымъ и во многихъ случаяхъ весьма удобнымъ возстановляющимъ веществомъ считается амальгама алюминія (*), реагирующая съ водою по слѣдующему равенству: $Al + 3 H_2O = 3 H + Al(OH)_3$. Весьма часто примѣняется также цинковая пыль; напр. при возстановленіи нитробензола цинковой пылью въ нейтральномъ растворѣ получается фенилгидроксиламинъ:

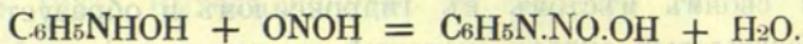


Присутствіе нѣкоторыхъ солей, какъ напр. хлористаго кальція или нашатыря, способствуетъ реакціи; при этомъ нитротѣло растворяютъ въ спиртовомъ растворѣ хлористаго кальція или размѣшиваютъ съ 2—3 % воднымъ растворомъ соли аммонія.

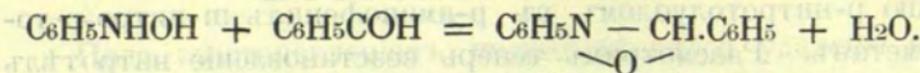
Фенилгидроксиламинъ представляетъ собою сильно возстановляющее средство, которое возстановляетъ растворъ Феллинга, а также амміачный растворъ серебра уже на холоду. Что касается до остальныхъ его свойствъ, то слѣдуетъ замѣтить, что онъ относится къ кислотамъ какъ основаніе; если же его нагрѣтъ съ минеральными кислотами, то онъ претерпѣваетъ замѣчательное превращеніе, а

(*) Амальгама алюминія получается при обработкѣ растворомъ хлорной ртути стружекъ алюминія, предварительно слегка обработанныхъ растворомъ ѣдкаго натра.

именно: переходить въ р-амидофеноль: $C_6H_5NHOH \rightarrow$
 р - $C_6H_4NH_2OH$. Съ азотистой кислотой онъ образуетъ
 нитрозопроизводное:



Съ альдегидами конденсируется по слѣд. формулѣ:



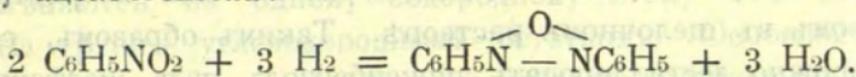
Кислородомъ воздуха окисляется въ апоксибензолъ, въ то
 время какъ болѣе энергично дѣйствующія окислительныя
 средства переводятъ въ нитрозобензолъ.

Такимъ образомъ фенилгидроксиламинъ есть ничто
 иное, какъ одинъ изъ двухъ редуціонныхъ промежуточ-
 ныхъ продуктовъ полного возстановленія нитробензола въ
 анилинъ; вторымъ — будетъ нитрозобензолъ; эти два про-
 дукта называются мономолекулярными редуціонными про-
 дуктами.

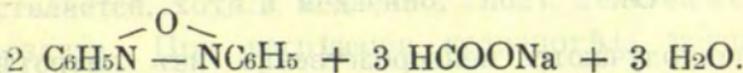
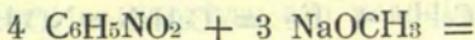
При возстановленіи нитротѣль въ щелочномъ раст-
 ворѣ примѣняются слѣдующія вещества: 1) алкогольаты
 калія или натрія. Ихъ возстановляющее дѣйствіе основыва-
 ется на томъ, что они сами окисляются съ замѣной
 двухъ водородныхъ атомовъ метиловой или этиловой группы
 однимъ кислороднымъ атомомъ; напр. метилать натрія
 переходитъ (окисляясь) въ муравьинокислый натрій (фор-
 міать): $CH_3ONa + O = H_2O + HCOONa$. (Этилять на-
 трія окисляется въ ацеталь и т. д.). Слѣдуетъ указать
 на сравнительно слабую редуціонную способность готоваго
 алкогольата по отношенію къ въ высшей степени энергич-
 ному дѣйствію смѣси натрія и спирта, пока первый еще
 не успѣлъ раствориться во второмъ. 2) Смѣсь натрія и
 спирта. Такая смѣсь принадлежитъ къ весьма сильно
 дѣйствующимъ возстановляющимъ средствамъ. Натрій при-
 мѣняютъ въ видѣ проволоки или кусочковъ. Въ то время
 какъ готовый алкогольать можетъ дѣйствовать, въ боль-

шинствѣ случаевъ, только отниманіемъ кислорода, предлагаемая смѣсь дѣйствуетъ выдѣляющимся *in statu nascendi* водородомъ по слѣдующему равенству: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Na} = \text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}$. 3) Амальгама натрія (*). 4) Щелочной растворъ хлористаго олова (натровая соль закиси олова). 5) Цинкъ и растворъ щелочи, дѣйствующіе по слѣдующей формулѣ: $\text{Zn} + 2 \text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$.

Ацоксисоединенія образуются при умѣренномъ возстановленіи ароматическихъ нитросоединеній. Возстановителями служатъ: спиртовой растворъ калия или натрія, амальгама натрія, цинковая пыль, амміакъ и др. Двѣ молекулы нитробензола даютъ такимъ образомъ одну молекулу ацоксибензола:



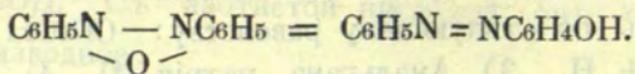
Возстановленіе производится лучше всего посредствомъ метилята (или этилята) натрія въ спиртовомъ растворѣ:



Ацокситѣла представляютъ собою химически индифферентныя соединенія, способныя кристаллизоваться; они окрашены въ различные цвѣта — различныхъ оттѣнковъ, начиная отъ желтаго и кончая оранжевокраснымъ; дестиллируются не безъ разложенія. Ацоксибензолъ, при на-

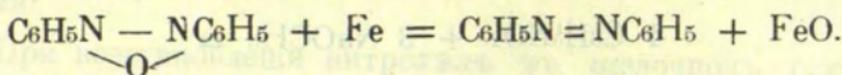
(*) Амальгама натрія готовится слѣд. образомъ. Въ плоскія сковороды наливаютъ нѣкоторое количество ртути, ставятъ подъ дигисторіумъ и вбрасываютъ кусочки натрія; раствореніе натрія въ ртути сопровождается трескомъ и брызгами, поэтому необходимо манипулировать съ осторожностью; вбрасываніе натрія продолжается до тѣхъ поръ, пока не получится твердая плита, которую затѣмъ разбиваютъ на кусочки.

грѣваніи съ сѣрной кислотой, превращается въ изомерный оксіацобензолъ :

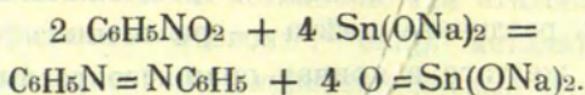


При восстановленіи ацоксибензола образуются сначала ацотѣла, затѣмъ гидрацотѣла и, наконецъ, двѣ молекулы первичнаго амина.

Ацосоединенія образуются при умѣренномъ восстановленіи ацоксисоединеній, а потому и изъ ароматическихъ нитросоединеній. Восстановленіе осуществляется при помощи дестилляціи ацоксисоединеній со стружками желѣза или посредствомъ обработки различными восстанавливающими средствами, какъ напр. цинковой пылью или хлористымъ оловомъ въ щелочномъ растворѣ. Такимъ образомъ, если осторожно дестиллировать ацоксибензолъ надъ желѣзными стружками, то отъ него отнимается кислородъ, и образуется ацобензолъ :

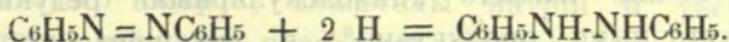


Ацотѣла получаютъ непосредственно изъ нитротѣла при восстановленіи послѣднихъ амальгамой натрія или щелочнымъ растворомъ хлористаго олова :



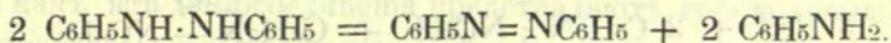
Ацоуглеводороды представляютъ собою кристаллизующіяся вещества, окрашенные въ различные оттѣнки цвѣтовъ -- отъ оранжевокраснаго до чисто краснаго. Эти вещества въ отличіе отъ ацокси- и (легко разлагающихся) діацотѣла (которыя также содержатъ группу N_2) могутъ дестиллироваться безъ разложенія. При восстановленіи ацтѣла сначала образуется гидрацотѣло и, наконецъ, аминъ.

Симметричныя гидрацосоединенія образуются при возстановленіи ацокси или ацосоединеній спиртовымъ растворомъ сѣрнистаго аммонія или цинковой пылью и спиртовымъ растворомъ ѣдкаго натра; такъ напр. ацобензолъ даетъ симметричный дифенилгидрацинъ (гидрацобензолъ):

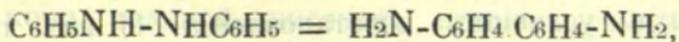


Это же соединеніе получается при возстановленіи нитротѣла въ спиртовомъ растворѣ цинковой пылью и щелочью.

Гидрацосоединенія, въ противоположность къ ацокси и ацосоединеніямъ, безцвѣтны. Они производятся отъ гидрацина $NH_2 \cdot NH_2$ такимъ образомъ, что у послѣдняго замѣняются по одному водородному атому отъ обѣихъ NH_2 группъ углеводороднымъ остаткомъ. Основной характеръ гидрацина настолько ослабленъ негативными углеводородными остатками, что гидрацотѣла не обладаютъ уже основными свойствами. Гидрацосоединенія при окисленіи переходятъ въ ацотѣла; эта реакція, между прочимъ, осуществляется, хотя и медленно, подъ дѣйствіемъ кислорода воздуха. При нагрѣваніи гидрацотѣла распадаются на ацотѣла и первичные амины; напр.



Если дѣйствовать концентрированными кислотами (какъ напр. соляной или сѣрной) на гидрацотѣла, то послѣднія превращаются въ производныя дифенила; напр.:



т. е. получается р-діамидодифениль = бензидинъ. Перегруппировка происходитъ главнымъ образомъ въ р-мѣста по отношенію къ NH группамъ.

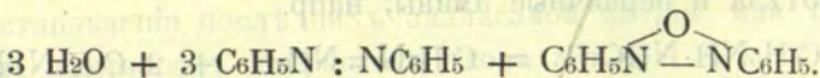
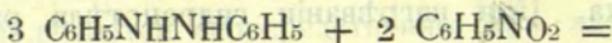
Бензидинъ отличается отъ гидрацобензола тѣмъ, что представляетъ собою сильное первичное основаніе.

Слѣдовательно, посредствомъ соотвѣтствующаго выгора возстановляющихъ средствъ можно получить изъ

нитросоединений целый ряд телъ, которыя можно счесть промежуточными продуктами полного восстановления нитро- въ амидогруппы. Такимъ образомъ изъ нитросоединений получаютъ сначала апокси-, затѣмъ ацо-, гидрапотѣла, которыя можно назвать „димолекулярными редукионными промежуточными продуктами“, и, наконецъ, первичные амины.

Въ общемъ можно сказать, что восстановление протекаетъ тѣмъ труднѣе, чѣмъ большее количество метило- выхъ группъ содержится въ нитросоединеніи. Нѣкоторыя вещества совершенно не превращаются въ ацосоединенія; напр. нитронафталинъ вообще нельзя перевести въ ацо- нафталинъ ходовыми восстановителями.

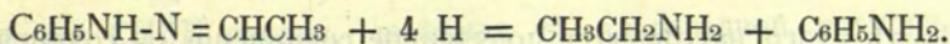
При электролитическомъ восстановленіи въ щелочномъ растворѣ образуются нитрозосоединеніе и гидроксиламинъ, которые конденсируются въ азоксибензолъ; послѣдній воз- станавливается затѣмъ въ гидрацобензолъ; но этотъ про- дуктъ окисляется затѣмъ неуспѣвшимъ войти въ реакцію нитробензоломъ и получаютъ азобензолъ и азоксибензолъ:



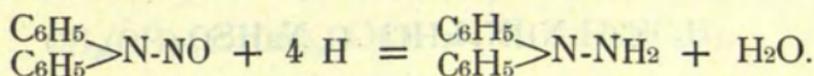
Конечнымъ продуктомъ электролитическаго восстановления будетъ гидрацобензолъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ вмѣсто ацосоединений получаютъ амины; напр. при совершенно одинаковыхъ условіяхъ восстановления 1) изъ m-нитро- анилина получается m-діаминазобензолъ, а изъ p-нитро- анилина p-фенилендіаминъ, 2) изъ o- и p-нитроанизоловъ получаютъ соответствующія ацосоединенія, а изъ o- и p- нитрофеноловъ-o- и p-аминофенолы. Если же эстерифици- ровать фенольный гидроксилъ, то восстановление перехо- дить въ ацо-рядъ. Тоже самое происходитъ, если въ какомъ нибудь o- или p-нитроаминѣ водородъ амидо- группы замѣщенъ кислотнымъ остаткомъ; напр. p-нитро-

бензоилдифениламинъ образуетъ азопроизводное, а р-нитродифениламинъ даетъ р-аминодифениламинъ.

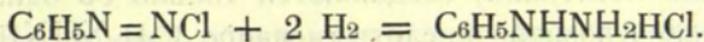
Также и другія азотъ-содержащія соединенія, можно возстановить въ амидосоединенія помощью натрія и кипящаго амиловаго спирта, амальгамы натрія и уксусной кислоты, цинковой пыли и соляной кислоты и т. д. Напр. фенилгидрацоны альдегидовъ и кетонровъ даютъ при подобной обработкѣ амины рядомъ съ анилиномъ:



При возстановленіи нитрозоаминовъ получаютъ ассиметрическія гидрацосоединенія; напр. изъ дифенилнитрозоамина образуется дифенилгидрацинъ:



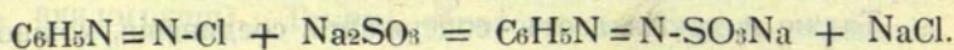
Какъ возстановляющее средство можетъ послужить цинковая пыль и уксусная кислота. При возстановленіи діациосоединеній хлористымъ оловомъ и соляной кислотой получаютъ солянокислый фенилгидрацинъ; напр.



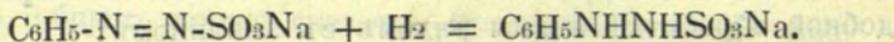
Такъ какъ всѣ діациосоединенія представляютъ собою весьма легко разлагающіяся вещества, то для осуществленія вышеупомянутой реакціи приходится начинать дѣло съ амина. Аминъ діациотируютъ (см. ниже) въ сильно солянокисломъ растворѣ и затѣмъ прибавляютъ растворъ хлористаго олова въ конц. соляной кислотѣ, причемъ выдѣляется, трудно растворимая въ конц. соляной кислотѣ, солянокислая соль гидрацина, которую отфильтровываютъ и очищаютъ.

Какъ въ лабораторіи, такъ и на практикѣ часто пользуются способомъ Emil Fischer'a. Возстановленіе производится слѣдующимъ образомъ. На діациосоль дѣйствуютъ сначала нейтральнымъ сѣрнисто-кислымъ натріемъ, причемъ кислотный остатокъ діациосоединенія замѣняется остаткомъ

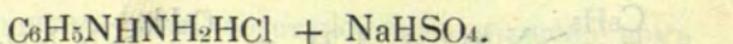
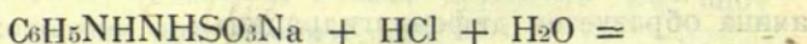
сѣрнистой кислоты; напр. изъ діазобензолхлорида получается діазобензолсульфоукислый натрій:



Затѣмъ, эту соль возстановляютъ сѣрнистой кислотой или цинковой пылью и уксусной кислотой и получаютъ фенилгидрацинсульфоукислый натрій.

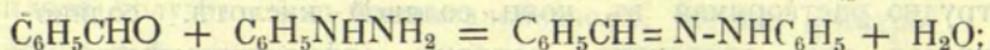


Послѣ этого нагрѣваютъ полученное соединеніе съ соляной кислотой, причемъ сульфогруппа отщепляется и получается солянокислый фенилгидрацинъ:

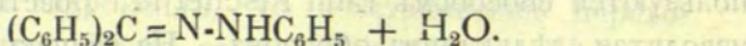
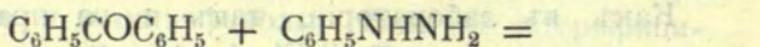


Эта соль выкристаллизовывается при выпариваніи жидкости до соотвѣтствующей концентраціи. Свойства фенилгидрациновъ слѣдующія. Они обладаютъ основнымъ характеромъ, но (не смотря на то, что обладаютъ двумя амміачными остатками) соединяются только съ одной молекулой одноосновной кислоты; напр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2\text{HCl} =$ солянокислый фенилгидрацинъ.

Фенилгидрацинъ реагируетъ съ альдегидами и кетонами, причемъ оба водородныхъ атома амидогруппы выдѣляются съ кислороднымъ атомомъ CHO или CO группы въ видѣ воды; напр. съ бенцальдегидомъ получается бензильденфенилгидрацинъ:

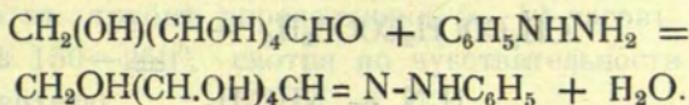


съ бензофенономъ:

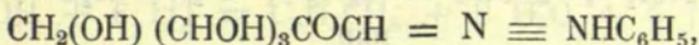


Если подѣйствовать на одну молекулу сахаровъ одной

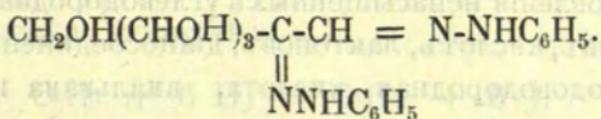
молекулой фенилгидрацина, то образуется нормальный гидрационъ; напр. съ винограднымъ сахаромъ:



Если применять фенилгидрацинъ въ излишкѣ, то онъ дѣйствуетъ на сахара окисляющимъ образомъ (т. е. отнимая водородъ), причемъ, напр. въ вышеприведенномъ случаѣ СНОН группа, сосѣдняя съ альдегидной группой, окисляется въ кетонную группу; напр. продуктъ съ винограднымъ сахаромъ переходитъ въ соединеніе слѣдующаго состава:

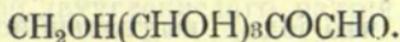


которое снова реагируетъ съ фенилгидрациномъ и получается:



Полученныя такимъ образомъ тѣла называются озонами.

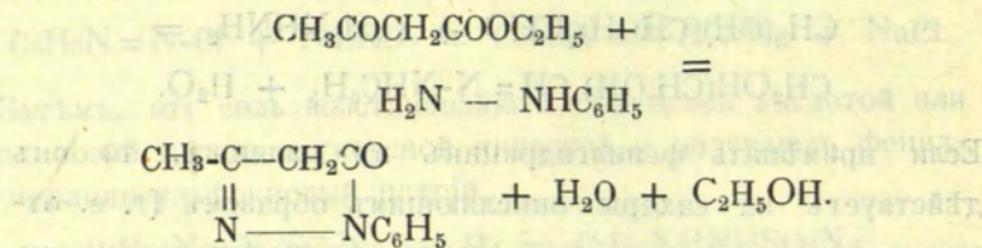
Если эти тѣла нагрѣть съ соляной кислотой, то они отдѣляютъ, какъ и всѣ гидрацены, фенилгидрацинъ и продуктъ окисленія сахара т. н. озонъ, а именно: въ приведенномъ примѣрѣ — тѣло слѣдующаго состава:



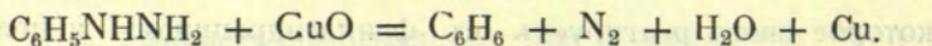
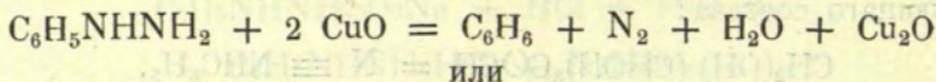
Если возстановить это тѣло, то возстановляется альдегидная группа и получается $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{C(=O)CH}_2\text{OH}$.

Съ β-дикетонами и β-кетонвокислотными эстерами фенилгидрацинъ конденсируется (съ образованіемъ азотсодержащаго кольца) въ т. н. пирацолы или пирацолонны.

Напр. изъ ацетуксуноислаго эстера и фенилгидрацина образуется фенилметилпирацолонъ :

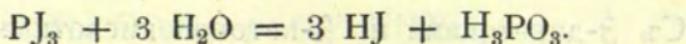


Если кипятить первичныя гидрацины съ мѣднымъ купоросомъ или хлорнымъ желѣзомъ, то гидрациновый остатокъ замѣщается водородомъ, и получаютъ, напр. изъ фенилгидрацина бензолъ :



Для возстановленія ненасыщенныхъ углеводородовъ, альдегидовъ, кетонвъ, кислотъ, лактоновъ, діацосоединеній и др. примѣняются іодоводородная кислота, амальгама натрія, металлическій натрій, хлористое олово, сѣрнистокислый натрій и др.

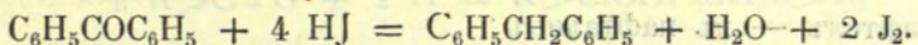
Къ весьма энергичнымъ возстановителямъ относится іодоводородъ. Возстановляющее дѣйствіе основывается на его легкомъ распаденіи: $2 \text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$. Дѣйствіе іодоводорода повышается прибавкой бѣлаго или краснаго (аморфнаго) фосфора (8—10 0/0); это обусловливается тѣмъ обстоятельствомъ, что іодъ, выдѣлившійся при процессѣ возстановленія, образуетъ съ фосфоромъ іодистый фосфоръ: $3 \text{I} + \text{P} = \text{PI}_3$, который съ присутствующей водой снова превращается въ іодоводородъ :



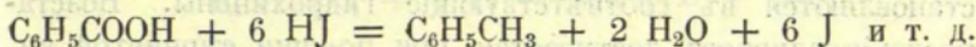
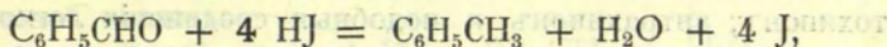
Такимъ образомъ потраченное количество іодоводорода снова возобновляется. Дѣйствіемъ большого излишка іодоводорода можно ненасыщенные соединенія превращать въ

таковыя насыщенные. Вещества, подлежащія возстановленію, нагрѣваютъ съ избыточнымъ количествомъ іодоводорода въ трубкѣ впродолженіи 5—12 часовъ при температурѣ 150—250°, смотря по чувствительности тѣла къ возстановителю.

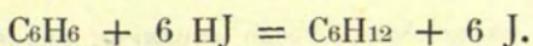
При возстановленіи помощію іодоводорода, напр. бензофенона получается дифенилметанъ:



Съ помощію іодоводорода можно возстановить вполнѣ не только что кетоны, но и альдегиды и кислоты, напр.



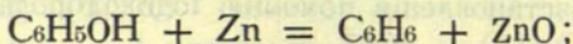
Возстановленіе іодоводородомъ идетъ настолько энергично, что при обработкѣ имъ бензола получается гексагидробензолъ по слѣд. формулѣ:



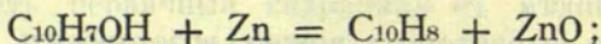
Амальгамою натрія дѣйствуютъ на вещество въ водномъ или спиртовомъ растворѣ; возстановителя берутъ въ 1¹/₂—2 раза больше, чѣмъ требуется по теоріи; реакцію ускоряютъ прибавкой отъ поры до времени кислоты съ цѣлью нейтрализаціи образующейся щелочи. Образование свободной щелочи можно устранить непосредственной прибавкой двууглекислаго натрія. Конецъ реакціи узнается по сильному выдѣленію свободного водорода.

Металлическимъ натріемъ дѣйствуютъ на спиртовой или эфирный растворъ вещества; въ послѣднемъ случаѣ прибавляютъ воды, которая образуетъ нижній слой жидкости. Эфира берется въ 5—6 разъ больше; чѣмъ вещества, — спирта — въ 5—10 разъ больше—. Въ данномъ случаѣ также нейтрализуютъ щелочь отъ поры до времени.

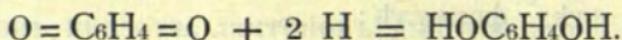
Для восстановления почти всѣхъ кислородъ - содержащихъ ароматическихъ веществъ однимъ изъ самымъ лучшихъ восстанавливающихъ средствъ считается цинковая пыль при болѣе или менѣе высокой температурѣ. Напр., феноль восстанавливается въ бензолъ :



нафтолъ — въ нафталинь :



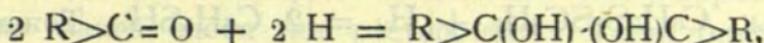
ализаринъ — въ антраценъ и т. д. Р-бензохинонь, нафтохинонь, антрахинонь и подобныя соединенія легко восстанавливаются въ соответствующіе гидрохиноны. Восстановленіе хиноновъ достигается при помощи сѣрнистой кислоты или цинковой пыли и щелочи; при этомъ получается кристаллическое вещество гидрохинонь :



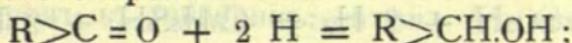
Всѣ гомологи хинона реагируютъ подобнымъ же образомъ. Гидрохиноны представляютъ собою двухъ-атомные фенолы, какъ таковые растворимы въ щелочахъ и т. д. Съ парами воды не летучи. При окисленіи превращаются въ хиноны.

Карбонильныя соединенія восстанавливаются электролитическимъ путемъ довольно трудно. Операція удается легче всего при катодахъ изъ совершенно чистаго свинца, покрытаго тонкимъ слоемъ губчатаго; тогда можетъ допускаться особенно высокое избыточное напряженіе тока на катодѣ. Необходимо замѣтить, что благоприятное теченіе восстановления существеннымъ образомъ обусловливается полнымъ отсутствіемъ постороннихъ тяжелыхъ металловъ на катодѣ и анодѣ; даже проводники тока должны быть приготовлены такимъ образомъ, чтобы ни въ какомъ случаѣ латунные зажимы или мѣдныя

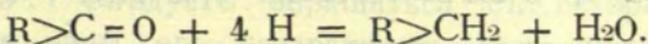
проволоки не могли попастьъ въ ванну (*). Для успѣшнаго хода возстановленія полезна высокая концентрація тока. Одно и тоже вещество, смотря по условіямъ опыта, можетъ пройти различныя степени возстановленія, но обыкновенно наблюдается одна какая нибудь главная реакція; напр. при кетонахъ обыкновенно происходитъ образование пинакона:



или вторичнаго спирта:



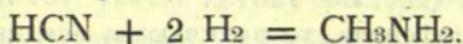
при амидахъ кислотъ, имидахъ кислотъ и производныхъ мочевоы кислоты —:



Разсмотримъ еще нѣкоторые случаи возстановленія. Циановыя соединенія (нитрилы) возстановляются водородомъ *in statu nascendi* въ амины (**). Возстановленіе идетъ

(*) Передъ началомъ работы необходимо вычистить катоды мокрымъ пескомъ, окислить электролитическимъ путемъ въ 20 0/0-ой сѣрной кислотѣ въ теченіи 1/2 часа при 2А на 100 кв. см., промыть холодной водой, погрузить на нѣсколько минутъ въ кипящую воду, сполоснуть горячимъ спиртомъ и быстро высушить. Эту обработку полезно повторять передъ каждымъ употребленіемъ. Аноды обрабатываютъ подобнымъ же образомъ только первый разъ, но послѣ каждаго употребленія ихъ необходимо промыть водой и быстро высушить. Новые глиняные пористые цилиндры промываютъ слѣдующимъ образомъ: ихъ погружаютъ на одинъ день въ разбавленный растворъ ѣдкаго натра, на одинъ день въ воду, на одинъ день въ HCl уд. в. 1,02 и, наконецъ, снова въ воду на недѣлю.

(**) Циановодородная кислота сама даетъ такимъ образомъ метиламины, ея же эстера гомологичныя основанія и т. д.:

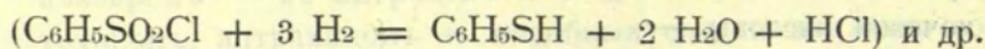


удобнѣ всего посредствомъ внесенія натрія въ горячій спиртовой растворъ нитриловъ. Могутъ примѣняться и другія возстановляющія средства, которыя дадутъ возможность пользоваться водородомъ *in statu nascendi* (металлы съ кислотами), но они въ большинствѣ случаевъ не такъ удобны, да и реакція идетъ не такъ гладко.

При возстановленіи дисульфидовъ получаютъ тиофенолы: $C_6H_5S-SC_6H_5 + H_2 = 2 C_6H_5SH$. Тоже самое получается при востановленіи сульфоновыхъ кислотъ



сульфохлоридовъ



Возстановленіе производится при помощи зерненнаго олова и концентрированной соляной кислоты.

Тиофенолы представляютъ собою жидкости неприятнаго запаха; въ высшихъ рядахъ твердыя тѣла; пары его сильно раздражаютъ слизистую оболочку, вызываютъ слезы, попавши на кожу обуславливаютъ воспаленіе. — Какъ и меркантианы жирнаго ряда даютъ со свинцомъ и ртутью трудно растворимыя соли (*). Напр. соль свинца — желтаго цвѣта — $(C_6H_5S)_2Pb$. Какъ и фенолы они въ состояніи образовать эфиры, напр. $C_6H_5S.CH_3 =$ тиоанизоль и $C_6H_5S.C_6H_5 =$ фенильсульфидъ.

LXXI примѣръ. Тиофеноль.

Работу необходимо производить въ вытяжномъ шкафу при исправной тягѣ. Въ круглую вмѣстительную колбу,

(*). Растворяютъ немного хлорной ртути или уксуснокислаго свинца въ спиртѣ при нагрѣваніи (въ пробиркахъ), охлаждаютъ и фильтруютъ. Если теперь прибавить къ этимъ растворамъ по нѣсколько капель тиофенола, то получаютъ осадки.

снабженную длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и капельной воронкой, вносятъ 12,5 гр. зереннаго олова и 25 гр. конц. соляной кислоты, нагрѣваютъ на водяной банѣ (Осторожно съ огнемъ, въ особенности вблизи отъ верстія холодильника, такъ какъ можетъ произойти взрывъ гремучаго газа.) и постепенно прибавляютъ 5 гр. сульфохлорида. Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока большая часть олова не растворится. Тогда опускаютъ холодильникъ и перегоняютъ образовавшійся тіофенолъ водянымъ паромъ въ пріемникъ; затѣмъ его экстрагируютъ встряхиваніемъ съ эфиромъ, высушиваютъ обезвоженной глауберовой солью, выпариваютъ эфиръ и ректифицируютъ. Т. к. 173°. Слѣдуетъ обращаться съ осторожностью, такъ какъ пары его раздражаютъ слизистую оболочку, вызываютъ слезы, а попавши на кожу обуславливаютъ воспаленіе.

LXXII примѣръ. Дифенилметанъ.

Требуется умѣлое обращеніе и основательное знакомство съ запаянными стеклянными трубками (т. н. бомбами) и печами для нихъ. При неосторожной работѣ можетъ произойти опасный взрывъ.

Опытъ ведутъ слѣдующимъ образомъ. Берутъ соответствующей длины трубку изъ тугоплавкаго стекла, запаянную съ одного конца, просушиваютъ, вставляютъ воронку, вносятъ черезъ таковую 10 гр. бензофенона и 2 гр. краснаго фосфора, затѣмъ (непосредственно передъ тѣмъ какъ запаять) прибавляютъ 12 гр. іодоводорода (т. к. 127°), осторожно, стараясь не прикоснуться къ стѣнкамъ трубки, вынимаютъ воронку, послѣ чего запаяваютъ открытый конецъ ея (*).

(*) Это дѣлается такъ. Трубку наклоняютъ подъ угломъ приближ. въ 45°, предварительно подогрѣваютъ, при постоянномъ

Затѣмъ реакціонную смѣсь нагрѣваютъ въ продолженіи 6 часовъ при 130° . Нагрѣваніе такихъ трубокъ ведется въ особенно устроенныхъ (т. н. бомбовыхъ) печахъ (*). Стеклянная трубка осторожно вкладывается въ желѣзный цилиндръ - футляръ (закрытый съ одного конца) такъ, чтобы капилляра приходилась къ отверстию, всовываютъ футляръ въ печь этимъ отверстіемъ, чтобы въ случаѣ взрыва осколки остались внутри ея, закрываютъ заслонку въ печи и нагрѣваютъ, медленно повышая температуру. Спустя положенное время нагрѣванія, приступаютъ къ медленному охлажденію. Желѣзный футляръ вмѣстѣ съ содержимымъ вынимаютъ только тогда, когда все совершенно охладится. Съ запаянной стеклянной трубкой слѣдуетъ обходиться въ высшей степени осторожно (**). Ее открываютъ слѣдующимъ образомъ. Вынутый желѣзный футляръ обвертываютъ полотенцемъ, руки окутываютъ платкомъ, трубку держать открытымъ концемъ отъ себя, затѣмъ осторожно выдвигаютъ стеклянную трубку легкимъ

вращеніи трубки, конецъ (подлежащій запаяванію) на небольшомъ свѣтящемся пламени паяльника, затѣмъ начинаютъ увеличивать пламя, вдвухъ воздухъ (т. е. повышаютъ температуру и дѣлать пламя несвѣтящимся), и этимъ размягчаютъ стекло, тогда припаяваютъ къ краю (предварительно нагрѣтую) стеклянную палочку, быстро оттягиваютъ въ узенькую трубочку, и отламываютъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ образовалась капилляра. Соотвѣтствующимъ нагрѣваніемъ и оттягиваніемъ уничтожаютъ слишкомъ рѣзкій переходъ отъ широкаго къ узкому мѣсту, спаиваютъ въ толсто-стѣнную капилляру и окончательно запаиваютъ кончикъ. Послѣ запаиванія охлаждаютъ на свѣтящемся пламени, покрываютъ копотью и медленно охлаждаютъ до комнатной температуры.

(*). Устройство таковыхъ и обращеніе съ ними предполагается извѣстнымъ.

(**). Напр. ее не слѣдуетъ вынимать и разсматривать.

наклоненіемъ футляра (*) настолько, чтобы показалась капилляра; ее осторожно надрѣзываютъ рѣзцемъ, сбиваютъ ударомъ желѣзной палочки и такимъ образомъ выпускаютъ скопившіеся газы (**); послѣ этого можно уже смѣлѣе сбивать капилляру до болѣе широкаго отверстія и только послѣ этого можно вынуть трубку изъ футляра и обращаться съ ней какъ съ обыкновенной трубкой.

Содержимое бомбы обрабатываютъ эфиромъ, выливаютъ въ маленькую раздѣлительную воронку и многократно взбалтываютъ съ водой. Эфирный растворъ фильтруютъ черезъ маленькій плоенный фильтръ, сушатъ, затѣмъ выпариваютъ эфиръ и дестиллируютъ остатокъ. При охлажденіи дифенилметанъ затвердѣваетъ образуя кристаллы. Выходъ почти количественный. Т. п. 27^o. Т. к. 263.

LXXIII примѣръ. Гидрохинонъ.

Чистый хинонъ суспендируютъ въ водѣ и пропускаютъ сѣрнистый газъ до тѣхъ поръ, пока все растворится, обезцвѣтится и жидкость начнетъ сильно пахнуть сѣрнистой кислотой; послѣ этого жидкость оставляютъ стоять часа два. Если жидкость перестанетъ пахнуть сѣрнистой кислотой, то снова пропускаютъ сѣрнистый газъ и снова оставляютъ стоять на нѣкоторое время. Сѣрнистый газъ добываютъ изъ продажнаго раствора натріумъбисульфита;

(*) Если трубка выпадетъ — можетъ произойти взрывъ.

(**) Часто открываютъ трубку нагрѣваніемъ капилляры на пламени бунзеновой горѣлки, причемъ скопившіеся газы выдуваютъ сами отверстіе подчасъ съ значительной силой. Въ данномъ случаѣ это безусловно опасно, такъ какъ послѣ нагрѣванія вещества съ іодоводородомъ и фосфоромъ и происшедшей реакціи образуется фосфористый водородъ и водородъ, что вмѣстѣ съ воздухомъ трубки даетъ взрывчатую смѣсь.

эту жидкость наливаютъ въ колбу съ отводной трубкой и капельной воронкой; въ воронку наливаютъ конц. сѣрной кислоты и постепенно приливаютъ внутрь колбы; образующійся газъ отводятъ въ мѣсто назначенія. Образовавшійся гидрохинонъ извлекаютъ повторнымъ встряхиваніемъ съ эфиромъ, послѣ выпариванія эфира остается гидрохинонъ въ видѣ безцвѣтной кристаллической массы. Его можно перекристаллизовать изъ небольшого количества воды. Обработка животнымъ углемъ очищаетъ его еще болѣе. Т. пл. 169°.

LXXIV примѣръ. Бенцгидроль.

Приборъ состоитъ изъ стакана, служащаго катоднымъ пространствомъ, катода-продыравленнаго свинцоваго цилиндра и поставленнаго внутрь стакана глинянаго цилиндра со свинцовой пластинкой - анодомъ. Въ стаканъ наливаютъ смѣсь 30 гр. бензофенона, 500 куб. с. спирта (96 0/0), 6 гр. кристаллич. уксуснокислаго натра и 100 к. с. воды. Въ глин. цилиндръ наливаютъ насыщенный на холоду растворъ соды. Плотность тока на катодѣ = 0,4 до 0,8 А на 100 кв. см. Весь приборъ помещаютъ въ водяную баню, нагреваютъ до температуры близкой къ точкѣ кипѣнія спирта и, поддерживая такую температуру во все время возстановленія, вводятъ отъ 9 до 10 амп. часовъ. Подъ конецъ опыта наступаетъ сильное выдѣленіе водорода; въ это время нейтрализуютъ катодную жидкость сѣрной кислотой, отгоняютъ спиртъ, прибавляютъ въ перегонную колбу холодной воды, собираютъ выдѣлившееся и затвердѣвшее масло, промываютъ холодной водой, высушиваютъ въ эксикаторѣ и перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Бенцгидроль кристаллизуется въ видѣ бѣлоснѣжныхъ иглъ. Т. пл. 67—68°. Выходъ до 90 0/0.

LXXV примѣръ. Фениль-гидроксиль-аминь.

1) Работу производить въ вытяжномъ шкафу. Въ толстостѣнную колбу, емкостью около $\frac{1}{2}$ литра, наливають растворъ 6 гр. хлористаго аммонія въ 200 к. см. воды и 12 гр. свѣже перегнаннаго нитробензола, и прибавляютъ 16 гр. цинковой пыли (*). Цинковую пыль вносятъ постепенно, въ теченіи одного часа, малыми порціями, при хорошемъ помѣшиваніи. Температуру поддерживаютъ между 14 и 16⁰, что регулируется періодическимъ погруженіемъ колбы въ ледяную воду. Смѣсь послѣ закончившейся реакціи оставляютъ стоять, при частомъ помѣшиваніи, еще приблизит. 15 минутъ при той же температурѣ (14—16⁰); послѣ исчезновенія запаха нитробензола фильтруютъ, и фильтратъ собираютъ въ лабораторный стаканъ. Цинковый муль на фильтрѣ, состоящій изъ бѣлой объемистой окиси цинка, чистаго цинка и пр., медленно (безъ отсасыванія) промываютъ 200 к. см. воды 40⁰ и собираютъ фильтратъ въ другой стаканъ. Оба водные растворы охлаждають погруженіемъ стакановъ въ ледяную воду и насыщаютъ поваренной солью; для раствора въ первомъ стаканѣ требуется приблиз. 45 гр., а для раствора во второмъ стаканѣ — приблиз. 60 гр. соли. Выдѣляются безцвѣтные кристаллы, которые отфильтровываютъ, отсасываютъ безъ промывки, отжимаютъ между листами пропускной бумаги или двумя пластинками пористой глины и перекристаллизовываютъ изъ бензола. Присутствіе анилина въ растворѣ обнаруживается хромовокислотной смѣсью. Слѣды анилина даютъ осадокъ (въ видѣ темнозеленыхъ хлопьевъ).

(*) Удача реакціи существенно зависитъ отъ доброкачественности цинка; поэтому настоятельно требуется произвести колич. анализъ продажнаго цинковаго порошка. Цинкъ долженъ быть по крайней мѣрѣ 75⁰/о добротности. Количество цинка вычисляется по теоріи и берется на 10⁰/о больше.

анилиновой черни; чистый раствор гидроксилamina не измѣняетъ своего цвѣта, но тотчасъ же выдѣляетъ кристаллическій нитрозобензолъ. Выходъ почти количественный. Фр. т. 81.

Растворы фенилгидроксилamina, въ особенности теплые, могутъ вызвать воспаленіе кожи. Пыль фенилгидроксилamina дѣйствуетъ въ высшей степени раздражающимъ образомъ на слизистыя оболочки.

2) Въ фракціонную колбу вносятъ 30 гр. нитробензола, 3 гр. хлористаго кальція, 30 к. см. воды, 80 гр. спирта, нагрѣваютъ до 80° и въ прозрачный растворъ вносятъ впродолженіи 1—1 $\frac{1}{2}$ часа 45 гр. цинковой пыли. Послѣ окончанія реакціи (узнается помощію обработки взятой пробы хлорной известью, причемъ присутствіе анилина обнаружится фіолетовымъ цвѣтомъ) фильтруютъ и отгоняютъ спиртъ до тѣхъ поръ, пока не образуются два слоя жидкости, затѣмъ охлаждають и оставляютъ кристаллизоваться. Полученные кристаллы отсасываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ спирта, отжимаютъ и просушиваютъ.

LXXVI примѣръ. Ацъ - оксибензолъ.

а) Въ колбу, емкостью приблиз. 2 литра, снабженную длиннымъ обратнымъ холодильникомъ, наливаютъ 200 гр. метиловаго спирта и медленно прибавляютъ 20 гр. мелко наръзаннаго натра (*), причемъ образуется метилать натрія. Послѣ растворенія металла прибавляютъ 30 гр. нитробензола, закрываютъ колбу пробкой съ обратнымъ холодильникомъ, ставятъ на сильно кипящую водяную баню и нагрѣваютъ такимъ образомъ смѣсь впродолженіи трехъ

(*) Такъ какъ метиловый спиртъ содержитъ часто воду, то первыя части натрія слѣдуетъ вносить въ особенности осторожно.

часовъ. Вскорѣ послѣ начала нагрѣванія выдѣляются кристаллы муравьинокислаго натра, обусловливающіе возникновение досадныхъ толчковъ. По прошествіи указаннаго времени обратный холодильникъ опускаютъ внизъ, превращая его такимъ образомъ въ дистилляціонный холодильникъ, и отгоняютъ большую часть метиловаго спирта; затѣмъ колбу вынимаютъ изъ водяной бани, прибавляютъ содержимое въ лабораторный стаканъ или кристаллизаціонную чашку, причемъ масло скопляется на днѣ и ставятъ въ прохладное мѣсто. Спустя нѣкоторое время масло застываетъ въ кристаллическую массу свѣтложелтаго цвѣта; если этого не произойдетъ, то жидкость сливаютъ, и прибавляютъ къ маслу кусочки льда; если и послѣ этого не наступаетъ кристаллизаціи, то виною всего можетъ быть неизмѣнившійся нитробензолъ. Въ этомъ случаѣ нитробензолъ отгоняютъ паромъ и къ трудно летучему остатку прибавляютъ, послѣ охлажденія, кусочки льда. Затвердѣвшую массу тщательно промываютъ водой и перекристаллизовываютъ изъ метиловаго спирта. Ацоксибензолъ кристаллизуется въ видѣ свѣтложелтыхъ иглъ. Т. пл. 36°. Выходъ 20—22 гр.

б) Приборъ(*) состоитъ изъ стакана съ платиновой или свинцовой анодной пластинкой и глинянаго цилиндра съ цилиндрической никкелевой проволочной катодной сѣткой, внутри которой находится мѣшалка. Въ стаканъ наливаютъ растворъ сѣрнокислаго натра, подкисленнаго небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты: въ глиняный цилиндръ вносятъ 30 гр. нитробензола и 240 гр. 2,5-процентнаго раствора ѣдкаго натра. Плотность тока на катодъ: 5 до 7 А. на 100 кв. см. Во все время опыта катодную жидкость сильно перемѣшиваютъ мѣшалкою до постояннаго образованія совершенно равномерной эмульсіи.

(*) По Д-ру К. Эльбсу.

Послѣ пропуска приблиз. 19 амперъ-часовъ начинается постепенно усиливающееся выдѣленіе водорода; послѣ же пропуска 20—21 амперъ-часа опытъ заканчиваютъ. Реакціонную жидкость изъ глинянаго цилиндра, состоящую изъ смѣси нитробензола, анилина, азоксибензола и пр., переливаютъ въ колбу, затѣмъ продуваютъ паромъ въ теченіи приблиз. $\frac{1}{2}$ ч., причеиъ съ парами воды переходятъ нитробензолъ, анилинъ и замѣтное количество азоксибензола; оставшееся масло послѣ охлажденія застываетъ; твердый коровой промываютъ холодной водой и перекристаллизовываютъ сырой азоксибензолъ изъ лигроина. Выходъ около 60 0/0.

LXXVII примѣръ. Ацобензолъ.

Работу лучше всего производить съ небольшими количествами матеріаловъ. Въ терочную чашку вносятъ 5 гр. кристаллическаго сухого ацоксибензола (*), прибавляютъ 15 гр. сухихъ желѣзныхъ опилокъ (*) и тщательно растираютъ. Приготовленную такимъ образомъ тѣсную смѣсь засыпаютъ въ дистиляціонную колбочку и дистиллируютъ (**). Послѣднюю операцію производятъ слѣдующимъ образомъ. Колбочку со смѣсью нагрѣваютъ на масляной банѣ, постепенно повышая температуру; или же начинаютъ съ легкаго нагрѣванія свѣтящимся маленькимъ огонькомъ (при постоянномъ движеніи) газовой горѣлки; затѣмъ, язычекъ пламени постепенно увеличиваютъ (реторта покрывается

(*) Для большей увѣренности ацоксибензолъ и опилки желѣза просушиваютъ на двухъ часовыхъ стеклышкахъ, на водяной банѣ впродолженіе одного часа.

(**) Если при нагрѣваніи внезапно произойдетъ взрывъ, то это послужитъ указаніемъ на то, что матеріалы не были высушены въ достаточной степени. Въ этомъ случаѣ работу приходится начинать снова.

копотью) и, въ заключеніе, дестиллируютъ (оставшуюся часть) свѣтящимся пламенемъ. Въ пріемникъ (лабораторный стаканъ) переходятъ ацобензолъ и анилинъ; послѣ затвердѣванія удаляютъ анилинъ достаточнымъ промываніемъ разбавленной соляной кислотой и затѣмъ водой, а твердый остатокъ собираютъ на пропускную бумагу. Чтобы накопить большее количество кристалловъ, повторяютъ всю работу со свѣжими количествами матеріаловъ достаточное число разъ, и всю собранную массу сырого продукта перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Получаются кристаллы краснаго цвѣта, Т. пл. 68° . b) Въ лабораторный стаканъ (*) наливаютъ (к. ж.) смѣсь 20 гр. нитробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокислаго натрія и 200 куб. см. 70 0/0-аго спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). Послѣ этого опускаютъ внутрь стакана глиняный цилиндръ и вливаютъ (ан. ж.) въ послѣдній насыщенный на холоду растворъ соды. Electroдами служатъ никкелевыя пластинки или платиновыя проволочныя сѣтки. Плотность тока 6 до 9 А. на 100 кв. см. Спиртовый растворъ нагрѣваютъ въ водяной банѣ почти до кипѣнія (испаряющійся во время опыта спиртъ отъ поры до времени пополняется свѣжимъ) и приступаютъ къ электролизаціи. Спустя 17,3 амперчасовъ начинается обильное выдѣленіе водорода, послѣ чего вводятъ при незначительной плотности тока еще около 1 до 2 амперчасовъ. Реакція считается законченной послѣ того, какъ буроватокрасный цвѣтъ раствора перейдетъ въ желтоватокрасный. Electroлитъ содержитъ ацобензолъ, весьма немного азоксибензола, немного гидрацобензола (вполнѣ отсутствуетъ нитробензолъ). Горячую катодную жидкость сливаютъ въ эрленмейеровскую колбу и продуваютъ воздухъ до тѣхъ поръ, пока образовавшійся гидрацобензолъ не окислится въ азобензолъ,

(*) По Д-ру К. Эльбеу.

для чего требуется отъ $\frac{1}{2}$ до нѣсколькихъ часовъ времени. Часть ацобензола выкристаллизовывается и отфильтровывается; изъ оставшейся жидкости извлекаютъ оставшійся ацобензолъ эфиромъ, или перегоняютъ парами воды или осаждаютъ прибавкой воды. Сырой ацобензолъ перекристаллизовываютъ изъ спирта или лигроина. Выходъ около 95 % теоретическаго.

Опытъ. Нагрѣваютъ нѣсколько кристалловъ ацобензола въ пробиркѣ надъ свободнымъ пламенемъ до кипѣнія. Выдѣляется красный паръ, который при охлажденіи снова конденсируется въ кристаллы.

LXXVIII примѣръ. Гидрацобензолъ.

1) Въ круглую колбу вносятъ смѣсь 50 гр. нитробензола, 150 к. см. раств. ѣдкаго натра 40^0 Вѣ, 50 к. см. воды и 25 к. см. спирта; колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и черезъ послѣдній при постоянномъ помѣшиваніи смѣси прибавляютъ малыми порціями 88 гр. цинковой пыли. Реакція сопровождается выдѣленіемъ тепла и заканчивается спустя $2\frac{1}{2}$ часа. Все оставляютъ стоять до утра и разбавляютъ водой. Смѣсь просѣиваютъ, чтобы отдѣлить гущу окиси цинка отъ кристалловъ гидрацобензола; послѣдніе остаются на ситѣ; ихъ промываютъ сильно охлажденнымъ (льдомъ) разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты. Выходъ около 80 %.

2) Въ колбу наливаютъ растворъ 10 гр. ацобензола въ 100 гр. спирта (95—96 %), прибавляютъ растворъ 4 гр. ѣдкаго натра въ 8 к. см. воды, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и воронкой съ краномъ и нагрѣваютъ смѣсь до кипѣнія. Послѣ этого къ кипящему раствору черезъ воронку постепенно, малыми порціями прибавляютъ цинковую пыль до тѣхъ поръ, пока оранжевокрасный растворъ ацобензола не обезцвѣтится окончательно, что послужитъ указаніемъ на конецъ про-

цесса восстановления и на образование раствора гидрацобензола; для этого потребуется приблиз. 10 гр. цинковой пыли. Безцветный горячий раствор фильтруют в стакан с раствором 40 к. см. водного раствора сернистой кислоты в 200 к. см. воды, причем получается осадок гидрацобензола; этот осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей сернистую кислоту, отжимают между листами пропускной бумаги и перекристаллизовывают из лигроина. Выход 80—90 % от вычисленного по теории. Т. пл. 126.

3) В лабораторный стакан наливают (к. ж.) смесь 20 гр. нитробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокислого натрия и 200 куб. с. 70 %-ого спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). После этого опускают внутрь стакана; глиняный цилиндр и вливают (ан. ж.) в последний насыщенный на холоду раствор соды. Electroдами служат никелевые пластинки или платиновые сетки. Плотность тока до 10 А. (max.) на 100 кв. с. Спиртовый раствор нагревают в водяной бане почти до кипения (испар. спирт подливают) и замыкают ток; после прохода 17,3 амперчасов и начала выделения водорода электролиз продолжают при силе тока (max.) 2 до 3 А. на 100 кв. с. еще около 4,75 амперчасов. При очень слабом выделении водорода красная катодная жидкость светлѣет. После окончания реакции весь прибор ставят в холодную воду и пропускают еще около $\frac{1}{2}$ амперчаса при незначительной плотности тока (около $\frac{1}{2}$ А.); при этом выделяются бѣлые кристаллы гидрацобензола; их быстро отфильтровывают, промывают разбавленной уксусной кислотой, затем спиртом, наконец лигроном и просушивают. Фильтрат вливают в стакан с водой (200 куб. с.), к которой было предварительно прибавлено несколько капель сернистаго аммония; при этом осѣдает остаток гидрацобензола, с этим последним

для чего требуется отъ $\frac{1}{2}$ до нѣсколькихъ часовъ времени. Часть ацобензола выкристаллизовывается и отфильтровывается; изъ оставшейся жидкости извлекаютъ оставшійся ацобензолъ эфиромъ, или перегоняютъ парами воды или осаждаютъ прибавкой воды. Сырой ацобензолъ перекристаллизовываютъ изъ спирта или лигроина. Выходъ около 95 0/0 теоретическаго.

Опытъ. Нагрѣваютъ нѣсколько кристалловъ ацобензола въ пробиркѣ надъ свободнымъ пламенемъ до кипѣнія. Выдѣляется красный паръ, который при охлажденіи снова конденсируется въ кристаллы.

LXXVIII примѣръ. Гидрацобензолъ.

1) Въ круглую колбу вносятъ смѣсь 50 гр. нитробензола, 150 к. см. раств. ѣдкаго натра 40^0 Вѣ, 50 к. см. воды и 25 к. см. спирта; колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и черезъ послѣдній при постоянномъ помѣшиваніи смѣси прибавляютъ малыми порціями 88 гр. цинковой пыли. Реакція сопровождается выдѣленіемъ тепла и заканчивается спустя $2\frac{1}{2}$ часа. Все оставляютъ стоять до утра и разбавляютъ водой. Смѣсь просѣиваютъ, чтобы отдѣлить гущу окиси цинка отъ кристалловъ гидрацобензола; послѣдніе остаются на ситѣ; ихъ промываютъ сильно охлажденнымъ (льдомъ) разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты. Выходъ около 80 0/0.

2) Въ колбу наливаютъ растворъ 10 гр. ацобензола въ 100 гр. спирта (95—96 0/0), прибавляютъ растворъ 4 гр. ѣдкаго натра въ 8 к. см. воды, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и воронкой съ краномъ и нагрѣваютъ смѣсь до кипѣнія. Послѣ этого къ кипящему раствору черезъ воронку постепенно, малыми порціями прибавляютъ цинковую пыль до тѣхъ поръ, пока оранжевокрасный растворъ ацобензола не обезцвѣтится окончательно, что послужитъ указаніемъ на конецъ про-

цесса восстановления и на образование раствора гидрацобензола; для этого потребуется приблиз. 10 гр. цинковой пыли. Безцветный горячий раствор фильтруют в стакан с раствором 40 к. см. водного раствора сернистой кислоты в 200 к. см. воды, причем получается осадок гидрацобензола; этот осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей сернистую кислоту, отжимают между листами пропускной бумаги и перекристаллизовывают из лигроина. Выход 80—90 % от вычисленного по теории. Т. пл. 126.

3) В лабораторный стакан наливают (к. ж.) смесь 20 гр. нитробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокислого натрия и 200 куб. с. 70%-ого спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). После этого опускают внутрь стакана; глиняный цилиндр и вливают (ан. ж.) в последний насыщенный на холоду раствор соды. Electroдами служат никелевые пластинки или платиновые сетки. Плотность тока до 10 А. (max.) на 100 кв. с. Спиртовый раствор нагревают в водяной бане почти до кипения (испар. спирт подливают) и замыкают ток; после прохода 17,3 амперчасов и начала выделения водорода электролиз продолжают при силе тока (max.) 2 до 3 А. на 100 кв. с. еще около 4,75 амперчасов. При очень слабом выделении водорода красная катодная жидкость светлеть. После окончания реакции весь прибор ставят в холодную воду и пропускают еще около $\frac{1}{2}$ амперчаса при незначительной плотности тока (около $\frac{1}{2}$ А.); при этом выделяются белые кристаллы гидрацобензола; их быстро отфильтровывают, промывают разбавленной уксусной кислотой, затем спиртом, наконец лигроином и просушивают. Фильтрат вливают в стакан с водой (200 куб. с.), к которой было предварительно прибавлено несколько капель сернистаго аммония; при этом оседает остаток гидрацобензола, с этим последним

поступаютъ по предыдущему. Сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Выходъ около 90 0/0.

Опытъ. Нѣсколько кристалловъ гидроцобензола нагреваютъ въ пробиркѣ до кипѣнія, причемъ безцвѣтное тѣло окрашивается въ красный цвѣтъ и образуются ацобензолъ и анилинъ.

LXXIX примѣръ. Гидрокориичная кислота.

Въ лабораторную стеклянку съ притертой пробкой, емкостью около 200 к. см. вносятъ 10 гр. коричной кислоты и прибавляютъ такое количество сильно разведеннаго раствора ѣдкаго натра, чтобы вся коричная кислота перешла въ растворъ и жидкость показывала только самую слабую щелочную реакцію (*); затѣмъ, при сильномъ встряхиваніи постепенно (небольшими кусочками) прибавляютъ приблиз. 200 гр. амальгамы натрія (2—2¹/₂ 0/0) и оставляютъ до окончанія процесса возстановленія. Послѣ того какъ амальгама натрія обратится въ жидкость, реакціонную смѣсь слегка нагреваютъ еще короткое время на водяной банѣ; затѣмъ щелочную жидкость сливаютъ съ ртути въ лабораторный стаканъ, подкисляютъ соляной кислотой 1) причемъ выдѣляется гидрокориичная кислота въ большинствѣ случаевъ въ видѣ масла. При охлажденіи ледяной водой и потираніи стеклянной палочкой маслянистое вещество застываетъ въ кристаллическую массу; послѣднюю отжимаютъ между листами пропускной бумаги и перекристаллизовываютъ изъ воды, соблюдая только что сказанное (**), 2) послѣ подкисленія кипятятъ, прибавляютъ

(*) Если при этомъ выдѣлится осадокъ натровой соли коричной кислоты, то это укажетъ на то, что прибавлено слишкомъ много ѣдкаго натра.

(**) Причина образованія маслянистаго вещества вмѣсто кристалловъ заключается въ низкой точкѣ плавленія послѣднихъ.

такое количество горячей воды, чтобы выдѣлившаяся вначалѣ маслянистая масса перешла въ растворъ, переливаютъ въ кристаллизационную чашку и оставляютъ стоять до выдѣленія кристалловъ образовавшейся коричной кислоты. Выходъ 8—9 гр. Т. пл. 47°.

LXXX примѣръ. Фенилгидрацинъ.

I. 1) Въ лабораторный стаканъ наливаютъ 40 гр. конц. соляной кислоты и 75 к. см. воды; охлаждаютъ льдомъ, приливаютъ при помѣшиваніи 10 гр. свѣжаго анилина. 2) Растворяютъ 10 гр. азотистокислаго натра въ 30 к. см. воды. Къ первому охлажденному раствору прибавляютъ медленно при помѣшиваніи второй растворъ до тѣхъ поръ, пока іодкаліумкрахмальная бумажка не обнаружитъ свободной азотистой кислоты. Полученный діаторстворъ насыщаютъ поваренной солью (приблиз. 30 гр.), сливаютъ съ нерастворившейся соли, охлаждаютъ льдомъ, прибавляютъ охлажденного раствора 60 гр. хлористаго олова въ 25 гр. конц. соляной кислоты и оставляютъ стоять. Спустя нѣсколько часовъ отфильтровываютъ образовавшийся солянокислый фенилгидрацинъ, промываютъ небольшимъ количествомъ насыщеннаго раствора поваренной соли, отжимаютъ между листами пропускной бумаги, переносятъ въ колбу и обрабатываютъ излишкомъ раствора ѣдкаго натра. Выдѣлившійся маслообразный фенилгидрацинъ извлекаютъ эфиромъ; эфирный растворъ просушиваютъ прокаленнымъ поташемъ, переливаютъ въ фракціонную колбу, отгоняютъ эфиръ и дестиллируютъ въ вакуумѣ; или же (вмѣсто послѣдняго) сырой фенилгидрацинъ сильно охлаждаютъ (охладительной смѣсью) и отдѣляютъ затвердѣвшую массу отъ жидкости.

II. Въ лабораторный стаканъ наливаютъ 100 к. см. соляной кислоты, при помѣшиваніи прибавляютъ 10 гр. свѣжаго анилина и охлаждаютъ льдомъ, къ смѣси при-

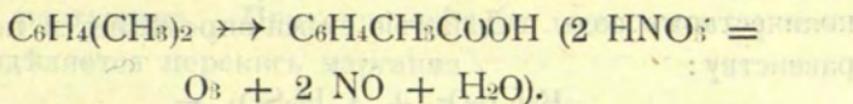
бавляютъ медленно и при помѣшиваніи растворъ 10 гр. азотистокислсго натра въ 50 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока взятая проба, разведенная водой, не дасть свободной азотистой кислоты (іодкаліумкрахмальная бумажка). Діацорастворъ обрабатываютъ при помѣшиваніи охлажденнымъ растворомъ 60 гр. хлористаго олова въ 50 к. см. конц. соляной кислоты; при этомъ выдѣляется кристаллическая гуща солянокислаго фенилгидрацина. Спустя нѣсколько часовъ отфильтровываютъ и поступаютъ по вышеописанному.

Окисленіе.

Помощію окисленія можно превратить многія ароматическія соединенія въ ароматическія кислоты, альдегиды, кетоны и пр.; напр. толуоль можно перевести въ бензойную кислоту и бенцъальдегидъ, антраценъ — въ антрахинонь, нафталинъ во фталовую кислоту, анилинъ въ хинонь и пр.

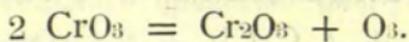
Для окисленія примѣняютъ слѣдующія вещества. Имѣются такія соединенія (напр. лейкосоединенія пигментовъ), которыя можно окислить простымъ продуваніемъ воздуха. Болѣе энергичное окисленіе достигается посредствомъ выдѣляющагося *in statu nascendi* кислорода или озона; напр. эти оба окислителя превращаютъ изо-эйженоль, $C_6H_5.(CH = CH.CH_3).OCH_3.OH$ (1, 3, 4) въ ванилинъ, $C_6H_5.CHO.OCH_3.OH$ (1, 3, 4). Окислительное дѣйствіе легко регулировать, такъ какъ озонъ разбавленъ кислородомъ и его можно примѣнять во время реакціи въ любомъ количествѣ. Реакціонная температура находится между 40 и 50°. Нѣкоторыя соединенія, напр. бензолъ, отъ дѣйствія озона легко разрушаются. Разбавленная азотная кислота (1 об. конц. азотной кислоты и 3 объема воды). Разбавленіе азотной кислоты необходимо для того, чтобы по возможности устранить нитрированіе. Окисленіе

часто производится при температурѣ кипѣнія. Азотная кислота данной концентраціи дѣйствуетъ умѣренно, почему она и примѣняется въ тѣхъ случаяхъ, когда желательно умѣренное окисленіе; напр. если въ ароматическомъ ядрѣ съ нѣсколькими боковыми цѣпями подлежатъ окисленію только часть таковыхъ:

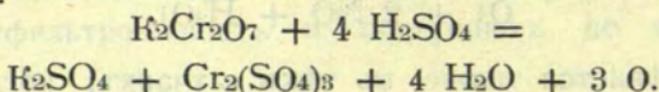


Она примѣняется также въ тѣхъ случаяхъ, когда другія окислительныя средства совершенно разрушаютъ, можно сказать, сжигаютъ данное вещество; напр. это часто случается при окисленіи ортопроизводныхъ.

Для окисленія ароматическихъ соединенийъ съ боковыми цѣпями, спиртовъ, кетоновъ и пр. часто прибѣгаютъ къ хромовой кислотѣ. Хромовая кислота примѣняется или въ видѣ ея ангидрида или въ видѣ солей. Ангидридъ хромовой кислоты примѣняется въ конц. водномъ, 10 0/0 ледяномъ уксуномъ или уксуснокисломъ ангидридномъ, или 30 0/0 сѣрноукисломъ растворахъ. Вещество растворяютъ въ ледяномъ уксусѣ или 20—50 0/0 сѣрной кислотѣ. Въ общемъ окисленіе осуществляется правильнѣе всего въ уксуснокисломъ растворѣ. Прибавка кислоты необходима въ видахъ предупрежденія выдѣленія окиси хрома. Реакціонную смѣсь сначала поддерживаютъ при температурѣ 45—50°, а затѣмъ при — 60—70° до конца реакціи, распознаваемой или по переходу зеленаго цвѣта въ буроватый или по другимъ признакамъ. Послѣ этого смѣсь выливаютъ въ воду, причемъ осаждаются реакціонный продуктъ. Если при этомъ примѣшанъ исходной матеріалъ, летучій съ парами воды, то насыщаютъ амміакомъ и отдестилировываютъ. При окисленіи двѣ молекулы хромовой кислоты даютъ три атома кислорода:

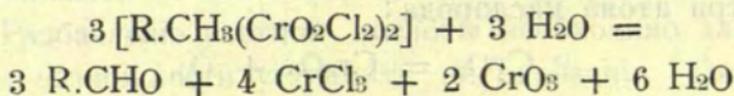


Бихроматъ натрія или каляя примѣняется въ водномъ растворѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой; такой растворъ называется смѣсью хромовой кислоты. Для окисленія ароматическихъ углеводовъ наиболѣе пригодной оказалась слѣд. смѣсь: 100 ч. двуххромоксида каляя и 138 ч. концентрированной сѣрной кислоты, разбавленной двойнымъ количествомъ воды. Дѣйствіе смѣси опредѣляется по слѣд. равенству:

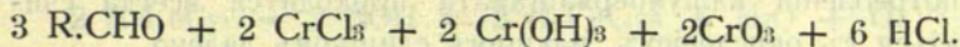
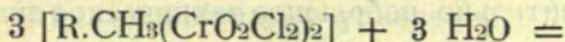


Способъ примѣненія зависитъ отъ постоянства или распадемости исходныхъ матеріаловъ или реакціонныхъ продуктовъ. Воздѣйствіе умѣряется охлажденіемъ. Маслянистыя вещества разбавляютъ растворителями, напр. толуоль, ксилоль и др. и затѣмъ сильно смѣшиваютъ съ воднымъ растворомъ. Затѣмъ, регулируютъ реакцію медленнымъ прибавленіемъ обрабатываемаго вещества или окисляющаго средства.

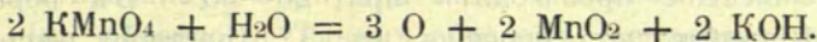
При окисленіи углеводовъ хромильхлоридомъ поступаютъ слѣд. образомъ. Данный углеводородъ растворяютъ въ хлороформѣ или сѣрнистомъ углеродѣ и осторожно обрабатываютъ такимъ же растворомъ необходимаго количества хромильхлорида — при охлажденіи. Образовавшійся промежуточный продуктъ — осадокъ двойной соли углеводорода и хромильхлорида, общаго состава $\text{X}_2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2$, собираютъ, высушиваютъ и постепенно вносятъ въ воду; при этомъ продуктъ расщепляется на альдегидъ, хромъхлоридъ и хромовую кислоту; послѣдняя дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ. Энергичное дѣйствіе хромовой кислоты устраняютъ одновременнымъ пропусканіемъ сѣрнистой кислоты. Во многихъ случаяхъ реакція идѣтъ въ высшей степени бурно (граничитъ со взрывомъ).



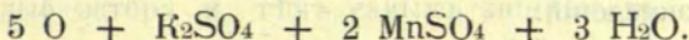
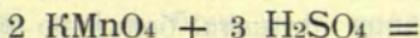
или



Калиумъперманганатомъ можно окислять уже при обыкновенной температурѣ въ нейтральномъ, щелочномъ и въ кислотомъ растворахъ. При окисленіи въ щелочномъ растворѣ выдѣляется перекись марганца :



Такимъ образомъ двѣ молекулы перманганата даютъ въ щелочномъ растворѣ 3 атома активного кислорода. Въ кислотомъ (сѣрнокисломъ) растворѣ не выдѣляется перекись марганца, такъ какъ послѣдняя растворяется въ сѣрной кислотѣ съ выдѣленіемъ кислорода образуя закисную соль марганца :



Двѣ молекулы перманганата даютъ, слѣдов. въ кислотомъ растворѣ 5 атомовъ дѣйствующаго кислорода.

Окислительный процессъ осуществляется уже при обыкновенной температурѣ, но въ большинствѣ случаевъ окисленіе производятъ при 80—90°. Конецъ реакціи можно узнать по наступившему постоянному розовому окрашиванію. Работа усложняется тѣмъ обстоятельствомъ, что въ данномъ случаѣ расходуются большія количества жидкости. (Въ большинствѣ случаевъ примѣняется 2—5 %-ный растворъ перманганата). Если образующаяся (при окисленіи щелочь дѣйствуетъ неблагоприятно, то въ реакціонную смѣсь пропускаютъ угольную кислоту; если же вредно дѣйствуютъ большія количества кислоты, то прибавляютъ попеременно небольшія части кислоты и перманганата. Излишекъ окислительнаго средства разрушаютъ спиртомъ или сѣрнистой кислотой.

Окисленіе помощію перманганатовъ и манганатовъ имѣеть сравнительно небольшое техническое значеніе. При употребленіи калиумперманганата приходится всегда считаться съ окисленіемъ, идущимъ слишкомъ далеко.

Перекись марганца примѣняется при введеніи гидроксильныхъ группъ (напр. въ производныхъ ализарина) или при болѣе сильныхъ окисленіяхъ органическихъ соединений (напр. при полученіи альдегидовъ).

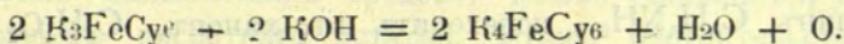
Окисленіе производятъ при 20—30°. Въ первомъ случаѣ прибавляютъ перекись къ 3% раствору вещества въ конц. сѣрной кислотѣ, — во второмъ случаѣ перекись вносятъ постепенно въ смѣсь умѣренно разбавленной сѣрной кислоты (60%) и вещества. Конечный продуктъ выдѣляютъ изъ реакціонной смѣси непосредственно, разбавленіемъ смѣси, кипяченіемъ смѣси и послѣдующей фильтраціей, экстрагированіемъ, отгонкой паромъ и т. д.

Перекись свинца служитъ большею частью для болѣе легкихъ окисленій.

Перекисью свинца окисляютъ 2—5% растворы веществъ.

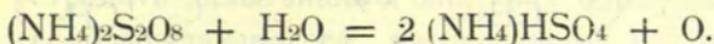
Кислыя, трудно растворимыя въ водѣ вещества прибавляютъ къ 2—3%-ой суспензціи перекиси марганца въ видѣ концентрированныхъ (10—20%) растворовъ ихъ солей; послѣ этого подкисляютъ при помѣшиваніи разбавленной сѣрной кислотой; по окончаніи реакціи осаждаютъ свинецъ содой и извлекаютъ готовый продуктъ изъ реакціонной смѣси. Основные вещества растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ; полученный (приблиз. 10%) растворъ вливаютъ въ разбавленный растворъ уксусной кислоты такъ, чтобы образовался 2—4% растворъ; къ послѣднему прибавляютъ гущу (приблиз. 35%) перекиси свинца, и, по окончаніи реакціи, осаждаютъ свинецъ растворомъ сѣрнокислаго натра. Перекись марганца, окислы кобальта и никкеля примѣняются весьма часто для перевода СН_3 группы въ СНО группу.

Желѣзосинеродистый калий окисляетъ въ щелочномъ растворѣ по слѣд. реакціонному уравненію:



Ангидридъ сѣрной кислоты смѣшиваютъ съ веществомъ въ видѣ 70—80% дымящейся сѣрной кислоты (70—80%) и оставляютъ стоять сутки при температурѣ 35—40° (не выше); послѣ этого смѣсь вносятъ въ обыкновенную концентрированную сѣрную кислоту и затѣмъ въ ледяную воду (не обратно!). Такимъ образомъ гидроксилируютъ напр. производныя алицирина. Концентрированная сѣрная кислота отдаетъ кислородъ ароматическимъ соединеніямъ при 200—300°, причемъ выдѣляется сѣрнистая кислота. Вещества (напр. нафталинъ) нагрѣваютъ до указанной температуры въ видѣ 8—10% раствора. Съ цѣлью уменьшенія окислительной силы прибавляютъ кристал. борной кислоты (1 ч. веш. и 1 ч. борн. к.); послѣдняя образуетъ борнокислые эстера и тѣмъ самымъ защищаетъ образующіяся гидроксильныя группы; помощью этого средства можно остановить окисленіе на любой стадіи развитія. Реакціонный продуктъ осаждаютъ вливаніемъ всей смѣси въ воду. Съ цѣлью повышенія окислительнаго дѣйствія прибавляютъ сѣрнокислой ртути, которая обусловливаетъ отщепленіе вступившихъ сульфогруппъ.

Аммоніумъ-перъ-сульфатъ отдаетъ кислородъ по слѣдующему равенству:

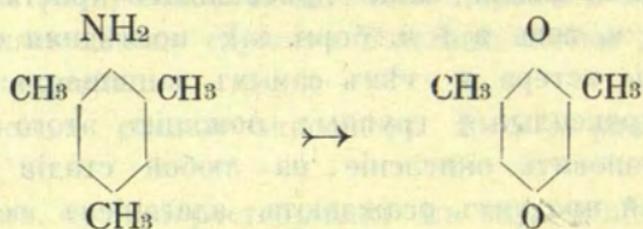


Изъ органическихъ окислителей примѣняется нитробензолъ.

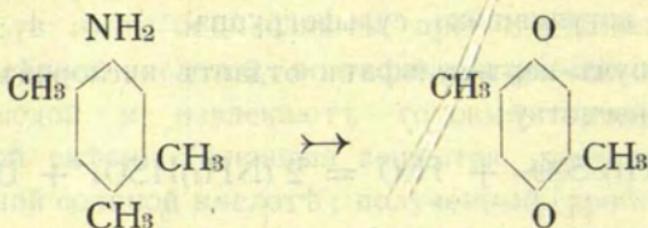
Многіе первичныя ароматическія амины превращаются при окисленіи хромовой кислотой въ хиноны. Процессъ окисленія невозможно выразить посредствомъ простаго реакціоннаго равенства, но сущность такового заключается въ томъ, что амидогруппа и одновременно водородный

атомъ, находящійся въ р-положеніи по отношенію къ ней (амидогруппѣ) замѣщаются двумя атомами кислорода. Напр. анилинъ, $C_6H_5NH_2$, переходитъ въ хинонъ, $C_6H_4O_2$; ортолуидинъ, (о) — $C_6H_4NH_2CH_3$, переходитъ въ толухинонъ, $C_6H_3CH_3O_2$.

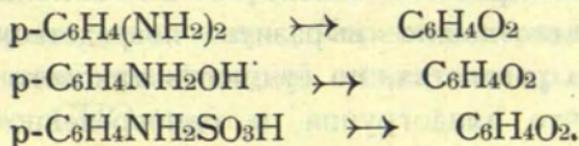
Склонность къ образованію хиноновъ настолько велика, что даже въ тѣхъ случаяхъ, когда р-положеніе по отношенію къ амидогруппѣ занято алкильнымъ остаткомъ, — все-таки образуется хинонъ, причемъ алкильный остатокъ отщепляется. Слѣдуетъ добавить, что реакція хотя и удается, но плохо. Напр. съ этимъ обстоятельствомъ приходится считаться при обработкѣ р-толуидина и *as*-*m*-ксилидина. Однако, въ нѣкоторыхъ случаяхъ выходъ хинона получается сравнительно удовлетворительнымъ; напр. при окисленіи мезидина (получается *m*-ксийлохинонъ):



или псевдокумидина (получается р-ксийлохинонъ):

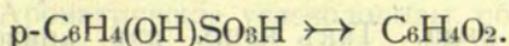
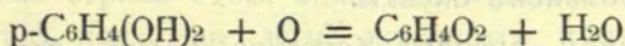


Если р-мѣсто занято амидо-, окси- или сульфогруппой, то при окисленіи они отщепляются и безъ всякаго затрудненія образуются хиноны:



Реакціонная способность амидогруппы по отношенію къ дѣйствию окисляющихъ средствъ весьма ослабляется присутствіемъ кислотнаго остатка. Этимъ обстоятельствомъ пользуются въ томъ случаѣ, когда желательно окислить амины, сохраняя амидогруппы; напр. чтобы окислить о-толуидинъ въ антраниловую кислоту, то можно повести окисленіе по слѣд. схемѣ: о-толуидинъ \rightarrow ацетъ-о-толуидидъ \rightarrow ацетъ-антраниловая кислота \rightarrow антраниловая кислота.

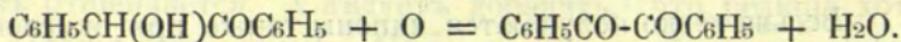
Весьма легко получаютъ хиноны также при окисленіи р-діокси соединений, а также р-сульфо кислотъ одноатомнаго фенола:



Хиноны представляютъ собою соединенія желтаго цвѣта; они обладаютъ весьма характернымъ запахомъ, легко летучи (хотя и съ незначительнымъ разложеніемъ) съ парами воды и даже нѣсколько летучи съ парами эфира. При возстановленіи хиноны воспринимаетъ два атома водорода и переходятъ въ гидрохиноны.

При окисленіи ароматич. вторичныхъ спиртовъ получаютъ кетоны. Практическое значеніе сильно уменьшается тѣмъ обстоятельствомъ, что во многихъ случаяхъ нельзя устранить дальнѣйшаго окисленія образовавшагося хинона, сопровождающагося распаденіемъ молекулы и образованіемъ кислотъ. Если же исключена возможность дальнѣйшаго окисленія, то въ такихъ случаяхъ вторичные спирты окисляются въ кетоны безъ всякихъ затрудненій; напр. бенцъ-гидроль (дифенилькарбиноль), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$, легко окисляется въ соответствующій кетонъ, а именно въ бензофенонъ (дифениль-кетонъ), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$. Однако въ данномъ случаѣ этотъ способъ не имѣетъ большого значенія. Какъ оксидационныя средства примѣняются

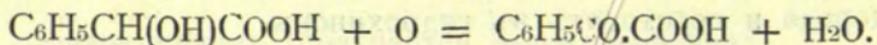
каліумъперманганатъ, азотная кислота или хромовая кислота. Вторичные ароматическіе спирты, которые содержатъ еще и другія группы, также окисляются въ соотвѣтствующіе кетоновыя соединенія; такимъ образомъ изъ оксикетоновъ получаютъ дикетоны; напр. бензиль изъ бензоина, у котораго алькогольная группа окисляется въ кетонъ; послѣдній окисляется настолько легко, что возстановляетъ растворъ Фелинга уже при обыкновенной температурѣ съ образованіемъ бензила (добензоиль).



Бензиль относится какъ дикетонъ, образуя, напр. съ гидроксилъаминомъ оксимы.

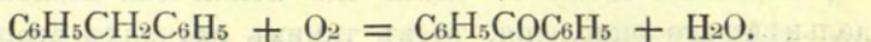
Также и аналоги бензоина даютъ при окисленіи тѣла бензиловаго ряда. Такъ напр. изъ анизоина получаютъ анизиль ($C_6H_5O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OSH_3$), изъ куминоина-кумпиль ($C_3H_7.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4C_3H_7$).

Изъ оксикислотъ получаютъ кетокислоты, напр. при окисленіи миндальной кислоты (фенилъгликоловая кислота) получается бензоильмуравьиная кислота:



При окисленіи, сопровождаемомъ распаденіемъ молекулы также часто образуются различныя кетоны.

Многіе углеводороды непосредственно окисляются въ кетоны. Такъ, напр. дифенилъметанъ даетъ при окисленіи хромовой кислотой дифенилъ-кетонъ (бензофенонъ):

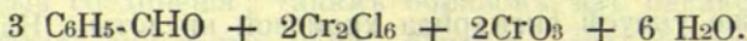
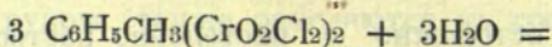


Но по этому способу можно приготовить кетоны только изъ такихъ углеводородовъ, у которыхъ предназначенная къ окисленію метиленовая группа (= CH_2) соединена съ двумя ароматическими остатками. Реакція у такихъ соединеній идетъ въ большинствѣ случаевъ безъ всякихъ затрудненій и наиболее гладко, если вести работу слѣдую-

щимъ образомъ. Углеводородъ растворяють въ ледяномъ уксуcъ, нагрѣвають до кипѣнія и къ кипящему раствору прибавляютъ осторожно и постепенно растворъ въ ледяномъ же уксуcъ ангидрида хромовой кислоты. Какъ окислительныя вещества примѣняются также двуххромоксиcый калий и cѣрная кислота или азотная кислота.

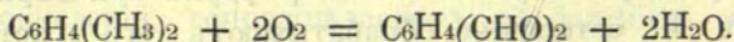
Если данный углеводородъ содержитъ еще и метиловыя группы, то послѣднія можно, по желанію, окислить, причеиъ получится уже не обыкновенный кетонъ, а кетоновая кислота. При осторожной обработкѣ такого соединения можно ограничиться окисленіемъ только метиленовой группы, такъ какъ она легче окисляется, чѣмъ метиловая группа. Ароматическіе углеводороды, обладающіе боковою цѣпью, можно путемъ окисленія перевести въ ароматическіе альдегиды или карбоновыя кислоты. Если боковыя цѣпи ароматическихъ углеводородовъ содержатъ метиловыя группы, то послѣднія можно путемъ окисленія непосредственно превращать въ альдегидныя группы. Какъ окислительное средство, въ данномъ случаѣ, примѣняется хромилъхлоридъ, съ CrO_2Cl_2 (реакція Etard'a). Подобный углеводородъ растворяють въ хлороформѣ или cѣрнистомъ углеродѣ и осторожно обрабатываютъ его растворомъ необходимаго количества хромилъ-хлорида въ тѣхъ же растворителяхъ. При этомъ каждая молекула углеводорода образуетъ съ двумя молекулами хромилъхлорида аддиціонныя соединения, получающіяся въ видѣ осадка; этотъ осадокъ собирають и, послѣ высушиванія, вносятъ въ воду. Въ водѣ происходитъ распаденіе двойного соединения съ образованіемъ альдегиднаго соединения; образующаяся же при этомъ хромовая кислота возстановляется пропусканіемъ cѣрнистой кислоты, такъ какъ, въ противномъ случаѣ, наступаетъ дальнѣшее окисленіе альдегида; напр. толуоль, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, даетъ съ хромилъхлоридомъ аддиціонный про-

дуктъ $C_6H_5CH_3(CrO_2Cl_2)_2$, который распадается въ водѣ съ образованіемъ бенцъальдегида:



Къ сожалѣнію эта реакція на практикѣ часто не удается; выходы, въ большинствѣ случаевъ, также неудовлетворительны.

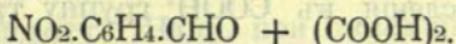
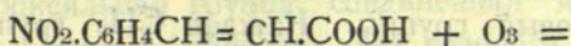
Если ароматическое вещество содержитъ много боковыхъ цѣпей, то наиболѣе длинная изъ нихъ затрагивается окислительнымъ процессомъ раньше всѣхъ остальныхъ; при этомъ эти, болѣе длинныя, цѣпи не разрываются, какъ въ другихъ случаяхъ, о которыхъ будетъ сказано ниже, но, въ большинствѣ случаевъ, окисляется метиловая группа (образуя альдегидную группу), стоящая въ концѣ цѣпи. Иногда, все таки, образуются и кетоны. Напр. этиль-метильбензолъ, $C_6H_4(CH_3)CH_2CH_3$, даетъ метильфенилъацетъальдегидъ, $C_6H_4(CH_3)CH_2CHO$. Подобнымъ же окисляющимъ образомъ дѣйствуетъ иногда и хромовая кислота въ особенности въ присутствіи уксуснокислаго ангидрида. Такъ напр. изъ трехъ ксилоловъ образуются соответствующіе діальдегиды фталовыхъ кислотъ



Для прямого перевода метиловыхъ группъ въ альдегидныя группы какъ окислительное вещество наиболѣе пригоднымъ, повидимому, оказалась перекись марганца. По крайней мѣрѣ результаты подтверждаютъ это. Перекись марганца примѣняютъ или съ прибавкой умѣренно концентрированной сѣрной кислоты или какъ таковую при нагреваніи. Приблизительно тѣхъ же результатовъ можно достигнуть примѣненіемъ окисловъ кобальта и никкеля.

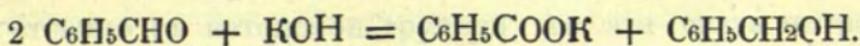
Иногда альдегиды образуются также и при окисленіи другихъ углеродныхъ соединеній, а именно, главнымъ образомъ, — ненасыщенныхъ соединеній, но молекула при

этомъ распадается. Напр. при окисленіи о-нитрокоричной кислоты получается о-нитробенцъальдегидъ:

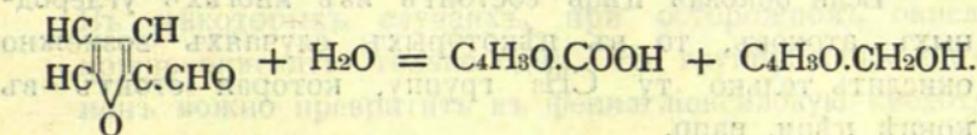


Необходимо устранить возможность дальнѣйшаго окисленія альдегидовъ, сопровождающагося образованіемъ кислотъ; это достигается тѣмъ, что во время реакціи вводятъ какой нибудь индифферентный растворитель, напр. бензолъ, который сейчасъ же, по мѣрѣ образованія альдегида, растворяетъ послѣдній и удаляетъ изъ оксидационной среды. Окислительнымъ средствомъ, въ большинствѣ случаевъ, служитъ разведенный растворъ калиумъперманганата.

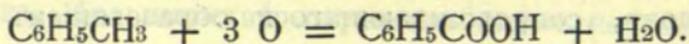
Что касается до свойствъ ароматическихъ альдегидовъ, то однимъ изъ самыхъ интересныхъ является слѣдующее. Въ противоположность многимъ альдегидамъ жирнаго ряда, разлагающимся при посредствѣ щелочей съ образованіемъ сложныхъ высокомолекулярныхъ тѣлъ т. н. альдегидныхъ смоль, ароматическіе альдегиды реагируютъ при подобныхъ обстоятельствахъ безъ всякихъ уклоненій въ сторону отъ нормальнаго хода взаимодѣйствія. Двѣ молекулы ароматическаго альдегида вступаютъ въ реакцію съ одной молекулой гидрата калия, причемъ одна альдегидная молекула окисляется съ образованіемъ соответствующей кислоты, а другая — восстанавливается въ первичный спиртъ:



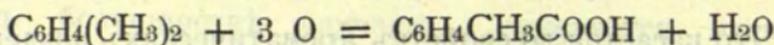
Альдегидъ фурфурана, фурфуроль, при подобныхъ обстоятельствахъ переходитъ въ пироглицистую кислоту и фурфуроловый спиртъ.



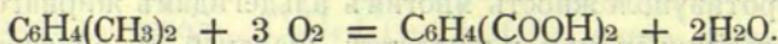
Перейдемъ теперь къ полному окисленію боковыхъ цѣпей жирнаго ряда, находящихся при бензойномъ ядрѣ, т. е. въ карбоновыя группы. Каждая CH_3 группа требуетъ для своего окисленія въ COOH группу три кислородныхъ атома. Такимъ образомъ изъ толуола образуется при окисленіи бензойная кислота:



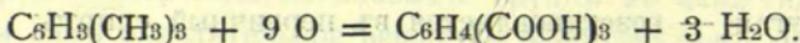
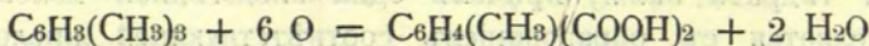
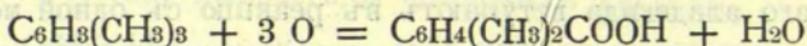
Если при бензойномъ ядрѣ находятся многія метиловыя группы (или цѣпи), то, смотря по энергіи окисленія, могутъ окислиться все метиловыя группы или часть таковыхъ. Такимъ образомъ при окисленіи ксилола можетъ получиться: или толуиловая кислота:



или фталовая кислота:

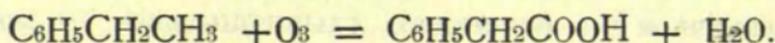


При окисленіи мезитилена (1, 3, 5-триметиль-бензола, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$), посредствомъ азотной кислоты (хромовокислотной смѣсью онъ сжигается) боковыя цѣпи окисляются одна за другой по очереди:

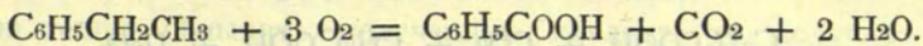


Во всѣхъ упомянутыхъ и другихъ случаяхъ весьма часто бываетъ трудно устранить одновременное образованіе нѣсколькихъ тѣлъ.

Если боковая цѣпь состоитъ изъ многихъ углеродныхъ атомовъ, то въ нѣкоторыхъ случаяхъ возможно окислить только ту CH_3 группу, которая стоитъ въ концѣ цѣпи, напр.

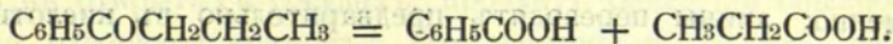


При энергичномъ окисленіи всѣ углеродные атомы, за исключеніемъ послѣдняго, отщепляются, причемъ образуется карбоксильная группа, соединенная непосредственно съ ядромъ; такимъ образомъ всѣ гомологи бензола даютъ бензойную кислоту. Напр. при окисленіи этилбензола:

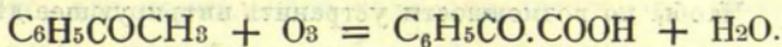


Если одновременно присутствуютъ метиловыя группы и болѣе длинныя боковыя цѣпи, то обыкновенно сначала окисляются болѣе длинныя боковыя цѣпи, причемъ иногда образуются кетоны какъ промежуточныя соединенія. Развѣтвленныя боковыя цѣпи легче окисляются, чѣмъ нормальныя. Взаимное положеніе боковыхъ цѣпей также вліяетъ на большую или меньшую легкость ихъ окисленія. Боковыя цѣпи, стоящія другъ къ другу въ пара-положеніи, окисляются легче, чѣмъ метаизомеры. Пара и метасоединенія окисляются въ карбоновыя кислоты помощію хромовой кислоты. Ортоизомеры въ нѣкоторыхъ случаяхъ совершенно не измѣняются отъ дѣйствія хромовой кислоты, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ совершенно разрушаются при обработкѣ этимъ оксидационнымъ средствомъ. Для окисленія ортопроизводныхъ наиболѣе пригоднымъ средствомъ считается калиумперманганатъ. Азотная кислота оказывается пригодной во всѣхъ случаяхъ, но, къ сожалѣнію, рядомъ съ окисленіемъ наблюдаются случаи нитрированія.

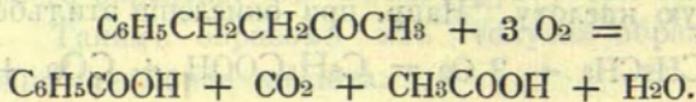
Если ароматическій остатокъ соединенъ непосредственно съ кетоновой группой, то эта связь не разрушается. Напр. изъ пропиленфенилкетона образуются бензойная кислота и пропионовая кислота:



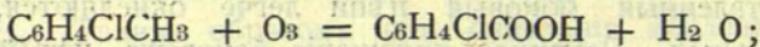
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при осторожномъ окисленіи, можно окислить только одну CH_3 группу, напр. ацетофенонъ можно превратить въ фенилглюкоксимовую кислоту:



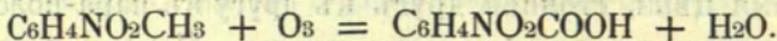
Если карбонильная группа стоит не прямо при бензойномъ ядрѣ, то она при окисленіи остается при остаткѣ жирнаго ряда; такимъ образомъ получаютъ бензойная кислота и кислота жирнаго ряда; напр.



При окисленіи субституированныхъ бензойныхъ гомологовъ получаютъ соотвѣтствующія субституированныя карбоновыя кислоты; напр. хлортолуоль переходитъ въ хлорбензойную кислоту:



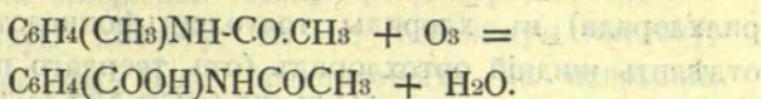
нитротолуоль-въ нитробензойную кислоту:



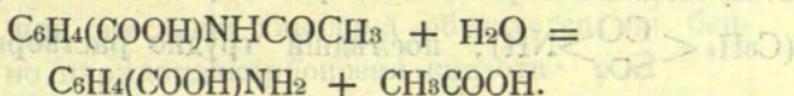
Положеніе субституэнта сильно вліяетъ на большую или меньшую легкость окисленія. Такъ напр. негативная группа, стоящая въ ортоположеніи, затрудняетъ окисленіе хромовой кислотой; ортонитрированные соединенія легко окисляются помощію ферриціанкаліума, но метанитросоединенія-съ большимъ трудомъ. Какъ окислительныя вещества примѣняютъ ангидридъ хромовой кислоты, растворенный въ ледяномъ уксуcѣ, или хромовокислотную смѣсь, или разбавленную (*) азотную кислоту (окисленіе приходится иногда вести при температурѣ кипѣнія) или калиум-перманганатъ (Дѣйствуетъ уже при обыкновенной температурѣ). Амины и фенолы, въ большинствѣ случаевъ; не окисляются непосредственно, но окольнымъ путемъ, а именно: амины переводятъ предварительно въ кислотныя производныя, — фенолы же-въ эстера. Если напр. хотятъ р-толуидинъ перевести въ р-амидобензойную кислоту, то

(*) Чтобы по возможности устранить нитрирующее дѣйствіе.

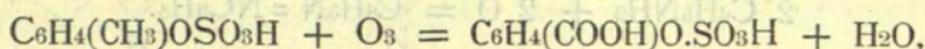
сначала амидогруппу ацетилируютъ и затѣмъ окисляютъ полученный ацеттолуидъ:



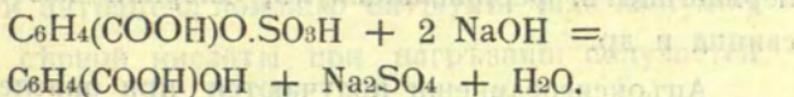
Если теперь обмылить полученную кислоту, то получимъ желанную р-амидобензойную кислоту.



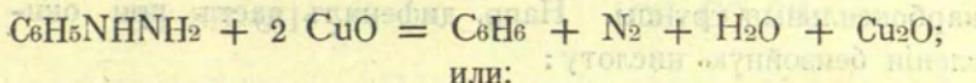
Если напр. хотятъ окислить крезоль, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$, то сначала приготавливаютъ его сѣрно-кислый или фосфорно-кислый эстеръ, окисляютъ таковой:



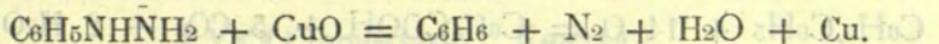
затѣмъ обмыливаютъ полученный реакціонный продуктъ:



Весьма интересны слѣдующія реакціи. Если прокипятить первичные гидрацины съ такими окислителями, какъ мѣдный купоросъ или хлорное желѣзо, то гидрациновый остатокъ замѣщается водородомъ; такимъ образомъ, напр. изъ фенилгидрацина можно получить бензолъ:



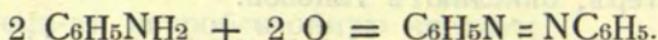
или:



Подобное окисленіе можно во многихъ случаяхъ производить въ открытыхъ сосудахъ; продуктъ окисленія обыкновенно отгоняютъ паромъ; его извлекаютъ затѣмъ изъ дистиллята помощію эфира, фильтраціей и т. п. Такъ какъ при окисленіи солянокислой соли гидрацина можетъ случиться, что на мѣсто гидрациноваго остатка вступитъ хлоръ, то для нормальнаго хода окислительнаго процесса лучше всего выдѣлять свободный гидрацинъ [изъ его

солянокислой соли ($C_6H_5NHNH_2HCl + O_2 = C_6H_5Cl + N_2 + 2H_2O$)]. Если перевести толуоль (помощію сульфурилхлорида) въ хлориды толуолеульфокислотъ (о- и р-), отдѣлить жидкій ортохлоридъ (отъ твердаго парахлорида), перевести его въ амидъ [$C_6H_4CH_3(1)SO_2NH_2(2)$], а послѣдній окислить помощію калиумперманганата, то получимъ вещество сладкаго вкуса — сахаринъ (или о-бензосульфинидъ: $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} > NH)$); послѣдній трудно растворимъ въ холодной водѣ (его натровая соль хорошо растворима —).

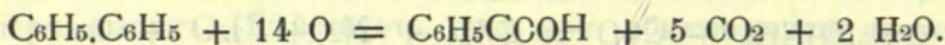
При окисленіи первичныхъ аромат. аминовъ получаютъ ацосоединенія, напр. изъ анилина — ацобензолъ:



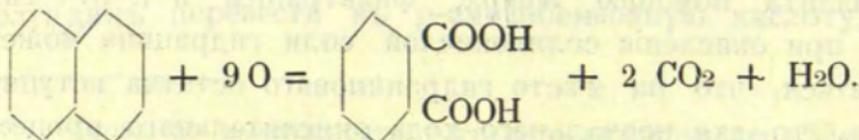
Для окисленія могутъ послужить слѣд. вещества: калиумперманганатъ, ферриціанкаліумъ, хлорная известь, окись свинца и др.

Ацѣтосоединенія получаютъ при окисленіи амидо-гидроксилъамидо- и ацосоединеній.

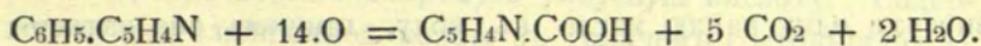
До сихъ поръ мы говорили о боковыхъ цѣпяхъ жирнаго ряда, которыя можно окислить до образованія карбоксильныхъ группъ. Если мы имѣемъ боковыя цѣпи ароматическаго ряда, то и таковыя могутъ быть окислены въ карбоксильныя группы. Напр. дифениль даетъ при окисленіи бензойную кислоту:



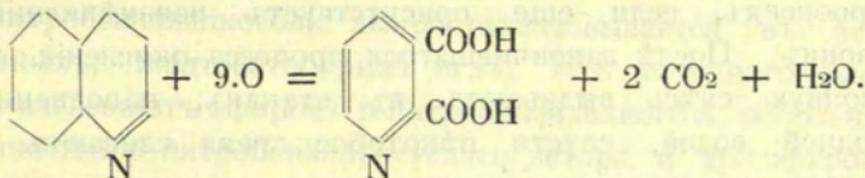
Тоже самое можно сказать относительно ароматическихъ ядеръ, конденсированныхъ съ первымъ ядромъ. Напр. нафталинъ даетъ при окисленіи фталовую кислоту:



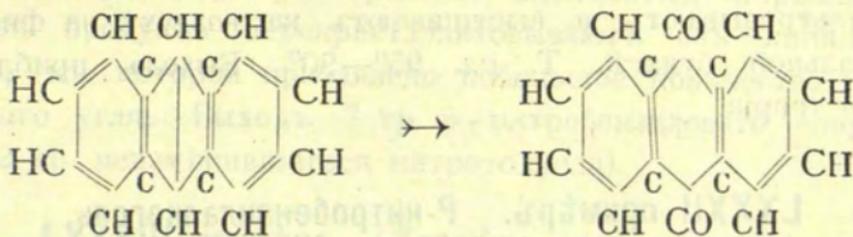
Если одновременно присутствуют гомоциклическія и гетероциклическія ядра, то первыя затрагиваются прежде всѣхъ процессами окисленія. Напр. фенилпиридинъ даетъ пиридинкарбоновую кислоту, но не бензойную кислоту, какъ это можно - бы было предположить на основаніи многого предыдущаго :



Также точно при окисленіи хинолина образуется не бензолдериватъ, но пиридиндикарбоновая кислота .



При окисленіи антрацена помощію натріумъ- (или калиумъ-) бихромата и сѣрной кислоты при нагрѣваніи получается антрахинонъ :



LXXXI примѣръ. Бензиль.

Сухой бензоинъ, 20 гр., растираютъ въ тонкій порошокъ, вносятъ въ колбу, прибавляютъ двойное по всѣму количеству чистой концентрированной азотной кислоты и, оставляя колбу открытой, переносятъ ее на водяную баню. Наступаетъ сильная реакція. При частомъ помѣшиваніи и встряхиваніи жидкости, послѣднюю нагрѣваютъ на сильно кипящей водяной банѣ впродолженіи 1¹/₂—2 часовъ.

Твердые кристаллы въ скоромъ времени превращаются въ желтое масло, которое вначалѣ представляетъ собою смѣсь бензила и бензоина. Частымъ помѣшиваніемъ достигается то, что масло приходитъ въ тѣсное соприкосновеніе съ кислотой. Полнѣйшее превращеніе бензоина обнаруживается пробю съ растворомъ Феллинга; для этой цѣли вносятъ одну каплю масла въ воду, причемъ она затвердѣваетъ въ видѣ кристалловъ, эти кристаллы растворяютъ въ спирту, разбавляютъ водой, прибавляютъ раствора Феллинга и нагрѣваютъ до 60—70°; при этомъ выдѣляется купрооксидъ, если еще присутствуетъ неизмѣнившійся бензоинъ. Послѣ закончившагося процесса окисленія реакціонную смѣсь выливаютъ въ стаканъ, наполненный холодной водой, спустя нѣкоторое время сливаютъ съ твердаго кристаллическаго вещества кислую жидкость, промываютъ многократно водой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги и перекристаллизовываютъ изъ горячаго спирта. Выдѣлившіеся кристаллы бензила въ видѣ прекрасныхъ большихъ шестистороннихъ желтыхъ призмъ отфильтровываютъ и высушиваютъ на воздухѣ на фильтровальной бумагѣ. Т. пл. 95°—90°. Выходъ приблиз. 90% теоріи.

LXXXII примѣръ. Р-нитробензилалкоголь.

Приборъ состоитъ изъ стакана со вставленнымъ въ него катодомъ въ видѣ цилиндра изъ листового свинца или никкелевой проволочной сѣтки и глинянымъ цилиндромъ съ анодомъ изъ листовой платины приблиз. 75 кв. с. каждой стороны или еще лучше платиновой проволочной сѣтки. Кат. ж. служитъ сѣрная кислота, уд. в. 1,6 до 1,7. Ан. ж. представляетъ собою смѣсь 15 гр. р-нитротолуола, 80 гр. ледяного уксуса, 15 конц. сѣрной кислоты и 7 гр. воды. Плотность тока на анодѣ около 1,5 А. на 100 кв. с.; плотн. т. на катодѣ произвольная. Напряженіе — 3,5 до

4,5 В. Весь прибор помещаютъ въ кипящую водяную баню и при такой температурѣ (100°) электролизируютъ въ продолженіе 10—12 часовъ (*). По окончаніи опыта изъ темнубурой анодной жидкости перегоняютъ водянымъ паромъ оставшійся неизмѣненнымъ р-нитротолуолъ (отчасти и р-нитробензиловый спиртъ) и уксусную кислоту. Содержимое дестилляціонной колбы въ горячемъ состояніи фильтруютъ черезъ двойной мокрый фильтръ. Оставшуюся смолу дважды вывариваютъ водою и фильтраты присоединяютъ къ первому фильтрату. Послѣ охладженія сырой р-нитробензилалкоголь выкристаллизовывается въ видѣ длинныхъ, желтоватобурыхъ иглъ. Изъ маточнаго раствора извлекаютъ эфиромъ р-нитробензилалкоголь, небольшое количество р-нитробензилуксуснаго эстера и др. эфировъ. Эфирную вытяжку помещаютъ на заранѣе нагрѣтую водяную баню и отгоняютъ эфиръ; остатокъ кипятятъ со спиртомъ, причѣмъ въ растворъ переходятъ р-нитробензиловый спиртъ и его эстеръ (который омыляютъ), а остается (0,1—0,5 гр.) кристал. желтоватый порошокъ. Сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ кипящей воды, къ которой прибавлено небольшое количество животного угля. Выходъ 7 гр. р-нитробензиловаго спирта (1—2 гр. неизмѣнившагося нитротолуола).

LXXXIII примѣръ. Теревталовая кислота.

Въ фарфоровую чашку наливаютъ 250 к. см. воды, растворяютъ 3 гр. ѣдкаго натра, прибавляютъ 5 гр. р-то-

(*) Необходимо замѣтить, что даже при подобной незначительной плотности тока использовать дѣйствіе анода удастся далеко не вполне; для достиженія цѣли необходимо ввести въ три раза большее количество электричества, чѣмъ слѣдуетъ по теоріи. Въ то время какъ на анодѣ постоянно выдѣляется кислородъ, на катодѣ не наблюдается выдѣленія газа, такъ какъ весь водородъ идетъ на возстановленіе сѣрной кислоты до сѣры.

луиловой кислоты, помѣшиваютъ до полного растворенія и нагрѣваютъ на водяной банѣ; затѣмъ растираютъ въ порошокъ 12 гр. калиумъперманганата, растворяютъ въ 250 к. см. воды и обрабатываютъ этимъ растворомъ нагрѣтый растворъ р-толуиловой кислоты. Обработка ведется постепенно и до тѣхъ поръ, пока появится красное окрашиваніе (отъ легкаго избытка перманганата), не исчезающее послѣ долгаго кипяченія и указывающее на то, что имѣвшійся въ виду процессъ окисленія законченъ. Послѣ этого прибавляютъ небольшими порціями спиртъ до тѣхъ поръ, пока жидкость не станетъ совершенно безцвѣтной; затѣмъ охлаждаютъ и отфильтровываютъ отъ выдѣлившагося бурога осадка перекиси марганца. Фильтръ съ осадкомъ промываютъ горячей водой. Фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія и подкисляютъ концентрированной соляной кислотой, причемъ выдѣляется нерастворимая въ водѣ терефталовая кислота. Подкисленную жидкость охлаждаютъ, затѣмъ фильтруютъ, промываютъ на фильтрѣ терефталовую кислоту водой, собираютъ въ чашечку и высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ приблиз. 90 0/0 теоріи.

LXXXIV примѣръ. Фталовая кислота.

Въ лабораторномъ стаканчикѣ смѣшиваютъ 50 гр. нафталина съ 750 гр. моногидрата сѣрной кислоты и 25 гр. сѣрнокислой ртути, затѣмъ слегка нагрѣваютъ до растворенія нафталина. Полученную смѣсь переливаютъ въ дестилляціонную колбу и постепенно, медленно повышая температуру, нагрѣваютъ до 300°. Уже при 200° начинается замѣтнымъ образомъ осуществляться процессъ окисленія, сопровождающійся выдѣленіемъ сѣрнистой и угольной кислотъ; при 250° явления окисленія становятся еще болѣе замѣтными (растворъ нафталинъсульфокислоты становится темнымъ). Въ заключеніе температуру поднимаютъ нѣсколько выше 300° и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока

содержимое колбы не сдвѣляется густымъ и даже совершенно сухимъ. При охлажденіи дестиллята выдѣляется почти вся фталовая кислота; послѣднюю отдѣляютъ фильтрованіемъ и очищаютъ сублимаціей.

LXXXV примѣръ. Фталоновая кислота и фталовая кислота.

Въ круглую колбу, емкостью въ 3 литра, вносятъ 18 гр. нафталина, 112,5 гр. калиумперманганата и 1250 к. см. воды; затѣмъ соединяютъ съ обратнымъ холодильникомъ и нагрѣваютъ до обезцвѣчиванія. Послѣ этого излишній нафталинъ отгоняютъ водянымъ паромъ, отфильтровываютъ оставшійся растворъ отъ перекиси марганца, подкисляютъ и выпариваютъ до суха. Сухое вещество, содержащее фталоновую кислоту, фталовую кислоту и неорганическія соли обрабатываютъ различными растворителями и т. обр. отдѣляютъ одно вещество отъ другого. Фталоновая кислота весьма легко растворима въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Т. пл. 144—145⁰. Изъ холодной воды она кристаллизуется въ видѣ большихъ кристалловъ; изъ кипящаго хлороформа въ видѣ порошка.

LXXXVI примѣръ. Бензойная кислота и бензиловый спиртъ.

Въ колбу вносятъ 20 гр. бенцъальдегида, прибавляютъ охладившагося раствора 18 гр. твердаго ѣдкаго калия въ 12 гр. воды, закрываютъ каучуковой пробкой (*) и взбалтываютъ до образованія постоянной эмульсіи, послѣ чего оставляютъ стоять до слѣдующаго утра. За ночь обра-

(*) Стекланная пробка иногда пристаётъ настолько сильно, что трудно отнять.

зуются цѣлая гуща кристалловъ, состоящая изъ бензило-
ваго спирта и бензойнокислаго калия. Въ сосудъ прили-
ваютъ столько воды, сколько *потребуется для полученія
прозрачнаго раствора; затѣмъ послѣдній переливаютъ въ
раздѣлительную воронку, прибавляютъ эфира и много-
кратно взбалтываютъ; при этомъ извлекается бензиловый
спиртъ. Эфирную вытяжку отдѣляютъ, выпариваютъ на
водяной банѣ эфиръ и дестиллируютъ остающійся бен-
зиловый спиртъ, послѣдній переходитъ при 206° . Вод-
ную щелочную жидкость подкисляютъ соляной кислотой,
причемъ выпадаетъ бензойная кислота.

LXXXVII примѣръ. Хинонь.

Въ лабораторный стаканъ, обложенный снаружи тол-
ченымъ льдомъ, наливаютъ 600 к. см. воды, прибавляютъ,
при помѣшиваніи, 200 гр. чистой концентрированной сѣрной
кислоты, охлаждаютъ и прибавляютъ постепенно, при по-
мѣшиваніи, 25 гр. анилина, причемъ получаютъ кислый
растворъ сѣрнокислаго анилина. Растворяютъ 25 гр. дву-
хромокислаго натрія въ 100 к. см. воды, вносятъ въ ка-
пельную воронку и изъ послѣдней медленно, по каплямъ,
при непрерывномъ размѣшиваніи (лучше всего приспособо-
бивъ мѣшалку такъ, чтобы можно было воспользоваться
лабораторной турбинкой) приливаютъ къ приготовленному
раствору анилина. Температуру послѣдняго во все время
оперированія лучше всего поддерживать при 5° , но если
таковая поднимется выше 10° , то необходимо прервать
прибавку раствора двухромокислаго натра и вбросить въ
реакціонную жидкость нѣсколько кусочковъ льда. Когда
охлажденіе достигнетъ извѣстной степени, тогда можно
продолжать прибавку хромата, соблюдая указанная предо-
сторожности, до послѣдней капли. Послѣ этого реак-
ціонную смѣсь оставляютъ стоять въ прохладномъ мѣстѣ
до утра. На слѣдующій день снова медленно, при непре-

рывномъ помѣшиваніи и охлажденіи приливаютъ къ реакціонной смѣси изъ капельной воронки растворъ 50 гр. двуххромоксида натрия въ 200 к. см. воды и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ; затѣмъ все переливаютъ въ объемистую раздѣлительную воронку, прибавляютъ эфира въ количествѣ $\frac{2}{3}$ объема жидкости, и оба образовавшихся слоя смѣшиваютъ осторожнымъ взбалтываніемъ. Если трясти воронку слишкомъ сильно, то оба смѣшавшихся слоя раздѣляются затѣмъ съ трудомъ; въ этомъ случаѣ къ слою эфира послѣ взбалтыванія прибавляютъ нѣсколько к. см. спирта, благодаря чему суспендированныя въ эфирѣ твердыя частицы быстрѣе осѣдаютъ. Содержимое воронки послѣ этого оставляютъ стоять (приблиз. $\frac{1}{2}$ часа) пока не образуются два слоя; затѣмъ, спускаютъ нижній водный слой; верхній же эфирный слой фильтруютъ черезъ плоскій фильтръ, собираютъ въ фракціонную колбу и выпариваютъ эфиръ на водяной банѣ съ теплой водой. Въ остаткѣ — сырой хинонъ. Испаривающійся эфиръ пропускаютъ черезъ холодильникъ и собираютъ въ приѣмникъ. Конденсированнымъ эфиромъ еще разъ обрабатываютъ водный слой, снова отдѣляютъ эфирный слой, фильтруютъ, собираютъ въ колбу и отгоняютъ эфиръ (иногда повторяютъ еще разъ). Въ обоихъ случаяхъ въ остаткѣ получается сырой хинонъ въ видѣ желтобурой кристаллической массы. Чтобы получить совершенно чистый хинонъ, сухой сырой продуктъ вносятъ въ дестилляціонную колбу и пропускаютъ сильную струю пара; хинонъ летучъ съ парами воды, и при этой операціи почти цѣликомъ уносится ими изъ колбы и осѣдаетъ на стѣнкахъ холодильника и въ приѣмникѣ въ видѣ свѣтло-золотисто-желтыхъ кристалловъ. Полученные такимъ образомъ чистые кристаллы хинона собираютъ и высушиваютъ въ эксикаторѣ. Т. пл. 116° . Выходъ 10--12 гр.

Если необходимость заставляетъ примѣнять двуххромо-кислый калий, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ. При-

держиваясь вышеуказанныхъ правилъ и предосторожностей растворяють 20 гр. анилина въ смѣси 600—640 к. см. воды и 160 гр. сѣрной кислоты, затѣмъ охлаждають до температуры 10° (не выше). Растирають въ самый мельчайшій порошокъ 20 гр. двуххромоксилаго калия и все это количество прибавляють къ приготовленному раствору анилина медленно (впродолженіи приблиз. часа), небольшими порціями (не больше 1 гр. каждый разъ), при непрерывномъ помѣшиваніи (турбинка) и достаточномъ охлажденіи. Оставляютъ стоять до слѣдующаго утра и прибавляють, при соблюденіи тѣхъ же условій, еще приблиз. 40 гр. двуххромоксилаго калия, а именно: до тѣхъ поръ, пока синеваточерный цвѣтъ жидкости не приметъ бурой окраски. Послѣ этого поступаютъ по вышеописанному, т. е. обрабатываютъ эфиромъ, получаютъ сырой продуктъ, изъ котораго помощію пара извлекають совершенно чистый хинонъ. При соблюденіи всѣхъ условій можно получить изъ 20 гр. сырого продукта 17 гр. химически чистаго хинона.

LXXXVIII примѣръ. Антрахинонъ.

Растворяють при кипяченіи 5 гр. антрацена въ 220 к. см. ледяного уксуса; затѣмъ, поддерживая все время температуру кипѣнія, постепенно прибавляють растворъ 50 гр. хромовой кислоты въ 50 к. см. пятидесятипроцентной уксусной кислоты. Послѣ охлажденія реакціонную жидкость разбавляють большимъ количествомъ воды (около 750—800 к. см.), спустя нѣкоторое (иногда весьма продолжительное) время отфильтровываютъ осадокъ, промываютъ его разбавленной сѣрной кислотой, затѣмъ водой, разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго калия и снова водой. Перекристаллизовываютъ изъ раствора въ ледяномъ уксусѣ, причѣмъ получаютъ кристаллы антрахинона въ видѣ длинныхъ желтоватыхъ иглъ. Т. пл. 277° .

LXXXIX примѣръ. Бензолъ изъ фенилъгидрацина.

Берутъ литровую круглую колбу, замыкають ее пробкой съ двумя отверстіями; въ одно отверстие вставляютъ капельную воронку, а другое соединяють съ водохолодильной трубкой. Въ колбу вливають растворъ 60 гр. мѣднаго купороса въ 180 к. см. воды и нагрѣвають до кипѣнія; затѣмъ черезъ капельную воронку прибавляютъ по каплямъ смѣсь 12 гр. фенилгидрацина, 10 гр. ледяного уксуса и 90 к. см. воды; при этомъ наступаетъ сильное выдѣленіе азота и образуется (благодаря окислительному процессу) бензолъ; послѣдній переходитъ въ пріемникъ съ парами воды. Сырой бензолъ очищаютъ путемъ ректификаціи. Выходъ около 6 гр. Т. к. 81° .

LXXXX примѣръ. Сахаринъ.

Къ сильно разбавленному раствору перманганата прибавляютъ толуолсульфонъамидъ, при этомъ необходимо нейтрализовать свободныя щелочи и щелочные карбонаты по мѣрѣ ихъ образованія посредствомъ осторожнаго прибавленія кислоты. По окончаніи окисленія жидкость отфильтровываютъ отъ діоксидгидрата марганца, сгущаютъ и осаждаютъ смѣсь сульфонида бензойной кислоты и р-сульфобензойной кислоты (до 40 %). Сахаринъ извлекается изъ смѣси обработкой послѣдней кеилоломъ. Т. пл. 220° .

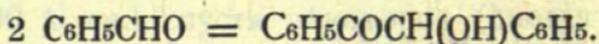
Кондензація.

Уже раньше упоминалось о нѣкоторыхъ способахъ, которые можно разсматривать, какъ примѣры кондензацій въ болѣе широкомъ смыслѣ (*). Въ этой главѣ разсмотримъ

(*) Эстерификація, синтезъ Friedel-Craft'a, реакція Перкина.

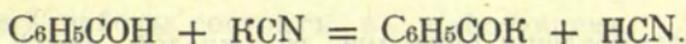
нѣкоторые случаи конденсацій въ болѣе тѣсномъ смыслѣ этого слова. При конденсаціи происходитъ смыканіе двухъ соединеній, причемъ, конечно, образуется новое вещество. Реакція чаще всего сопровождается выдѣленіемъ воды и рѣже — выдѣленіемъ спирта, амміака, галогена, соляной кислоты и пр. Нѣкоторые вещества не требуютъ для своего смыканія конденсаціонныхъ средствъ, напр. резорцинъ, изоорцинъ, пирогаллолъ, флороглюцинъ смыкаются съ ангидридомъ фталовой кислоты при нагрѣваніи до 200° С; другія же —, напр. фенолъ, орцинъ, брэнккатехинъ, α - и β -нафтолы, смыкаются съ ангидридомъ фталовой кислоты при нагрѣваніи до 100—120°, но лишь въ присутствіи конденсаціонныхъ средствъ. Къ конденсаціоннымъ средствамъ относятся: CaCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , HCl , H_2SO_4 , P_2O_5 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ и др.

Всѣ ароматическіе альдегиды типа бенцальдегида при нагрѣваніи ихъ спиртоваго раствора съ воднымъ растворомъ ціанистаго калия конденсируются, причемъ получаютъ тѣла, которыя обладаютъ тѣмъ же составомъ, какъ соотвѣтствующій альдегидъ, но котораго молекулярный вѣсъ равенъ двойному послѣдняго. Этотъ конденсаціонный синтезъ важенъ въ томъ отношеніи, что служитъ исходной точкой для приготовленія всѣхъ производныхъ лежащаго въ основѣ углеводорода дибензила, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. И въ самомъ дѣлѣ, при возстановленіи бензоина іодоводородомъ получается дибензилъ; напр. двѣ молекулы бенцальдегида даютъ, при этихъ условіяхъ, одну молекулу бензоина:



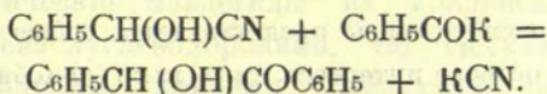
Бензоинъ образуется (какъ при работѣ съ бенцальдегидомъ, такъ и съ другими ароматическими альдегидами) при кипяченіи раствора альдегида въ водномъ алкогольѣ (50%) въ присутствіи ціанистаго калия. Интересно знать, какимъ образомъ осуществляется эта реакція. Такъ какъ большія количества бенцальдегида конденсируются въ бензоинъ въ

присутствіи небольшихъ количествъ ціанистаго калия, то одно время предполагали, что дѣйствіе ціанистаго калия основывается на контактномъ вліяніи послѣдняго; это предположеніе, однако, нарушилось тѣмъ фактомъ, что бенцальдегидъ вступаетъ въ реакцію съ ціанистымъ калиемъ. Слѣдующее предположеніе является болѣе вѣроятнымъ. Должно быть здѣсь мы имѣемъ дѣло съ многофазной (а именно: трехфазной) реакціей, при которой ціанистый калий постоянно регенерируется и снова реагируетъ съ невошедшими въ реакцію соответствующими количествами бенцальдегида. Пояснимъ сказанное реакціонными уравненіями. 1-я фаза. Бенцальдегидъ образуетъ соединеніе съ калиемъ, причемъ освобождается синильная кислота:

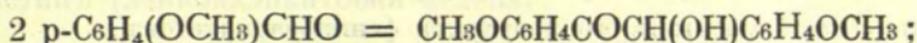


2-я фаза. Синильная кислота присоединяется къ слѣдующей молекулѣ бенцальдегида и образуетъ миндально-кислый нитрилъ: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{HCN} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$.

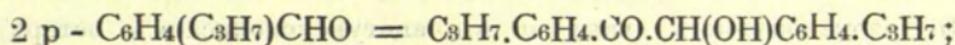
3-я фаза. Миндальнокислый нитрилъ вступаетъ въ реакцію съ бенцальдегидкалиемъ, причемъ образуется бензоинъ и отщепляется ціанистый калий:



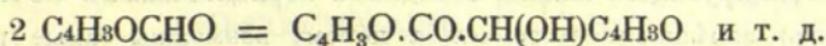
Регенерированный ціанистый калий снова дѣйствуетъ въ томъ же духѣ. Подобнымъ же образомъ получаютъ изъ р-анизальдегида анизоинъ:



изъ р-куминола-куминоинъ:

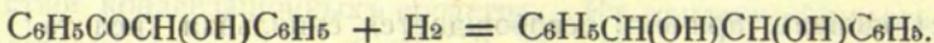


изъ фурфуурола-фуруоинъ:

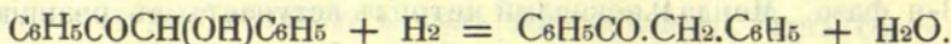


Эти реакціи уплотненія двухъ частицъ альдегида были от-

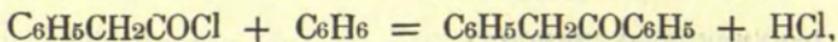
крыты и изслѣдованы Либихомъ, Веллеромъ и Зининимъ. Что касается до химическихъ свойствъ, то бензоины (кетоспирты) относятся съ одной стороны какъ кетоны, причемъ въ реакцію вступаетъ СО-группа, а съ другой стороны какъ вторичные спирты, причемъ реагируетъ СН(ОН)-группа. Такимъ образомъ бензоины образуютъ: а) оксимы съ гидроксиламиномъ и гидрацены съ фенилгидрациномъ; б) эфиры съ алкильными- и эстера съ кислотными остатками. При восстановленіи бензоина въ щелочной средѣ (именно: амальгамой натрія) затрагивается кетонная группа, которая переходитъ во вторичную алкогольную группу, и образуется гидробензоинъ:



При восстановленіи бензоина въ кислой средѣ (именно: помощію цинка и соляной или ледяноуксусной кислоты), затрагивается алкогольная группа и получается дезоксибензоинъ (*) (фенилбензилкетонъ):

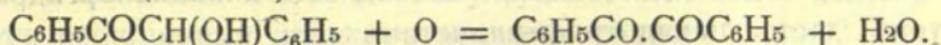


(*) Дезоксибензоинъ представляетъ собою вещество, заслуживающее особаго интереса, такъ какъ (подобно ацетуксуснокислому эстеру) можетъ служить исходнымъ матеріаломъ для полученія многихъ другихъ соединеній. Для полученія дезоксибензоина можно воспользоваться реакціей Фриделя и Крафтса. Если взять хлорангидридъ фенилуксусной кислоты, бензолъ и хлористый алюминій, то получится фенилбензилкетонъ:

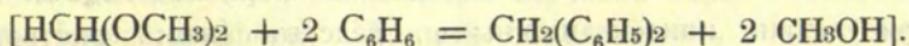
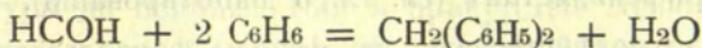


Въ дезоксибензоинѣ (какъ и въ ацетуксуснокисломъ эстерѣ) одинъ изъ двухъ водородныхъ атомовъ СН₂ группы (вслѣдствіе ацидифицирующаго вліянія сосѣднихъ отрицательныхъ СО и С₆Н₅ группъ) замѣщается натріемъ, а потому возможны самыя разнообразныя синтезы (какъ и при помощи ацетуксуснокислаго

Если дѣйствовать на бензоинъ окислителями, то (какъ и у всѣхъ вторичныхъ спиртовъ) алкогольная группа окисляется въ кетоную группу; причемъ получается дибензоиль (бензиль):

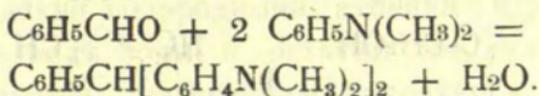


Альдегиды жирнаго ряда или ацетали смыкаются съ бензолуглеводородами въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ (напр. H_2SO_4) и получаютъ углеводороды типа дифенилметана; напр. формальдегидъ (или метилаль) конденсируется съ бензоломъ, причемъ получается дифенилметанъ:

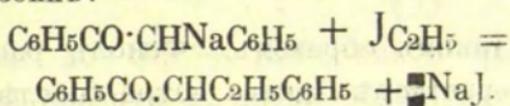


Механизмъ работы состоитъ въ слѣдующемъ. Альдегидъ (еще лучше — ацеталь) растворяютъ въ конц. сѣрной кислотѣ и, при достаточномъ охлажденіи, постепенно приливаютъ бензолъ. Реакцію (смотря по ея силѣ) умѣряютъ прибавкою ледяной уксусной кислоты или возбуждаютъ прибавкой сѣрнокислаго ангидрида. Послѣ многочасового стоянія массу льютъ въ воду.

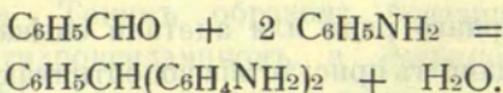
Ароматическіе альдегиды не конденсируются такъ легко съ бензолуглеводородами, но смыкаются съ ихъ амидопроизводными, причемъ образуются діамины и триамины трифенилметановаго ряда; напр. при нагрѣваніи (въ присутствіи конденз. средства, напр. HCl) бенцальдегида и диметиланилина образуется тетраметиль-р-діамидотрифенилметанъ (лейкомалахитовая зелень):



эстера); напр. изъ натріумдезоксибензоина и іодэтила получается этилдезоксибензоинъ:

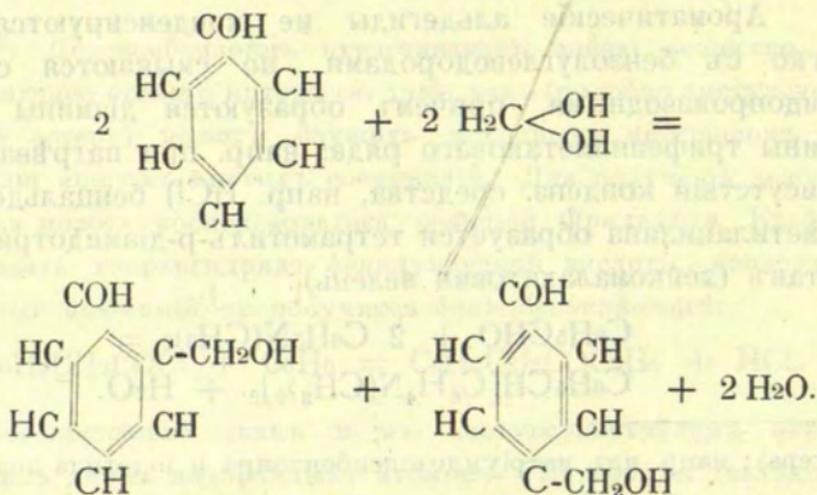


При помощи этой реакціи можно, однако, получить трифенилметанъ и его гомологи. Въ самомъ дѣлѣ, напримѣръ, бенцальдегидъ, при нагреваніи до 120^0 , въ присутствіи конд. средства (хлористаго цинка), съ анилинхлоргидратомъ, дасть діамидотрифенилметанъ :



Если продіацитировать амидныя группы этого соединенія и прокипятить полученное тѣло со спиртомъ, то получится трифенилметанъ (см. гл. о діацитированіи).

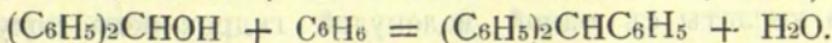
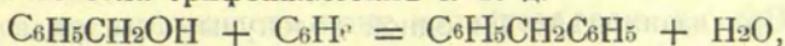
Если подѣйствовать на фенолы формальдегидомъ въ присутствіи конденсаціонныхъ средствъ (напр. раствора ѣдкаго натра), то карбонильная группа вступаетъ въ ароматическое ядро, помѣщаясь въ о- или р-мѣсто по отношенію къ гидроксилу. Напр. фенолъ даетъ съ формальдегидомъ одновременно о-оксибензиловый спиртъ (салигенинъ, салициловый спиртъ) и р-оксибензиловый спиртъ. Принимается, что формальдегидъ (HCHO) реагируетъ въ щелочномъ растворѣ, какъ ортоальдегидъ [$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$]:



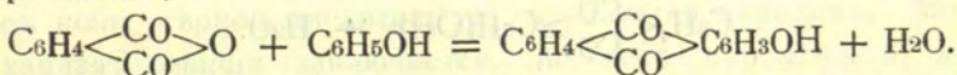
Дѣлается это такимъ образомъ. Феноль растворяють въ разбавленномъ растворѣ ѣдкаго натра (последняго берутъ

немного больше одной молекулы), прибавляют одну молекулу 40 % формальдегида и оставляют стоять до тех поръ, пока не исчезнетъ запахъ формальдегида; послѣ этого жидкость подкисляютъ уксусной кислотой и извлекаютъ реакціонный продуктъ помощью эфира.

Спирты жирнаго (богатыхъ углеродомъ) и ароматическаго рядовъ также конденсируются съ бензодуглеводородами (тиофеномъ, пиролломъ), причемъ образуются углеводороды дифенилметановаго и трифенилметановаго рядовъ. Для возбужденія взаимодѣйствія требуется повышеніе температуры до приблиз. 150° и присутствіе водоотнимающихъ средствъ (въ большинствѣ случаевъ сѣрная кислота и пентокись фосфора). Такимъ образомъ изъ бензилалкоголя и бензола образуется дифенилметанъ, изъ бенцидироля и бензола-трифенилметанъ и т. д.

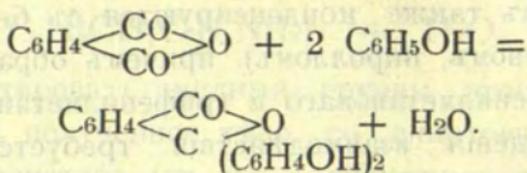


Разсмотримъ теперь весьма важный способъ конденсаціи ангидрида фталовой кислоты съ различными фенолами. Если ангидридъ фталовой кислоты вступаетъ въ реакцію съ фенолами, то, смотря по обстоятельствамъ, образуются или производныя антрахинона или фталейны. Разберемъ это на примѣрахъ. При нагрѣваніи до 200° одной молекулы ангидрида фталовой кислоты съ одной молекулой фенола въ присутствіи большого избытка сѣрной кислоты спаиваніе происходитъ такимъ образомъ, что кислородный атомъ, связывающій карбонильныя группы ангидрида, соединяется съ двумя водородными атомами ядра фенола и выдѣляется въ видѣ воды, а остатки соединяются между собою и образуется производное антрахинона-монооксіантрахинонъ:



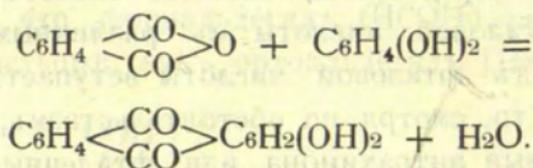
При нагрѣваніи до 100 — 120°C одной молекулы ангидрида фталовой кислоты съ двумя молекулами фенола въ

присутствіи конд. средствъ (H_2SO_4 , SnCl_2 или ZnCl_2) конденсація происходитъ такимъ образомъ, что одинъ изъ кислородовъ карбонилловъ соединяется съ двумя водородными атомами ядеръ феноловъ по одному отъ каждаго и выдѣляется въ видѣ воды, а остатки соединяются между собою и образуется фталейнъ (фенолфталейнъ, діоксифталофенонъ):



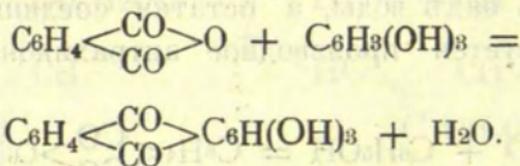
Фенолфталейнъ представляетъ собою вещество, обладающее кислыми сойствами; въ свободномъ состояніи это соединеніе безцвѣтно, соли же его окрашены въ красный цвѣтъ.

При взаимодействіи одной молекулы ангидрида фталовой кислоты съ одной молекулой гидрохинона получается производное антрахинона т. н. хинизаринъ:



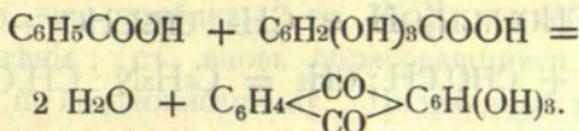
Хинизаринъ обладаетъ кислой реакціей; щелочныя соли его окрашены въ фіолетовый цвѣтъ.

При нагрѣваніи одной молекулы ангидрида фтал. кислоты съ одной молекулой пирогаллола получается тріоксіантрахинонъ = антрагаллолъ:

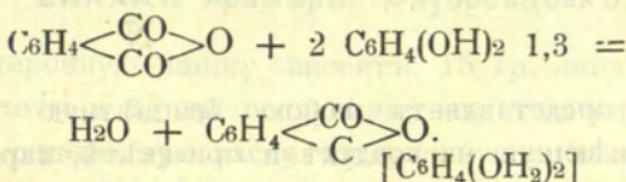


При конденсаціи бензойной кислоты съ оксибензойными кислотами также возможно получить подобныя тѣла; напр.

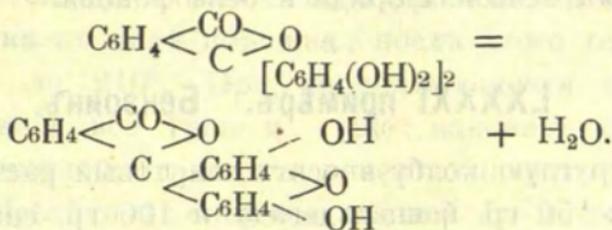
при взаимодействии бензойной кислоты с галловой кислотой получается антрагаллоль:



При конденсации одной молекулы ангидрида фталовой кислоты с двумя молекулами резорцина механизм взаимодействия выражается следующим равенством:



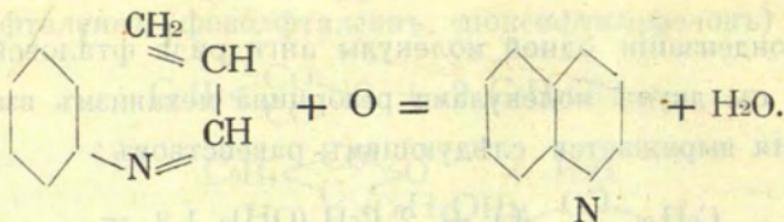
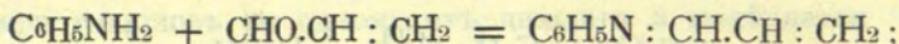
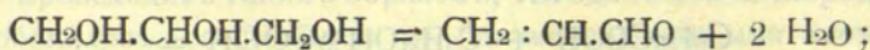
Получившийся резорцинфталейн (тетраоксифталофенон) сейчас же отщепляет одну молекулу воды и образует флуоресцейн:



Флуоресцейн образует бурые кристаллы, нерастворимые в воде; концентрированный раствор его щелочных солей тоже бураго цвета; при сильном разбавлении водой получается раствор, обладающий великолѣпной свѣтлозеленой флуоресценцией.

Необходимо упомянуть еще относительно синтеза хинолина по способу Skraup'a. Если нагревать смесь анилина, нитробензола (или мышьяковой кислоты) и глицерина с конц. сѣрной кислотой, то образуется хинолинъ. Механизмъ реакціи заключается, по всей вѣроятности, въ томъ, что изъ глицерина (вслѣдствіе отщепленія воды) образуется акролейнъ, который конденсируется съ анили-

номъ въ акролеинанилинъ, а этотъ послѣдній окисляется нитробензоломъ въ хинолинъ (третичное основаніе):



Хинолинъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, быстро темнѣющую на воздухѣ и при свѣтѣ, характернаго запаха.

Въ заключеніе добавимъ, что при конденсаціи фосгена со вторичными и третичными аминами получаютъ производныя бензоилхлорида и бензофенона.

LXXXI примѣръ. Бензоинъ.

Въ круглую колбу вносятъ спиртовой растворъ бенцальдегида: 50 гр. бенцальдегида и 100 гр. спирта; прибавляютъ воднаго раствора ціанистаго калия (осторожность! сильный ядъ!): (*) 5—8 гр. ціанистаго калия и 90—100 к. см. воды; послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, ставятъ на водяную баню и кипятятъ впродолженіи одного часа; затѣмъ горячій растворъ переливаютъ въ лабораторный стаканъ и оставляютъ медленно остывать; при этомъ выдѣляются кристаллы бензоина, которые отфильтровываютъ,

(*) При отвѣшиваніи и раствореніи ціанистаго калия необходимо остерегаться прикасаться къ нему пальцами, — въ особенности, если руки изъязвлены или въ царапинахъ.

промываютъ небольшимъ количествомъ спирта и высушиваютъ въ плоской чашечкѣ на водяной банѣ. Къ фильтрату, прибавляютъ еще приблиз. 2 гр. KCN и нагреваютъ еще разъ до кипѣнія; съ вновь образовавшимся бензоиномъ поступаютъ по вышеописанному. Полученный такимъ образомъ сырой бензоинъ очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячаго спирта. Т. пл. 134° . Выходъ около 90% — по теоріи.

LXXXXII примѣръ. Флуоресцеинъ.

Въ терочную чашку вносятъ 15 гр. ангидрида фталовой кислоты и 22 гр. резорцина; все тщательно растираютъ въ однородную массу; полученную смѣсь переносятъ въ лабораторный тигель и нагреваютъ на масляной банѣ до 180° ; затѣмъ въ расплавленную массу вносятъ постепенно, втеченіе приблиз. 10 минутъ, при постоянномъ размѣшиваніи стеклянной палочкой, 7 гр. безводнаго (*) хлористаго цинка въ видѣ порошка; послѣ этого температуру поднимаютъ до 210° . При продолжающемся нагреваніи масса дѣлается все гуще и гуще; наконецъ, становится совершенно твердой; въ этотъ моментъ прекращаютъ нагреваніе. Послѣдняя операція длится 1--2 часа. Охладившійся хрупкій пламень вынимаютъ изъ тигля, растираютъ въ порошокъ, вносятъ въ фарфоровую чашку, прибавляютъ 200 к. см. воды и 10 к. см. конц. соляной кислоты и кипятятъ 10 минутъ, (**) причѣмъ въ растворъ переходятъ всѣ исходные матеріалы, невошедшіе въ реакцію; затѣмъ фильтруютъ. Оставшійся на фильтрѣ красный осадокъ флуоресцеина промываютъ водой до тѣхъ поръ,

(*) Приготавливаютъ свѣжій хлористый цинкъ изъ продажнаго, который всегда содержитъ воду.

(**) Прибавка соляной кислоты необходима для того, чтобы перевести въ растворъ окись цинка и основной хлористый цинкъ.

пока фильтратъ не перестанетъ показывать кислой реакціи, и высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ почти количественный. — Въ терочной чашечкѣ тѣсно смѣшиваютъ (растирая пестикомъ) 15 гр. ангидрида фталовой кислоты и 22 гр. резорцина. Смѣсь пересыпаютъ въ лабораторный тигель и нагрѣваютъ на масляной банѣ до $195-200^{\circ}$ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ выдѣляться пары воды и жидкая (вначалѣ) масса не сдѣлается совершенно твердой. Плавень извлекаютъ изъ тигля, растираютъ въ порошокъ, кипятятъ съ водой для удаленія невошедшихъ въ реакцію веществъ и фильтруютъ; нерастворившійся осадокъ флуоресцеина переносятъ въ лабораторный стаканъ, растворяютъ въ разбавленномъ растворѣ бѣдкагонатра, затѣмъ осаждаютъ на холоду разбавленнымъ растворомъ сѣрной кислоты и извлекаютъ эфиромъ (*). Отдѣленный эфирный растворъ смѣшиваютъ со спиртомъ и выпариваютъ эфиръ на водяной банѣ, предварительно нагрѣтой до 50° , при этомъ флуоресцеинъ выдѣляется въ видѣ кристалловъ краснаго цвѣта(**). Выходъ почти количественный.

LXXXXШ. Примѣръ. Хиницаринъ.

Растираютъ въ однородную смѣсь 5 гр. чистаго гидрохинона и 20 гр. ангидрида фталовой кислоты, вносятъ въ колбу, прибавляютъ смѣсь 100 гр. чистой концентрированной сѣрной кислоты и 10 к. см. воды и ставятъ на масляную баню. Общую смѣсь нагрѣваютъ въ открытой колбѣ три часа до $170-180^{\circ}$, а затѣмъ еще одинъ часъ до $190-200^{\circ}$ (приведенныя данныя относительно времени

(*) Въ такомъ состояніи флуоресценнъ легко растворимъ въ эфирѣ.

(**) Послѣ этого флуоресцеинъ становится трудно растворимымъ въ эфирѣ.

и температуры необходимо соблюдать, по возможности, точно). Къ концу времени этой операціи въ фарфоровую чашку наливаютъ 400 к. см. воды, нагрѣваютъ до кипѣнія и, при помѣшиваніи воды, прибавляютъ сюда горячій реакціонный растворъ; затѣмъ, фильтруютъ общую смѣсь въ горячемъ же состояніи. Осадокъ, оставшійся на фильтрѣ, представляющій собою смѣсь хиницарина и угольного продукта разложенія, собираютъ, еще разъ кипятятъ съ водой и снова фильтруютъ въ горячемъ состояніи. Чтобы отдѣлить хиницаринъ отъ упомянутаго угольного продукта, остатокъ на фильтрѣ снова собираютъ, кипятятъ съ 200 к. см. ледяного уксуса и быстро фильтруютъ въ горячемъ состояніи; горячую жидкость собираютъ въ лабораторный стаканъ и прибавляютъ равный объемъ горячей воды. Описанную обработку остатка на фильтрѣ обыкновенно повторяютъ, такъ какъ онъ часто содержитъ еще неизвлеченный хиницаринъ (во второй разъ берутъ 100 к. см. ледяного уксуса). При охлажденіи полученнаго горячаго раствора выдѣляется сырой хиницаринъ, который отфильтровываютъ, нѣсколько разъ промываютъ водой и просушиваютъ въ сушильномъ шкафу, постепенно поднимая температуру до 120°. Полученный такимъ образомъ сырой хиницаринъ очищаютъ перегонкой (посредствомъ кристаллизаціи весьма трудно получить его въ чистомъ видѣ). Дистиллируютъ изъ маленькой реторты тугоплавкаго стекла большимъ пламенемъ и, по возможности, быстрѣе; пріемникомъ можетъ служить кристаллизаціонная чашка. Застывшій дестиллятъ переносятъ въ терочную чашку, растираютъ въ тонкій порошокъ и перекристаллизуютъ изъ горячаго ледяного уксуса. Изъ уксуснокислаго раствора хиницаринъ выдѣляется при охлажденіи въ видѣ большихъ оранжевожелтыхъ листочковъ; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ сначала ледянымъ уксусомъ, затѣмъ все болѣе и болѣе разбавленной уксусной кислотой.

и, наконецъ, чистой водой; въ заключеніе, просушиваютъ при вышеупомянутыхъ условіяхъ.

LXXXIV прѣмѣрь. Тетраамидодитолілфенилметанъ.

Размѣшиваютъ съ водою 20 гр. метатолуилендіамина и прибавляютъ 17,7 гр. бенцальдегида. Смѣсь нагревается и образуется монобензилиденметатолуилендіаминъ въ видѣ полужидкой смолистой массы, которая постепенно становится твердой; послѣ этого послѣднюю размельчаютъ въ порошокъ, промываютъ и сушатъ.

Смѣшиваютъ 20 гр. монобензилиденметатолуилендіамина съ 22,7 гр. сѣрнокислаго метатолуилендіамина, прибавляютъ 134 к. см. воды и нагреваютъ на водяной банѣ до прибл. 70° до тѣхъ поръ, пока все перейдетъ въ растворъ. Послѣ этого разбавляютъ водой, фильтруютъ и образовавшееся лейкооснованіе осаждаютъ щелочами (содой или ѣдкимъ натромъ), промываютъ, отжимаютъ и сушатъ.

Растираютъ 48 гр. сѣрнокислой соли метатолуилендіамина съ 20 гр. сорокапроцентнаго раствора ѣдкаго натра, приливаютъ 30 к. см. воды и къ полученной гущѣ прибавляютъ 10,6 гр. бенцальдегида и 24 гр. спирта, затѣмъ нагреваютъ при 60° до тѣхъ поръ, пока все перейдетъ въ растворъ; послѣ этого разбавляютъ водой, фильтруютъ, осаждаютъ щелочами и т. д.

Растворяютъ 40 гр. метатолуилендіамина и 63,3 гр. его солянокислой соли въ 132 гр. спирта; затѣмъ, прибавляютъ 34,75 гр. бенцальдегида и нагреваютъ на водяной банѣ до 70—80° до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ осаждаться солянокислая соль тетраамидооснованія; послѣ этого охлаждаютъ (причемъ все застываетъ въ густую массу), фильтруютъ, промываютъ спиртомъ, снимаютъ съ фильтра, отжимаютъ и сушатъ.

LXXXV примѣръ. Хиолинъ.

Въ колбу, емкостью $1\frac{1}{2}$ литра, вливаютъ 24 гр. нитробензола, 38 гр. анилина и 120 гр. глицерина; затѣмъ, при помѣшиваніи, прибавляютъ 100 гр. конц. сѣрной кислоты. Послѣ этого колбу закрываютъ пробкой со вставленнымъ длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и осторожно нагрѣваютъ на песчаной банѣ. Спустя нѣкоторое время внезапно начинаютъ появляться пузырьки пара (что указываетъ на возникшую реакцію); въ этотъ моментъ прекращаютъ нагрѣваніе и ждутъ, пока не закончится главная (бурная) реакція; затѣмъ жидкость (когда все успокоится) снова нагрѣваютъ на песчаной банѣ до кипѣнія и поддерживаютъ въ такомъ состояніи еще три часа. Реакціонный продуктъ разбавляютъ водой и отгоняютъ неизмѣнившійся нитробензолъ водянымъ паромъ. (Пропускъ пара прекращаютъ тогда, когда изъ холодильной трубки упадетъ въ приемную колбочку послѣдняя маслянистая капелька нитробензола). Оставшуюся въ дестилляціонной колбѣ жидкость слегка охлаждають, прибавляютъ до сильно щелочной реакціи конц. раств. ѣдкаго натра и перегоняютъ освободившійся хиолинъ парами воды (съ которыми онъ летучъ). вмѣстѣ съ хиолиномъ переходитъ и собирается въ приемникѣ неизмѣнившійся анилинъ. Чтобы отдѣлить отъ анилина хиолинъ прибѣгаютъ къ слѣдующему (химическому) способу (*). Къ дестилляту (маслянистая и водная жидкости) прибавляютъ разбавлен. сѣрную кислоту до тѣхъ поръ, пока все маслянистое вещество не перейдетъ въ растворъ; затѣмъ, прибавляютъ еще нѣкоторое (достаточное для послѣдующаго діацотирования) количество сѣрной кислоты, охлаждають до приблиз. 5° и прибавляютъ

(*) Фракціонная дестилляція въ данномъ случаѣ является непригодной.

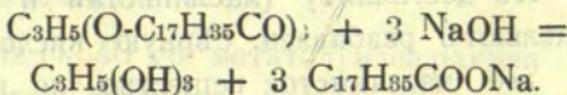
до тѣхъ поръ растворъ азотистокислсго натра, пока пробная капля жидкости не дастъ синяго пятна на іодкаліум-крахмальной бумажкѣ (*): Если теперь эту жидкость прокипятить, то, спустя нѣкоторое время, діасосульфатъ анилина превратится въ феноль (сѣрнокислая соль третичнаго хинолина останется безъ измѣненія). Послѣ кипяченія прибавляютъ раствора ѣдкаго натра до щелочной реакціи, причемъ феноль переходитъ въ растворъ, а хинолинъ освобождается. Жидкость снова продувають парами воды, причемъ въ пріемникъ переходитъ сырой хинолинъ. Дестилляціонную жидкость встряхиваютъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ хинолина, отгоняютъ эфиръ и очищаютъ хинолинъ посредствомъ дестилляціи. Т. к. 237°. Выходъ около 40 гр.

Обмыливаніе.

Подъ обмыливаніемъ (**), въ болѣе тѣсномъ смыслѣ этого слова подразумѣваютъ разложеніе кислотныхъ эфировъ (эстеровъ) на ихъ составныя части (кислоты и спирты);

(*) См. главу о діасотированіи.

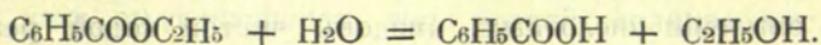
(**) Если обработать жиры (глицериновые эстера высшихъ жирныхъ кислотъ) ѣдкимъ натромъ, то получатся натровыя соли высшихъ жирныхъ кислотъ (мыло) и глицеринъ:



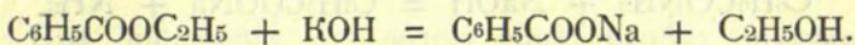
Если повторить тоже самое съ эстеромъ (солеобразное соединеніе, у котораго гидроксильный водородъ кислоты замѣщенъ алкильнымъ остаткомъ), то послѣдній расщепляется на натровую соль соответствующей кислоты и спиртъ алкильнаго остатка. Такъ какъ подобная обработка эстеровъ главнымъ образомъ примѣняется при фабрикаціи мыла, то и сама операція носитъ названіе операціи обмыливанія.

вообще же омыленіемъ называется: переводъ въ кислоты кислотныхъ производныхъ (напр. нитриловъ, амидовъ, субституированныхъ амидовъ и т. д.), разложеніе феноловыхъ эфировъ, полученіе альдегидовъ и кислотъ изъ дихлоридовъ и т. д. Омыленіе эстеровъ производится слѣдующимъ образомъ. Соотвѣтствующій эстеръ нагревается съ водою, щелочами, гидратами щелочныхъ земель, этилатомъ натрія и кислотами. Выборъ омыляющихъ средствъ, а также продолжительность нагреванія зависятъ отъ степени сопротивленія различныхъ эстеровъ ихъ расщепляющему дѣйствию.

Если эстеръ нагревать съ водою до высокой температуры въ продолженіи извѣстнаго промежутка времени, то расщепленіе происходитъ по слѣд. формулѣ:



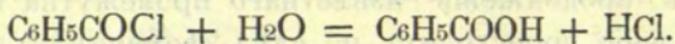
Гораздо скорѣе и вѣрнѣе достигается намѣченная цѣль, при кипяченіи эстера съ кислотами или воднымъ или спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали (или натра) различной концентраціи; при этомъ образуются щелочная соль кислоты и спиртъ:



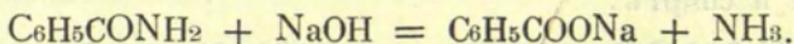
Къ спиртовому раствору эстера (разбавленнаго водою въ зависимости отъ растворимости мыла) прибавляютъ воднаго раствора щелочи и кипятятъ (при обратномъ холодильнике) до тѣхъ поръ, пока взятая проба не дастъ съ водою совершенно прозрачнаго раствора; послѣ этого отгоняютъ растворяющее средство; или же реакціонную смѣсь выливаютъ въ колбу съ водою и отгоняютъ спиртъ эстера парами воды, а кислоты либо осаждаютъ подкисленіемъ, либо извлекаютъ эфиромъ. Если при омыленіи получится кислота, легко растворимая въ водѣ, но нерастворимая въ эфирѣ, то для разсматриваемаго расщепленія примѣняютъ гидроокись барія; тогда при подкисленіи реакціонной жидкости сѣрной

кислотой осядетъ сѣрноокислый барій (слѣдов. не будетъ мѣшать дальнѣйшей работѣ). Вещества, омыляемые съ особенно большимъ трудомъ, разлагаются спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия или натріумэтилята при 140—160°. Омыленіе посредствомъ натріумэтилата возможно весьма часто уже на холоду. Омыленіе посредствомъ конц. кислотъ производится при умѣренной температурѣ, а посредствомъ разбавл. кислотъ при 130—150° въ автоклавахъ.

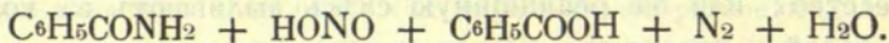
Кислотные хлориды, бромиды и іодиды образуютъ съ водою кислоты. Омыленіе наступаетъ уже при простомъ смѣшиваніи съ холодной водою, а при нагрѣваніи таковое осуществляется весьма быстро:



При омыленіи кислотныхъ амидовъ чистой водою реакція идетъ крайне медленно. Чаще всего амиды приходится кипятить долгое время съ разбавленными щелочами до прекращенія выдѣленія амміака, причемъ образуется щелочная соль кислоты. вмѣсто щелочей для той же цѣли можно примѣнять и кислоты.



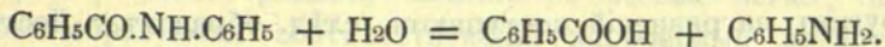
Обмыливаніе кислотныхъ амидовъ достигается еще слѣд. образомъ. Амидъ растворяютъ въ конц. сѣрной кислотѣ, обрабатываютъ при охлажденіи азотистокислымъ натріемъ и затѣмъ медленно нагрѣваютъ; или нагрѣваютъ разбавленный сѣрноокислый растворъ амида съ азотистокислымъ натріемъ. Реакція идетъ по слѣд. уравненію:



Слѣдуетъ замѣтить, что амидная группа кислотныхъ амидовъ довольно постоянна по отношенію къ дѣйствию азотистой кислоты.

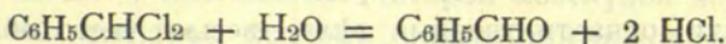
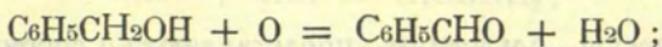
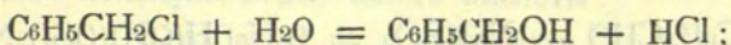
Посредствомъ щелочей и кислотъ можно расщепить и производныя кислотныхъ амидовъ на кислоты и аминовыя

основанія, напр. бенцанилидъ — на бензойную кислоту и анилинъ:



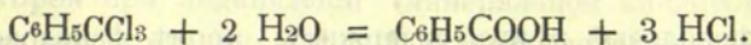
Трудно омыляемые амиды и анилиды успѣшно расщепляются посредствомъ нагрѣванія съ растворомъ соды (весьма часто) подъ давленіемъ.

При кипяченіи хлоридовъ и дихлоридовъ (субст. въ боковой цѣпи жирн. ряда) съ водою получаютъ спирты и альдегиды:



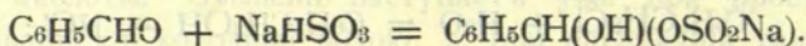
Такъ какъ выдѣляющаяся при реакціи соляная кислота можетъ подѣйствовать на реакціонный продуктъ въ обратномъ направленіи, то свободную кислоту нейтрализуютъ содой, мѣломъ и т. п. Изъ бензилхлорида можно получить прямо бенцальдегидъ кипяченіемъ съ водою въ присутствіи азотнокислаго свинца или мѣди (благодаря окислительному дѣйствию послѣднихъ).

При кипяченіи съ водою трихлоридовъ получается бензойная кислота:



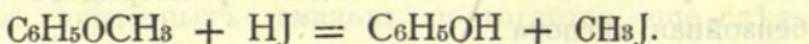
Какъ было выше упомянуто, при хлорированіи толуола получаютъ всѣ три хлорида съ преобладающимъ количествомъ бензальхлорида. Если эту смѣсь прокипятить съ водою съ прибавкой углекислой извести, то получаютъ (главнымъ образомъ) бенцальдегидъ, бензиловый спиртъ и бензойную кислоту (послѣднюю въ видѣ известковой соли). При продуваніи паромъ реакціонной смѣси въ приѣмной колбѣ собираются: вода, бенцальдегидъ и бензиловый спиртъ; въ дестилляціонной колбѣ остается бензойнокислый кальцій, изъ котораго при подкисленіи выдѣлится сво-

бодная бензойная кислота. Чтобы отдѣлить бенцальдегидъ отъ бензиловаго спирта, отъ неизмѣнившихся хлоридовъ и другихъ загрязненій поступаютъ слѣд. образомъ. Дестиллатъ взбалтываютъ съ растворомъ бисульфита, причема альдегидъ растворяется (такъ какъ даетъ съ кислымъ сернистокислымъ натріемъ двойное соединеніе, растворимое въ водѣ), а всѣ загрязненія остаются нерастворенными. Жидкость фильтруютъ и разлагаютъ бисульфитное соединеніе альдегида содой; затѣмъ, отгоняютъ паромъ чистый альдегидъ.

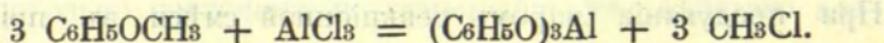


Ароматическіе альдегиды представляютъ собою отчасти жидкости, отчасти твердыя тѣла; весьма часто обладаютъ пріятнымъ запахомъ; при возстановленіи переходятъ въ спирты, а при окисленіи — въ карбоновыя кислоты.

Для обмыливанія феноловыхъ эфировъ упомянутые способы по большей части непригодны. Въ данномъ случаѣ пользуются іодоводородной кислотой, которая разлагаетъ феноловые эфиры при нагрѣваніи на фенолы и іодалкилы. Напр. анизоль разлагается на феноль и іодметиль по слѣд. уравненію:

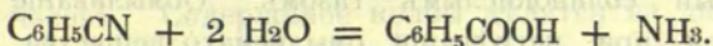


Если феноловый эфиръ содержитъ, кромѣ фенолово-эфирнаго остатка, еще какую либо легко возстановляющуюся группу (напр. СО-), то послѣдняя также измѣняется отъ дѣйствія іодоводорода. Нижеописанный способъ лишенъ этого недостатка. Феноловый эфиръ нагрѣваютъ съ безводнымъ хлористымъ алюминіемъ, причема образуется алюминіевая соль фенола и хлорметиль:

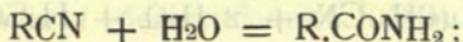


Свободный феноль выдѣляется при обработкѣ соли фенола кислотой.

Всѣ безъ исключенія нитрилы (какъ жирнаго, такъ и ароматическаго рядовъ) омыляются весьма легко; при этомъ образуются соответствующія карбоновыя кислоты:



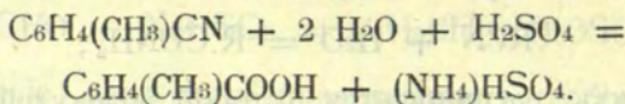
Нитрилы распадаются (воспринимая двѣ молекулы воды) на кислоты (равнаго количества углеродовъ) и амміакъ. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ двухфазной реакціей: сначала изъ нитриловъ образуется (при восприниманіи одной молекулы воды) амидъ кислоты:



затѣмъ амидъ расщепляется (второй молекулой воды) на кислоту и амміакъ, причемъ образуется аммоніевая соль кислоты: $RCONH_2 + H_2O = R.COONH_4$. Послѣ этого продуктъ подкисляютъ минеральной кислотой, причемъ получается аммоніевая соль минеральной кислоты и освобождается карбоновая кислота. Въ общемъ нитрилы можно омылить прямо въ кислоты при болѣе или менѣе энергичномъ нагрѣваніи: 1) съ разбавленными водными растворами щелочей, 2) со спиртовыми растворами ѣдкаго калия или натрія и 3) съ кислотами. Въ первомъ случаѣ получаютъ сначала щелочную соль карбоновой кислоты, изъ которой при подкисленіи (минеральной кислотой) получается свободная кислота. Слѣдуетъ добавить, что нѣкоторые весьма постоянные нитрилы приходится нагрѣвать подъ давленіемъ до высокой температуры и даже плавить со щелочами. Если добываемая кислота легко растворима въ водѣ или летуча съ парами воды, то ее осаждаютъ превращеніемъ въ какую либо изъ ея трудно растворимыхъ солей; къ послѣднимъ относятся свинцовыя, серебряныя, мѣдныя и баріевыя соли; эти соли затѣмъ разлагаютъ сѣроводородомъ или сѣрной кислотой.

Для омыленія нитриловъ въ кисломъ растворѣ наиболѣе примѣнима концентрированная, а также умѣренно

разбавленная соляная кислота. Затѣмъ хорошія услуги во многихъ случаяхъ оказываютъ: сѣрная кислота при различныхъ степеняхъ разбавленія, и ледяной уксусъ, насыщенный солянокислымъ газомъ. Обмыливаніе осуществляется при нагрѣваніи омыляемаго вещества съ кислотой, но чаще всего для полнѣйшаго превращенія необходимо нагрѣть реакціонную смѣсь подъ давленіемъ до 100—130°. Напр. р-толунитрилъ превращается въ р-толуиловую кислоту и выдѣляетъ амміакъ, связываемый избыточной кислотой:



Нитрилъ можно обмыливать еще и слѣдующимъ образомъ: его превращаютъ сначала въ амидъ посредствомъ нагрѣванія съ 85% сѣрной кислотой; послѣ этого обрабатываютъ, сначала при охлажденіи, а затѣмъ при медленномъ нагрѣваніи, азотисто-кислымъ натріемъ. Часто бываетъ цѣлесообразнѣе прямо нагрѣвать съ нитритомъ растворъ амида въ разбавленной сѣрной кислотѣ. Во всякомъ случаѣ ароматическіе нитрилы труднѣе омыляются, чѣмъ таковыя жирнаго ряда.

Изонитрилы (въ отличіе отъ нитриловъ) распадаются при обмыливаніи на первичные амины и муравьиную кислоту: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCOOH}$.

LXXXXVI примѣръ. Фенилуксусная кислота (α -толуиловая кислота).

Въ круглую колбу (емкостью приблиз. $\frac{3}{4}$ литра) вносятъ 60 гр. чистаго ціанистаго калия (осторожность!) и 55 к. см. воды, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, ставятъ на песчаную баню и слегка нагрѣваютъ; затѣмъ, къ этому нагрѣтому раствору прили-

вають поступенно (черезъ верхній кінець холодильної трубки) розв'язокъ 100 гр. бензилхлориду въ 100 гр. спирта и нагр'язвають обшю см'язь до слабаго кип'язня впродолженіе 4 часовъ. Содержимое колбы д'язлиться на два слоя, причеь верхній слой приймаеь во время кип'язня кориичневый цв'язтъ: въ тоже время ос'яздають кристаллы хлористаго каля. Посл'яз охладженія прибавляють воды до растворенія (при встряхиваніи) кристалловъ. Содержимое колбы переливають въ розд'язлительную воронку, приливають эфиръ и н'язкоторое время встряхивають, чтобы извлечь изъ жидкости бензилціанидъ. Эфирный розв'язокъ отд'язляютъ, отгоняють эфиръ на предварительно нагр'язтой водяной бан'яз и дестиллюють остатокъ (въ вытяжномъ шкафу) голымъ огнемъ. Фракцію, кипящую при 195 до 240°, улавливають въ особый при'яземникъ и снова ректифіцируютъ, причеь получаютъ безцв'язтний продуктъ, кипящій въ пред'язлахъ 200—235°, состоящій главнымъ образомъ изъ бензилціанида. Посл'яз этого вносять въ круглую колбу (емкостью около $\frac{1}{2}$ литра) 50 гр. полученнаго такимъ образомъ сырого бензилціанида, прибавляють охладженную см'язь 40 к. см. воды съ 110 гр. конц. с'язрної кислоты и закрывають пробкой, снабженной дваьды согнутой подъ прямымъ угломъ отводной трубочкой; одно кол'язно этой трубочки входитъ въ колбу (на глубину н'язсколько ниже пробки), а другое ея кол'язно опускають въ одно изъ горлышекъ двугорлой стькланки Вульфа (также только н'язсколько ниже пробки). Въ промывную стькланку (Вульфа) наливають немного воды и въ свободное горлышко вставляють воронку на такую глубину, чтобы кіонецъ ея находился подъ водой. Зат'язьмъ, осторожно нагр'язвають на голоьмъ огн'яз до т'язхъ поръ, пока выд'язляющіеся пузырьки не укажуть на то, что реакція началась; въ этотъ моментъ удаляють гор'язлку; въ н'язсколько мгновеній реакція розвиваеься до бурныхъ явленій; содержимое колбы (состоящее изъ двухъ слоевъ) начинаеьт кип'язтъ,

причемъ выдѣляется значительное количество паровъ, состоящихъ главнымъ образомъ изъ неизмѣнливаго бензилцианида; пары поступаютъ въ промывную стеклянку и собираются на днѣ въ видѣ безцвѣтнаго маслянистаго вещества (*). Бурное взаимодействіе длится около 1 минуты. Послѣ того какъ реакція затихнетъ нагрѣваютъ еще 3 минуты и оставляютъ стоять до охлажденія. Спустя нѣкоторое время начинается выдѣляться фенилуксусная кислота въ видѣ сѣроватыхъ пластинчатыхъ кристалловъ; послѣ этого фильтруютъ, промываютъ кристал. массу холодной водой и растворяютъ затѣмъ въ разбавленномъ растворѣ соды. Не переходить въ растворъ фенилацетамидъ, который образуется въ довольно значительномъ количествѣ тогда, когда дѣйствіе сѣрной кислоты на бензилцианидъ было недостаточно сильно. Снова фильтруютъ; фильтратъ (растворъ фенилуксуснокислаго натрія) подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой, причемъ выпадаетъ фенилуксусная кислота; фильтруютъ и перекристаллизовываютъ собранный осадокъ изъ горячей воды. Изъ промывныхъ водъ можно извлечь эфиромъ еще нѣкоторое количество фенилуксусной кислоты. Выходъ около 60% — вычисленнаго по теоріи.

LXXXVII примѣръ. р-Толуиловая кислота.

Въ круглую колбу (емкостью около 350 к. см.), снабженную обратнымъ холодильникомъ, вносятъ 25 гр. р-толунитрила, 50 к. см. воды и 150 к. см. сѣрной кислоты и нагрѣваютъ на песочной банѣ до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ не начнутъ сублимироваться (или выдѣляться въ холодильной трубкѣ) кристаллы р-толуиловой кислоты въ

(*) Подъ давленіемъ пара вода можетъ подбрасываться въ воронку и разбрызгиваться, поэтому послѣднюю слѣдуетъ прикрыть часовымъ стеклышкомъ и т. п.

видѣ бѣлыхъ иголочекъ. Послѣ этого реакціонную смѣсь охлаждають, прибавляютъ къ послѣдней воды, отфильтровываютъ выдѣлившуюся кислоту и многократно промываютъ холодной водой. Очистка сырого продукта ведется слѣдующимъ образомъ. Промытые водою кристаллы растворяютъ въ спиртѣ, прибавляютъ до перваго появленія мути воды (иногда прибавляютъ животнаго угля), нѣкоторое время кипятятъ (при обратномъ холодильникѣ) и въ горячемъ состояніи фильтруютъ. При охлажденіи изъ фильтра выкристаллизовывается чистая кислота. Т. пл. 177. Выходъ 80—90 % — теоретическаго.

LXXXXVIII примѣръ. Бенцальдегидъ.

Сырой продуктъ хлорированія 50 гр. толуола (т. е. смѣсь, состоящую главнымъ образомъ изъ бензальхлорида. Стр. 141) вносятъ въ круглую колбу, прибавляютъ 500 к. см. воды и 150 гр. осажденнаго углекислаго кальція (или промытаго порошка мѣла), закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и нагреваютъ на масляной банѣ (температура масла 130°) въ продолженіе 4 часовъ. Послѣ этого отгоняютъ парами воды образовавшійся альдегидъ; послѣдній переходитъ въ приемникъ въ видѣ маслянистой жидкости (*). Къ содержимому въ приемникѣ прибавляютъ достаточное количество конц. раствора кислаго сѣрнистоислаго натрія для того, чтобы почти все

(*) Оставшуюся въ колбѣ жидкость фильтруютъ (въ горячемъ состояніи); фильтратъ подкисляютъ конц. соляной кислотой; послѣ охлажденія выдѣляется бензойная кислота въ видѣ блестящихъ листиковъ (образуется вслѣдствіе примѣшаннаго бензотрихлорида); фильтруютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

маслянистое вещество перешло въ водный растворъ (*) (послѣ сильнаго и продолжительнаго встряхиванія); послѣ этого фильтруютъ, прибавляютъ къ фильтрату соды до сильно щелочной реакціи и продуваютъ парами воды, причемъ въ приѣмникѣ собирается (вмѣстѣ съ водою) совершенно чистый бенцальдегидъ; его извлекаютъ эфиромъ; высушенный эфирный растворъ собираютъ въ дистиляціонную колбу, выпариваютъ на предварительно нагрѣтой водяной банѣ эфиръ и затѣмъ дистиллируютъ бенцальдегидъ. Т. к. 179°.

Въ круглую колбу (прибл. $\frac{3}{4}$ литра емкости) вносятъ 50 гр. бензилхлорида и растворъ 45 гр. азотнокислой мѣди (**) въ 400 к. см. воды; затѣмъ, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, газоприводной и газоотводной трубками и кипятятъ въ продолженіи 8-ми часовъ на песчаной банѣ. Такъ какъ бенцальдегидъ легко окисляется кислородомъ воздуха, то во время нагрѣванія черезъ приборъ пропускаютъ медленную струю углекислоты. Взятая проба маслянистаго вещества, суспендированнаго въ реакціонной жидкости, не должна пахнуть бензилхлоридомъ и должна быть почти свободной отъ хлора (**).

(*) Если при этомъ выдѣлятся кристаллы двойнаго соединенія бенцальдегида и натріумбисульфита, то прибавляютъ воды до растворенія.

(**) Вмѣсто азотнок. мѣди можно взять 45 гр. азотнокислаго кальція или 60 гр. азотнокислаго свинца.

(***) Присутствіе хлора обнаруживаютъ слѣд. образомъ. Небольшую пробу безводнаго маслянистаго вещества нагрѣваютъ въ пробиркѣ съ крупинкой метал. натрія, растворяютъ получ. шлавень въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ разбавленной азотной кислотой и прибавляютъ растворъ азотнокислаго серебра. Осадокъ — хлористое серебро.

Послѣ закончившейся реакціи все содержимое колбы встряхиваютъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ и отгоняютъ эфиръ, причемъ въ остаткѣ получается сырой бенцальдегидъ въ видѣ желтоватаго масла. Сырой продуктъ переносятъ въ сотрясательную бутылку, сильно взбалтываютъ съ конц. растворомъ натріумбисульфита и оставляютъ стоять. Спустя нѣсколько часовъ фильтруютъ выдѣлившееся бисульфитное соединеніе, промываютъ небольшимъ количествомъ воды, спиртомъ и эфиромъ. Промытое и отжатое безцвѣтное вещество размѣшиваютъ въ водѣ, прибавляютъ соды и поступаютъ по вышеописанному. Выходъ составляетъ около 40 0/0 отъ — вычисленнаго по теоріи.

LXXXXIX примѣръ. Бензойная кислота.

Растираютъ въ тонкій порошокъ (сухимъ или со спиртомъ) 25 гр. бензоилментола и смѣшиваютъ со 100 гр. натріумэтилата (который приготавливается слѣд. образомъ: растворяютъ 5 гр. натрія въ 90 гр. спирта и послѣ растворенія прибавляютъ 10 к. см. воды). Полученную прозрачную смѣсь нагреваютъ (при обратномъ холодильнике) на сильно кипящей водяной банѣ 30—40 минутъ (причемъ образуется твердая масса), затѣмъ прибавляютъ воды, пропускаютъ струю углекислаго газа до нейтрализаціи щелочи и отгоняютъ ментолъ парами воды (*). Оставшую жидкость подкисляютъ, взбалтываютъ съ эфиромъ и отдѣляютъ бензойную кислоту отъ эфира обычнымъ путемъ.

C примѣръ. Миндальная кислота.

Сильно размѣшиваютъ (или встряхиваютъ) 30 гр. бенцальдегида со 100 к. см. конц. раствора натріумбисуль-

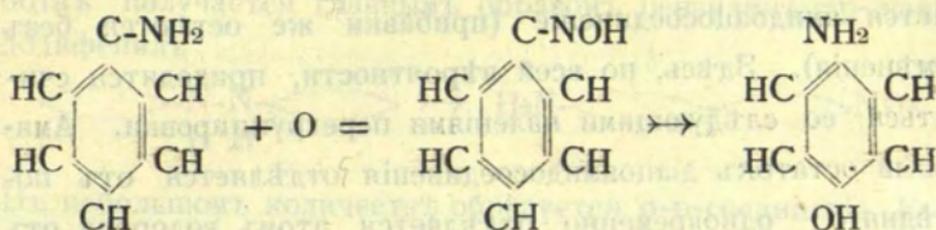
(*) Дестиллятъ взбалтываютъ съ эфиромъ, затѣмъ отдѣляютъ эфирный растворъ, отгоняютъ эфиръ и пр.

фита до тѣхъ поръ, пока весь бенцальдегидъ не выдѣлится въ видѣ своего бисульфитнаго соединенія. Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ воды, снимаютъ съ фильтра, размѣшиваютъ съ водою въ густую гущу и (при постоянномъ помѣшиваніи) прибавляютъ охлажденнаго раствора 24 гр. ціанистаго калия (осторожность!) въ 30 к. см. воды. Кристаллы переходятъ въ растворъ и спустя нѣкоторое время выдѣляется нитрилъ миндальной кислоты въ видѣ маслянистой жидкости. Полученный нитрилъ смѣшиваютъ съ 4-мя объемами конц. HCl и выпариваютъ на водян. банѣ до тѣхъ поръ, пока на поверхности жидкости не начнутъ выдѣляться кристаллы. Смѣсь оставляютъ до слѣд. утра и затѣмъ отфильтровываютъ образовавшіеся кристаллы, послѣдніе перекристал. изъ бензола или горяч. воды. Т. пл. миндальной кисл. 118° .

Перегруппировка.

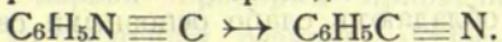
Если нагрѣть о-оксибензойнокислый (салициловокислый) калий до 220° , то образуется калиевая соль р-кислоты; о-фенолсульфо кислота превращается при нагрѣваніи въ р-кислоту; три изомерныхъ бромбензолсульфо кислотъ и три бромфенола даютъ при плавленіи съ ѣдкимъ калиемъ вмѣсто трехъ соответствующихъ діоксибензоловъ только одинъ m-діоксибензолъ (резорцинъ) и т. д. Подобныя явленія перегруппировки происходятъ вслѣдствіе постепеннаго отщепленія и присоединенія атомовъ и атомныхъ группъ, сопровождаемаго образованіемъ промежуточныхъ соединеній. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ промежуточныя тѣла можно изолировать; напр. при окисленіи анилина въ хинонъ наблюдается слѣдующее: анилинъ окисляется сначала въ фенилгидроксиламинъ; послѣдній превращается затѣмъ путемъ перегруппировки въ р-амидофенолъ, причемъ гидроксильная группа переходитъ отъ азота въ ядро. Промежуточное вещество — фенилгидроксиламинъ — можно

изолировать, задержавъ (путемъ прибавки альдегида) его дальнѣйшую перегруппировку въ р-амидофеноль.



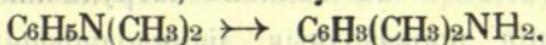
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ образованіе промежуточныхъ соединеній только предполагается; напр. при нитрированіи и сульфурованіи аминовъ и феноловъ, при переплавливаніи сульфокислотъ и др. промежуточными продуктами будутъ, по всей вѣроятности (отчасти гипотетическія), соединенія слѣд. конституцій: RNHNO_2 и RONO_2 или RNHSO_3H и ROSO_3H или ROSO_2Na . Промежуточное соединеніе послѣдняго типа представляетъ собою, по всей вѣроятности, фенолсѣрнистокислый эстеръ, который и былъ полученъ какъ таковой въ недавнее время другимъ путемъ.

Приведемъ нѣсколько примѣровъ перегруппировокъ. Изомеры нитриловъ общей конституціи $\text{R.N} \equiv \text{C}$ (т. н. изонитрилы или карбиламины), при нагрѣваніи до высокой температуры превращаются въ настоящіе нитрилы $\text{RC} \equiv \text{N}$; напр. фенилкарбиламинъ переходитъ въ бензонитриль:

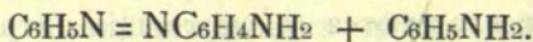
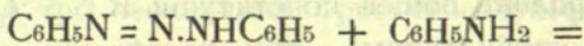


Болѣе высоко кипящіе изонитрилы претерпѣваютъ подобное превращеніе при продолжительномъ кипяченіи (съ обратнымъ холодильникомъ): если же точка кипѣнія лежитъ черезъ чуръ низко, то нагрѣваютъ въ трубкѣ до приблизительно 200° . Реакція перегруппировки протекаетъ довольно гладко.

Если нагрѣвать до высокой температуры соли алкилированныхъ анилиновъ, то получаютъ гомологи анилина:



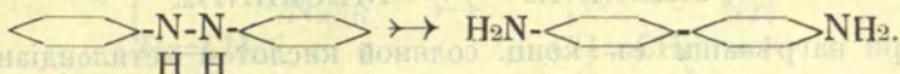
Если нагрѣвать діацоамидосоединеніе съ аминомъ и небольшимъ количествомъ солянокислаго амина, то получается амидоацосоединеніе (прибавки же остаются безъ измѣненія). Здѣсь, по всей вѣроятности, приходится считаться со слѣдующими явленіями перегруппировки. Аминовый остатокъ діацоамидосоединенія отдѣляется отъ послѣдняго; одновременно отдѣляется атомъ водорода отъ бензойнаго ядра солянокислаго амина; діацоостатокъ соединяется съ остаткомъ амина, примѣнявшагося въ видѣ соли, и образуется амидоацотѣло; аминовый остатокъ даетъ съ атомомъ водорода аминъ, который соединяется съ соляной кислотой; такимъ образомъ получается обратно молекула солянокислаго амина; послѣдняя снова вступаетъ въ реакцію и процессъ продолжается въ томъ же духѣ. Перегруппировка направляется въ р-мѣсто по отношенію къ NH₂-группѣ (если только оно свободно). Напр. превращеніе діацоамидобензола въ амидоацобензолъ происходитъ по слѣд. реакціонной формулѣ:



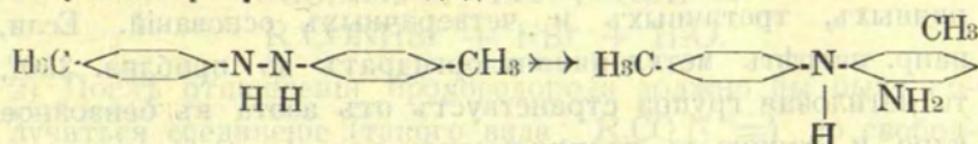
Амидоацотѣла обладаютъ слабо основными свойствами; въ большомъ количествѣ воды замѣчается частичная диссоціация. При возстановленіи амидоацобензола получается р-фенилендіаминъ и анилинъ.

При нагрѣваніи симметричныхъ ароматическихъ гидрацосоединеній съ разбавленными или концентрированными минеральными кислотами наступаетъ т. н. бензидиновая перегруппировка и безъ всякихъ затрудненій образуются соотвѣтствующія производныя діамидодифенила. Перехо-

двѣ группы занимаютъ р-мѣста по отношенію къ NH-группамъ; напр. изъ гидрацобензола при подобной обработкѣ получается главнымъ образомъ бензидинъ = р-діамидодифениль:

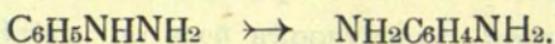


Въ небольшомъ количествѣ образуется о-р-соединеніе. Если одно или оба р-мѣста заняты, то происходитъ не полное превращеніе и образуются, благодаря т. н. семидиновой перегруппировкѣ, производныя р- или о-амидодифениламина. Иногда наблюдаются случаи совмѣстныхъ бензидиновыхъ и семидиновыхъ перегруппировокъ; напр. изъ р-гидрацотолуола образуется о-амидодитолиламинъ:



Опытъ перегруппировки можно произвести съ незначительными количествами исходныхъ матеріаловъ слѣд. образомъ. Нѣсколько кристалликовъ гидрацобензола вносятъ въ пробирку, приливаютъ конц. соляной кислоты и оставляютъ въ покоѣ около 5 минутъ; за это время образуется бензидинъ. Затѣмъ, прибавляютъ воды, встряхиваютъ и половину жидкости переливаютъ въ другую пробирку. Къ жидкости въ первой пробиркѣ прибавляютъ раствора ѣдкаго натра до щелочной реакціи, затѣмъ встряхиваютъ съ эфиромъ и т. обр. извлекаютъ свободный бензидинъ. Изъ эфирнаго раствора (на часовомъ стеклышкѣ) выдѣляются кристаллы бензидина; ихъ перекристаллизовываютъ изъ горячей воды, причемъ получаютъ блестящіе какъ серебро листочки. Къ жидкости во второй пробиркѣ приливаютъ сѣрной кислоты, причемъ выдѣляется трудно растворимая сѣрнокислая соль бензидина. Бензидинъ представляетъ собою весьма важный промежуточный продуктъ.

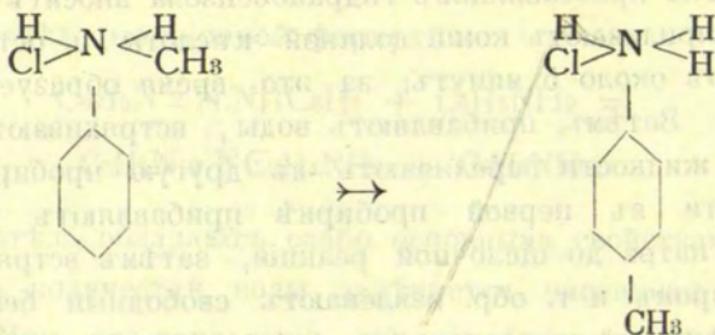
При нагрѣваніи моносубституированныхъ гидрациновъ до 200° съ дымящейся соляной кислотой образуются р-фенилендіамини:



При нагрѣваніи съ конц. соляной кислотой метилендіанилиновъ получаютъ діамидодифенилметаны; напр. при данныхъ условіяхъ изъ метилендифенилдіимида получается діамидодифенилметанъ.

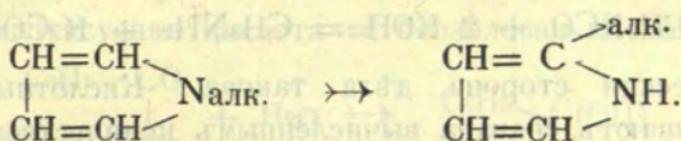


Благодаря странствованію алкильныхъ группъ образуются первичныя ароматическія основанія изъ изомерныхъ, вторичныхъ, третичныхъ и четверичныхъ основаній. Если, напр. нагрѣть метиланилинхлоргидратъ до приблиз. 350°, то метиловая группа странствуетъ отъ азота въ бензойное ядро и занимаетъ преимущественно р-мѣсто (если-же такое занято, то о-), причемъ образуется р-толуидинхлоргидратъ:

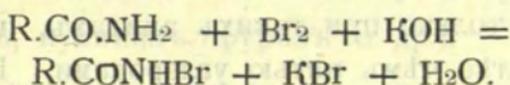


Этотъ синтезъ можно осуществить еще иначе. Анилинъ нагрѣваютъ съ хлорметиломъ, причемъ (въ одной операціи) образуется сначала вторичное основаніе, а послѣднее, затѣмъ, превращается въ первичное основаніе. У производныхъ пиррола и другихъ гетероциклическихъ азотистыхъ соединений, содержащихъ при азотѣ алкильную группу, при нагрѣваніи до извѣстной температуры, насту-

паець странствование алкильныхъ группъ, причеъ они переходять къ углеродному атому ядра.

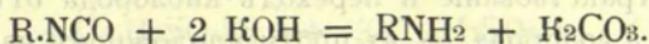


При обработкѣ кислотныхъ амидовъ бромомъ и растворомъ ѣдкаго калия получаютъ аминовыя основанія, болѣе бѣдныя однимъ атомомъ углерода. Реакція распадается на три части 1) сначала бромный атомъ замѣщаетъ собою одинъ водородный атомъ амидогруппы съ образованіемъ броаида:

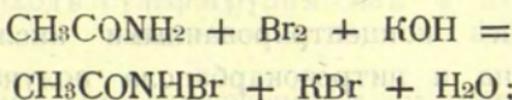


2) Послѣ отщепленія бромоводорода должно бы было получиться соединеніе (такого вида: R.CO.N =) со свободными степенями средства, но таковое не можетъ существовать и поэтому происходитъ перегруппировка, причеъ получается соединеніе слѣдующей конфигураціи: R.N : CO.

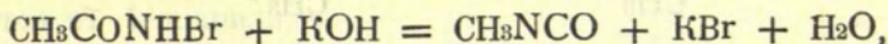
3) Это соединеніе тотчасъ-же распадается (со щелочами), причеъ образуется аминъ и выдѣляется углекислота:



Напр. изъ ацетаида получаютъ 1) метиламинъ:

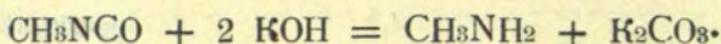


этотъ броаидъ даетъ, благодаря интрамолекулярной перегруппировкѣ, сопровождаемой отщепленіемъ бромоводорода, 2) изоціановокислый эстеръ:



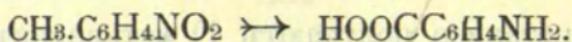
а послѣдній распадается (со щелочами) съ образованіемъ

3) метиламина и выдѣленіемъ угольной кислоты (связываемой избыточной щелочью):

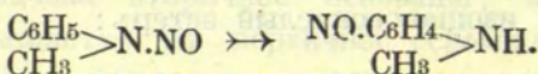


Практическая сторона дѣла такова. Кислотный амидъ обрабатываютъ сначала вычисленнымъ количествомъ брома, и затѣмъ прибавляютъ растворъ ѣдкаго калия до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ краснобурый цвѣтъ брома, и жидкость не окрасится въ свѣтложелтый цвѣтъ. Полученный растворъ бромамида тотчасъ же переливаютъ въ растворъ ѣдкаго калия (взятый съ излишкомъ), нагрѣтый до приблиз. 70°. Образовавшийся аминъ отгоняютъ или изолируютъ — смотря по его свойствамъ. Эта реакція идетъ гладко только при такихъ амидахъ, которые обладаютъ не болѣе чѣмъ пятью углеродами. При болѣе высокомолекулярныхъ амидахъ образуются, вслѣдствіе дальнѣйшаго воздѣйствія брома главнымъ образомъ нитрилы.

Какъ извѣстный родъ перегруппировки рассматривается та реакція, которая происходитъ при переводѣ о-нитротолуола (и его сульфокислоты) въ антраниловую кислоту (или ея сульфокислоту) посредствомъ обработки ѣдкимъ калиемъ. Въ данномъ случаѣ приходится предположить странствованіе и переходъ кислорода отъ азота къ углероду, а водорода — въ противоположномъ направленіи:

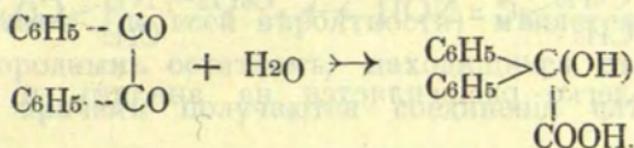


При обработкѣ концентрированными кислотами нитрозодифениламина и нитрозокарбазола получаютъ субституированныя въ ядрѣ соотвѣтствующія нитрозосоединенія. Ароматическіе нитрозо-амины превращаются въ субституированныя въ ядрѣ р-нитрозоамидосоединенія:



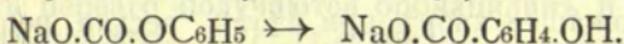
Нижеописанная итрамолекулярная перегруппировка сопровождается одновременнымъ присоединеніемъ воды. Если

нагрѣть бензиль со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия (или плавить съ сухимъ ѣдкимъ калиемъ) то получается дифенилоксиуксусная кислота = бензиловая кислота :

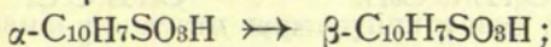


Такимъ образомъ можно во многихъ случаяхъ переходить отъ α -дикетонровъ къ третичнымъ α -оксикислотамъ а именно: эту реакцію даютъ только такіе α -дикетонры, у которыхъ обѣ кетонныя группы связаны съ ароматическими ядрами; слѣд. бензиль и его субституціонные продукты (анизиль, куминиль, фуриль и др.).

При нагрѣваніи до болѣе высокихъ температуръ натріумфенилкарбоната получается натріумсалицилятъ :

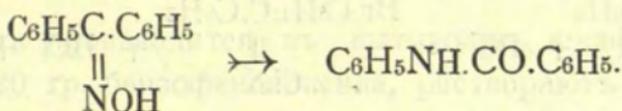


При болѣе или менѣе высокихъ температурахъ замѣчается странствованіе сульфогруппъ нафталиновыхъ производныхъ; напр. при нагрѣваніи α -сульфоуксусной кислоты нафталина получается β -сульфоуксусная кислота нафталина :

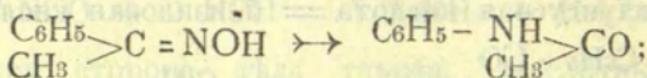


при нагрѣваніи 1,4 или 2,6 нафтаминасульфоуксусной кислоты наблюдается переходъ сульфогруппъ изъ 4 въ 5 или изъ 6 въ 7-мѣста.

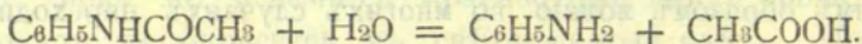
Разсмотримъ въ заключеніе т. н. перегруппировку Вескманн'а. Если подѣйствовать на оксимъ пятихлористымъ фосфоромъ, то оксимъ превращается въ анилидъ; напр. бензофеноноксимъ при такихъ условіяхъ видоизмѣняется въ бенцанилидъ :



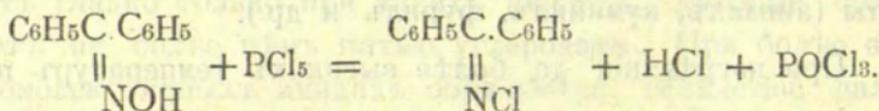
Оксимъ ацетофенона (метилфенилкетонъ) перегруппировывается въ фенилацетамидъ:



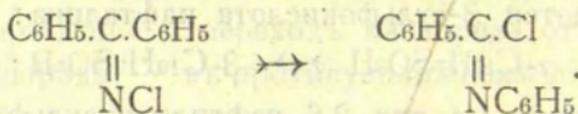
последній легко расщепляется на анилинъ и уксусную кислоту:



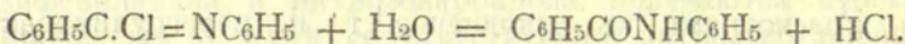
Перегруппировка осуществляется, по всей вѣроятности, слѣдующимъ образомъ. Пятихлористый фосфоръ дѣйствуетъ на OH-группу, причемъ последняя замѣщается хлоромъ и образуется фосфороксихлоридъ:



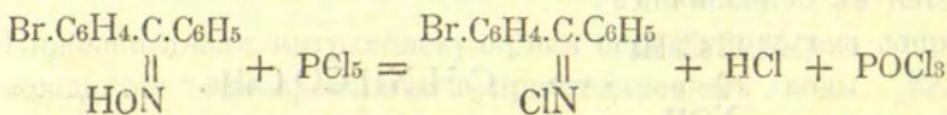
Тѣло, содержащее хлоръ при азотѣ, весьма непостоянно; поэтому превращается въ болѣе постоянное соединеніе — имидхлоридъ. Происходитъ обмѣнъ мѣстами между хлоромъ и фениловой группой, причемъ образуется имидхлоридъ бенцанилида:

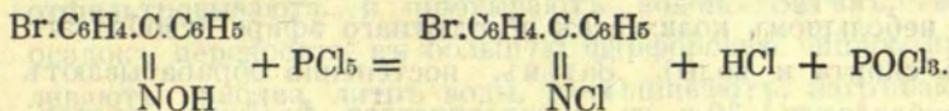


Если теперь прибавить воды, то образуется бенцанилидъ по слѣдующему равенству:

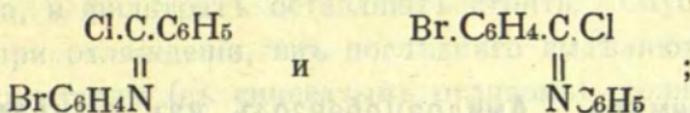


Если подѣйствовать пятихлористымъ фосфоромъ на оба стереоизомерныхъ оксима бромбензофенона, то сначала получаютъ непостоянные хлориды:

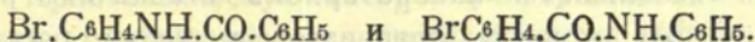




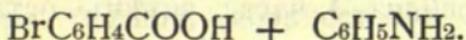
Хлорный атомъ (по всей вѣроятности) мѣняется мѣстомъ съ углеводороднымъ остаткомъ, находящимся съ нимъ по сосѣдству, причемъ получаютъ соединенія слѣдующихъ видовъ:



изъ нихъ, послѣ обработки водой образуются: бензоилброманилидъ и бромбензоиланилидъ:



Что въ данномъ случаѣ получаютъ два различныхъ вещества слѣдуетъ изъ ихъ продуктовъ обмыливанія, а именно: изъ перваго получаютъ броманилинъ и бензойная кислота: $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, — изъ втораго — бромбензойная кислота и анилинъ:



Такимъ образомъ тотъ остатокъ, который находится (въ оксимѣ) по сосѣдству съ гидроксильной группой, получается (при обмыливаніи продукта перегруппировки) въ видѣ первичнаго амина.

Перегруппировку бензофеноноксима въ бенцанилидъ производятъ также ледяной уксусъ, содержащій соляную кислоту, ацетилхлоридъ при 100° , ангидридъ уксусной кислоты и ледяной уксусъ при болѣе высокой температурѣ подъ давленіемъ, сѣрная кислота, пятіокись фосфора и фосфороксихлоридъ.

Cl примѣръ. Перегруппировка Бекмана.

Работа производится въ вытяжномъ шкафу. Отвѣсиваютъ 20 гр. бензофеноноксима, растворяютъ на холоду

въ небольшомъ количествѣ абсолютнаго эфира (свободнаго отъ спирга и воды). Затѣмъ, постепенно обрабатываютъ (прибавляютъ) 30-ю гр. пятихлористаго фосфора, растертаго (въ вытяжномъ шкафу) въ мелкій порошокъ. Послѣ этого отгоняютъ эфиръ, охлаждаютъ, прибавляютъ къ остатку холодной воды и кристаллизуютъ выдѣлившейся при этомъ осадокъ бенцанилида изъ спирта. Т. пл. 163°.

СII примѣръ. Амидоацобензолъ изъ діацоамидо-бензола.

Въ небольшомъ лабораторномъ стаканчикѣ растворяютъ 10 гр. кристаллизованнаго и мелко растертаго діацоамидобензола въ 25 гр. свѣжеперегнаннаго анилина; къ бурому раствору при обыкновенной температурѣ прибавляютъ 5 гр. твердаго (сухого), растертаго въ порошокъ, солянокислаго анилина. Полученную смѣсь, при частомъ помѣшиваніи, нагреваютъ на водяной банѣ при 40—50° въ продолженіе приблиз. 1 часа; затѣмъ оставляютъ стоять при обыкновенной температурѣ 24 часа. Спустя сутки перегруппировка заканчивается. Конѣцъ превращенія узнается слѣд. образомъ: взятая проба, при нагреваніи со спиртомъ и соляной кислотой, не должна выдѣлять газа (азота). Послѣ этого реакціонную смѣсь выливаютъ въ другой стаканъ (большихъ размѣровъ) съ водой и прибавляютъ разбавленной уксусной кислоты до тѣхъ поръ, пока весь анилинъ не перейдетъ въ растворъ, а оставшееся нераствореннымъ вещество не станетъ совершенно твердымъ (*). Полученное сырое свободное основаніе

(*) Или къ реакціонной жидкости прибавляютъ конц. HCl въ количествѣ нѣсколько большемъ того, которое необходимо для связыванія свободнаго анилина и образовавшагося амидоацобензола; размѣшиваютъ и нагрѣвшуюся смѣсь оставляютъ охлажд-

отфильтровываютъ и промываютъ водой. Затѣмъ, весь осадокъ переносятъ въ большую фарфоровую чашку, приливаютъ приблиз. литръ воды, размѣшиваютъ, нагреваютъ смѣсь до кипѣнія воды и постепенно (по каплямъ) прибавляютъ соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока большая часть осадка не перейдетъ въ растворъ. Растворъ отфильтровываютъ отъ небольшого количества смолистаго продукта, и фильтратъ оставляютъ стоять. Спустя долгое время, при охлажденіи, изъ послѣдняго выдѣляются игольчатые кристаллы (съ синеватымъ отливомъ) солянокислаго амидоацобензола. Оставшееся въ растворѣ небольшое количество послѣдняго осаждаютъ прибавкой поваренной соли. Кристаллическую массу отфильтровываютъ и промываютъ разбавленной соляной кислотой (но не чистой водой). Чтобы получить чистое свободное основаніе амидоацобензола, нагреваютъ солянокислую соль его съ разбавленнымъ амміакомъ, фильтруютъ освободившееся основаніе и растворяютъ при нагреваніи въ спиртѣ. Или солянокислую соль кипятятъ съ двойнымъ (лучше, если взять нѣсколько больше) количествомъ спирта и прибавляютъ по каплямъ конц. амміака до тѣхъ поръ, пока все растворится и цвѣтъ измѣнится (изъ синеватаго) въ свѣтлобурый. Къ спиртовому раствору, полученному по одному изъ описанныхъ способовъ, осторожно приливаютъ горячей воды до появленія мути; послѣ охлажденія выдѣляется основаніе въ видѣ красивыхъ желтыхъ листочковъ. Осѣвшіе кристаллики перекристаллизовываютъ сначала изъ спирта, а затѣмъ изъ воды. При этомъ выдѣляются кристаллики (вишневокраснаго цвѣта) солянокислаго амидоацобензола; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ сильно разбавленной соляной кислотой и перекристаллизовываютъ изъ большого количества кипящей воды, подкисленной соляной кислотой; при охлажденіи раствора осаждаются кристаллики синеватаго цвѣта.

бензола, а затѣмъ изъ горячаго сильно разбавленнаго спирта, Т. пл. 127—128°. Выходъ около 8 гр.

СІІІ примѣръ. Бензидинъ.

Въ колбу, емкостью прибл. 250 к. см., вносятъ на холоду 3,85 гр. хлористаго олова, 60 гр. соляной кислоты (уд. в. 1,12) и 55 к. см. воды; размѣшиваютъ и прибавляютъ (на холоду) 20 гр. гидрацобензола; снова тщательно размѣшиваютъ и нагрѣваютъ (при помѣшиваніи) на водяной банѣ $\frac{1}{2}$ часа. Послѣ этого прибавляютъ еще (приблиз. $\frac{1}{3}$ объема смѣси) соляной кислоты (уд. в. 1,12), охлаждають, отфильтровываютъ осадокъ и промываютъ соляной кислотой (уд. в. 1,12). (*) Полученный т. обр. сырой солянокислый бензидинъ растворяютъ въ кипящей водѣ, фильтруютъ и къ горячему фильтрату прибавляютъ ($\frac{1}{4}$ его объема) соляной кислоты (1,12). Послѣ охлажденія выдѣляется чистый продуктъ въ видѣ большихъ пластинчатыхъ кристалловъ. 2) 25 гр. гидрацобензола кипятятъ нѣкоторое время съ 38 к. см. конц. соляной кислоты и 50 к. см. воды. Послѣ охлажденія выпадаетъ солянокислый бензидинъ, который перекристаллизовываютъ изъ подкисленной воды (какъ выше) (*). 3) Къ горячему спиртовому раствору 25 гр. ацобензола прибавляютъ постепенно растворъ 19 гр. олова въ конц. соляной кислотѣ и оставляютъ нѣкоторое время въ покоѣ; послѣ этого отгоняютъ спиртъ и осаждаютъ образовавшійся бензидинъ конц. растворомъ сѣрнокислаго натра въ видѣ его сѣрнокислаго соединенія.

4) Въ лабораторный стаканъ (**) наливаютъ (к. ж.) смѣсь 20 гр. нитробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокис-

(*) На фильтрѣ остается солянокислый дифенилицъ.

(**) По Д-ру К. Эльбсу.

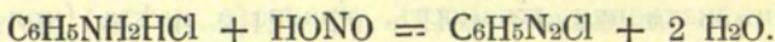
лаго натрія и 200 куб. с. 70⁰/₀-аго спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). Послѣ этого опускаютъ внутрь стакана глиняный пористый цилиндръ и вливаютъ (ан. ж.) въ послѣдній насыщенный на холоду растворъ соды. Electroдами служатъ никкелевыя пластинки или платиновыя сѣтки. Electroлизуютъ при температурѣ кипѣнія. Впродолженіе 17, 4 амперъ-часовъ плотность тока на катодѣ поддерживаютъ въ предѣлахъ отъ 6 до 9 А. на 100 кв. см.; почти въ ту-же минуту, когда притокъ электричества достигнетъ указаннаго количества амперчасовъ, наступаетъ обильное выдѣленіе водорода; послѣ чего уменьшаютъ плотность тока на катодѣ до 1—3 А. на 100 кв. см. и проводятъ еще 4,4 амп. часа причемъ катодная жидкость, краснаго цвѣта (при очень слабомъ выдѣленіи газа), свѣтлѣетъ. Послѣ этого пропускаютъ еще $\frac{1}{2}$ амперчаса при незначительной плотности тока; подъ конецъ въ катодное пространство прибавляютъ нѣсколько капель раствора кислой сѣрнистонатріевой соли и (не прерывая тока) переливаютъ по сифону катодную жидкость въ лаборат. стаканъ, содержащій нагрѣтую смѣсь 400 к. см. воды и 200 к. см. конц. сѣрной кислоты (или Н. I), причемъ происходитъ перегруппировка и переходъ гидрацобензола въ сѣрнокислый бензидинъ (нейтрализация щелочной жидкости сопровождается энергичнымъ вскипаніемъ послѣдней). Послѣ охлажденія отфильтровываютъ выдѣлившійся кристаллич. порошковатый осадокъ сѣрнокислаго бензидина и (для удаленія получившагося въ небольшомъ количествѣ ацобензола) промываютъ сначала спиртомъ, затѣмъ эфиромъ. Выходъ около 70⁰/₀ вычисленнаго количества соли бензидина.

Свободное основаніе получается слѣд. образомъ. Бензидиновую соль растворяютъ въ кипящей водѣ и прибавляютъ къ горячей жидкости разбавленные растворы амміака или ѣдкаго натра съ небольшимъ избыткомъ. Выдѣлившійся послѣ охлажденія бензидинъ отфильтровы-

вають, промывають и перекристаллизовывають изъ воды; или просушенный продуктъ перегоняють при возможно сильно уменьшонномъ давленіи. Т. пл. 122°.

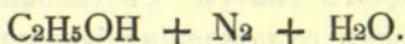
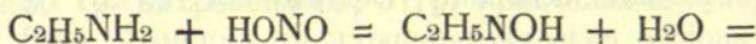
Діацотированіе.

Если подѣйствовать на кислотныя соли первичныхъ ароматическихъ аминовъ азотистой кислотой, то, при извѣстныхъ условіяхъ, получится особаго рода соединенія, содержащія два связанныхъ между собою атома азота и называемыя (поэтому) діацосоединеніями. Переводъ амидовъ діацосоединенія называется діацотированіемъ. (*)



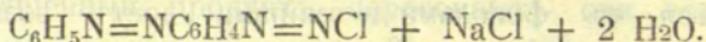
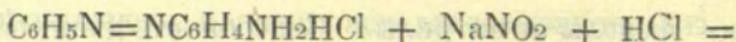
Діацосоединенія, вслѣдствіе своей легкой разлагаемости и энергичной способности образовывать сочетанныя соединенія съ различными веществами. являются весьма важными продуктами для лабораторной и заводской практики. О неизмѣримомъ количествѣ синтезовъ (въ ароматическомъ ряду), которые легко удаются благодаря цѣннымъ свойствамъ діацосоединеній, можно составить себѣ понятіе изъ слѣдующаго. вмѣсто діацогруппы [а слѣдов. также вмѣсто амидо-(которую можно діацотировать) и нитро- (которую можно возстановить въ амидо-) группъ] можно ввести различные элементы и группы и при этомъ получить галоген-

(*) Подобная реакція осуществляется въ жирномъ ряду только въ исключительныхъ случаяхъ, напр. при эстерахъ амидо-жирныхъ кислотъ; въ общемъ же получается спиртъ.

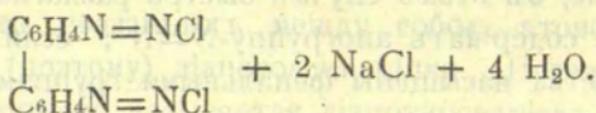
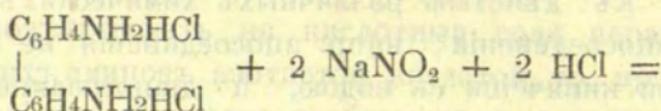


бензолы, фенолы и нитрилы. Способность диацосоединений сочетаться съ фенолами и аминами даетъ возможность получать самыя разнообразныя т. н. ацосоединенія. При сочетанныхъ реакціяхъ могутъ образоваться ацо-и диацосоединенія, которыя сильно отличаются другъ отъ друга главнымъ образомъ тѣмъ, что ацосоединенія болѣе постоянны къ дѣйствию различныхъ химическихъ веществъ, чѣмъ диацосоединенія; напр. ацосоединенія не выдѣляютъ азота при кипяченіи съ водою, а диацосоединенія, какъ увидимъ ниже, въ этомъ случаѣ быстро разлагаются. Ацопроизводныя содержатъ ацогруппу $\text{N}=\text{N}-$; если оба свободныя сродства насыщены фенильными группами, то мы имѣемъ дѣло съ прототипомъ всѣхъ ацопроизводныхъ — съ ацобензоломъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$. Мы можемъ замѣнить одну или обѣ фениловыя группы другими группами, напр. толил-, ксилил-, нафтил- и др. группами. Слѣдовательно, число возможныхъ чистыхъ и смѣшанныхъ ацопроизводныхъ неограниченно. Оба свободныя сродства ацогруппы могутъ, однако, быть насыщены такимъ образомъ, что только одно изъ нихъ соединено непосредственно съ углероднымъ атомомъ ароматическаго ядра, въ то время какъ другое связано съ кислымъ или основнымъ атомомъ или же съ кислой или основной группой; въ этомъ случаѣ тѣла называются диацопроизводными; напр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ = пикриновокислый диацобензолъ и т. д. Разница между ацо- и диацосоединеніями уяснится еще болѣе слѣд. примѣромъ. Если мы будемъ кипятить съ водою амидоацобензолъ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) и диацоамидобензолъ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$), то разложится (съ выдѣленіемъ азота) только послѣднее соединеніе.

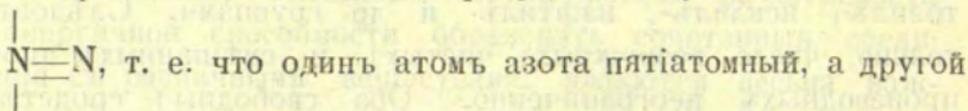
Если мы будемъ диацотировать амидоацосоединенія, то получимъ т. н. дисацосоединенія; напр. при диацотированіи амидоацобензола получится дисацобензолхлоридъ или диацоацобензолхлоридъ:



Если обработать бензидинъ въ солянокисломъ растворѣ азотистокислымъ натріемъ, то обѣ амидогруппы переходятъ въ діазогруппы, и образуется тетрацидифенилхлоридъ :



Въ свое время Blomstrand предполагалъ, что связанные между собою атомы азота образуютъ слѣдующій комплексъ :

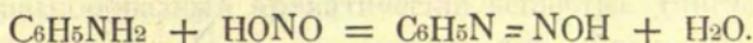


— трехатомный. Однако, со времени открытія діазосоединеній Гриссомъ (въ началѣ шестидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія) до недавняго времени придерживались исключительно формулы строенія, предложенной Кекуле, который предполагалъ, что оба азота въ нихъ трехатомны: $-\text{N}=\text{N}-$. Новѣйшія изслѣдованія діазосоединеній, произведенныя Гантшемъ и Бамбергеромъ, приводятъ къ заключенію, что Blomstrand былъ правъ, т. е. что азотъ при ароматическомъ ядрѣ — пятиатомный, какъ въ аммоніевыхъ соляхъ. Однимъ изъ наиболее убѣдительныхъ доводовъ принимать въ діазосоединеніяхъ правильнымъ комплексъ діазонія считается тотъ фактъ, что соли діазоніевъ хорошо проводятъ электрическій токъ, и въ нихъ замѣчается такая же іонизація, какъ и въ хлористомъ аммоніи. Что касается до наименованія, то оно составляется изъ названія ароматическаго радикала съ прибавкой слова діационій и названія (прилагательное) радикала кислоты.

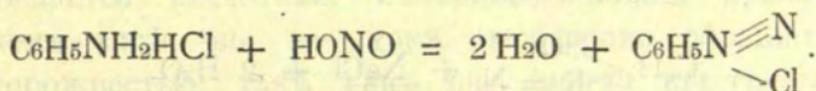
Напр. C_6H_5-N-Cl называется хлористымъ фенилдіаціоніумомъ.



Процессъ діацитирования, предполагая строеніе Кекуле, уясняется слѣд. реакціон. формулой :



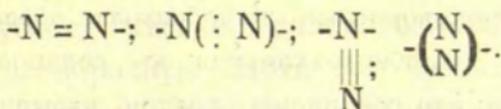
Процессъ діацитирования, на основаніи предположенія пятиатомности азота, объясняется тѣмъ, что въ соли основанія амина три водородныхъ атома при пятиатомномъ азотѣ замѣщаются трехатомнымъ атомомъ азота азотистой кислоты, причемъ выдѣляется вода :



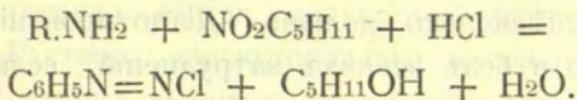
При дальнѣйшемъ изложеніи я буду придерживаться главнымъ образомъ формулы Кекуле, какъ болѣе удобной (*).

Всѣ тѣ первичныя амидосоединенія, у которыхъ амидогруппа стоитъ при ароматическомъ ядрѣ, діацитируются по совершенно одинаковымъ общимъ правиламъ; слѣдовательно, нижеописанные способы образованія солей діазоніевъ будутъ относиться не только къ анилину и его гомологамъ, но и ко всѣмъ производнымъ его, какъ то: нитроаминамъ, галогенсубституированнымъ аминамъ, амидоальдегидамъ, амидокарбовымъ кислотамъ и т. д. Діацосоединенія получаются почти исключительно посредствомъ воздѣйствія азотистой кислотой въ моментъ ея рожденія на соли первичныхъ ароматическихъ амидосоединеній. Образуются діаціоніумсоли тѣхъ кислотъ, которыя служили

(*) Два связанныхъ между собою атома азота изображаютъ слѣд. образомъ :



въ водныхъ растворахъ, но въ такомъ состояніи не представляютъ уже особой опасности для окружающихъ; ихъ легкая разлагаемость и энергичная способность къ сочетаннымъ реакціямъ даютъ химику возможность получать самыя разнообразныя ароматическія вещества (пигменты и др.) быстро и безъ всякихъ затрудненій. Впрочемъ, нѣкоторыя діაცосоединенія настолько постоянны, что ихъ можно перекристаллизовывать изъ воды. Напр. діацибензолсульфатъ сравнительно постояненъ: его можно перекристаллизовывать (безъ опасенія) изъ воды при 60°; онъ растворяется безъ разложенія въ щелочахъ, и снова осаждается кислотами. Соединеніе можно хранить въ сухомъ видѣ, но, все таки, необходимо обращаться съ осторожностью, такъ какъ оно иногда при треніи тоже взрываетъ. Для повышенія постоянства діацисоединеній, ихъ переводятъ въ металлическія соли изодіацисоединеній ($R.N = N.ONa$) дѣйствуя щелочами или щелочными землями, или осторожно выпариваютъ діационіумсоли при низкой температурѣ въ вакуумѣ съ прибавкой неорганическихъ солей. Диациосоли въ твердомъ видѣ приготавливаютъ обыкновенно слѣд. образомъ. Операцию діациотированія производятъ въ спиртовомъ растворѣ, а именно: обрабатываютъ спиртовый растворъ амина соотвѣтствующей кислотой и затѣмъ, при охлажденіи, алкилнитритомъ; если при этомъ не выдѣляется твердое діацисоединеніе, то прибавляютъ эфиръ. Реакція идетъ по слѣд. общей формулѣ:

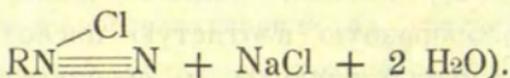
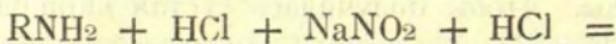


Диацибензолнитратъ приготавливаютъ иногда по слѣдующему способу. Къ азотнокислой соли анилина приливаютъ столько воды, чтобы получилась густая каша; черезъ полученное (густое) мѣсиво, сильно охлажденное льдомъ, пропускаютъ газообразную азотистую кислоту (продуктъ взаимодействія азотной кислоты и мышьяковистаго анги-

дрида), приче́мъ соль анилина постепенно переходитъ въ соль діазонія и растворяется въ водѣ. Къ полученному діацораствору прибавляютъ охлажденнаго спирта и затѣмъ эфира, приче́мъ осѣдаетъ азотнокислая соль діазонія; это весьма взрывчатое соедине́ніе кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ иглъ.

Такъ какъ сухія діацосоли даютъ въ большинствѣ случаевъ въ высшей степени непостоянныя и страшно взрывчатыя тѣла и, кромѣ того, въ такомъ видѣ примѣняются для дальнѣйшей переработки только въ самыхъ рѣдкихъ случаяхъ, то подобная изолировка можетъ считаться совершенно излишней. Въ общемъ приходится пользоваться только воднымъ растворомъ этихъ тѣлъ; но и въ данномъ случаѣ полученное діацосоедине́ніе стараются поскорѣе превратить въ другое (желанное) органическое соедине́ніе, иначе наступаетъ болѣе или менѣе быстрое (въ зависимости отъ температуры и др. условій) разложе́ніе.

Для діацотированія въ водномъ растворѣ прибѣгаютъ къ слѣдующимъ двумъ способамъ. Первый, только что описанный, наименѣе употребительный, сводится слѣдов. къ тому, что газообразную азотистую кислоту пропускаютъ черезъ водное брѣніе или черезъ водный растворъ аминовой соли (при сильномъ охлажденіи обрабатываемаго вещества) до тѣхъ поръ, пока не закончится процессъ діацотированія. На второмъ, часто примѣняемомъ и удобномъ, способѣ я остановлюсь нѣсколько долѣе. Діацотированіе осуществляется легко и безъ всякихъ затрудненій, если выдѣлять азотистую кислоту изъ ея калиевой или натровой соли помощью кислоты въ самомъ растворѣ соли амина (реакція уясняется слѣд. схемой :



Для этой цѣли амины растворяють обыкновенно въ излишкѣ разбавленной кислоты (чаще всего) соляной или сѣрной—; если же солянокислая, сѣрнокислая и вообще какая либо соль амина трудно растворима въ водѣ, то для дальнѣйшихъ операций примѣняется кристаллическая гуща или мелко растертый порошокъ подобной соли (*). Теоретически для діацитирования одной молекулы моноамина требуются двѣ молекулы одноатомной кислоты, но на самомъ дѣлѣ на одну молекулу моноамина приходится брать по крайней мѣрѣ три молекулы соляной кислоты и двѣ молекулы сѣрной кислоты. Излишекъ кислоты полезенъ въ особенности въ тѣхъ случаяхъ, когда амидосоединеніе (напр. анилинъ, нафтиламинъ, р-фенилендіаминъ, р-нитраналинъ и т. д.) при діацитированіи склонно образовать діацоамидотѣла. Нитритъ растворяють въ водѣ, причемъ на одну часть его берутъ обыкновенно отъ 5 до 10 частей воды. Для діацитирования одной молекулы моноамина по теоріи требуется одна молекула азотистокалиевой соли, но такъ какъ эта соль никогда не бываетъ вполне чиста, то приходится дѣлать анализъ ея и примѣнять въ количествѣ, сообразномъ со степенью чистоты. Впрочемъ, на практикѣ это облегчается тѣмъ, что отвѣшиваютъ и растворяють большее количество (приблиз. на 5—10 0/0) нитрита, чѣмъ вычислено по теоріи, и поступаютъ такъ, какъ будетъ указано нѣсколько ниже. При смѣшеніи кислаго раствора, кристаллической гущи или порошка аминовой соли съ растворомъ нитрита всегда получается растворъ діацосоединенія. Растворъ азотистокислаго натра прибавляютъ къ раствору амина медленно — иногда даже (изъ капельной воронки) по каплямъ (избѣгая излишка) при по-

(*) Для полученія мелкаго порошка соли приходится иногда ее растворять и вторично осаждать кислотой при размѣшиваніи и т. д.

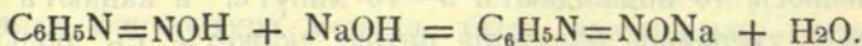
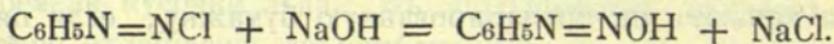
мѣшиваніи стеклянной палочкой, при этомъ реакціонная жидкость не должна нагрѣваться выше нѣсколькихъ градусовъ. Въ большинствѣ случаевъ прибѣгаютъ къ охлажденію раствора амина погруженіемъ сосуда въ холодную воду; но часто охлаждають погруженіемъ сосуда въ воду со льдомъ, въ толченый ледъ и даже въ охладительную смѣсь; или бросаютъ въ самый растворъ амина отъ поры до времени кусочки льда. Въ большинствѣ случаевъ достаточно охлажденіе до приблиз. 5° , но въ нѣкоторыхъ случаяхъ температура можетъ быть значительно выше; напр. при діацитированіи бензидина и нафтиламинсульфокислоты можно допускать повышеніе температуры до $10—20^{\circ}$. Если во время прибавленія нитрита начнутъ выдѣляться пузырьки газа или пары азотистой кислоты, то слѣдуетъ сильнѣе охладить жидкость и вносить нитритъ медленнѣе. вмѣсто вычисленнаго количества нитрита можно примѣнять растворъ (1 ч. въ $5—10$ ч. воды) съ неопредѣленнымъ содержаніемъ послѣдняго. Въ этомъ случаѣ работа ведется слѣдующимъ образомъ. Къ охлажденному кислому раствору амина прибавляютъ небольшую часть раствора нитрита, хорошенько размѣшиваютъ стеклянной палочкой и притрагиваются ею къ іодкаліевокрахмальной бумажкѣ. Если азотистая кислота, выдѣлившаяся изъ прибавленнаго нитрита, израсходовалась на діацитированіе, то капля жидкости на бумажкѣ не дастъ темнаго пятна; тогда прибавляютъ новое количество нитрита и снова капаютъ на бумажку и т. д. Если темное пятно образовалось тотчасъ же, то это доказываетъ, что азотистая кислота еще не вполне вошла въ реакцію; въ такомъ случаѣ съ новой прибавкой поджидаютъ до тѣхъ поръ, пока предыдущая прибавка не войдетъ цѣликомъ въ реакцію. Діацитированіе можно считать законченнымъ въ тотъ моментъ, когда темное пятно (т. е. реакція на азотистую кислоту) не исчезаетъ даже спустя долгое время. Последнія части амина требуютъ для своего діацитированія

болѣе продолжительнаго промежутка времени, а именно: во многихъ случаяхъ приходится ждать конца реакціи 5 и даже 10 минутъ. Слѣдовательно, провѣрка хода реакціи помощію іодистокаліевокрахмальной бумажки въ данномъ случаѣ можетъ привести къ невѣрнымъ выводамъ. Чтобы не впасть въ заблужденіе поступаютъ слѣд. образомъ. При діацитированіи (по предположенію) послѣднихъ частей амина капаютъ на препарированную бумажку; если пятно появилось, то поджидаютъ 5—10 минутъ, и капаютъ еще разъ; вторичное появленіе пятна укажетъ съ большей вѣроятностью на конецъ реакціи. При діацитированіи можно натолкнуться еще на слѣдующее явленіе: израсходованъ весь растворъ отвѣшеннаго количества нитрита и все таки не обнаруживается реакціи на азотистую кислоту; допустимъ, что свѣжая прибавка нитрита даетъ тѣ же результаты. Описанный случай указываетъ на то обстоятельство, что въ свое время было взято слишкомъ мало кислоты. Ошибку можно исправить прибавкой кислоты (сначала къ пробѣ) и провѣркой помощію іодистокрахмальной бумажки. Иногда при концѣ реакціи діацорастворъ мутнѣетъ или выдѣляется осадокъ; послѣдній представляетъ собою діацоамидосоединеніе, его образованіе вызывается недостаткомъ свободной кислоты; осадокъ исчезаетъ, если прибавить кислоту, а затѣмъ нитритъ. Трудно растворимыя вещества (напр. нафтѣиновая кислота) можно діацитировать по слѣд. способу: ихъ легко растворимыя соли смѣшиваютъ съ соотвѣтствующимъ количествомъ раствора нитрита и льютъ общую смѣсь въ разбавленную кислоту, взятую въ излишкѣ.

Тетрацитированіе производится такимъ же образомъ, какъ и діацитированіе. Если хотятъ діацитировать послѣдовательно двѣ амидогруппы, то одну амидогруппу ацетилируютъ, причемъ она становится не способной къ діацитированію. (Нитраминъ ацетилируютъ и восстанавливаютъ; тогда получаютъ моноацетилированный діаминъ). Орто-

амидоацосоединенія и нѣкоторые динитроамины не способны къ діациотированію.

Если обработать растворъ діационіумсолей щелочами, то сначала образуются непостоянные гидраты, но водородъ которыхъ при излишкѣ щелочи замѣщается металломъ, т. е. они переходятъ въ соли, у которыхъ діациосоединеніе играетъ роль кислоты; напр.:



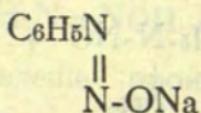
Эти діацищелочныя соли имѣютъ свойство сочетаться съ ароматическими аминами или фенолами, образуя ацосоединенія, но они теряютъ это свойство при долгомъ стояніи или при нагрѣваніи; если же послѣднія обработать кислотами, то они снова пріобрѣтаютъ способность сочетаться въ щелочномъ растворѣ съ фенолами и съ аромат. аминами. Эти явленія Vamberger объясняетъ слѣд. образомъ. Діацищелочныя соли могутъ существовать въ двухъ изомѣрныхъ модификаціяхъ. Первично полученное соединеніе, обладающее способностью сочетаться съ фенолами и аром. аминами въ щелочномъ растворѣ, представляетъ собою діационіумсоль слѣд. конституціи: $C_6H_5-N-ONa$. При даль-



нѣйшей обработкѣ щелочами или при болѣе высокой температурѣ происходитъ перегруппировка атомовъ и получается діациосоединеніе (или изодіациосоль) конституціи: $C_6H_5N=NONa$. Это соединеніе не обладаетъ свойствомъ предыдущаго соединенія или обладаетъ таковымъ въ весьма слабой степени; если же обработать послѣднее соединеніе кислотами, то оно снова превращается въ діационіумсоль и пріобрѣтаетъ (обратно) способность сочетаться въ щелочн. растворѣ съ фенолами.

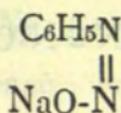
Гантшъ объясняетъ все это нѣсколько иначе. Онъ предполагаетъ за обѣими соединеніями одну и ту-же кон-

ститущію: $C_6H_5N=NONa$, и обусловлюєть причину ихъ различія стереоизомеріей:



Антидіацосоединеніе.

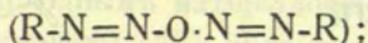
Не сочетается.



Синдіацосоединеніе.

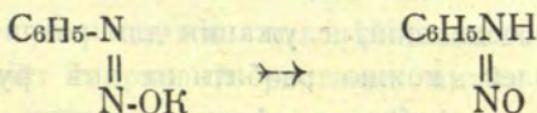
Сочетается.

Синдіацосоединенія (нормальныя діацосоединенія) непостоянны и переходять въ болѣе прочныя антисоединенія (изодіацосоединенія). Синдіацосоединенія отъ дѣйствія кислотъ переходять въ окиси діацоніевъ



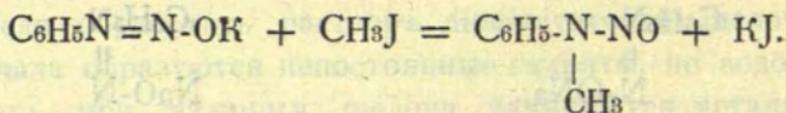
эти взрывчатыя соединенія способны на тѣ же реакціи, какъ и діацосоединенія и, при обработкѣ щелочами, превращаются (обратно) въ синдіацосоли. Напр. синдіацобензолкалій образуется послѣ приливанія насыщеннаго раствора хлористаго фенилдіацонія къ избытку конц. раствора ѣдкаго калия. Полученное тѣло переходитъ въ антидіацобензолкалій. Синдіацобензолкалій осаждается азотно-кислымъ серебромъ въ видѣ синдіацобензолсеребра (бѣлаго цвѣта); это соединеніе при обработкѣ іодистымъ метиломъ превращается въ синдіацоэфиръ ($C_6H_5N=NOCH_3$) — непостоянная жидкость.

Антидіацосоединенія извѣстны только въ видѣ калиевыхъ солей; послѣ обработки кислотами — переходять въ нитрозамины, т. е. происходитъ изомерное превращеніе. Напр. антидіацобензолкалій переходитъ при этихъ условіяхъ въ фенилнитрозаминъ:



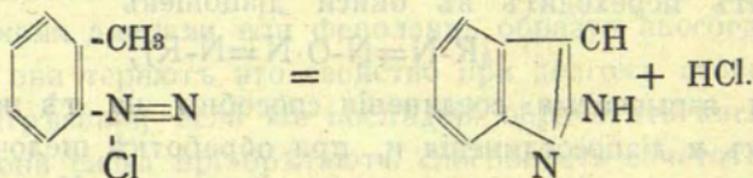
Фенилнитрозаминъ представляетъ собою легко разлагающееся соединеніе; если же антидіацобензолкалій обработать

іодистымъ метиломъ, то получится болѣе прочное нитрозо-соединеніе вторичнаго амина:

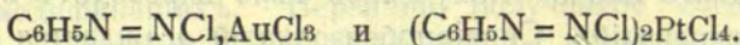


Оба нитрозамина при обработкѣ щелочами превращаются въ антидіацобензолкалій.

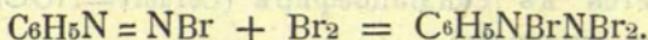
Діацосоединенія, которыя содержатъ метиль въ о-положеніи къ діациоруппѣ, даютъ при обработкѣ щелочами на холоду индазолы:



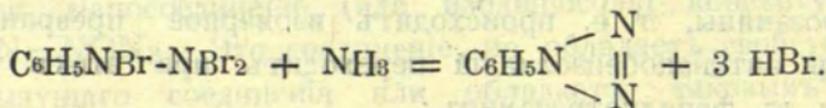
Діацосоединенія въ состояніи образовать двойныя соединенія съ нѣкоторыми металлическими солями; напр.:



Діацобромиды могутъ соединиться съ двумя атомами брома и образовать т. н. пербромиды:

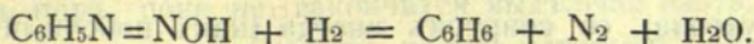


Если подѣйствовать на пербромиды амміакомъ, то получаютъ діациоимиды; напр. діацобензолиמידъ:



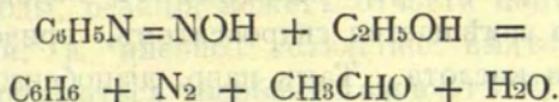
Реакціи діацосоединеній, служащія для различныхъ синтетическихъ цѣлей, можно разбить на двѣ группы: 1) реакціи, сопровождающіяся выдѣленіемъ азота и 2) реакціи, не сопровождающіяся выдѣленіемъ азота. Начнемъ съ первой группы. При возстановленіи щелочнаго раст-

вора діацобензола (бензолдіаціоніумгідроксида) получается бензолъ :



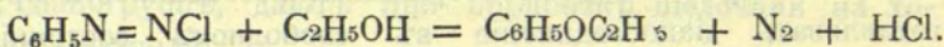
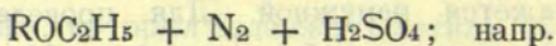
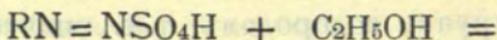
Возстановленіе производится обыкновенно посредствомъ кипяченія діацосоединенія со щелочнымъ растворомъ закиси олова. Такимъ образомъ возможно замѣнить первичную амидогруппу водородомъ; т. е. уничтожить ее тамъ, гдѣ она окажется ненужной. Для проведенія этой реакціи не представляется безусловной необходимости приготавливать діацосоединеніе въ свободномъ состояніи. Можно вести дѣло слѣдующимъ образомъ. Амидосоединеніе, служащее исходнымъ матеріаломъ, растворяютъ въ излишкѣ соляной кислоты ($2^{1/2}$ молекулы), осторожно прибавляютъ растворъ азотистокислаго натра, причемъ образуется бензолдіаціоніумхлоридъ, затѣмъ прибавляютъ щелочной растворъ закиси олова. Щелочь раствора закиси олова превращаетъ бензолдіаціоніумхлоридъ въ бензолдіаціоніумгідроксидъ, который здѣсь же возстановляется по вышеприведенному уравненію. (Вещество, служащее возстановителемъ, при этомъ окисляется, а именно: закись олова переходитъ въ окись олова). Какъ промежуточные тѣла образуются, вѣроятно, гидрацины.

Замѣна діацогруппы водородомъ достигается также кипяченіемъ діацосоединенія со спиртомъ. Спиртъ въ данномъ случаѣ играетъ роль возстановителя; онъ отдаетъ два атома водорода, а самъ окисляется въ альдегидъ :



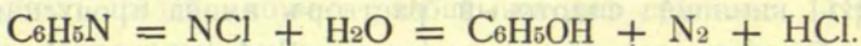
Эта реакція производится по нѣсколькимъ способамъ :
 1) Въ кипящій спиртовый растворъ амина пропускаютъ газообразную азотистую кислоту. 2) Аминъ нагрѣваютъ со спиртомъ, насыщеннымъ этил- (или амил) нитритомъ.
 3) Обрабатываютъ кипящій спиртовый растворъ амина,

подкисленный сѣрной кислотой, азотисто-кислымъ натріемъ. Слѣдуетъ добавить, что при кипяченіи діациосоединенія (діационіумсоли) со спиртомъ иногда (какъ побочный продуктъ) образуется не углеводородъ, но феноловый (и смолистый продуктъ) эфиръ, а именно: діациогруппа замѣщается не водородомъ, но этоксиальной группой:



Если же разлагать со спиртомъ сухія діациосоли, то преимущественно получаютъ феноловые эфиры. Реакція идетъ совершенно аналогично, если дѣйствовать на діациосоль, вмѣсто спиртовъ, фенолами, причемъ, однако, выходы получаютъ гораздо лучше. Такимъ образомъ мы можемъ получить чисто ароматическіе эфиры; напр. изъ анилина и фенола — фениловый эфиръ. Работа ведется слѣд. образомъ. Соотвѣтствующій діациорастворъ встряхиваютъ съ излишкомъ фенола; при этомъ діациосоль растворяется въ послѣднемъ, по всей вѣроятности, съ образованіемъ свободнаго соединенія $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_5$; если послѣдній нагрѣть и, въ заключеніе, перегнать, то получаютъ фениловый эфиръ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$. (Выходъ хорошъ). Аналогично образуются гомологичные феноловые эфиры, нафтоловые эфиры и т. д.

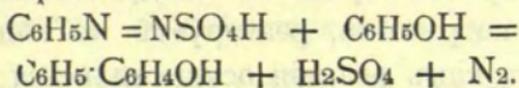
Если нагрѣвать соли діационія съ водою, то діациогруппа легко замѣщается гидроксиломъ, причемъ отдѣляются азотъ и кислота. Такъ напр. діациобензоловыя соли (а тѣмъ самымъ и анилинъ, получаемый изъ нитробензола) даютъ обыкновенный феноль:



Реакція осуществляется безъ всякихъ затрудненій. Нѣтъ нужды изолировать діациосоединенія, но прямо нагрѣть

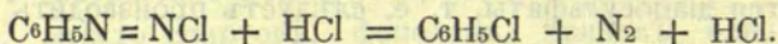
(лучше до кипѣнія) растворъ, полученный при діацитированіи аминаго основанія, и продолжать нагрѣваніе до тѣхъ поръ, пока не закончится выдѣленіе азота. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ работу можно упростить еще болѣе. Тотъ же результатъ получится, если нагрѣть до кипѣнія растворъ амина въ разбавленной сѣрной кислотѣ и прибавить затѣмъ растворъ (вычисленнаго количества) нитрита. Въ этомъ случаѣ происходитъ въ одной реакціи сначала діацитированіе и тотчасъ же разложеніе образовавшагося діацосоединенія. Получившійся феноль отдѣляются отъ общей смѣси перегонкой водяными парами или взбалтываніемъ съ эфиромъ, а отъ смолистыхъ примѣсей освобождается растворомъ въ щелочахъ. Наиболѣе пригодными діацосоединеніями (для превращенія таковыхъ въ фенолы) являются діацосульфаты, т. е. слѣдуетъ производить діацитированіе по возможности въ сѣрнокисломъ растворѣ и затѣмъ поступать по вышеописанному. Діацохлориды также весьма часто даютъ хорошіе результаты. Гораздо рѣже примѣняются діацобромиды и еще рѣже ціаниды. Діаціодиды и діационитраты уклоняются, какъ увидимъ ниже, отъ общаго правила,

Замѣна амидогруппы гидроксиломъ осуществляется безъ всякихъ затрудненій при всѣхъ ароматическихъ соединеніяхъ; т. е. описанная выше реакція относится и къ субституированнымъ аминамъ, напр. амидокарбоновымъ кислотамъ, амидосульфокислотамъ, галогенсубституированнымъ аминамъ и др. слѣдуетъ добавить, что 1) при маломъ избыткѣ воды, реакція можетъ отчасти пойти въ другомъ направленіи, а именно: вслѣдствіе выдѣляющейся HCl, можетъ образоваться хлорбензолъ и азотъ 2) какъ побочный продуктъ образуется оксидифенил; это происходитъ вслѣдствіе того, что еще неуспѣвшее разложиться діацосоединеніе дѣйствуетъ на феноль:

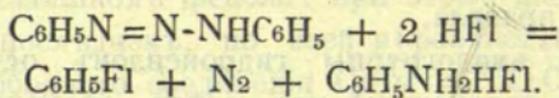


При діамінахъ (какъ было уже упомянуто), въ большинствѣ случаевъ, нельзя продіацитировать одновременно обѣ амидогруппы, поэтому приходится поступать слѣдующимъ образомъ. Одну амидогруппу защищаютъ отъ дѣйствія азотистой кислоты посредствомъ ацетилированія, послѣ чего діацитируютъ вторую амидогруппу, замѣняютъ гидроксидомъ по общимъ правиламъ, отщепляютъ ацетильную группу и поступаютъ съ освободившеюся амидной группой по предписанію.

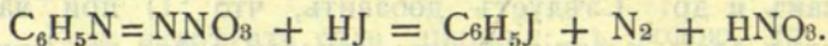
Если какую либо діационіумсоль нагрѣвать съ соотвѣтствующей галогеноводородной кислотой, то она распадается съ образованіемъ галогенбензола и выдѣленіемъ азота. Напр. діацибензолхлоридъ (бензолдіационіумхлоридъ) распадается на хлорбензолъ и азотъ:



При этомъ, однако, образуются побочные продукты. При полученіи хлоръ и фторсоединеній можно добиться хорошихъ результатовъ, если дѣйствовать концентрированной галогеноводородной кислотой на діациамидосоединенія:



Реакція идетъ правильно только съ іодоводородной кислотой (безъ побочныхъ продуктовъ). Такъ, бензолдіационіумсульфатъ или -нитратъ даетъ съ HJ-іодбензолъ:

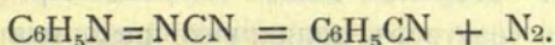


Работа ведется слѣд. образомъ. Аминъ діацитируютъ въ солянокисломъ или сѣрнокисломъ растворѣ и затѣмъ обрабатываютъ іодистымъ калиемъ, причемъ изъ діацихлорида или діацисульфата образуется діациіодидъ; послѣдній, въ нѣкоторыхъ случаяхъ уже на холоду, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ при нагрѣваніи, реагируетъ по вышеприведенной реакціи. Такъ какъ реакція осуществляется безъ всякихъ

затруднений, то способъ этотъ является весьма удобнымъ для приготовления іодидовъ.

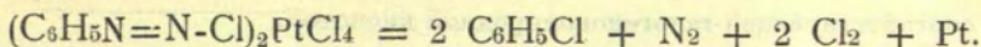
Изъ діационіумнитратовъ иногда образуются нитрофенолы, какъ побочные продукты. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ уклоненіемъ отъ общаго правила по той причинѣ, что хотя при кипяченіи раствора діацибензолнитрата и образуется сначала феноль, но освобождающаяся при реакціи азотная кислота дѣйствуетъ нитрирующимъ образомъ и превращаетъ его въ нитрофеноль.

Бензолдіационіумціанидъ разлагается при нагрѣваніи на ціанбензолъ и азотъ :

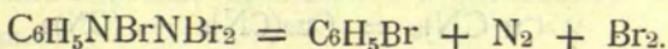


Практически подобное разложеніе выполняется слѣд. образомъ. Сначала приготавливаютъ посредствомъ діациотирования солянокислаго раствора амидосоединенія растворъ діационіумхлорида; затѣмъ его обрабатываютъ растворомъ ціанистаго калия и превращаютъ такимъ образомъ въ діационіумціанидъ; при нагрѣваніи происходитъ расщепленіе въ смыслѣ вышеприведенной формулы. Реакція протекаетъ весьма бурно и результаты получаются неудовлетворительные.

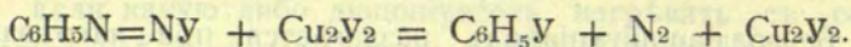
Нѣкоторыя бромамидосоединенія даютъ при кипяченіи ихъ діациосоединеній съ водою соотвѣтствующіе бромбензолы, причемъ здѣсь діациогруппа замѣщается водородомъ. При нагрѣваніи двойныхъ платиновыхъ солей діациохлоридовъ съ сухой содой и поваренной солью получаютъ хлорсубституціонные продукты :



При дестилляціи пербромидовъ съ содой или, еще лучше, при кипяченіи со спиртомъ получаютъ монобромсубституціонные продукты соотвѣтствующихъ углеводовъ :



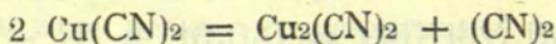
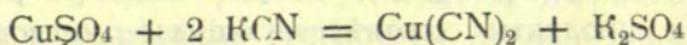
Наилучшимъ способомъ приготовленія галогенныхъ и ціанистыхъ соединеній считается таковой Зандмейера. Весьма важную роль при этомъ способѣ играютъ слѣдующія закисныя соединенія мѣди: хлорюръ, бромюръ, іодюръ (*) и ціанюръ мѣди (**). Если нагрѣвать галогенъ или ціандіацосоединенія въ присутствіи соотвѣтствующихъ закисныхъ соединеній мѣди, то получаютъ галогенъ или ціанбензолы по слѣд. реакціонному уравненію, гдѣ У означаетъ: Cl, Br, J или CN:



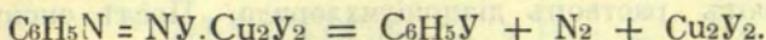
Практическая сторона дѣла такова. Приготовливаютъ діацорастворъ (растворъ діационіумхлорида или бромиды въ солянокисломъ или бромоводородокисломъ растворѣ) и постепенно приливаютъ къ нагрѣтому до кипѣнія раствору соли закиси мѣди (растворъ полухлористой мѣди въ соляной кислотѣ или полубромистой мѣди въ бромистоводородной кислотѣ), причемъ тотчасъ происходитъ распаденіе соли діазонія въ смыслѣ вышеприведеннаго уравненія. Какое участіе при этомъ принимаютъ соли закиси мѣди — еще не вполне выяснено. По всей вѣроятности діацосоединенія образуютъ сначала съ солями закиси мѣди двойныя соли общей формулы: $RN=NU \cdot CH_2U_2$, которыя при нагрѣваніи безъ всякихъ отклоненій распадаются на галогенсубституціонный продуктъ, азотъ и неизмѣнившійся

(*) Въмѣсто галогенной соли закиси мѣди часто бываетъ достаточно примѣнять растворъ сѣрнокислой мѣди, обработанной соотвѣтствующей галогеноводородной кислотой.

(**) Ціанюръ мѣди получается согласно слѣд. реакціоннымъ формуламъ:



галогениуръ мѣди :



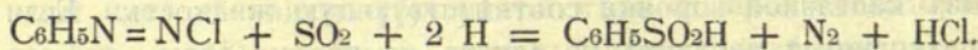
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ выгоднѣе поступать слѣдующимъ образомъ. Аминъ растворяютъ въ кислотѣ растворѣ соли закиси мѣди, нагрѣваютъ, и къ нагрѣтой жидкости приливаютъ изъ капельной воронки растворъ азотистокислаго натра; въ этомъ случаѣ происходитъ одновременно діацирование и замѣна діациогруппы. Въмѣсто соли закиси мѣди можно, какъ показали опыты Гаттермана, примѣнять мелкій порошокъ мѣди; при этомъ часто значительно улучшается выходъ (*). Мѣдь каталитически разлагаетъ на холоду галоидныя соли діационіевъ, причемъ образуются галоидопроизводныя бензола. При легко летучихъ хлоръ- и бромсоединеніяхъ колбу лучше всего соединить съ обратнымъ холодильникомъ и приливать черезъ холодильникъ изъ капельной воронки соответствующую жидкость. Если реакціонный продуктъ не летучъ съ парами воды, то его можно добыть отфильтровываніемъ или взбалтываніемъ реакціонной смѣси съ эфиромъ.

Выше былъ описанъ способъ полученія ціанбензола посредствомъ обработки діационіумхлорида ціанистымъ калиемъ и расщепленія діационіумціанида, причемъ, однако, результаты получаются неудовлетворительныя. Зандмейеръ нашель, что если одновременно присутствуютъ соли закиси мѣди, то превращеніе идетъ гладко и получаются довольно хорошіе выходы. Работа производится слѣдующ. образомъ. Смѣшиваютъ растворъ мѣднаго купороса съ излишкомъ

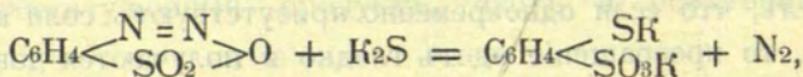
(*) Къ насыщенному на холоду раствору сѣрнокислой мѣди постепенно прибавляютъ цинковую пыль до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ слабый синій цвѣтъ; образовавшійся осадокъ мѣднаго порошка промываютъ и примѣняютъ въ дѣло въ видѣ гуши.

ціанистаго калія, нагрѣвають до 90° и въ горячую жидкость приливають растворъ діационіумхлорида. Послѣ окончанія выдѣленія азота нагрѣвають еще нѣкоторое (непродолжительное) время на водяной банѣ и отгоняють нитрилъ водянымъ паромъ. Въ данномъ случаѣ сначала образуются, по всей вѣроятности, какъ при аналогичныхъ галогенныхъ соединеніяхъ, двойныя соли (діационіумціанида съ ціанюромъ мѣди), которыя затѣмъ, при нагрѣваніи, распадаются съ образованіемъ ціанбензола. Совершенно сходнымъ образомъ можно ввести ціановыя группы въ ароматическія ядра какихъ либо другихъ ароматическихъ или жирноароматическихъ соединеній.

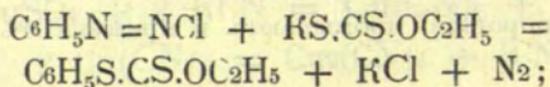
При обработкѣ растворовъ діационіумсолей, насыщенныхъ сѣрнистой кислотой, мѣднымъ порошкомъ или закисью мѣди получаютъ сульфиновыя кислоты, напр. изъ діациобензоловыхъ солей — бензолсульфиновая кислота :



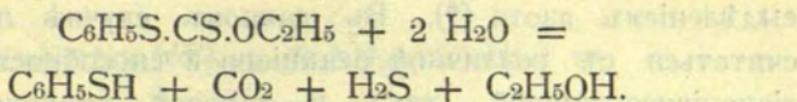
Прямая замѣна діациогруппы сульфгидрильной группой, по видимому, даетъ хорошіе результаты только въ единичныхъ случаяхъ. Такъ напр. діациотированная сульфаниловая кислота (діациобензолъ-р-сульфоокислотный ангидридъ) даетъ со спиртовымъ растворомъ каліумсульфида каліевую соль тіофенолъ-р-сульфоокислоты



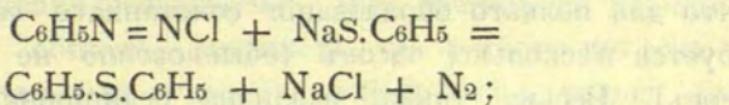
Слѣдующій способъ, хотя и болѣе сложный, приводитъ къ гораздо лучшимъ результатамъ. При взаимодействіи діационіумсоли и ксантогеновокислой соли образуется ароматическій эстеръ ксантогеновой кислоты. Напр. изъ бензолдіационіумхлорида и этилксантогеновокислаго калія—этилксантогеновокислый фенолэстеръ :



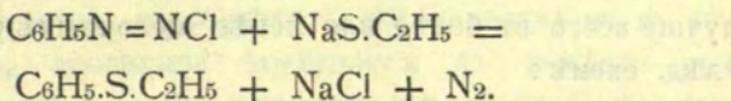
послѣдній при обмыливаніи даетъ тиофеноль :



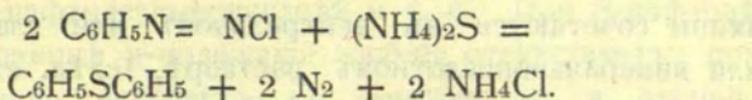
Ароматическіе сульфиды образуются слѣдующимъ образомъ. Растворъ натріуммеркаптида нагрѣвають до 60 – 70° и прибавляютъ по каплямъ діациотированный растворъ амина. Напр. изъ діацибензолхлорида и тиофенолнатрія получается фенилсульфидъ :



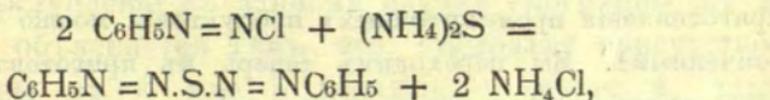
изъ діацибензолхлорида и этилмеркаптана — этилфенилсульфидъ :



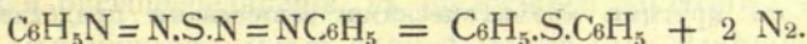
Простые ароматическіе сульфиды можно получать также при помощи сѣрнистаго аммонія; напр. :



Для этого обрабатываютъ сильно охлажденный растворъ діацибензолхлорида сѣрнистымъ аммоніемъ, причемъ сначала, по всей вѣроятности, выдѣляется соотвѣтственный діациопульфидъ :

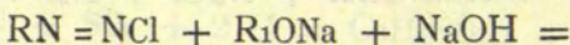


который затѣмъ при нагрѣваніи разлагается на азотъ и фенилсульфидъ :



Перейдемъ теперь къ слѣдующему важному свойству діацисоединеній, а именно : къ ихъ способности образовать соче-

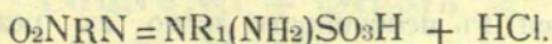
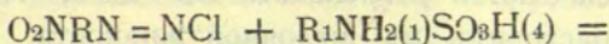
тання соединенія, приче́мъ реакціи не сопровождаются выдѣленіемъ азота (*). Въ данномъ случаѣ приходится считаться съ различной реакціонной способностью, какъ діационіумсоединеній, такъ и таковой апокомпонентовъ. Разбирая свойства діационіумсоединеній приходится сказать, что таковыя значительно отличаются другъ отъ друга; въ то время, какъ нѣкоторыя изъ нихъ, напр. діационіумсоединенія отъ р-нитроанилина, сочетаются весьма энергично, другія, напр. діационафтѣиновая кислота, настолько инертны, что для полного образованія сочетаннаго соединенія требуется нѣсколько часовъ (обыкновенно не долѣе 4 часовъ). Весьма также различна реакціонная способность апокомпонентовъ. Вообще комбинація можетъ длиться отъ 1/2 до 24 часовъ. Фенолы и ихъ производныя сочетаются лучше всего въ болѣе или менѣе щелочныхъ растворахъ по слѣд. схемѣ:



амины сочетаются въ нейтральномъ или слабоуксусномъ или минеральнокислотномъ растворѣ, слѣд. съ прибавленіемъ соды или уксуснокислаго натра, которые служатъ для удаленія излишней минеральной кислоты, содержа-

(*) Въ сущности говоря, перечень и описаніе способовъ приготвленія промежуточныхъ продуктовъ можно считать законченнымъ. Мы переходимъ теперь къ приготвленію конечныхъ продуктовъ, т. е. пигментовъ, слѣдов. вступаемъ въ область, не подлежащую обсужденію въ предлагаемомъ руководствѣ. Но такъ какъ способность діациосоединеній къ сочетаннымъ реакціямъ съ другими ароматическими веществами представляетъ собою одно изъ наиболѣе цѣнныхъ ихъ свойствъ, то въ данномъ случаѣ я позволю себѣ нѣсколько перейти за предѣлы поставленныхъ себѣ рамокъ.

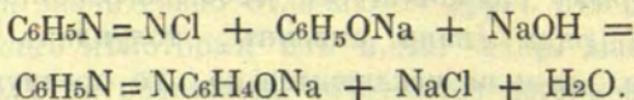
щейся въ діазорастворѣ и образующейся при сочетаніи по схемѣ:



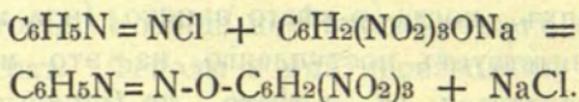
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, въ особенности при аминахъ бензойнаго ряда (напр. анилинъ, толуидинъ и т. д.) образуются, если не исключительно, то преимущественно, промежуточные продукты, а именно: вмѣсто амидоацосоединеній — діацоамидосоединенія. При сочетанной реакціи ацогруппа, въ общемъ, вступаетъ въ р-мѣсто по отношенію къ амидо- или гидроксильной группѣ; только въ тѣхъ случаяхъ, когда р-мѣсто занято (или же что либо другое препятствуетъ поступленію на это мѣсто), ацогруппа направляется въ о-мѣсто, но (никогда) не въ м-мѣсто. Итакъ, ацогруппа поступаетъ въ р-мѣсто при слѣдующихъ компонентахъ: анилинъ, о-толуидинъ, фенолъ, о-крезолъ, салициловой кислотѣ, α -нафтолѣ и т. п.; — въ о-мѣсто при р-толуидинѣ, р-крезолѣ, р-оксибензойной кислотѣ, 1,4 нафтолсульфокислотѣ и т. п. При β -нафтолѣ или β -нафтиламинѣ р-положеніе вообще отсутствуетъ; при нихъ ацогруппа вступаетъ въ о-положеніе, а именно: исключительно въ 1, но не въ 3. Ацогруппа вступаетъ почти исключительно въ о-, а не въ р-мѣсто, т. е. въ 2, а не въ 4, у тѣхъ сульфокислотъ α -нафтола или α -нафтиламина, у которыхъ сульфогруппа содержится въ мѣстахъ 3 или 5. Вступленіе въ данномъ случаѣ ацогруппы въ 2, но не въ 4 объясняется тѣмъ, что, благодаря присутствію сульфогруппы въ 3 или 5 мѣстахъ, — мѣсто 4, такъ сказать, защищено.

Діацехлориды сочетаются съ большинствомъ феноловъ, образуя оксіяцосоединенія, въ щелочномъ растворѣ. Растворъ діационіумсоли льютъ тонкой струей (при помѣшиваніи) въ растворъ фенола въ вычисленномъ количествѣ раствора вѣдкой щелочи. Къ раствору фенола прибавляютъ нѣ-

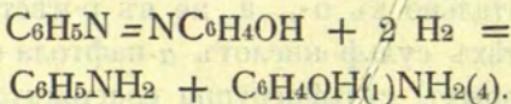
который излишекъ ѣдкаго калия или еще лучше соды, чѣмъ обнадеживается увѣренность въ томъ, что взаимодѣйствіе происходитъ въ щелочной жидкости. Сочетаніе осуществляется въ особенности легко съ резорциномъ и фенолами нафталинового ряда.



Фенолы, обладающіе сильно кислымъ характеромъ, какъ напр. пикриновая кислота или р-нитрофеноль (не даютъ оксіацосоединеній) образуютъ діацосоединенія; напр.:

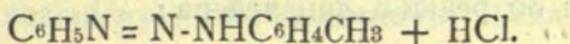
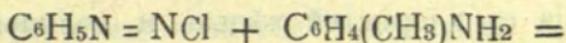
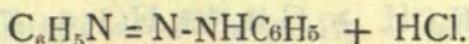


Оксіацосоединенія обладаютъ слабокислотными свойствами и даютъ съ основаніями соли; они окрашены въ различные цвѣта, начиная съ желтаго, переходя черезъ красный и кончая коричневымъ всевозможныхъ оттѣнковъ; растворимы сравнительно легко въ спиртѣ и, по большей части, неразстворимы въ водѣ. При возстановленіи даютъ анилинъ и р-амидофеноль; напр. оксіацобензолъ распадается по слѣд. реакц. уравненію:

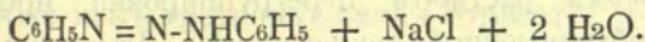
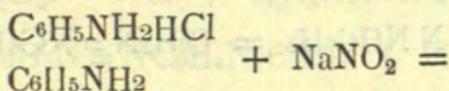


Въ нейтральномъ или уксуснокисломъ растворахъ діацосоединенія образуютъ съ первичными или вторичными основаніями діацоамидосоединенія. Такимъ образомъ, если подѣйствовать молекулой діацосоединенія на молекулу первичнаго амина или его гомолога, то, по общимъ правиламъ, одинъ водородный атомъ бензойнаго ядра долженъ бы былъ замѣститься діацоостаткомъ, но въ данномъ случаѣ замѣщается водородъ амидной группы и образуется соединеніе, содержащее два бензойныхъ остатка, соеди-

ненныхъ пѣплю, состоящей изъ трехъ азотныхъ атомовъ, называемое диацонамидобензоломъ (или -толуоломъ):

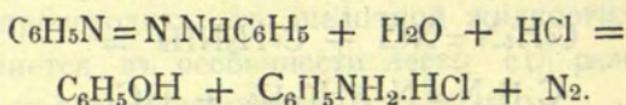


Такъ какъ диацосоединенія образуютъ диацонамидотѣла только со свободными аминами (берутся же соли таковыхъ) или въ уксуснокисломъ растворѣ, минеральныя же кислоты препятствуютъ комбинаціи, то безусловно необходима прибавка излишка уксуснокислаго натра (образуется натровая соль соответствующей минеральной кислоты и освобождается безвредная уксусная кислота). При диацотированіи слѣдуетъ тщательно избѣгать излишка нитрита; недостатокъ же послѣдняго уменьшаетъ выходъ диацонамидобензола, но не его чистоту. Диацонамидобензолъ образуется и въ томъ случаѣ, если прибавить натріумнитритъ и натріумацетатъ къ конц. раствору анилинхлоргидрата; или же обработать нитритомъ смѣсь, состоящую изъ двухъ молекулъ анилина и одной молекулы соляной кислоты:

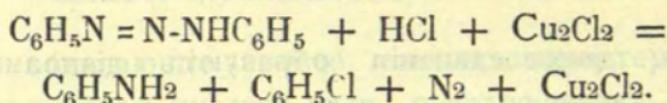


Диацонамидосоединенія представляютъ собою кристаллическія тѣла, окрашенныя въ желтый цвѣтъ. Они гораздо постояннѣе, чѣмъ другія диацосоединенія, такъ что ихъ можно перекристаллизовывать не опасаясь разложенія. При быстромъ же нагрѣваніи вспыхиваютъ. Въ кислотахъ не

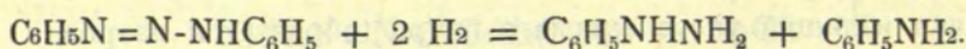
растворяются. При кипячении съ соляной кислотой распадаются съ выдѣленіемъ азота на феноль и аминъ:



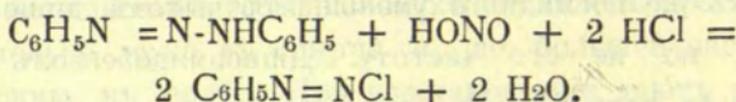
При нагрѣваніи съ хлористой мѣдью и соляной кислотой разлагаются по реакціи Зандмейера:



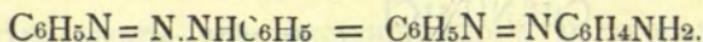
При возстановленіи уксусной кислотой и цинковой пылью образуется гидрацинъ и аминъ:



При дѣйстви азотистой кислотой — распадаются, причемъ аминовый остатокъ діациотируется и получаютъ двѣ молекулы діациосоединенія:



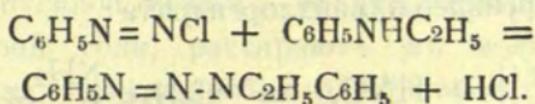
При слабомъ нагрѣваніи (40—60°) діациоамидосоединенія съ аминомъ въ присутствіи небольшого количества солянокислаго амина происходитъ перемѣщеніе группъ и образуются метамерныя амидоацотѣла:



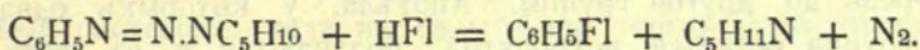
Въ спиртовомъ растворѣ перегруппировка происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Діацогруппа вступаетъ во второе бензойное ядро преимущественно въ р-мѣсто, или, если оно занято (труднѣе) въ о-мѣсто къ амидогруппѣ.

Діациосоединенія комбинируются и со вторичными аминами, причемъ также образуются діациоамидотѣла, которыя,

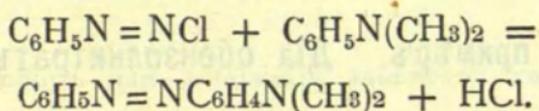
при нагреваніи съ кислотами, распадаются на феноль, вторичный аминъ и азотъ.



Весьма интереснымъ является комбинація съ алкалоидообразнымъ основаніемъ — пиперидиномъ. Если такое соединеніе нагревъ съ фтористоводородной кислотой, то оно распадается съ выдѣленіемъ азота на пиперидинъ и фторбензолъ:

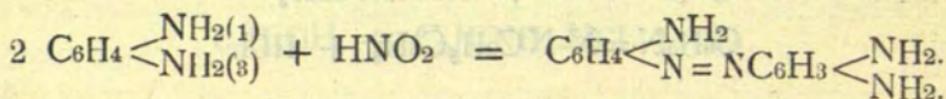


При сочетаніи діазобензолщелочныхъ солей или бензолдіационіумсолей съ третичными аминами уже не образуются діацоамидодериваты, но — субституціонные продукты амидобензола. Если, напр. прибавить къ раствору діазобензолхлорида уксуснокислый растворъ диметиланилина и уксуснокислый натръ, то, спустя короткое время, образуется диметиламидоацобензолъ, обладающій великолѣпнымъ краснымъ цвѣтомъ. Реакція происходитъ при обыкновенной температурѣ. Уксуснокислый натръ парализуетъ вредное дѣйствіе минеральной кислоты. Діацогруппа вступаетъ въ р-мѣсто (во второе бензойное ядро) къ уже присутствующей группѣ.

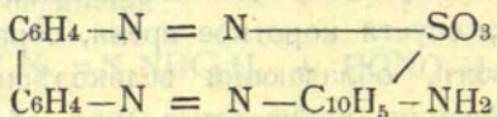


Точно также какъ третичные амины относятся и первичные амины нафталина: они образуютъ съ діацохлоридами амидоацосоединенія, которыя выдѣляются въ видѣ кристалловъ, окрашенныхъ въ темнокрасный, отливающій зеленымъ, цвѣтъ. Изъ діаминовъ сочетаются только метапроизводныя, причемъ образуются діамидоацотѣла. Напр. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 =$ діамидоацобензолъ, представляющій

собой красную кристаллическую массу. Триамидоацобензолъ образуется при дѣйстви азотистой кислоты на водный растворъ метафенилендіаминхлоргидрата :



Сочетаніе тетрацосоединеній съ аминами или фенолами требуетъ сравнительно значительнаго промежутка времени, причемъ въ реакцію вступаетъ сначала только одна ацотгруппа тетрацотѣла, и только значительно позже доходитъ очередь до другой группы. Ацотѣла, у которыхъ одна ацогруппа остается нетронутой, получаютъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда комбинируютъ одну молекулу тетрацотѣла съ одной молекулой фенола или амина. Если примѣнить сульфокислоту амина, то одновременно наступаетъ образованіе ангидрида между сульфогруппой и нетронутой ацогруппой; напр.:



Остается еще доавить, что ацильные производныя аминовъ и феноловъ лишены способности реагировать съ діасоединеніями.

СІV примѣръ. Діа-обензолнитратъ.

Въ лабораторномъ стаканѣ кипятятъ нѣкоторое время обыкновенную азотную кислоту, затѣмъ разбавляютъ половиннымъ количествомъ воды (т. обр. получ. смѣсь, состоящая изъ 2 ч. упомян. азотной кислоты и 1 ч. воды); послѣ этого (въ лабор. стаканѣ) осторожно обрабатываютъ 10 гр. анилина при хорошемъ охлажденіи приготовленнымъ растворомъ азотной кислоты до тѣхъ поръ, пока вся масса не затвердѣетъ въ густое кристаллическое брѣніе. Полу-

ченные кристаллы азотнокислого анилина промывают небольшим количеством холодной воды и отжимают между листами пропускной бумаги; затем отбирают приблиз. 5 гр. влажной соли, растирают в мелкий порошок, вносят в маленькую колбочку, приливают такое количество воды, чтобы порошок соли был лишь слегка покрыт ею, сильно охлаждают погружением колбочки в сосуд, наполненный толченым льдом и пропускают, при частом встряхивании колбочки, газообразную азотистую кислоту (*) до тех пор, пока не исчезнет весь азотнокислый анилин. Обыкновенно получается прозрачный раствор; если же воды было взято недостаточное количество, то выделяются кристаллы диацобензолнитрата, легко отличающиеся по внешнему виду от анилиновой соли. Температура при этой операции внутри колбочки отнюдь не должна повышаться дальше, чем 5—8°. По окончании реакции содержимое колбочки вливают в лабораторный стакан, с держащей тройной объем абсолютного спирта, после чего прибавляют эфир до тех пор, пока не прекратится выделение игольчатых кристаллов белого цвета. Если к азотнокислому анилину было прибавлено слишком много воды, то, вместо кристаллов, выделяется густой водный раствор диацобензолнитрата. Ошибка эта легко исправляется отделением водного слоя, вторичным

(*) Прибор для добывания азотистой кислоты состоит из двух колб. В первую колбу вносят куски триоксида мышьяка и приливают обыкновенной азотной кислоты. Выделяющиеся красные пары по отводной трубке (прободающей пробки, и заканчивающейся глубоко во второй пустой колбе) поступают во вторую колбу, где азотистая кислота освобождается от азотной и др. кислот, а оттуда, по второй отводной трубке, в место назначения. Ток газа азотистой кислоты регулируется нагреванием или охлаждением холодной водой первой колбы.

раствореніемъ послѣдняго въ абсолютномъ спиртѣ и вторичнымъ осажденіемъ эфиромъ. Выдѣлившіеся кристаллы діазобензолнитрата отфильтровываютъ и промываютъ эфиромъ; послѣ этого какъ можно скорѣе, отнюдь недопуская до высыханія (взрывчато!) (*), полученную чистую соль растворяютъ въ водѣ, и этотъ растворъ примѣняютъ для различныхъ цѣлей.

Опыты: 1) Отвѣшиваютъ $\frac{1}{4}$ гр. (отнюдь не больше) промытаго эфиромъ, но еще влажнаго, діазобензолнитрата, рассыпаютъ на кусочкѣ фильтровальной бумаги, высушиваютъ на открытомъ безопасномъ мѣстѣ и поджигаютъ бумажку съ угла (отходятъ на нѣкоторое разстояніе) — діазобензолнитратъ взрывается. 2) При нагреваніи въ колбочкѣ взятой пробы раствора діазобензолнитрата наступаетъ бурное выдѣленіе азота и образуется буровато-черное маслянистое вещество, сильно пахнущее нитрофеноломъ.

CV примѣръ. Діазобензолсульфокислота.

Высушиваютъ на водяной банѣ нѣкоторое количество сульфаниловой кислоты; затѣмъ отвѣшиваютъ таковой 15 гр., растворяютъ при нагреваніи въ небольшомъ избыткѣ раствора ѣдкаго натра, разбавляютъ этотъ растворъ водой настолько, чтобы при охлажденіи до 50° не наступало кристаллизаціи, и прибавляютъ нѣсколько большее количество азотистокислаго натра, чѣмъ это требуется по вычисленію. Послѣ этого полученную смѣсь вливаютъ въ лабораторный стаканъ съ избыточнымъ количествомъ холодной разбавленной сѣрной кислоты, тщательно помѣшивая стеклянной палочкой. Спустя короткое

(*) Высушенный діазобензолнитратъ представляетъ большую опасность вслѣдствіе своей взрывчатости (Осторожность!)

время начинают выдѣляться бѣлые кристаллы діацосоединенія. Кристаллизацию ускоряютъ охлажденіемъ. Выдѣлившіеся кристаллы отфильтровываютъ и перекристаллизивываютъ изъ горячей (не выше 60°) воды. Кристаллы діацобензолеульфата слѣдуетъ сохранять въ слегка влажномъ состояніи; сухіе кристаллы при треніи иногда сильно взрываютъ (осторожность при храненіи!). Выходъ удовлетворительный.

CVI примѣръ. Бензолъ изъ анилина.

Въ лабораторный стаканъ наливаютъ 100 к. см. воды, прибавляютъ 45 гр. конц. соляной кислоты; затѣмъ, при помѣшиваніи, 15 гр. анилина. Стаканъ съ содержимымъ ставятъ въ ледъ и (все время заботясь о достаточномъ охлажденіи смѣси) постепенно, при помѣшиваніи, приливаютъ растворъ 12 гр. азотиестокислаго натрія въ 35 к. см. воды (*). Послѣ этого берутъ колбу емкостью приблиз. 1½ литра, вливаютъ растворъ 30 гр. твердаго ѣдкаго натра въ 90 к. см. воды, ставятъ въ ледъ и осторожно приливаютъ полученный раньше растворъ діацобензолхлорида. Затѣмъ, въ лаборат. стаканѣ растворяютъ 60 гр. хлористаго олова въ 150 к. см. воды, обрабатываютъ этотъ растворъ концентр. растворомъ ѣдкаго натра (2 ч. твердаго ѣдкаго натра на 3 ч. воды) до тѣхъ поръ, пока образовавшійся вначалѣ осадокъ закиси олова не растворится снова въ излишкѣ щелочи, и ставятъ въ ледъ. Такимъ образомъ мы имѣемъ 1) охлажденный щелочной растворъ діацобензола и 2) охлажденный же растворъ натровой соли закиси олова. Щелочной растворъ діацо-

(*) Можно взять нѣсколько большее количество раствора нитрита и прибавлять его до тѣхъ поръ, пока іодистокалиевокрахмальная бумажка не обнаружитъ свободной азотистой кислоты.

бензола (при хорошемъ охлажденіи) обрабатываютъ постепенно, малыми порціями растворомъ натровой соли закиси олова. Свѣжую прибавку дѣлаютъ только тогда, когда закончится выдѣленіе азота (идущее вначалѣ довольно оживленно). Послѣ того, какъ вся возстановленная жидкость внесена, колбу закрываютъ пробкой, соединяютъ съ холодильникомъ, нагреваютъ жидкость до кипѣнія и перегоняютъ образовавшійся такимъ образомъ бензолъ; послѣдній собираютъ въ приемную колбочку, переливаютъ въ фракціонную колбочку и ректифицируютъ. Т. к. чистаго бензола 81° . Выходъ приблиз. 10—12 гр.

CVII примѣръ. Діацобензолпербромидъ.

Въ лаборат. стаканѣ растворяютъ 10 к. см. анилина въ излишкѣ соляной кислоты и діациотируютъ по вышеописанному. Послѣ этого прибавляютъ растворъ 10 к. см. брома въ водной бромистоводородной кислотѣ или въ конц. растворѣ бромистаго калия. Выдѣлившееся масло темнаго краснабураго цвѣта отдѣляютъ отъ водной жидкости, нѣсколько разъ промываютъ чистой водой, небольшимъ колич. эфира и охлаждаютъ; при этомъ маслянистое вещество скоро застываетъ, образуя кристаллическую массу (въ видѣ листочковъ).

CVIII примѣръ. Діацобензолиמידъ.

Въ лабор. стаканъ вносятъ 10 гр. пербромиды, прибавляютъ небольшое количество воды и обрабатываютъ конц. растворомъ амміака; при этомъ развивается сильная реакція, кристаллы исчезаютъ и выдѣляется маслянистое вещество темнаго цвѣта, обладающее сильнымъ своеобразнымъ запахомъ (вдыханіе вредно) — діацобензолиמידъ.

СІХ примѣръ. Феноль изъ анилина.

Въ лаборат. стаканчикъ наливають 150 к. см. воды и, при помѣшиваніи, прибавляютъ 20 гр. конц. сѣрной кислоты; къ полученной смѣси прибавляютъ при помѣшиваніи 10 гр. свѣже перегнаннаго анилина и получаютъ такимъ образомъ растворъ сѣрноокислаго анилина (*). Послѣ этого полученную жидкость сильно охлаждають погруженіемъ сосуда въ ледяную воду и обрабатываютъ растворомъ 8 гр. азотистоокислаго натра въ 50 к. см. воды (обработку продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока капля реакціонной жидкости не дастъ на іодкаліумкрахмальной бумажкѣ синяго пятна), причемъ получаютъ растворъ діазобензолсульфата. Всю полученную жидкость переливають въ круглую колбу, ставятъ послѣднюю на водяную баню и нагрѣваютъ въ продолженіи $\frac{1}{2}$ часа до 40—50°, причемъ діазосоединеніе распадается съ образованіемъ фенола; послѣдній отгоняють отъ общей жидкости парами воды. Въ приѣмникѣ получается чистый феноль отчасти въ свободномъ состояніи и отчасти въ водномъ растворѣ; этотъ водный дестиллятъ насыщаютъ твердой поваренной солью, затѣмъ взбалтываютъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ фенола помѣщю раздѣлительной воронки, высушиваютъ послѣдній обезвоженной глауберовой солью, выпариваютъ эфиръ и очищаютъ оставшійся феноль дестилляціей. Т. к. 183° Выходъ около 8 гр. Какъ побочный продуктъ образуется оксидифениль, который не летучъ съ парами воды и выкристаллизовывается при охлажденіи; профильтрованной въ горячемъ состояніи дестилляціонной жидкости.

(*) Для этой реакціи не слѣдуетъ примѣнять діазохлоридовъ или нитратовъ, такъ какъ при ихъ разложеніи легко образуются хлоръ-или нитропродукты.

СХ примѣръ. Іодбензолъ изъ анилина.

Въ лабор. стаканъ наливаютъ 150 к. см. воды, прибавляютъ 50 гр. конц. соляной кислоты и затѣмъ, при размѣшиваніи, 10 гр. свѣже перегнаннаго анилина. Жидкость охлаждають погруженіемъ сосуда въ ледяную воду и обрабатываютъ растворомъ 8 гр. азотистокислаго натра въ 35 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока іодкаліумкрахмальная бумажка не начнетъ синѣть отъ капли реакціонной жидкости. Полученный холодный діацорастворъ обрабатываютъ затѣмъ растворомъ 25 гр. іодистаго калия въ 50 к. см. воды и оставляютъ стоять впродолженіи многихъ часовъ на холоду. Смѣсь въ заключеніе, умѣренно нагреваютъ на водяной банѣ до полного прекращенія выдѣленія азота (причемъ образуется іодбензолъ). Послѣ этого прибавляютъ раствора ѣдкаго натра (или калия) до сильно щелочной реакціи, переливаютъ общую смѣсь въ круглую колбу и перегоняютъ іодбензолъ парами воды. Помощію раздѣлительной воронки отдѣляютъ іодбензолъ отъ воды, сушатъ хлористымъ кальціемъ и очищаютъ дестилляціей. Т. к 189—190°. Выходъ приблиз. 20 гр.

СХІ примѣръ. Хлорбензолъ изъ анилина.

Діацотируютъ по вышеописанному 10 гр. анилина, растворенныхъ въ смѣси 100 гр. соляной кислоты и 50 гр. воды, растворомъ 8 гр. азотистокислаго натра въ 35 к. см. воды (проба на іодкаліумкрахмальной бумажкѣ). Діацорастворъ настаиваютъ въ теплѣ съ 14 гр. влажнаго порошка мѣди до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе азота; послѣ этого жидкость нейтрализуютъ, отгоняютъ образовавшійся хлорбензолъ парами воды и т. д.

СХІІ примѣръ. Бромбензолъ изъ анилина.

Діацотируютъ растворъ 10 гр. анилина въ 90 к. см. воды + 12 гр. сѣрной кислоты помощію 8 гр. азотисто-

кислаго натра, растворенныхъ въ 35 к. см. воды. Діацорастворъ обрабатываютъ смѣсью 13 гр. сѣрнокислой мѣди, 38,7 гр. бромистаго калия, 21,5 мѣднаго порошка и 10 к. см. воды, и поступаютъ по вышеописанному.

СХІІІ примѣръ. Хлортолуоль изъ толуидина.

Въ круглой колбѣ растворяютъ 25 гр. сѣрнокислой мѣди и 12 гр. поваренной соли въ 50 к. см. воды, прибавляютъ 100 гр. конц. соляной кислоты и 13 гр. порошка мѣди; затѣмъ кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не получится растворъ хлористой закиси мѣди (жидкость замѣтно свѣтлѣетъ) и прибавляютъ такое количество конц. соляной кислоты, чтобы вся жидкость вѣсила 200 гр.; послѣ этого прибавляютъ растворъ 40 гр. р-толуидина въ 80 гр. конц. соляной кислоты и 480 к. см. воды, закрываютъ колбу пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, и нагреваютъ почти до кипѣнія. Въ эту жидкость, черезъ холодильную трубку, вливаютъ, при встряхиваніи колбы, весьма медленно растворъ 31 гр. азотистокислаго натра въ 120 к. см. воды. Такъ какъ часть азотистой кислоты всегда выдѣляется и пропадаетъ даромъ, то необходимъ небольшой излишекъ натріумнитрита. Образовавшійся хлортолуоль отгоняютъ парами воды и очищаютъ ректификаціей. Т. к. 160°.

СХІV примѣръ. Р-толунитрилъ изъ р-толуидина.

Работа должна производиться въ дигесторіумѣ съ хорошей тягой и крайне осторожно. Въ колбѣ, емкостью прибл. 2 литра, растворяютъ въ 200 к. см. воды 50 гр. мѣднаго купороса, затѣмъ ставятъ въ дигесторіумѣ (подъ сильной тягой) на водяную баню, закрываютъ пробкой снабженной обратнымъ холодильникомъ, нагреваютъ до 70—80° и, поддерживая все время температуру въ указан-

ныхъ предѣлахъ, постепенно прибавляютъ при помѣшиваніи растворъ 55 гр. ціанистаго калия въ 100 к. см. воды. Реакція взаимодѣйствія сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ въ высшей степени ядовитаго ціанистаго газа (остерегаться вдохнуть!). Вначалѣ выдѣляется бѣлый осадокъ, который затѣмъ переходитъ въ растворъ. Образуется ціанюръ мѣди. Полученную жидкость продолжаютъ нагревать до прибл. 70°, въ каковомъ состояніи она понадобится при дальнѣйшей работѣ.

Въ лаборат. стаканчикѣ нагреваютъ смѣсь 150 к. см. воды, 50 гр. конц. соляной кислоты и 20 гр. р-толуидина до полного растворенія послѣдняго, послѣ этого стаканъ погружаютъ въ сосудъ, наполненный льдомъ и поваренной солью и охлаждають полученную жидкость до 0°, при этомъ выдѣляются кристаллы солянокислаго толуидина. Желательно выдѣленіе возможно болѣе мелкихъ кристалловъ, что и достигается быстрымъ помѣшиваніемъ стеклян. палочкой охлаждаемаго раствора амина. Затѣмъ, растворяють въ колбочкѣ 16 гр. азотистокислаго натра въ 80 к. см. воды, и полученный холодный растворъ прибавляютъ при помѣшиваніи, къ приготовленной въ стаканѣ охлажденной кислой жидкости (съ гущей кристалловъ солянокислаго толуидина) до тѣхъ поръ, пока бумажка, пропитанная іодкаліумкрахмальнымъ клейстеромъ, смоченная пробой реакціонной жидкости, не обнаружитъ постоянной реакціи на свободную азотистую кислоту. Полученный такимъ образомъ діацотолуолхлоридъ прибавляютъ черезъ холодильную трубку, постепенно, но, сравнительно, быстро, къ (нагрѣтому) раствору ціанюра мѣди, при размѣшиваніи жидкости и встряхиваніи колбы (не вынимая изъ вытяжного шкафа); послѣ чего продолжаютъ нагреваніе реакціонной смѣси еще прибл. $\frac{1}{4}$ часа. Во время реакціи выдѣляются пары синильной кислоты (!), и азотъ и образуется нитрилъ въ видѣ желтоватобураго масла, загрязненного смолистыми побочными продуктами. Затѣмъ, пере-

гоняютъ (обязательно въ вытяжномъ шкафу) образовавшейся толунитрилъ сильной струей водяного пара, причемъ переходятъ также синильная кислота и р-крезолъ. Толунитрилъ скопляется въ приемникѣ въ видѣ маслянистаго, иногда затвердѣвающего, вещества желтоватаго цвѣта. При недостаточно сильной струѣ пара затвердѣваніе можетъ произойти и въ холодильной трубкѣ. Общій дестиллятъ взбалтываютъ въ раздѣлительной воронкѣ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ, взбалтываютъ послѣдній съ небольшимъ количествомъ раствора ѣдкаго натра (съ цѣлью удаленія р-крезола), снова отдѣляютъ эфирный растворъ, выпариваютъ эфиръ, и очищаютъ оставшійся толунитрилъ (твердый при охлажденіи) дестилляціей. Если жидкое маслянистое вещество затвердѣетъ (желтоватобѣлые кристаллы), то твердую массу отжимаютъ между листами пропускной бумаги и тоже очищаютъ перегонкой. Т. пл. 28° . Т. к. 218° . Выходъ около 15 гр.

CXV примѣръ. Діацетидобензолъ.

Въ лабораторномъ стаканѣ растворяютъ 10 гр. анилина въ разбавленной соляной кислотѣ (*), содержащей 100 к. см. воды и столько конц. соляной кислоты, сколько соотвѣтствуетъ 12 гр. безводной соляной кислоты (**); затѣмъ стаканъ ставятъ въ ледяную воду и такимъ образомъ охлаждають полученный растворъ солянокислаго анилина. Послѣ этого приступаютъ къ діацетированію,

(*) Количество, прибавляемой къ водѣ, конц. солян. кислоты вычисляется на $2\frac{1}{2}$ — 3 молекулы анилина.

(**) Содержаніе HCl опредѣляется по удѣльному вѣсу помощью ареометра и затѣмъ по особымъ таблицамъ, имѣющимся, напр. въ химич. календарѣ.

для каковой цѣли къ жидкости прибавляютъ растворъ 8 гр. азотистокислаго натра въ приблиз. 50 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока взятая проба не дастъ постояннаго синяго окрашиванія на іодистокалиевокрахмальной бумажкѣ. Получается, слѣдовательно, холодный кислый растворъ діацобензолхлорида. Въ другомъ стаканчикѣ приготавливаютъ растворъ солянокислаго анилина слѣд. образомъ: къ смѣси 10 гр. анилина и 50 к. см. воды прибавляютъ теоретически необходимое для образованія соли количество соляной кислоты (т. е. на одну молекулу анилина — одну молекулу HCl); полученный растворъ сильно охлаждають и, при помѣшиваніи, прибавляютъ къ раствору діацобензолхлорида; затѣмъ, къ общему раствору прибавляютъ, при размѣшиваніи охлажденный растворъ 60 гр. уксуснокислаго натра въ возможно меньшемъ количествѣ воды; при этомъ постепенно выдѣляется кристаллическій чисто желтаго цвѣта осадокъ діацоамидобензола. Образование осадка заканчивается приблизительно черезъ $\frac{1}{2}$ часа; полноту осажденія провѣряютъ прибавкой къ извлеченной пробѣ новаго нѣкотораго количества уксуснокислаго натра. Если осадокъ обладаетъ не чисто желтымъ, но темножелтымъ или бурымъ цвѣтами, то это указываетъ на то обстоятельство, что присутствуетъ излишекъ діацосоединенія или что температура жидкости была слишкомъ высока.

Можно производить опытъ и такъ. Въ колбѣ, емкостью приблиз. 1 литръ, растворяютъ въ 300 к. см. воды 15 гр. солянокислаго анилина; прозрачный растворъ охлаждають ледяной водой; прибавляютъ, при размѣшиваніи, холодный растворъ 5,2 гр. азотистокислаго натра и 10 гр. уксуснокислаго натра; смѣсь оставляютъ стоять, при охлажденіи и повторномъ размѣшиваніи, въ продолженіе 1 часа. Выдѣляется желтый осадокъ діацоамидобензола. Полученный по тому или другому способу осадокъ (г. е. сырой продуктъ) отфильтровываютъ, тщательно промываютъ холодной водой и, по возможности полнѣе, удаляютъ

воду сильной прессовкой, просушивают при обыкновенной температурѣ на фильтровальной бумагѣ и перекристаллизуютъ изъ спирта или еще лучше изъ лигроина. (осторожность!). При известной концентраціи раствора и охлажденіи выдѣляются хорошо развитые кристаллы темножелтаго цвѣта (при неправильной работѣ бурога) діацоамидобензола. Т. пл. 98° .

СХVI примѣръ. Р-сульфаниловокислотный-ацто- α -нафтоль.

(α -Нафтолоранжевая; Тропэолинъ 000, Nr. 1.)

Въ лабораторномъ стаканѣ, емкостью около 3-хъ литровъ, растворяютъ 25 гр. сульфаниловой кислоты и 7 гр. соды въ 1500 к. см. воды, прибавляютъ растворъ 10,5 гр. азотистокислаго натра въ 400 к. см. воды и заливъ, при сильномъ помѣшиваніи, — растворъ 14 гр. конц. сѣрной кислоты въ 400 к. см. воды. Полученную смѣсь льютъ тонкой струей, при сильномъ помѣшиваніи, въ растворъ 17 гр. α -нафтола и 15 гр. ѣдкаго калия (въ палочкахъ) въ 1200 к. см. дистиллир. воды (приготовленный въ большой фарфоровой чашкѣ), причемъ реакц. жидкость окрашивается въ темнокрасный цвѣтъ. Послѣ прибавки достаточнаго количества поваренной соли осѣдаетъ красный порошокъ щелочной соли р-сульфаниловокислотнаго ацто- α -нафтола; егѡ отфильтровываютъ и перекристаллизуютъ изъ небольшого количества кипящей воды, причемъ получаютъ длинные игольчатые кристаллы. Выходъ почти совпадаетъ съ вычисленнымъ по теоріи.



Оглавленіе.

Предисловіе 1—XII. Дестилляція каменноугольной смолы VI—IX
Производство аромат. углеводовъ изъ минеральныхъ
маслъ IX—XI.

Нитрированіе 1—32. Примѣры 16—32. Нитробензолъ 16. Ни-
трированіе толуола и ксилола 18. М-динитробензолъ 20.
О- и р-нитрофенолъ 22. Тринитрофенолъ (пикриновая ки-
слота) 25. М-, о- и р-нитробензойная кислота 25. α -Нитро-
нафталинъ 28. Полученіе α_1 - α_4 -динитронафталинъ- β_2 -моно-
сульфокислоты 30. Нитропроизводныя діаоксидовъ, по-
лученныхъ изъ 1,2- и 2,1-аминонафтолсульфокислотъ 30
О-о-динитро-р-ацетаминфенолъ 31. Динитрокарбацолъ 32

Нитрозированіе 32—41. Примѣры 36—40. Нитрозобензолъ 36.
Нитрозодиметиланилинъ 37. 1,2-нафтохинон - 1 - моноксимъ
(1-нитрозо-2-нафтолъ; α -изонитрозо- β -нафтолъ) 38. Р-ни-
трозо-р-ацетиламинодифениламинъ и его сульфокислота 39.
Полученіе нитрозосоединенія діэтилъ-метаамидофенола 40.
Полученіе нитрозосоединенія диметилъ-метаамидофенола 40.

Сульфуриваніе 41—59. Примѣры 51—59. Бензолъ-моноссульфо-
кислота 51. Р-нитротолуоль-о-сульфокислота 55. β -Нафта-
линъ-сульфокислота 55. Сульфаниловая кислота 57. Полу-
ченіе α_1 -нафталинъ- β_1 - α_2 -дисульфокислоты 58. α_1 - α_4 -Ди-
нитронафталинъ- β -сульфокислота 59.

Добавленіе къ главѣ о сульфуриваніи 59—66. Примѣры 63—65.
Бензолъ - сульфохлоридъ 63. Толуоль - сульфохлоридъ 64.
Бензолъсульфамидъ 65. Бензолъсульфиновая кислота 65.

Амидированіе 66—91. Примѣры 81—91. Анилинъ 81. Нитроанилинъ 84. М-фенилендіаминъ 85. Нафтиламинъ 86. β -Нафтиламинъ 87. Діамидокарбацоль 88. Р-амидофенетоль 89. Нафтилендіаминтрисульфокислота 89. М-амидобенпальдегидъ 89. М-амидофеноль 90. 2-Нафтиламинъ-6-сульфокислота 90. Бенцамидъ 91.

Полученіе смѣшанныхъ аминовъ 91—104. Примѣры 100—104. Моноэтиль- (и диметиль-) анилинъ 100. Ацетъанилидъ 102. Дифенилъаминъ 102. Бензиланилинъ и этилбензиланилинъ 103. Метиль (и этиль)- β -нафтиламинъ- β -моносурьфокислота 103. Этиль (и метиль)- β -нафтиламинъ- δ -моносурьфокислота 104.

Гидроксилированіе 105—122. Примѣры 117—121. β -Нафтоль 171. Ализаринъ 119. 1-8-Діоксинафталинъ-6-дисульфокислота 121. 1-амидо-6-8-діоксинафталинъ-3-сульфокислота 121.

Введеніе галогена 122—147. Примѣры 139—147. Моно-и дибромбензолъ 139. Бензальхлоридъ 141. Бензоилхлоридъ 142. Бензилхлоридъ 144. М-бромбензойная кислота 145. Дибромидкоричная кислота 146. Три-іодъ м-крезолъ 146. Ангидридъ тетраіодфталовой кислоты 146. Фенильіодидъхлоридъ 147.

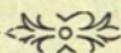
Полученіе кислотныхъ эфировъ 147—152. Примѣры 150—152. Бензойнокислый этиль-эстеръ 150. Полученіе жирнокислыхъ эстеровъ терпеновыхъ спиртовъ 151. Салоль 151. Галуссокислотный метиловый эфиръ 152.

Полученіе эфировъ. 152—159. Примѣры 156—158. Метилсалициловокислый метилэстеръ 156. Этилсалициловокислотный метилэстеръ 157. Этилсалициловая кислота 158.

Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a 159—163. Примѣръ: Этилбензолъ 162.

- Синтезы Friedel-Craft'a* 163—175. Примѣры 173—175. Бензофенонъ 173. Трифенилметанъ 174. *p*-Толил-альдегидъ 175.
- Оксимы* 176—179. Примѣръ: Бензофенонъоксимъ 179.
- Реакція Перкина* 179—186. Примѣръ: Коричная кислота 184.
- Возстановленіе* 186—214. Примѣры 200—213. Тіофеноль 200. Дифенилметанъ 201. Гидрохинонъ 203. Бенцигидроль 204. Фениль-гидроксилъ-аминъ 205. Ацъ-оксибензолъ 206. Ацобензолъ 208. Гидрацобензолъ 210. Гидрокоричная кислота 212. Фенилгидрацинъ 213.
- Окисленіе* 214—239. Примѣры 231—239. Бензилъ 231. *p*-нитробензилалкоголь 232. Теревталовая кислота 233. Фталовая кислота 234. Фталоновая кислота и фталовая кислота 235. Бензойная кислота и бензиловый спиртъ 235. Хинонъ 236. Антрахинонъ 238. Бензолъ изъ фенилгидрацина 239. Сахаринъ 239.
- Кондензація* 239—254. Примѣры 248—253. Бензоинъ 248. Флуоресцинъ 249. Хиницаринъ 250. Тетраамидодитолилфенилметанъ 252. Хинолинъ 252.
- Обмыливаніе* 254—266. Примѣры 260—265. Фенилуксусная кислота (α -толуиловая кислота) 260. *p*-Толуиловая кислота 262. Бенцальдегидъ 263. Бензойная кислота 265. Миндальная кислота 265.
- Переруппировка* 266—280. Примѣры 275—278. Перегруппировка Бекмана 275. Амидоацобензолъ изъ диацетилацобензола 276. Бензидинъ 278.
- Диацитированіе* 280—319. Примѣры 308—319. Диацобензолнитратъ 308. Диацобензолсульфовокислота 310. Бензолъ изъ анилина 311.

Діацобензолпербромидъ 312. Діацобензолимидъ 312. Феноль изъ анилина 313. Іодбензолъ изъ анилина 314. Хлорбензолъ изъ анилина 314. Бромбензолъ изъ анилина 314. Хлортолуоль изъ толуидина 315. Р-толунитрилъ изъ р-толуидина 315. Діацоамидобензолъ 317. Р-сульфанилово-кислотный-ац- α -нафтолъ (α -нафтолоранжевая; тропэолинъ 000, № 1.) 319.



Имѣются въ продажѣ брошюры того-же автора:

**„О теоріяхъ крашенія волокнистыхъ
веществъ“.**

Часть 1.

Цѣна (при выписываніи отъ автора) 50 коп.

**„Бѣленіе и крашеніе
хлопчатобумажныхъ, шерстяныхъ
и шелковыхъ издѣлій“.**

Руководство для начинающихъ. Цѣна 1 руб. 75 коп.

**„О практической важности
профессіонально-мануфактурнаго
образованія для Россіи“.**

Цѣна 1 руб.

