

БИБЛИОТЕКА ВСЕОБЩЕЙ ТЕХНИКИ

ВЫПУСКЪ 1

Проф. С. Г. Шиманскій и Инж.-тех. П. П. Будниковъ

СИНТЕЗЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХЪ ПРОДУКТОВЪ ИСКУССТВЕННЫХЪ ОРГАНИЧЕСКИХЪ КРАСОКЪ

2-ое испр. издание



К-ТВО К.Г.ЗИХМАНА РИГА И МОСКВА

ЦѢНА 4 РУБ.

Библиотека Всеобщей Техники

Наша техническая наука в отдѣльныхъ, вполнѣ законченныхъ выпускахъ

Развернувшаяся передъ нашими глазами мировая драма со всѣми ея небывальми въ человѣческой исторіи ужасами какъ нельзя яснѣе показала, какія роковыя для всей нашей національной жизни послѣдствія неминуемо должна была повлечь за собою полнѣйшая зависимость нашей торговли, такъ и технической промышленности отъ другихъ странъ. Наилучшія силы нашего тыла, т. е. всей нашей родины, всецѣло поглощены разработкой плана возможно широкаго использования обильныхъ природныхъ богатствъ нашей страны для созданія, развитія и совершенствованія независимо-национальной промышленности и обезпеченія за нею достойнаго ея значенія мѣста, на мировомъ рынкѣ. Но нѣтъ и не можетъ быть промышленности вообще и технической промышленности въ частности, безъ НАУКИ о промышленности, особенно технической. Достаточно присмотрѣться къ национально-экономической жизни нашихъ западныхъ сосѣдей, чтобы твердо убѣдиться въ абсолютной безспорности этого основного тезиса. Техническая наука занимаетъ первенствующее, руководящее мѣсто въ технико-промышленной жизни всѣхъ культурныхъ странъ и должна занять такое же мѣсто у насъ въ Россіи, если намъ на самомъ дѣлѣ (въ чемъ нельзя сомнѣваться) суждено стать самостоятельными въ экономическомъ и техническомъ отношеніяхъ. Вотъ тѣ соображенія, которыми руководствуется издательство, приступая къ изданію „БИБЛИОТЕКИ ВСЕОБЩЕЙ ТЕХНИКИ“, имѣющей состоять изъ отдѣльныхъ, независимыхъ другъ отъ друга, выпусковъ по всѣмъ отраслямъ техники, на строго научной почвѣ и въ доступной формѣ по распредѣленію, обработкѣ и изложенію матеріала. Русской технической наукѣ, какъ и представителямъ ея, никогда еще не представлялась такая широкая возможность для благодарнаго, производительнаго и всесторонняго использования ея созидательныхъ силъ и энергій на благодородины и ея экономической мощи. Къ участию въ нашей библиотекѣ нашь по возможности будутъ привлечены лучшія силы нашей родины въ области техническихъ наукъ.

К-тво К. Г. Зихмана, Рига и Москва

Библиотека Всеобщей Техники

Наша техническая наука въ отдѣльныхъ, вполне законченныхъ выпускахъ.

Вышли изъ печати:

- Выпускъ 1. Проф. С. Г. Шиманскій и инж.-техн. П. П. Будниковъ, Синтезы промежуточныхъ продуктовъ искусственныхъ органическихъ красокъ.
- Выпускъ 2. Инж.-техн. П. П. Будниковъ, Выдѣлка и крашеніе мѣховъ. Подъ ред. проф. С. Г. Шиманскаго.
- Выпускъ 3. Инж. Ф. Ростъ, Летательные аппараты. Переводъ подъ редакціей инж.-мех. Н. І. Закгейма.
- Выпускъ 4. Проф. М. Шубертъ, Древесномассное производство. Переводъ подъ редакціей М. М. Кеннигсберга.
- Выпускъ 5. Проф. С. Г. Шиманскій и инж.-техн. П. П. Будниковъ, Качественный анализъ.
- Выпускъ 6. Инж. Г. Кнауэръ, Проектированіе и производство земляныхъ работъ. Переводъ подъ редакціей инж. В. Н. Зелигсона.
- Выпускъ 7. Инж. П. П. и А. П. Будниковы, Глазури для керамическихъ издѣлій.
- Выпускъ 8. Проф. В. К. Лебединскій, Электричество и магнетизмъ.
- Выпускъ 9. Инж.-техн. В. С. Смирновъ, Испытаніе каменнаго угля.
- Выпускъ 10. Инж.-техн. Б. А. Гутке, Лаковарное дѣло, приготовленіе масляныхъ красокъ и сургучей.

Готовятся къ печати:

Химическая технологія волоконъ веществъ растительнаго происхожд. Строительное искусство. Спиртъ, его свойства и приготовленіе. Керамика. Парфюмерное производство. Изготовленіе электрическихъ углей и лампъ. Электрохимія. Добываніе селитры изъ воздуха. Заводское приготовленіе свинцовыхъ бѣлилъ. Деревянные мосты. Техническая механика. Профессиональная гигиена. Подъемныя машины. Бѣленіе, крашеніе и печатаніе хлопчатобумажныхъ тканей. Производство растительныхъ маселъ. Технологія жировъ и маселъ. Телефонія. Телеграфія. Радиотелеграфія. Основ. теоріи физич. химіи. Дубленіе кожъ. Аппретура лентъ. Свѣтъ и звукъ. Приготовленіе чернилъ. Фабрикація кремовъ и средствъ для чистки кожи. Синтезы красокъ. Крашеніе кожъ. Фармацевтическіе препараты. Очистка воды и ея анализъ. Холодильныя установки. Клеи и замазки и др.

БИБЛИОТЕКА ВСЕОБЩЕЙ ТЕХНИКИ

ВЫПУСКЪ 1

Проф. С. Г. Шиманскій и Инж.-тех. П. П. Будниковъ

СИНТЕЗЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХЪ ПРОДУКТОВЪ ИСКУССТВЕННЫХЪ ОРГАНИЧЕСКИХЪ КРАСОКЪ

2-ое испр. издание.



К-тво К. Г. Зихмана, Рига и Москва

1917

Оглавление.

- Предисловіе.* Введеніе. 7—12. Дестилляція каменноугольной смолы. Производство аромат. углеводовъ изъ минеральныхъ маслъ 7—12.
- Нитрованіе* 13—27. Нитробензолъ 27. Нитрированіе толуола и ксилола 29. *m*-Динитробензолъ 31. *o*- и *p*-нитрофенолъ 33. Тринитрофенолъ (пикриновая кислота) 36. *m*-, *o*- и *p*-Нитробензойная кислота 37. α -Нитронафталинъ 39. Полученіе α 1- α 2-динитронафталинъ- β 2-моносulьфокислоты 41. Нитропроизводныя діазооксидовъ, полученныхъ изъ 1,2- и 2,1- аминафталсульфокислотъ 41. *o*-Динитро-*p*-ацетаминфенолъ 42. Динитрокарбазолъ 42.
- Нитрозированіе* 43—47. Нитрозобензолъ 47. *p*-Нитрозодиметиланилинъ 48. 1,2-нафтохинон-1-моноксимъ (1-нитрозо-2-нафтоль : α -изонитрозо- β -нафтоль) 49. *p*-Нитрозо-*p*-ацетиламинодифениламинъ и его сульфокислота 50. Полученіе нитрозосоединенія діэтил-метаамидофенола 51. Полученіе нитрозосоединенія диметил- метаамидофенола 41.
- Сульфированіе* 51—61. Бензол-моносulьфокислота 61. *p*-Нитротолуоль-*o*-сульфокислота 64. β -Нафталин-сульфокислота 64. Сулфаниловая кислота 66. α 1-Нафтиламинъ- β 1- α 2-дисулфокислота. 68. α 1- α 2-Динитронафталинъ- β -сульфокислота 68.
- Добавленіе къ главѣ о сульфированіи* 69—72. Бензолсульфохлоридъ 72. Толуолсульфохлоридъ 73. Бензолсульфамидъ 73. Бензолсульфиновая кислота 74.
- Амидированіе* 75—88. Анилинъ (амидобензолъ) 88. *m*-Нитранилинъ 91. *m*-Фенилендіаминъ 92. α -Нафтиламинъ 93. β -Нафтиламинъ 94. 33'-Диамидокарбазолъ 96. *p*-Амидофенетоль 95. 1,8-Нафтилендіаминтрисулфокислота 95. *m*-Амидобензальдегидъ 96. *m*-Амидофенолъ 97. 2-Нафтиламинъ-6-сульфокислота 97. Бензамидъ 98.
- Полученіе смѣшанныхъ аминовъ* 98—105. Моноэтил (и диметиль-) анилинъ 166—107. Ацетанилидъ (антифебринъ) 108. Дифениламинъ 108. Бензиланилинъ и этилбензиланилинъ 109. Метиль (и этиль)- β -нафтиламинъ- β -моносulьфокислота 110. Этиль (и метиль)- β -нафтиламинъ- β -моносulьфокислота 110.
- Гидросилированіе* 111—121. β -Нафтоль 121. Ализаринъ 124. 1—8-Діоксинафталинъ-3-6-дисулфокислота 126. 1-Амидо-6-8-діоксинафталинъ-3-сульфокислота 126.

- Введеніе галоида* 127—142. Моно-и дибромбензолъ 142. Хлористый бензолъ 144. Бензальхлоридъ 146. *m*-Бромбензойная кислота 147. Дибромкоричная кислота 148. Три-иошь *m*-крезолъ 148. Ангидридъ тетраидфталевой кислоты 148. Фенилюдидхлоридъ 149.
- Полученіе кислотныхъ эфировъ* 149—152. Бензойнокислый этиловый эфиръ 152. Полученіе жирнокислыхъ эфировъ терпеновыхъ спиртовъ 153. Салоль 153. Метилловый эфиръ галловой кислоты 154.
- Полученіе эфировъ* 154. Метилсалициловокислый метилловый эфиръ 158. Этилсалициловокислотный метилловый эфиръ 159. Этилсалициловая кислота 159.
- Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a* 160—163. Этилбензолъ 164.
- Синтезы Friedel-Crafts'a* 165—173. Бензофенонъ 173. Трифенилметанъ 174. *p*-Толил-альдегидъ 175.
- Оксимы* 176—178. Бензофеноноксимъ 178.
- Реакція Перкина* 179—184. Коричная кислота 184.
- Возстановленіе* 185—197. Тиофеноль 197. Дифенилметанъ 198. Гидрохинонь 200. Бензгидроль 200. Фенилгидроксилламинъ 201. Азоксibenзолъ 203. Азобензолъ 205. Гидразобензолъ 207. Гидрокоричная кислота 209. Фенилгидразинъ 210.
- Описленіе* 211—226. Бензиль 227. *p*-Нитробензилалкоголь 228. Терепфталевая кислота 229. Фталевая кислота 229. Фталоновая кислота и фталевая кислота 230. Бензойная кислота и бензиловый спиртъ 231. Хинонь 232. Антрахинонь 234. Бензолъ изъ фенилгидразина 234. Сахаринъ 235.
- Конденсація* 236. Бензоинъ 244. Флуоресценинъ 245. Хинизаринъ 246. Тетраамидодитолилфенилметанъ 248. Хинолинъ 249.
- Обмылованіе* 250—256. Фенилуксусная кислота (α -толуиловая кислота) 256. *p*-Толуиловая кислота 258. Бензальдегидъ 258. Бензойная кислота 260. Миндальная кислота 261.
- Перегрупировка* 262. Перегрупировка Бекмана 270. Амидоазобензолъ изъ диазоамидобензола 270. Бензидинъ 272.
- Диазотированіе* 274—298. Азотнокислый диазобензолъ 298. Диазобензолсульфокислота 300. Бензолъ изъ анилина 301. Диазобензолпербромидъ 302. Диазобензолиимидъ 302. Феноль изъ анилина 303. Иодбензолъ изъ анилина 304. Хлорбензолъ изъ анилина 305. Бромбензолъ изъ анилина 305. *p*-Хлортолуоль изъ толуидина 305. *p*-Толунитрилъ изъ *p*-толуидина 306. Диазоамидобензолъ 308. *p*-Бензолсульфокислотный-азо-(7)-нафтоль (α -нафтолоранжевый; тропеолинъ № 1) 310.];

Предисловіе.

Въ то время, какъ наша текстильная промышленность успѣшно борется съ иностранной конкуренціей, — красочная промышленность до сихъ поръ остается почти всецѣло въ рукахъ иностранцевъ, главнымъ образомъ германцевъ. Время достаточно ясно показало, насколько важна для Россіи фабрикація искусственныхъ красителей, которая тѣсно связана не только съ мануфактурой, но и съ общей химической промышленностью. Для подготовки опытныхъ химиковъ необходимы прежде всего соответствующія руководства. Выпуская въ свѣтъ этотъ трудъ, мы, по мѣрѣ силъ и возможности, пополняемъ то незначительное количество русскихъ литературныхъ источниковъ, изъ которыхъ интересующіеся этимъ дѣломъ могутъ черпать свѣдѣнія, указанія и данныя, касающіяся приготовления промежуточныхъ продуктовъ искусственныхъ органическихъ красителей, которые имѣютъ особенно большое значеніе при фабрикаціи конечныхъ продуктовъ, т. е. самихъ красителей.

Мы обратили особое вниманіе на наиболѣе важныя химическія операціи, превращенія и реакціи, съ которыми долженъ ознакомиться практикантъ передъ тѣмъ, какъ начать препаративную работу по органическимъ красителямъ.

Многочисленные приводимые нами примѣры дадутъ ему возможность приобрести достаточную практическую опытность.

Считаемъ своимъ приятнымъ долгомъ поблагодарить инж.-технолога и Dr. phil. В. И. Пастаногова, Э. Ф. Бергмана, инж.-технологовъ И. Г. Дулова и И. С. Попова за указанія и совѣты, относящіяся къ нѣкоторымъ отдѣламъ нашего труда, и литературныя справки.

*С. Г. Шиманскій
П. П. Будниковъ.*

Введеніе.

Передъ тѣмъ какъ приступитъ къ изложенію методовъ приготовленія промежуточныхъ продуктовъ, окинемъ бѣглымъ взглядомъ ступени перехода сырыхъ матеріаловъ въ красители.

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

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

При дестилляціи каменноугольно-газоваго дегтя получаютъ газообразный, водный, маслянистый и твердый продукты, содержащіе около 100 веществъ, найденныхъ съ большей или меньшей степенью вѣроятности; между ними находятся вещества, примѣняемые при фабрикаціи красителей, а именно: бензолъ, толуолъ, ксилолы, фенолы, крезолы, нафталинъ, антраценъ и др., а также вещества, идущія на другія цѣли.

Раздѣленіе содержащихся въ сыромъ дегтѣ веществъ представляется задачей весьма трудной и разрѣшается путемъ дробной перегонки. Передъ тѣмъ, какъ предпринять разложеніе дегтя на его составныя части посредствомъ дестилляціи, необходимо его отдѣлить возможно полнѣе пу-

тем отстаиванія отъ амміачной воды; послѣ этого деготь разгоняють на нѣсколько большихъ фракцій, причемъ выдѣляющіеся пары состоятъ сначала изъ свѣтילהго газа, углекислаго аммонія и пр. Такимъ образомъ при первой дестилляціи получаютъ слѣдующіе отгоны: предгонъ или приголовокъ, легкое, среднее, тяжелое и зеленое (благодаря своему цвѣту) или антраценовое масло. Остатокъ въ перегонномъ кубѣ называется пѣкомъ; онъ содержитъ угольныя частицы, незначительныя количества хризена, пирена и др. веществъ. Пѣкъ идетъ на приготовленіе брикетовъ и т. п.; изъ него можно получить, путемъ дальнѣйшаго нагрѣванія, газъ и коксъ. Отдѣльныя фракціи поступаютъ въ дальнѣйшую переработку сообразно съ ихъ физическими и химическими свойствами; а именно, ихъ подвергаютъ повторной фракціонной дестилляціи, промываютъ водой, кислотами и щелочами; кромѣ того, выкристаллизовывающіеся тѣла подвергаютъ холодному и горячему прессованію.

Разсмотримъ нѣсколько подробнѣе эту сложную переработку. I. Фракція, до 170° . Амміачная вода. Предгонъ или приголовокъ. Послѣдній при ректификаціи даетъ: 1. продуктъ до 110° , химически промытый, перегнанный паромъ даетъ: а) 90 проц. бензолъ, б) слабый бензолъ, который поступаетъ къ I, 2). 2) Продуктъ до 140° ; обработанный какъ 1, даетъ: а) 90 проц. бензолъ, б) 50 проц. бензолъ, в) среднюю фракцію, которую снова перегоняють, д) растворную нефть. 3) Продуктъ до 170° ; — обработанный какъ 1 и 2, даетъ: а) растворную нефть, б) гарную нефть, в) остатокъ, который поступаетъ къ II.

II. Фракція отъ 170 до 230° = среднее масло. Промытая ѣдкимъ натромъ даетъ: 1) Масло, которое при перегонкѣ даетъ: а) дестиллятъ до 170° , поступающій къ I, 3, б) — до 230° даетъ нафталинъ, в) остатокъ; прибавляютъ къ III. 2) Щелокъ, разложенный угольной кислотой, даетъ: а) водный растворъ Na_2CO_3 ; къ нему прибавляютъ известь и снова употребляютъ въ дѣло, б) сырой фенолъ; его очищаютъ и получаютъ: карболовую кислоту и отпадочныя масла, которыя прибавляютъ къ II.

III. Фракція, отъ 230 до 270° = тяжелое масло (пока не

выдѣляется твердаго вещества) можетъ перерабатываться на карболовую кислоту и на нафталинъ; обыкновенно примѣняется, какъ креозотовое масло, для консерв.—пропитыванія различн. вѣщ.; иногда раздѣляютъ на: а) креозотовое масло для пропитыванія, б) смазочное масло.

IV. Фракція. Антраценовое масло. Фильтруютъ или прессуютъ на холоду. Даетъ: 1) масла; ихъ перегоняютъ и получаютъ; а) твердый дестиллятъ прибавляютъ къ III, б) или снова перегоняютъ, в) остатокъ: смола, коксъ и т. п. 2) остатокъ; нагрѣтымъ прессуютъ и получаютъ: а) масла, обработ. какъ IV, 1; б) сырой антраценъ; моютъ нефтью и получаютъ: а) антраценъ, б) растворъ, котор. дестиллируютъ и получаютъ аа) нефть; снова примѣняютъ для промываній, bb) фенантренъ и т. п.; сжигаютъ для полученія сажи.

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

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

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

Изъ газовъ коксовальнаго производства также получаютъ исходные матеріалы для приготовления красителей, а именно: при помощи охлажденія и промывки тяжелыми маслами. Слѣдуетъ замѣтить, что коксовое производство въ Россіи укрѣпляется нынѣ на вполне рациональныхъ началахъ. Въ послѣдній періодъ времени русская техника сдѣлала значительный прогрессивный шагъ въ области производства ароматическихъ углеводородовъ изъ минеральныхъ маселъ. Съ гордостью можно сказать, что въ этомъ вопросѣ мы

подвинулись вперед значительно дальше чѣмъ Западная Европа*).

Для переработки рекомендуется брать сырую нефть, причѣмъ различныя сорта послѣдней существенно вліяютъ на составъ и количество получаемыхъ конечныхъ продуктовъ, т. е. ароматическихъ соединений. Нефтяные остатки перерабатываются при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ сырая нефть. Исходный матеріалъ подвергаютъ т. н. двойному разложенію. Первое разложеніе ведутъ въ чугунныхъ цилиндрическихъ ретортахъ, вмазанныхъ въ особую печь и нагрѣваемыхъ до 525—550° Ц. Послѣ цѣлаго ряда операций получаютъ газообразные продукты (которые могутъ служить для нагрѣванія) и смолообразная жидкость, называемая полезнымъ дегтемъ.

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

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

Для выдѣленія изъ ароматическаго дегтя ароматическихъ соединений, его подвергаютъ дробной перегонкѣ въ особыхъ кубахъ съ дефлегматорами. Первый погонъ до 120° Ц. представляетъ т. н. сырой бензолъ; онъ содержитъ чистый бензолъ, толуолы, частью ксилолы, псевдокумоль и

*) Подробности можно найти въ журналахъ: „Извѣстія общества для содѣянствія улучшенію и развитію мануфактурной промышленности“ 1904 г., № 5, стр. 505. Статя В. Н. Оглобина; „Zeitschr. f. Farb.- u. Text.-Chemie“ 1904, № 16.

др. вещ.; совершенно отсутствуют съру-содержащія органическія соединенія, напр. тиофень и его гомологи, гидросоединенія и другія вещества, сопровождающія сырой бензолъ, получаемый изъ каменноугольнаго дегтя. Погоны до 160°, 180° и 200° Ц. собирають отдѣльно и снова разлагають въ особыхъ печахъ. Фракці выше 200° Ц., называемыя ароматической смолой, служатъ для полученія нафталина, антрацена и др. соединеній, послѣ отгона которыхъ остается пѣкъ.

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

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

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

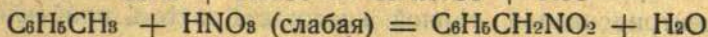
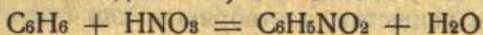
Изъ полученныхъ такимъ образомъ углеводородовъ лишь немногіе пригодны для непосредственнаго приготовленія красителей; большинство же ихъ должно быть предварительно переведено рядомъ химическихъ превращеній въ другія соединенія; амидотѣла, фенолы, сульфокислоты и др.

Всѣ эти вещества и представляютъ собою тѣ промежуточные продукты, о которыхъ мы будемъ говорить въ этомъ руководствѣ и которые, при помощи дальнѣйшихъ реакцій, комбинацій и т. д., превращаются въ самые красители. Главными операциями, посредствомъ которыхъ приготовляютъ замѣченные продукты углеводородовъ, считаются 1) нитрование и 2) сульфированіе. Важнѣйшими промежуточными тѣлами считаются амидныя (типа анилина) и гидроксильныя (типа фенола) соединенія ароматическаго ряда; эти вещества вообще отличаются значительно большей способностью къ реакціямъ по сравненію со многими углеводородами.

Нитрование.

Подъ процессомъ нитрования подразумѣваютъ замѣщеніе водородныхъ атомовъ въ углеводородахъ одноатомнымъ радикаломъ азотной кислоты NO_2 , называемымъ нитрогруппою. Такъ какъ намъ придется имѣть дѣло съ веществами, принадлежащими къ исключительно ароматическому ряду, то мы и займемся разборомъ методовъ введенія одной или нѣсколькихъ нитрогруппъ въ ядро или въ боковую цѣпь ароматическихъ соединений.

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



Къ нитрирующимъ веществамъ относятся слѣдующія: 1) Азотная кислота различныхъ концентрацій (отъ 1 : 3 до дымящейся —). 2) Смѣсь азотной и сѣрной (66°) кислотъ (наиболѣе часто употребляемая смѣси содержатъ отъ 25 до 43 % HNO_3), называемая нитрирующей смѣсью. 3) Смѣсь сѣрной кислоты и селитры. Сѣрная кислота служитъ, главнымъ образомъ, какъ водоотнимающее средство, а въ смѣси съ селитрой, кромѣ того, для освобожденія изъ послѣдней азотной кислоты.

Разнообразные способы осуществленія нитрования зависятъ отъ исходныхъ матеріаловъ, такъ какъ они неодинаково поддаются введенію нитрогруппъ; напр. весьма легко нитрируется феноль, труднѣе бензолъ, еще труднѣе хлорбензолъ и т. д. Большая разница между методами нитрования различныхъ тѣлъ видна, напр. изъ того обстоятельства, что дѣйствіе концентрированной азотной кислоты на феноль настолько энергично, что ее необходимо разбавить водой; въ то время какъ при нитрованіи бензола (для облегченія отщепленія воды) необходимо прибавлять къ азотной кислотѣ

• концентрированную сѣрную кислоту; поэтому въ каждомъ отдѣльномъ незнакомомъ случаѣ приходится опредѣлять опытами наиболѣе благопріятныя условія нитрования; такія предварительныя испытанія и изслѣдованія производятъ, конечно, надъ незначительными количествами взятаго соединенія.

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

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

Если тѣло нитрируется очень легко, то воздѣйствіе умѣряютъ а) примѣненіемъ азотной кислоты, разбавленной водой, б) раствореніемъ нитрируемаго вещества въ такомъ растворителѣ, который не измѣняется отъ дѣйствія азотной кислоты; къ такимъ растворителямъ относится, напр. ледяной уксусъ. в) Можно поступать и наоборотъ, т. е. вводить вещество въ разбавленную азотную кислоту или въ смѣсь азотной кислоты и ледяного уксуса.

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

цій и заканчиваютъ реакціи съ концентрированными кислотами.

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

Наконецъ, если тѣло упорно сопротивляется нитрованию, то отщепленіе воды облегчается прибавкой конц. сѣрной кислоты къ обыкновенной или дымящейся азотной кислотѣ. Въ данномъ случаѣ можно поступать двояко: или вносить нитрируемое вещество въ нитрирующую смѣсь, или прибавлять азотную кислоту къ раствору тѣла въ конц. сѣрной кислотѣ, причемъ при обработкѣ въ сѣрнокисломъ растворѣ иногда примѣняютъ вмѣсто азотной кислоты селитру. Для введенія нѣсколькихъ нитрогруппъ цѣлесообразнѣе всего данное тѣло предварительно сульфурировать, и полученныя сульфокислоты внести въ конц. азотную кислоту; при этомъ SO_3H -группы замѣняются вполнѣ или отчасти NO_2 -группами.

При нитровании большую роль играютъ а) количество азотной кислоты (а именно: въ нѣкоторыхъ случаяхъ примѣняютъ излишекъ азотной кислоты, а въ другихъ случаяхъ — вычисленное по теоріи) и б) температура (а именно: при введеніи одной группы, въ большинствѣ случаевъ, необходимо охлажденіе, нерѣдко даже до нуля; при введеніи многихъ нитрогруппъ реакціонную смѣсь обыкновенно нагрѣваютъ). Если нитрируемое тѣло не растворяется въ нитрирующемъ веществѣ, то реакціонную смѣсь въ концѣ обработки, для заканчиванія реакціи нагрѣваютъ чаще всего до $40-60^\circ$; если же оно растворяется въ послѣднемъ, то температуру раствора поддерживаютъ при $0-15^\circ$ или при $20-40^\circ$, смотря по числу вводимыхъ нитрогруппъ.

Въ общемъ можно сказать, что процессъ нитрования идетъ тѣмъ легче, чѣмъ большее количество алкильныхъ группъ содержитъ углеводородъ. Большое вліяніе оказываютъ также тѣ положенія, которыя занимаютъ въ ядрѣ уже присутствующіе остатки; затѣмъ, то обстоятельство: являются-ли группы NH_2 или OH (у аминовъ и феноловъ) свободными (напр. $C_6H_5NH_2$ и C_6H_5OH) или ихъ водородные

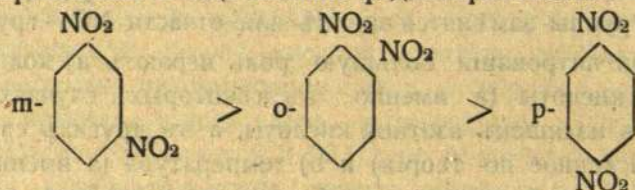
атомы замѣнены какими-нибудь остатками (напр. C_6H_5-NH- $OS-CH_3$ и $C_6H_5OCH_3$).

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

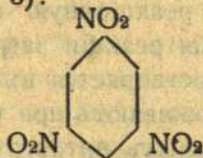
При нитрованіи бензола и его производныхъ выяснились слѣдующія закономерности.

1) При обработкѣ бензола нитрирующей смѣсью или дымящейся азотной кислотой, въ ядро входитъ только одна нитрогруппа, и т. обр. получается только одно моонитросоединеніе ($C_6H_5NO_2$).

2) При нитрованіи бензола смѣсью дымящейся азотной и конц. сѣрной кислотъ при болѣе высокой температурѣ образуются: *m*-динитробензолъ, небольшое количество *o*-динитробензола и еще меньше *p*-динитробензола:



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



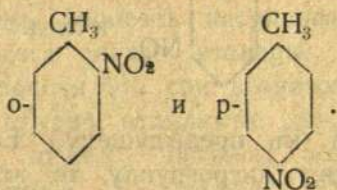
4) Нитрогруппами невозможно замѣнить всѣ шесть водородныхъ атомовъ бензола, но только — три.

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

6) При образованіи двузамѣщенныхъ имѣющіеся уже въ

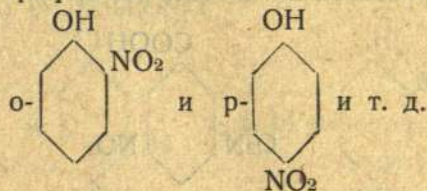
ядръ субституированные атомы или радикалы дѣйствуютъ направляющимъ образомъ на входящія нитрогруппы, причемъ мѣста, которыя займутъ послѣднія, опредѣляются по слѣдующимъ правиламъ замѣщенія:

- а) Если уже имѣющийся субституэнтъ представляетъ собою галогенъ (Cl, Br, J), гидрокись (OH), алк-окись (OR), ацидокись (OCOR), амидо (NH₂), алькамидо (NHR), ацидамидо (NHCOR) или вообще алкиль (R = C_mH_n), то нитрогруппа вступаетъ въ орто- и пара-мѣста по отношенію къ нимъ. Присутствіе ацилового остатка въ амидогруппѣ (R₁-NH-OC-R) имѣетъ еще большее вліяніе на положеніе входящей нитрогруппы. Въ то время, какъ напр. анилинъ, нитрированный при обыкновенныхъ условіяхъ, даетъ смѣсь, содержащую весьма значительное количество m-нитроанилина, ацетанилидъ при тѣхъ же условіяхъ даетъ преимущественно p-соединеніе. Такимъ образомъ, при нитрированіи, напр. толуола (C₆H₅CH₃) получаютъ орто- и паранитротолуолъ (метапроизводнаго получается самое незначительное количество):

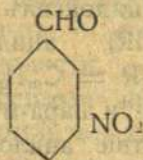


Изомеры отдѣляются другъ отъ друга посредствомъ дестилляціи въ вакуумъ и вымораживанія твердаго p-нитротолуола.

При нитрированіи фенола получаютъ орто- и паранитрофеноль:

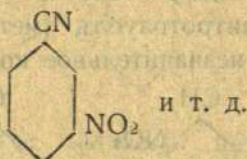


b) Если ядро содержит: нитро (NO_2), сульфо (SO_3H), карбоксильную (COOH), альдегидную (CHO), кето (COR) или нитрильную (ціанистую) (CN) группы, то нитрогруппа займет преимущественно *m*-мѣсто; напр. при нитровании бензальдегида получается, главнымъ образомъ, метанитробензальдегидъ:

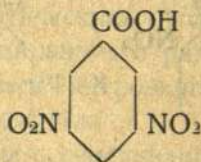


но образуется также нѣкоторое количество *o*-соединенія (*p*-нитробензальдегидъ получается при кипяченіи нитробензилхлорида съ азотнокислымъ свинцомъ).

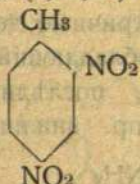
При нитровании бензонитрила получается, главнымъ образомъ, метанитробензонитрилъ:



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



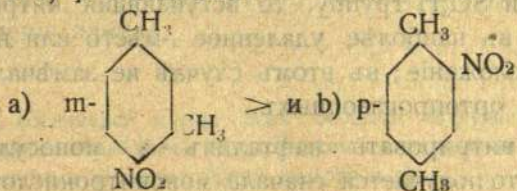
при нитровании о-нитротолуола получается ди-нитротолуоль (1, 2, 4):



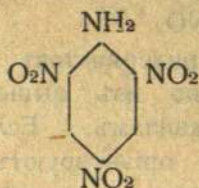
и т. д.

7) Образование тридериватовъ въ главныхъ чертахъ (какъ уже было видно изъ вышеупомянутаго случая с) слѣдуетъ общимъ правиламъ. Если оба (уже присутствующіе) субституэнта ориэнтуютъ вновь поступающую нитрогруппу на назначенное для нея (по вышеописаннымъ правиламъ) свободное мѣсто, то она и занимаетъ такое; если-же эти субституэнты по занимаемымъ ими самими положеніямъ, т. ск. указываютъ нитрогруппѣ на другія свободныя мѣста, то оба соответствующихъ изомера образуются одинъ вмѣстѣ съ другимъ, если только ориэнтующая сила одного изъ субституэнтовъ не оказывается значительно болѣе сильной таковой другого. Напр. гидроксильная группа дѣйствуетъ сильнѣе, чѣмъ всѣ остальные субституэнты.

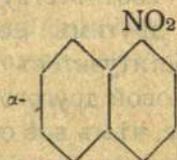
Весьма сложенъ процессъ нитрования ксилола, при которомъ образуются многіе изомеры. Въ каменноугольномъ дегтѣ встрѣчаются всѣ три возможные по теоріи ксилола, C₆H₄(CH₃)₂, трудно отдѣлимые другъ отъ друга благодаря близкимъ точкамъ кипѣнія; поэтому ихъ нитруютъ въ общей смѣси. Въ техническомъ ксилолѣ содержатся: въ большемъ количествѣ метапроизводное, въ меньшемъ количествѣ р-ксилолъ и въ самомъ незначительномъ количествѣ о-ксилолъ. При нитровании этой смѣси получаютъ около пяти изомеровъ съ преобладающимъ количествомъ а) ассиметрическаго м-соединенія и небольшимъ количествомъ б) р-соединенія:



8) При образовании тетрапроизводных: а) несимметричные тридериваты дают обыкновенно при дальнѣйшемъ нитрировании также несимметричные тетрадериваты; б) при введении въ монодериватъ, обладающій группами NH_2 , OH и т. д., трехъ нитрогруппъ, послѣдніе становятся другъ къ другу симметрично; напр. анилинъ даетъ тринитроанилинъ (1, 2, 4, 6):



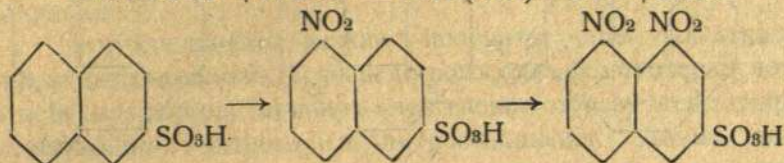
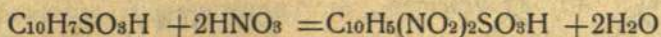
9) При конденсированныхъ ядрахъ возможны многіе мѣстные изомеры мононитросоединеній: а) при нитрировании нафталина образуется α -мононитронафталинъ:



При дальнѣйшемъ нитрировании α -нитронафталина, а также и при нитрировании различныхъ сульфокислотъ нафталина, видна та-же наклонность нитрогруппъ вступить въ α -положеніе; только въ немногихъ случаяхъ это вступленіе наблюдается и въ β -положеніе. Такъ напр. изъ α -нитронафталина образуются 1,5 и 1,8 динитронафталины. Закономѣрности нитрирования формулируются такъ: 1) если молекула содержитъ въ α -мѣстѣ NO_2 и SO_3H группы, то вновь вступающая нитрогруппа направляется преимущественно въ 1,5 и 1,8 мѣста; 2) если молекула содержитъ въ β -положеніи SO_3H группу, то вступающая нитрогруппа направляется въ наиболѣе удаленное α -мѣсто или находящееся въ мета α -положеніе; въ этомъ случаѣ не замѣчалось ни разу образования ортопроизводныхъ.

Если нитрировать нафталинъ - β -моносulfокислоту при $0-10^\circ$, то получается сначала мононитроокислота; затѣмъ,

при 10° образуется динитрокислота. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

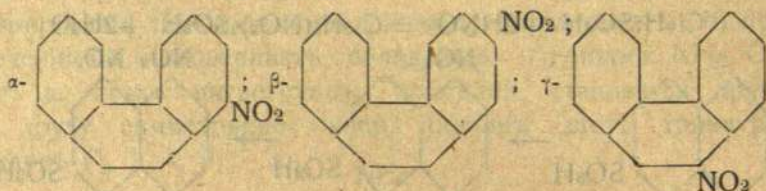


б) Нитросоединеній антрацена еще не получено; но антрахинонъ относится къ нитрированію до нѣкоторой степени подобно нафталину; а именно: при этомъ процессѣ образуются сначала α -мононитро-, а затѣмъ — 1,5 и 1,8 динитропроизводныя. При нитрированіи нѣкоторыхъ производныхъ антрахинона можно достигнуть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

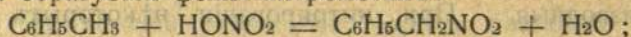
Нитрогруппа, находящаяся въ молекулѣ антрахинона, отличается особенно большою подвижностью и способностью къ реакціямъ. При нагрѣваніи съ алкилированными анилинами наступаетъ частичное возстановленіе; изъ динитроантрахиноновъ можно такимъ путемъ дойти до нитроаминоантрахиноновъ (каковыя тѣла вообще получаютъ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

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

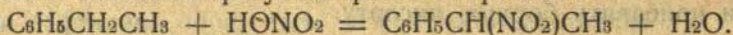
с) При нитрировании фенантрена возможны три изомерных моонитрофенантроновых соединений: α , β и γ :



10) При нагревании в автоклавной стеклянной (предосторожности на случай разрыва!) до 130° ароматического тела с боковой цепью вместе с азотной кислотой (уд. в. 1,076) иногда нитрогруппа вступает в боковую цепь; напр. из толуола образуется фенил-нитрометанъ:



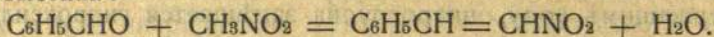
из этил-бензола образуется фенил-нитроэтанъ:



Стироль при кипячении с азотной кислотой также нитрируется в боковой цепи:

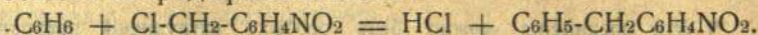


11) Ненасыщенные нитросоединения образуются посредством конденсации ароматических альдегидов с нитрометаномъ; напр. ω -нитростироль — из бенцальдегида и нитрометана:



12) Альдегиды жирного ряда (в особенности формальдегидъ) дают с ароматическими нитросоединениями (также нитрофенолами) нитропроизводные дифенил-метана.

13) Для построения высших нитросоединений иногда удобенъ синтезъ Friedel и Craft'a (*), состоящий в следующемъ. Къ смеси ароматического углеводорода и алкилхлорида прибавляют безводнаго хлористаго алюминія. При сильномъ выделении соляной кислоты образуется алкилированное в ядрѣ соединение; аналогично этому можно получить тѣмъ же путемъ, напр. из нитробензил-хлорида и бензола нитродифенилметанъ:



(*) Подробно описанъ дальше.

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

Нитросоединенія можно получить еще окисленіемъ первичныхъ аминовъ (*) посредствомъ сульфомоноперкислоты и перекиси натра, причемъ постепенно образуются: гидроксиль-амино-, нитрозо- и нитросоединенія. Амины типа $R-CH_2NH_2$ даютъ, главнымъ образомъ, гидроксамъ кислоты. Образуются, какъ промежуточные продукты, альдоксимы, которые окисляются дальше.

Наконецъ, амидогруппы, которыя находятся при ароматическомъ ядрѣ, можно замѣнить нитрогруппами посредствомъ diazотирования и обработки diaзоніумъ-соли калиумъ-купронитратомъ (см. diazотированіе).

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

(*) Способъ, между прочимъ, имѣетъ только теоретическій интересъ.

изъ β -нитро- α -нафтил-амина удаленіемъ амидогруппы діазотированіемъ и т. д. (см. діазотированіе).

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

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

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

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

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

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

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

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

Нитросоединенія, въ большинствѣ случаевъ, нерастворимы въ водѣ или растворимы только съ трудомъ, но хо-

рошо растворяются въ спиртѣ и крѣпкой азотной кислотѣ; поэтому ихъ часто выдѣляютъ разбавленіемъ водой реакціонной смѣси. Самое лучшее поступать слѣдующимъ образомъ. Реакціонную смѣсь льютъ на мелко растолченный ледъ или же въ ледяную воду, въ концентрированный растворъ поваренной или глауберовой соли и, затѣмъ, отдѣляютъ выдѣлившееся нитросоединеніе. Маслянистые продукты прямо отдѣляютъ отъ нитрирующей кислоты и, послѣ промывки водой, очищаютъ дестилляціей. По мѣрѣ накопленія группъ нитро, увеличивается способность нитросоединеній къ взрыву отъ детонаціи.

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

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



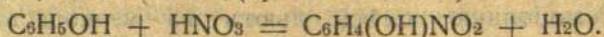
При этомъ надо избѣгать неосторожнаго нагрѣванія, потому что при извѣстной температурѣ образуется динитробензолъ. Нитробензолъ представляетъ собою высококипящую (209°) желтоватую жидкость. Застываетъ на холоду, образуя большіе кристаллы; онъ тяжелѣе воды (уд. в. 1,2116); имѣетъ горькоминдальный запахъ (мирбаноново масло); летучъ съ парами воды; ядовитъ, почему слѣдуетъ избѣгать вдыханія паровъ его; вредно дѣйствуетъ даже черезъ кожу.

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



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

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

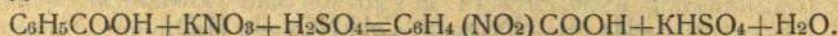


О-нитрофеноль кристаллизуется въ видѣ призмъ желтаго цвѣта. Т. пл. 45°. Т. к. 214°. Обладаетъ своеобразнымъ запахомъ. Растворимъ въ горячей водѣ, въ спиртѣ и въ эфирѣ. Летучъ съ парами воды. Р-нитрофеноль кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ моноклиническихъ призмъ. Т. пл. 115°. (Т. пл. подъ водой 48°).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

Тринитрофеноль = пикриновая кислота, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Смѣшиваютъ равныя части фенола и конц. сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до 100° и приливаютъ конц. азотной кислоты.

Перекристаллизованный реакціонный продуктъ желтаго цвѣта плавится при 122,5°. Горькій вкусъ. Взрывать.

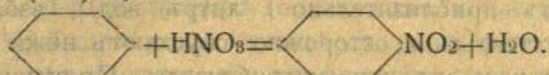
Нитробензойныя кислоты получаютъ по слѣдующему уравненію:



М-нитробензойная кислота = безцвѣтныя иглы или таблички монокл. сист. Т. пл. 142°. Горькій вкусъ. Растворима въ 425 ч. воды 16,5° и 10 ч. воды 100°. Плавится въ горячей водѣ. Соль барія кристаллизуется съ 4H₂O. раств. въ 265 ч. холодной и въ 19 ч. горячей воды. О-нитробенз. кислота = безцвѣтныя призмы триклин. сист. Т. пл. 147°. Раств. въ 164 ч. воды 16,5°. Сладкій вкусъ. Слегка летуча съ парами воды. Соль барія кристал. съ 3H₂O триклин. кристаллами желтаго цвѣта, легко растворимыми въ водѣ. Р-нитробенз. кислота = листочки желтоватаго цвѣта. Т. пл. 240°. Раств. въ 1200 ч. воды 17° и въ 140 ч. воды 100°. Горькій вкусъ. Соль барія кристал. съ 5H₂O моноклин. столбиками желтоват. цвѣта, раствор. въ 250 ч. холодной и 8 ч. горячей воды.

Нитробензолъ.

Литер.: Mitscherlich, A. G., (1834) 47, 12, 305; Mulder, Journ. prakt. Chem., N. F. (1879) 19, 375; G. Schulz: Chemie des Steinkohlentheers. 3 Aufl. (1900), 52; Schulz und Friedlaender: Journ. prakt. Chem. 66, 156; L. Meyer: Ber. (1889) 22, 18.



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

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

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

Послѣ конца реакціи все содержимое колбы охлаждаютъ и переливаютъ въ дѣлительную воронку емкостью

приблиз. $1\frac{1}{2}$ литра; затѣмъ, даютъ отстояться до полного образованія двухъ слоевъ и спускаютъ нижній слой жидкости, состоящей изъ смѣси сѣрной и азотной кислотъ. Къ оставшемуся верхнему слою, состоящему изъ нитробензола, приливаютъ приблизительно 1 литръ воды, взбалтываютъ, даютъ отстояться и осторожно спускаютъ нижній слой, состоящей теперь уже изъ нитробензола. Промывку повторяютъ нѣсколько разъ съ цѣлью полного освобожденія сырого нитробензола отъ кислотъ.

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

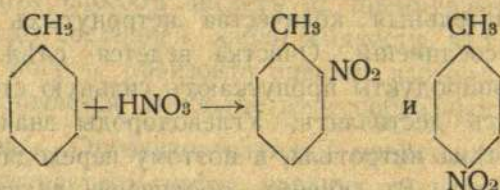
Слѣдующая операція состоитъ въ очисткѣ нитробензола посредствомъ дестилляціи. Высушенный такимъ образомъ нитробензолъ переливаютъ въ фракціонную колбу съ длиннымъ горлышкомъ и такой емкости, чтобы жидкость занимала только половину объема ея, закрываютъ горлышко пробкой со вставленнымъ термометромъ, примыкаютъ къ выпускной трубкѣ длинную стеклянную воздухоохладительную трубку и приступаютъ къ дестилляціи. Во время дестиллированія весь ртутный столбикъ термометра долженъ находиться въ паряхъ кипящей жидкости. Предгонъ представляетъ собою воду и бензолъ, невошедшій въ реакцію. Температура паровъ перегона быстро поднимается до 200—207°; въ это время переменяютъ пріемникъ и улавливаютъ все переходящее въ предѣлахъ указанной температуры. Дестилляцію прекращаютъ тогда, когда цвѣтъ содержимаго колбы становится сильно бурымъ. Остатокъ содержитъ m-динитробензолъ и другіе продукты. Для полной очистки нитробензолъ дестиллируютъ еще разъ и собираютъ погонъ свѣтло-желтаго цвѣта, кипящій при 206—207° при 760 мм. давл. При соблюденіи всѣхъ условій выходъ доходитъ до 80—85% такого теоретическаго, т. е. около 65—70 гр.

Свойства. Чистый нитробензолъ представляетъ собою маслянистую жидкость съ запахомъ горькаго миндаля. Т. к. 208°. Уд. в. 1,2116 при 13°. При охлажденіи нитробензола льдомъ выдѣляются кристаллы, плавящ. при + 3,6°. Въ водѣ нитробензолъ растворимъ очень мало, но легко смѣшивается съ большинствомъ органическ. растворителей; ядовитъ. Онъ примѣняется въ парфюмеріи подъ названіемъ *Oleum Mirbani*, для полученія анилина (въ смѣси съ нитротолуоломъ) и т. д.

Испытаніе на присутствіе динитротіофена [$C_6H_4(NO_2)_2$ S]. При прибавленіи капли раствора KOH къ спиртовому раствору нитробензола не должно получаться краснаго окрашиванія.

Нитрированіе толуола и ксилола.

Литер.: Möhlau, Bucherer: *Farbenchemisches Praktikum*; Бейльштейнъ, Кульбергъ, А. 155, 1.



Въ круглую колбу, емкостью 300—350 к. с., снабженную холодильникомъ, термометромъ, капельникомъ и мѣшалкою, наливають 50 гр. толуола или ксилола (продажные сорта), сильно охлаждаютъ снаружи холодной водой и, при усердномъ помѣшиваніи, весьма медленно приливають тонкой струйкой сильно охлажденную смѣсь сѣрной и азотной кислоты (15 ч. H_2SO_4 уд. в. 1,84 и 10 ч. HNO_3 уд. в. 1,45), называемую нитрирующей кислотой. На 10 ч. толуола берутъ 26 ч. нитрир. кислоты; на 10 ч. ксилола — 22,5 ч. — Наблюдаютъ за тѣмъ, чтобы во все время приливанія первыхъ $\frac{3}{4}$ частей общаго количества нитр. кислоты температура не превышала извѣстныхъ предѣловъ: (при толуолѣ температура не должна быть выше 20°; при ксилолѣ — выше 17°). Особенную осторожность слѣдуетъ соблюдать во время нитрированія толуола и ксилола, въ виду того, что при бо-

лѣ высокой температурѣ азотная кислота окисляетъ метиловыя группы этихъ соединеній. Послѣ того, какъ вся нитр. кислота была внесена, размѣшиваніе продолжаютъ еще долгое время. Передъ концомъ реакціи прекращаютъ охлажденіе и медленно поднимаютъ температуру смѣси до 50°. Затѣмъ, все содержимое аппарата переливаютъ въ коническую воронку съ краномъ, гдѣ жидкость оставляютъ отстаиваться въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ; въ этотъ періодъ времени происходитъ полное отдѣленіе кислоты отъ всплывающаго нитропродукта; послѣ этого спускаютъ въ особый сосудъ нижній слой жидкости (желтоватаго цвѣта). Жидкость называется отпадной кислотой; она содержитъ нѣкоторое количество нитропродукта, осмолившіеся продукты и пр. Нитропродуктъ (т. е. верхній слой) тщательно и повторно промываютъ встряхиваніемъ съ водой, пока не удалятся послѣдніе слѣды кислоты. Промывныя воды собираютъ отдѣльно. Полученные нитропродукты всегда содержатъ незначительныя количества нетронутыхъ ароматическихъ и др. соединеній. Очистка ведется слѣд. образомъ. Черезъ нитропродукты пропускаютъ сильную струю пара и конденсируютъ дестиллятъ. Углеводороды значительно болѣе летучи, чѣмъ нитротѣла, и поэтому переходятъ первыми съ парами воды. Въ общемъ продуваніе ведутъ до тѣхъ поръ, пока взятая пробы не укажутъ на начавшійся переходъ чистыхъ нитропродуктовъ. Перегнанный, т. ск. первый продуктъ собираютъ до тѣхъ поръ, пока не накопится достаточное количество для вторичнаго нитрированія. Слѣдуетъ добавить, что при толуолѣ, а въ особенности при ксилолѣ (при сырыхъ продуктахъ) накапливается много не нитрирующихся углеводородовъ. Черезъ отпадочную кислоту и промывныя воды также пропускаютъ струю пара и извлекаютъ такимъ образомъ примѣшанный нитропродуктъ. Въ концѣ концовъ остаются нелетучіе съ парами воды осмолившіеся продукты, примѣси сѣрной кислоты и пр. Въ процессѣ играютъ существенную роль: температура при нитрированіи, содержаніе азотной кислоты въ нитрирующей кислотѣ и соотношеніе между азотной и сѣрной кислотами.

Такъ какъ при нитрированіи толуола получается смѣсь

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

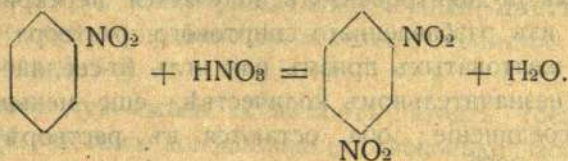
Самые лучшіе результаты достигаются при фракціонной дестилляціи надъ голымъ огнемъ съ примѣненіемъ колонки (стекляннаго дефлегматора). До 222° переходитъ ортонитротолуоль, въ то время какъ парадериватъ, переходящій только при 236°, накапливается въ остаткѣ. При охлажденіи послѣдняго до 0—10° выдѣляется въ значительномъ количествѣ паранитротолуоль; его отдѣляютъ отъ жидкости (представляющей смѣсь изомерныхъ нитротолуоловъ и загрязненій) отсасываніемъ и получаютъ сравнительно чистый паранитротолуоль. Ортонитротолуоль кипитъ при 218°, а р-нитротолуоль при 230°, плавится же при 54°.

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

Свойства. Ортонитротолуоль представляетъ собою жидкость желтоватаго цвѣта, сходную съ нитробензоломъ. Если нитрированіе продолжать, то получается динитротолуоль. Если нитротолуолы возстановлять, то получаютъ соотвѣтств. аминосоединенія (толуидины).

М - динитробензолъ.

Лит.: Бельштейнъ, Курбаговъ, А. 176, 43.



Всѣ операциі необходимо производить въ вытяжномъ шкафу.

1) Въ открытую колбу (емкостью приблиз. 250 к. с.) вносятъ смѣсь конц. (въ продажѣ моногидратъ) сѣрной кислоты 50 гр. и дымящейся азотной кислоты 30 гр. (уд. в. 1,47); медленно и осторожно прибавляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи, 20 гр. нитробензола; затѣмъ, общую смѣсь нагрѣваютъ (приспособивъ воздушную холодильную трубку) на кипящей водяной банѣ (при частомъ помѣшиваніи) до тѣхъ поръ, пока не закончится реакція, на что требуется обыкновенно около $\frac{1}{2}$ —1 часа.

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

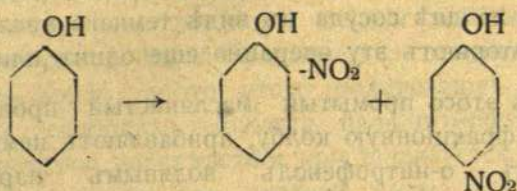
2) Въ круглую колбу наливаютъ 50 к. с. азотной кислоты (уд. в. 1,52), замыкаютъ пробкой, снабженной газотводной трубкой и воронкой съ краномъ и (подъ дигисторіумомъ) черезъ воронку, постепенно, при размѣшиваніи или встряхиваніи жидкости, приливаютъ 25 к. с. бензола; послѣдній при этомъ растворяется.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

Чистый м-динитробензолъ получается перекристаллизовываніемъ изъ разбавленнаго спиртового раствора въ видѣ длинныхъ желтоватыхъ призмъ или иглъ (о-соединеніе образуется въ незначительномъ количествѣ, еще меньше образуется р-соединеніе; оба остаются въ растворѣ). Т. пл. 90°. Т. кип. 297°.

Свойства: Взрывчатъ. При возстановленіи образуется м-фенилендіаминъ (м-діаминобензолъ).

О- и р-нитрофеноль.

Лит.: Neumann, В. 18, 3320; Beilstein Т. II, стр. 678 и 681 (1896 г.); Hoffmann А. 103, 347; Fritzsche А. 110, 150.



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

Или въ лабораторный стаканъ наливають 300 гр. азотной кислоты уд. в. 1,11 (*) и также ставятъ въ охлажденную до 0° воду.

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

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

Реакціонную смѣсь оставляють стоять (безъ охлаждения), при частомъ помѣшиваніи, нѣсколько часовъ (около 4—6 часовъ бываетъ достаточно); затѣмъ отдѣляютъ на-

(*) 180 гр. HNO₃ + 400 кс. H₂O.

сколько возможно полиѣ кислоту отъ выдѣлившагося (на днѣ) масла, прибавляютъ двойное количество воды, взбалтываютъ, даютъ отстояться, причемъ реакціонный продуктъ скопляется на днѣ сосуда въ видѣ темнаго масла, сливаютъ воду и повторяютъ эту операцію еще одинъ или два раза.

Послѣ этого промытый маслянистый продуктъ переносятъ въ фракціонную колбу, прибавляютъ немного воды и перегоняютъ о-нитрофенолъ водянымъ паромъ. Послѣдній переходитъ вмѣстѣ со сгущающимися парами воды въ видѣ масла чистаго желтаго цвѣта въ пріемникъ, гдѣ застываетъ, образуя длинныя иглы. Ортонитросоединеніе застываетъ иногда уже въ трубкѣ холодильника и можетъ произойти даже закупориваніе послѣдней; въ этомъ случаѣ холодную воду холодильника замѣняютъ теплой и даже горячей, кристаллы таятъ; тогда осторожно пускаютъ холодную воду, и перегонка снова совершается нормальнымъ путемъ. Дистилляцію производятъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится переходъ ортонитросоединенія. Продуктъ получается достаточно хорошаго качества и не нуждается въ дальнѣйшей очисткѣ; его только отдѣляютъ отъ воды фильтраціей, промываютъ чистой водой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги или пластинками пористой глины и высушиваютъ въ эксикаторѣ. При перекристаллизовываніи изъ разбавл. спирта получ. прекрасныя иглы. Т. пл. 45°.

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

1) Дистилляціонный остатокъ кипятятъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра, причемъ получается растворъ натровой соли паранитрофенола, и фильтруютъ; фильтратъ кипятятъ 20 мин. съ 20 гр. животнаго угля, снова фильтруютъ и получаютъ чистый прозрачный растворъ, окрашенный въ темный цвѣтъ. Этотъ послѣдній растворъ сильно сгущаютъ выпариваніемъ, затѣмъ прибавляютъ концентрированного (1:1) раствора ѣдкаго натра и оставляютъ

стоять; постепенно выделяются кристаллы желтого цвета натровой соли паранитрофенола; их отфильтровывают, отжимают, растворяют в небольшом количестве воды, снова прибавляют раствора щелочи той-же концентрации, кристаллизуют, отфильтровывают, отжимают и растворяют в водѣ; послѣ этого подкисляют, причемъ выделяется свободная кислота пара-нитрофенола въ видѣ масла, которое въ послѣдствіи кристаллизуется. Перекристаллизовывать можно изъ горячей воды или разбавленного спирта, причемъ получаются длинные, почти безцвѣтные кристаллы.

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

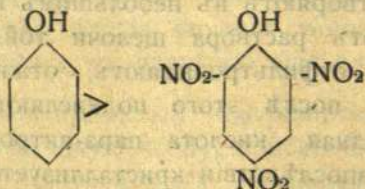
Маслянистое вещество, оставшееся въ дестилляціонной колбѣ и на фильтрѣ, кипятятъ со смѣсью одной объемной части конц. соляной кислоты и двумя объемными частями воды (или съ 10% соляной кислотой), фильтруютъ (горячимъ), прибавляютъ къ фильтрату животного угля, снова кипятятъ, фильтруютъ, ставятъ стаканъ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

Т. пл. паранитрофенола 114—115°. Получаютъ приблизительно 17,5 гр. о-нитрофенола и 12,5 гр. р-нитрофенола.

Свойства: о-нитрофенолъ представляетъ собою тѣло желтого цвѣта, а р-нитрофенолъ почти безцвѣтенъ. При восстановленіи оба изомера переходятъ въ соответствующіе аминифенолы. Если р-нитрофенолатъ натрія кипятить съ бромистымъ этиломъ, то получается р-нитрофенетоль.

Тринитрофеноль (пикриновая кислота).

Лит. Schmidt, Glutz, B. 2, 52. Fischer: Anleitung. Beilstein т. II, стр. 686 (1896 г.).



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

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

Свойства: Пикриновая кислота представляет собою желтое кристаллическое тѣло съ весьма горькимъ вкусомъ; ядовита. Растворяется она въ горячей водѣ и еще лучше въ горячемъ спиртѣ и бензолѣ. При перегрѣваніи или отъ сотрясенія, вызываемаго взрывомъ гремучей ртути, пикриновая кислота взрываетъ. Взрывъ обусловливается разложениемъ ея:



Пикриновая кислота примѣняется какъ взрывчатое вещество (мелинитъ, лиддитъ). Раньше она примѣнялась въ красильномъ дѣлѣ для окрашиванія шерсти и шелка въ желтый цвѣтъ, а теперь только для подцвѣтки.

О-, м- и р-нитробензойная кислота, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \text{ (2), (3), (4)} \\ \text{CO OH (1)} \end{matrix}$

Лит.: Beilstein, т. II, стр. 1229 и слѣд. (1896 г.).

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

Чтобы освободить кору отъ приставшихъ загрязненій, ее помѣщаютъ въ чашку съ небольшимъ количествомъ во-

ды и нагрѣваютъ до плавленія; затѣмъ, оставляютъ охладиться и отфильтровываютъ жидкость отъ снова затвердѣвшаго остатка; эту операцію повторяютъ нѣсколько разъ. Остатокъ состоитъ изъ *m*-нитробензойной кислоты (приблиз. 60% отъ вѣса бензойной кислоты), *o*-нитробензойной кислоты (приблиз. 17% —) и *p*-нитробензойной кислоты (приблиз. 2%).

Эти три нитрокислоты отдѣляются другъ отъ друга слѣдующимъ образомъ. Затвердѣвшую и очищенную кору помѣщаютъ въ лабораторный стаканъ, прибавляютъ воды (по вѣсу въ двадцать разъ больше, чѣмъ вѣситъ кора) и кипятятъ до образованія раствора; затѣмъ сюда же прибавляютъ прозрачный, горячій и концентрированный растворъ [приблиз. 125 гр. $\text{Ba}(\text{OH})_2$] гидрата барія; при этомъ сейчасъ же выпадаетъ большая часть трудно растворимаго *m*-нитробензойноокислаго барія въ видѣ иголочекъ желтаго цвѣта; при охлажденіи количество осадка увеличивается еще больше. Этотъ кристаллическій осадокъ загрязненъ сѣрно-кислымъ баріемъ, если кора была плохо промыта водой по вышеописанному способу.

Послѣ этого фильтруютъ (фильтратъ сохраняютъ). Остатокъ на фильтрѣ промываютъ холодной водой, собираютъ, вносятъ въ стаканъ съ небольшимъ количествомъ холодной воды и прибавляютъ соляной кислоты, причемъ получаютъ свободную нитрокислоту; снова фильтруютъ, собираютъ осадокъ съ фильтра, вносятъ въ стаканъ и обрабатываютъ растворомъ соды, причемъ получаютъ въ растворѣ натровую соль нитрокислоты, а въ осадкѣ загрязненіе, т. е. сѣрно-кислый барій; снова фильтруютъ (на фильтрѣ BaSO_4), къ фильтрату прибавляютъ соляной кислоты, причемъ осѣдаетъ чистая нитрокислота; снова фильтруютъ, промываютъ холодной водой и высушиваютъ при 100°. *M*-нитробензойная кислота плавится при 141—142°.

Первый фильтратъ (отъ *m*-нитробензойноокислаго барія), содержащій баріевы соли *o*- и *p*-нитробензойныхъ кислотъ, а также немного *m*-соль, выпариваютъ на водяной банѣ почти досуха; затѣмъ обрабатываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды (раза два), при этомъ извлекается легко растворимый *o*-нитробензойноокислый барій (остаются

нерастворенными р- и m-нитробензойноокислый барій). Растворъ о-нитробензойной соли оставляютъ стоять въ плоскихъ кристал. чашкахъ, причемъ, при постепенномъ испареніи воды, выдѣляются кристаллы о-нитробензойноокислаго барія въ видѣ красивыхъ желтыхъ табличекъ. При подкисленіи соляной кислотой выдѣляется свободная о-нитробензойная кислота въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ. Т. пл. 147°.

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

а-Нитронафталинъ, $C_{10}H_7NO_2$.

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

Первый способъ. Къ смѣси 40 гр. азотной кислоты 40° и 50 гр. сѣрной кислоты медленно присыпаютъ, малыми порціями при сильномъ помѣшиваніи, 45 гр. мелко растертаго порошка нафталина. Взаимодѣйствіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты. Температуру реакціонной смѣси регулируютъ приливаніемъ въ наружный сосудъ холодной или теплой воды. Температуру повышаютъ возможно медленно до 70° (сублимирующійся въ газоотводной трубкѣ нафталинъ заставляютъ стекать обратно нагрѣваніемъ этой трубки), послѣ этого помѣшиваютъ еще около 6 часовъ; при этой же температурѣ отдѣляютъ отпадочную кислоту отъ расплавленнаго нитронафталина; затѣмъ, послѣдній промываютъ кипящей водой и гранулируютъ, вливая, при постоянномъ помѣшиваніи, въ холодную воду. Такъ какъ нитронафта-

линъ плавится только при 61° , то слѣдуетъ заботиться о томъ, чтобы температура не падала ниже 70° .

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

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

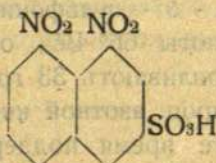
Чистый нитронафталинъ долженъ обладать равномерномъ желтымъ цвѣтомъ (безъ бѣлыхъ крапинокъ) и при дестилляціи паромъ не давать въ перегонѣ бѣлыхъ блестящихъ листиковъ нафталина. Нитронафталинъ весьма мало летучъ съ парами воды.

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

Прозрачную смѣсь оставляютъ стоять, причемъ спустя нѣкоторое время начинаютъ выдѣляться кристаллы. Образовавшуюся гущу отжимаютъ между листами пропускной бумаги и получаютъ красивые желтые кристаллы нитронафталина. Т. пл. 61° .

Полученіе α_1 - α_4 -динитронафталинъ - β_3 - моносульфонокислоты.

Лит.: Beilstein т. II, стр. 196 (1896 г.).



Въ круглую колбу вливають 256 гр. конц. сѣрной кислоты, затѣмъ постепенно вносятъ 50 гр. мелко-растертаго порошка нафталинъ - β_3 - моносульфонокислаго натра; при этомъ слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура не превысила 30°. Колбу ставятъ въ сосудъ со льдомъ и охлаждають содержимое до 0°, затѣмъ прибавляютъ смѣсь азотной и сѣрной кислотъ, содержащей 16 гр. азотной кислоты, при 0—10°. Образование мононитроокислоты заканчивается спустя нѣсколько часовъ. Послѣ этого прибавляютъ еще смѣсь сѣрной и азотной кислотъ, содержащую 14 гр. азотной кислоты, при температурѣ не превышающей 10°, причемъ образуется динитроокислота.

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

Нитропроизводная діазооксидовъ, полученныхъ изъ 1,2- и 2,1'- аминафтаолсульфонокислотъ.

Kalle & Ср. (D. R. P. Nr. 176619.)

1) 30 гр. діазооксида, полученнаго изъ 1,2-аминонафтаоль - 6 - сульфокислоты, вносятъ въ 140 гр. сѣрной кислоты 66° Вѣ при приблиз. 10°; послѣ этого смѣсь немного охлаждають, приливають 20° гр. кислотной смѣси, содержащей 7 гр. азотной кислоты, помѣшиваютъ нѣкоторое время и выливають въ сосудъ съ 200 гр. льда. Если прибавить еще хлористаго калия, то при этомъ нитросоединеніе выдѣляется почти совершенно. Послѣ этого фильтруютъ, отжимають и сушатъ.

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

О.о-динитро - р-ацетаминофеноль.

(Cassella & Co. D. R. P. Nr. 172978).

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

Динитрокарбазоль.

Въ круглую колбу наливаютъ 100 гр. ледяного уксуса, прибавляютъ 20 гр. карбазола, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{NH}$, размѣшиваютъ и нагреваютъ до 80° С; затѣмъ въ нагрѣтую смѣсь медленно,

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

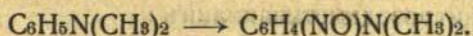
(*) Jahres-Bericht über die Leist. d. Chem. Technol. v. Dr. F. Fischer. 1906 г. стр. 72.

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

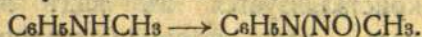
при помѣшиваніи, вносятъ 26 гр. азотной кислоты уд. в. 1,38 и нагреваютъ на 100°C въ продолженіе 1/2 часа. Выдѣлившійся послѣ охлажденія динитрокарбазоль въ видѣ желтаго, кристаллическаго порошка отфильтровываютъ, хорошо промываютъ и пр.

Нитрозированіе.

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



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



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

Нитрозобензолъ (C_6H_5NO). Нитрозобензоломъ называется ароматическое соединеніе, которое содержитъ одну нитрозогруппу вмѣсто одного бензоловодороднаго атома. Онъ получается: 1) При воздѣйствіи нитрозилхлоридомъ ($NOCl$) на дифениль ртути $[Hg(C_6H_5)_2]$, растворенный въ бензолѣ; 2) изъ діазобензола; 3) посредствомъ окисленія двуххромокислымъ калиемъ и сѣрной кислотой ароматическихъ алкилгидроксиламиновъ или фенолгидроксиламина ($C_6H_5NHOH + O = C_6H_5NO + H_2O$). Получаются безцвѣтныя таблички. Т. пл. 68°. Это соединеніе растворяется смарагдовозеленымъ цвѣтомъ и обладаетъ интенсивнымъ, сходнымъ съ ціановой кислотой, запахомъ; сильно летуче съ парами воды.

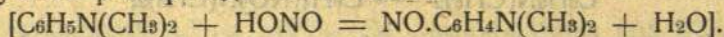
Паранитрозоанилинъ $[C_6H_4(NO)(NH_2)]$ получается дѣйствіемъ аммоніумацетатомъ на нитрозофеноль; кристаллизуется въ видѣ синихъ иглъ.

Паранитрозомонометиланилинъ $[C_6H_4(NO)(NHCH_3)]$ образуется изъ метиланилиннитрозоамина, которое при обработкѣ спиртовой соляной кислотой превращается въ данное тѣло благодаря перемѣщенію группъ



При кристаллизаціи получаютъ зеленые листочки или призмы синестального цвѣта.

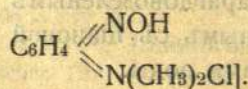
Паранитрозодиметиланилинъ получается слѣдующимъ образомъ. При прямомъ дѣйствіи азотистой кислотой на третичныя ароматическія основанія образуются нитрозосоединенія, у которыхъ нитрозогруппа стоитъ въ р-мѣстѣ по отношенію къ алкилированной амидогруппѣ. Такимъ образомъ при дѣйствіи на диметиланилинъ азотистой кислотой получится р-нитрозодиметиланилинъ :



Послѣдній образуетъ при кристаллизаціи красивые желто-зеленые листочки или таблички. Т. пл. 85—92°; его солянокислая соль кристаллизуется въ видѣ желтыхъ иглъ. Калиумперманганатъ или ферридшанкаліумъ окисляетъ его въ р-нитродиметиланилинъ $[C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2]$. При дѣйствіи водородомъ въ моментъ выдѣленія (солянокислый растворъ основанія съ прибавкой олова или цинка) быстро обезцвѣчивается и превращается въ р-амидодиметиланилинъ $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$. При кипяченіи съ растворомъ ѣдкаго натра превращается въ нитрозофеноль (въ щелочномъ растворѣ темнокраснаго цвѣта) и диметиламинъ (выдаетъ себя своеобразнымъ запахомъ).

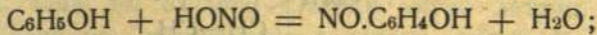
Нитрозодиметиланилинъ содержитъ, по всей вѣроятности, не нитрозо-, но изонитрозогруппу; поэтому его

структурная формула: $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown (CH_3)_2 \end{array}$ [солянокислая соль

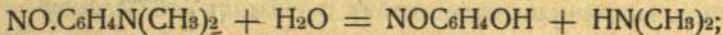


Это же самое относится къ нитроанилину и нитрозонометиланилину.

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



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

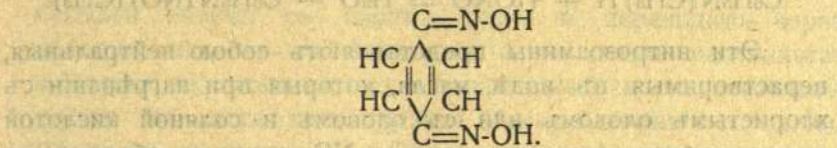


3) изъ хинона посредствомъ солянокислаго гидроксил-амина: $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O} + \text{H}_2\text{NOH} = \text{HOC}_6\text{H}_4\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$.

Нитрозофенолы кристаллизуются въ видѣ безвѣтныхъ, легко бурѣющихъ иглъ, или зеленоватобурыхъ листочковъ; вспыхиваютъ при нагрѣваніи; образуютъ кристал. соли, напр. натровая соль кристаллизуется въ видѣ красныхъ иглъ. Красная кровяная соль въ щелочномъ растворѣ окисляетъ ихъ и получаютъ р-нитрофенолы; олово и соляная кислота возстановляютъ, причемъ образуется р-амидофеноль. Послѣ внимательнаго изученія химич. состава нитрозофенола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH})$, послѣдній оказался изонитрозосоединеніемъ оксим-хинона; поэтому его структурная

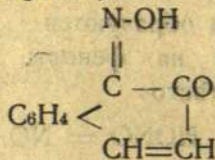
формула: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \diagup \text{N-OH} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ или $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N-OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$, что подтверждаетъ

его образованіемъ изъ хинона и гидроксил-амина и тѣмъ, что онъ можетъ быть переведенъ посредствомъ гидроксил-амина въ хинондіоксимъ:

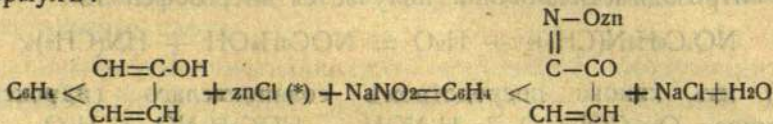


Во всякомъ случаѣ это соединеніе реагируетъ во многихъ случаяхъ такъ, что заставляетъ предполагать правдивость формулы: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH})(1:4)$.

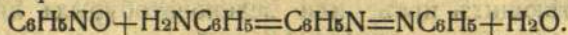
1,2 нафтохинонь - 1 - моноксимъ (1 - нитрозо - 2 - нафтоль : α - изонитрозо - β - нафтоль):



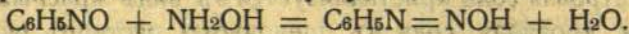
получается при взаимодействии β - нафтола (2-нафтола), хлористаго цинка и азотистокислаго натра по слѣд. химич. формулѣ:



Съ первичными аминами нитрозотѣла сочетаются въ азотѣла, напр.:



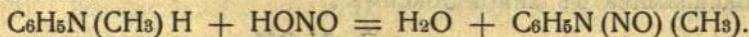
Съ гидросиламинами они образуютъ изодіазотѣла:



При возстановленіи нитрозотѣлъ получаютъ амины. Нитрозоуглеводороды еще до сихъ поръ не получены прямымъ возстановленіемъ нитротѣлъ.

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

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



Эти нитрозоамины представляютъ собою нейтральныя, нерастворимыя въ водѣ, масла, которыя при нагрѣваніи съ хлористымъ оловомъ или съ оловомъ и соляной кислотой превращаются (при отщепленіи NO группы) обратно во

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

вторичныя (вторичные амины) соединения, а при умеренномъ восстановленіи даютъ гидразины: $C_6H_5NNH_2R$.

Нитрозоуглеводороды образуютъ въ твердомъ состояніи безцвѣтные кристаллы; въ расплавленномъ же или растворенномъ состояніяхъ они окрашены въ смарагдозеленый цвѣтъ. Они въ высшей степени легко летучи; обладаютъ своеобразнымъ щиплющимъ запахомъ, который напоминаетъ хинонь и горчичное масло.

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

Нитрозобензолъ, C_6H_5NO .

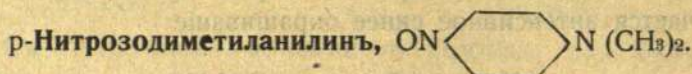
Лит.: Beilstein т. II (1896 г.), стр. 78.

1) Въ терочной чашкѣ мелко растираютъ 10 гр. свѣже приготовленнаго фенилгидроксиламина (см. приготовленіе). Пульверизированіе слѣдуетъ производить съ осторожностью и подъ тягой, такъ какъ пыль его сильно раздражаетъ слизистыя оболочки. Порошокъ вносятъ въ фракціонную колбу съ **сильно** (ледяной водой) охлажденнымъ разбавленнымъ растворомъ сѣрной кислоты: 75 гр. конц. сѣрной кислоты и 675 к. с. воды. 2) Растворяютъ 11,5 гр. двухромовокислаго калия въ 500 к. с. воды и также **сильно** охлаждаютъ. Первый растворъ быстро обрабатываютъ вторымъ (сливаютъ и размѣшиваютъ), причемъ тотчасъ же начинаютъ выдѣляться кристаллы нитрозобензола. Послѣ этого черезъ реакціонный продуктъ пропускаютъ струю пара. Нитрозобензолъ летучъ съ парами воды и переходитъ черезъ холодильникъ въ приемникъ въ видѣ капель маслянистаго вещества, окрашенныхъ въ великолѣпный смарагдозеленый цвѣтъ, гдѣ застываетъ, образуя бѣлыя блестящія пластинки. Процессъ дестилляціи паромъ кончается въ весьма короткое время.

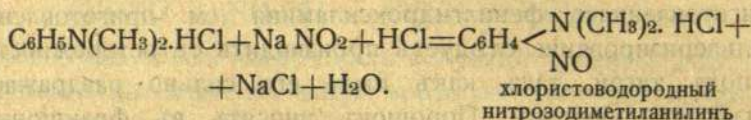
Уже при начинающемся повышеніи температуры оксидационной жидкости стѣнки и горлышко колбы принимаютъ

темнозеленую окраску, вскорѣ начинаетъ осѣдять нитрозо-бензолъ въ видѣ бѣлыхъ блестящихъ пластинокъ, затѣмъ въ трубкѣ холодильника появляются капли маслянистаго вещества, окрашеннаго въ смарагдовозеленый цвѣтъ; эти капли застываютъ по всей длинѣ трубки и въ особенности при концѣ ея въ видѣ бѣлоснѣжныхъ кристалловъ; при этомъ трубка весьма часто закупоривается, и кристаллы приходится проталкивать стеклянной палочкой.

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



Литер.: Wurster, В. 1879 г. 12, 523; Bayer и Caro: Ber. 1874, 7, 810, 963; Н. Erdmann: Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. Stuttgart, 1894, стр. 429.

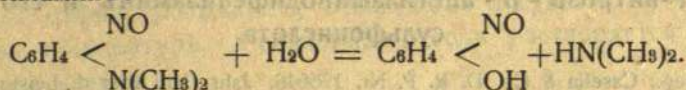


Растворяютъ 17 гр. диметиланилина въ смѣси 46 к. с. воды и 46 к. с. HCl 20° Bé, охлаждаютъ до —3 или до —5 (помощью льда и поваренной соли), медленно и помѣшивая вливаютъ растворъ 10,4 гр. азотистокислаго натра въ 40 к. с. воды. Уже во время операции выдѣляется гидрохлоратъ нитрозосоединенія въ видѣ красновато-желтыхъ иглъ. Для полной кристаллизациі реакціонный продуктъ оставляютъ стоять въ продолженіе часа; затѣмъ, отфильтровываютъ кристаллы и промываютъ ихъ разбавленной соляной кислотой (или солянокислымъ спиртомъ, затѣмъ спиртомъ и эфиромъ). Промытую соль очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячей (не кипящей) воды; получаютъ желтыя иглы, плавящіяся съ разложеніемъ при 177°. Для приготовленія свободнаго основанія полученную соль суспензируютъ въ водѣ, разлагаютъ на холоду растворомъ ѣдкаго натра (или соды) и экстрагируютъ выдѣлившееся зеленое основаніе эфиромъ.

Эфирный растворъ переводятъ въ кристаллизаціонную чашку и оставляютъ стоять вдали отъ огня. По мѣрѣ выпариванія эфира основаніе выдѣляется въ видѣ великолѣпныхъ желто-зеленыхъ листковъ. Выходъ почти количественный. Т. пл. 85°.

Свойства: при окисленіи хамелеономъ нитрозогруппа окисляется въ нитрогруппу и получается р-нитродиметиланилинъ, $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 & 1 \\ NO_2 & 4. \end{cases}$

При кипяченіи нитрозодиметиланилина съ NaOH отщепляется амидогруппа и образуются нитрозофенолъ и диметиламинъ:



По этому способу можно получать чистый диметиламинъ.

1,2-нафтохинонь; 1 - монооксимъ.

(1-нитрозо-2-нафтолъ: α - изонитрозо - β - нафтолъ.)

Литер.: Beilstein (1896 г.) стр. 860, 861.

Въ круглую колбу вносятъ 15 гр. продажнаго β-нафтола, 11,25 гр. хлористаго цинка и 120 к. с. спирта; затѣмъ, колбу закрываютъ пробкой съ обратнымъ холодильникомъ и ставятъ аппаратъ въ кипящую водяную баню съ солянымъ растворомъ. Черезъ трубку холодильника приливаютъ концентр. водный растворъ 7,5 гр. азотистокислаго натра; жидкость при этомъ окрашивается въ красный цвѣтъ; послѣ кратковременнаго кипяченія начинаетъ выдѣляться цинковая соль нафтохинонмонооксима краснобураго цвѣта. Реакціонную смѣсь оставляютъ стоять 1—2 часа; въ теченіе этого времени соль осѣдаетъ почти вполнѣ; ее отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ спирта, собираютъ въ чашку, размѣшиваютъ съ (приблиз.) 160 к. с. воды, прибавляютъ растворъ 15 гр. ѣдкаго натра въ 30 к. с. воды и дигерируютъ, помѣшивая стекл. палочкой, короткое время; при этомъ происходитъ разложеніе цинковой соли: цинкъ переходитъ въ растворъ и получается кристал. натровая соль реакціоннаго продукта зеленого цвѣта. Послѣ охлажденія эту натровую соль отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды, разлагаютъ на

холоду умѣренно разбавленной соляной кислотой, отфильтровываютъ, промываютъ и получаютъ такимъ образомъ почти химически чистый нафтохинонмоноксимъ. Для вторичной очистки полученный продуктъ растворяютъ въ растворѣ соды (т. е. переводятъ снова въ натровую соль), фильтруютъ и осаждаютъ совершенно чистый продуктъ разбавленной сѣрной кислотой. Онъ кристаллизуется въ видѣ короткихъ призмъ или въ видѣ тонкихъ листиковъ. Т. пл. 109.5°. Выходъ около 16,5⁰ гр.

Р-нитрозо - р - ацетиламинодифениламинъ и его сульфокислота.

Литер.: Casella & Cp. D. R. P. Nr. 176046. Jahr.-Ber. über d. Leistung. d. Chem. Techn. Dr. F. Fischer. 1906 г., стр. 61.

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

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

Полученіе нитрозосоединенія діэтилметаамидофенола

(по D. R. P. № 45268).

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

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

Полученіе нитрозосоединенія диметилметаамидофенола.

Нитрозосоединеніе диметилметаамидофенола получаетъ сходнымъ путемъ, какъ и діэтиловое соединеніе. На 20 гр. диметилметаамидофенола берется 10,6 гр. азотистокислаго натра. Солянокислая соль нитрозосоединенія выдѣляется въ видѣ темно-желтыхъ кристалликовъ. Эта соль легко растворяется въ водѣ оранжевымъ цвѣтомъ.

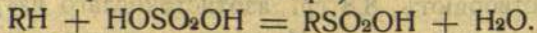
Сульфуриваніе.

Цѣль сульфониранія заключается въ томъ, чтобы получить ароматическія сульфокислоты, т. е. соединенія, которыя производятся (въ интересующихъ насъ случаяхъ) отъ ароматическихъ углеводовъ посредствомъ замѣны одного или многихъ водородныхъ атомовъ ядра или боковой цѣпи сульфогруппами (SO₂H). Методы выполняются при помощи сульфуривующихъ средствъ или путемъ окисленія нѣкоторыхъ сѣрусодержащихъ соединеній (главнымъ образомъ меркаптановъ, т. е. тиофеноловъ).

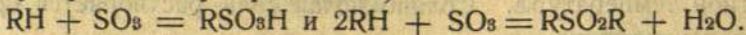
Сульфуривующими средствами служатъ: обыкновенная концентрированная (94 %) сѣрная кислота, моногидратъ, различные сорта дымящейся сѣрной кислоты (Oleum), хлор-

сульфоновою кислотою (CISO_3H), натріумбисульфитъ и полисульфаты. Окислительными веществами служатъ: азотная кислота различныхъ концентрацій и др.

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



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



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

Присутствующія въ ароматическомъ ядрѣ группы имѣютъ громадное вліяніе на мѣстоположеніе вновь входящей сульфогруппы. Въ этомъ отношеніи законы почти совпадаютъ съ таковыми, разобранными нами въ главѣ о нитрированіи. Если сульфогруппа входитъ въ ароматическое ядро (бензолъ), въ которомъ присутствуетъ: галогенъ ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), гидроксиль (OH), амидо (NH_2), алькоксиль (OR), ацидоксиль (OCOR), алькаמידо (NHR), ацидаמידо (NH.COR) или алкиль ($\text{R} = \text{C}_m\text{H}_n$), то образуются, главнымъ образомъ, пара-, часто орто- и рѣдко метасоединенія.

Если-же сульфогруппа входитъ въ бензойное ядро съ присутствующей: нитро (NO_2), сульфо (SO_3H), карбоксильной (COOH), альдегидной (CHO), кето (COR) или нитрильной (CN) группой, то она направляется преимущественно или даже исключительно въ m -мѣсто.

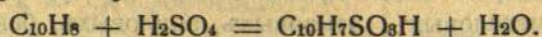
Такимъ образомъ ароматическія соединенія, которыя содержатъ рядомъ съ сульфогруппой еще и другія группы, получаютъ сульфуриваніемъ соответствующихъ (хлоръ-, нитро- и т. д.) производныхъ; но такія соединенія можно получить и изъ сульфо кислотъ посредствомъ хлориванія, нитрированія и т. д.

Прямое введеніе сульфогруппъ (т. е. посредствомъ сѣрной кислоты) на мѣсто водородовъ ароматическихъ сое-

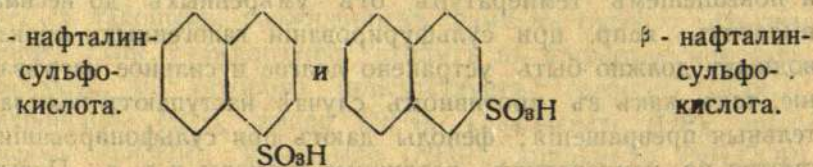
диненій удается, сравнительно, гладко и легко во всѣхъ ароматическихъ ядрахъ. Для выполнения сульфуриванія, въ большинствѣ случаевъ, достаточно нагрѣть углеводородъ съ излишкомъ конц. сѣрной кислоты. Отщепленіе воды облегчается прибавкой къ сульфуриваніонной смѣси ангидрида фосфорной кислоты или сѣрнокислаго калия. Степень трудности сульфуриванія зависитъ отъ исходныхъ матеріаловъ; такъ напр. фенолы, въ общемъ, сульфуриваются легко; амины требуютъ уже повышенныхъ реакціонныхъ условій; амидосоединенія сульфуриваются при нагрѣваніи ихъ кислыхъ сульфатовъ до приблиз. 200° (присутствіе въ амидогруппѣ метиловыхъ, этиловыхъ, ациловыхъ, бензиловыхъ, фениловыхъ и толиловыхъ остатковъ значительно облегчаетъ сульфацию такихъ соединеній); сульфониваніе нитросоединеній удается только дымящейся кислотой и т. д. При сульфации большую роль играетъ еще температура. Правильность хода реакціи приходится поддерживать охлажденіемъ и повышеніемъ температуръ отъ умѣренныхъ до весьма высокихъ; напр. при сульфуриваніи галогенныхъ производныхъ должно быть устранено долгое и сильное нагрѣваніе, такъ какъ въ противномъ случаѣ наступаютъ нежелательныя превращенія; фенолы даютъ при сульфониваніи, смотря по температурѣ, различные изомеры и т. д. Повышеніе температуры не только способствуетъ сульфуриванію, но и обусловливаетъ мѣстоположеніе входящей сульфогруппы; напр. при нафталинѣ, гдѣ (какъ увидимъ нѣсколько ниже) нагрѣваніе до температуръ болѣе низкихъ, чѣмъ 100° , способствуетъ вступленію сульфогруппъ въ α -мѣсто, а таковое до температуръ выше 100° — вступленію въ β -мѣсто. Соединенія съ болѣе высокой степенью сульфуриванія получаютъ при обработкѣ исходнаго матеріала высокопроцентной (40—60% SO_3) дымящейся сѣрной кислотой, иногда съ прибавкой ангидрида фосфорной кислоты, въ закрытомъ сосудѣ при температурѣ 160—200°, однако, въ одно ядро невозможно ввести больше трехъ SO_3H группъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ результатъ сульфуриванія можетъ измѣниться послѣ прибавки борной кислоты. Что касается до выхода, то послѣдній часто увеличивается, если

къ реакціонной массѣ прибавить прокаленной инфузорной земли или животнаго угля. По наблюденіямъ Wendt'a инфузорная земля и животный уголь дѣйствуютъ въ данномъ случаѣ подобно тому, какъ платиновая чернь на газы, т. е. конденсирующимъ образомъ; въ присутствіи этихъ веществъ холодная конц. сѣрная кислота дѣйствуетъ иногда также, какъ нагрѣтая или дымящаяся сѣрная кислота.

При конденсированныхъ ядрахъ возможны многія мѣстноизомерныя моносulфо-кислоты. При нагрѣваніи нафталина съ сѣрной кислотой послѣдній сульфурится по слѣдующ. равенству:



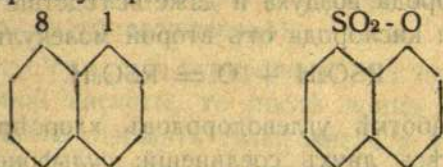
Въ противоположность бензолу, при сульфуриваніи котораго (благодаря равнозначности его шести водородныхъ атомовъ) возможно образованіе только одной моносulфо-кислоты, при сульфуриваніи нафталина получается смѣсь обоихъ изомеровъ въ переменныхъ количествахъ:



Въ данномъ случаѣ сульфуриваніе слѣдуетъ правилу, найденному Armstrong'омъ и Wunne'омъ, а именно: при болѣе низкой температурѣ (<100°) получается больше α-кислоты, а при болѣе высокой температурѣ (>100°) — больше β-кислоты. Такимъ образомъ количественныя отношенія между α- и β-кислотами завясятъ отъ температуры; напр. если нагрѣть реакціонную массу на 100°, то получается смѣсь приблиз. 4 ч. α-кислоты и 1 ч. β-кислоты; если же таковую нагрѣть до 170°, то получается смѣсь 3 ч. β-кислоты и 1 ч. α-кислоты; при нагрѣваніи α-кислоты съ конц. сѣрной кислотой до приблиз. 200° получается β-кислота. Эта закономерность влѣяетъ также на исходъ дальнѣйшаго сульфуриванія; а именно: оказывается, что вновь вступающая сульфогруппа при низкой температурѣ отыскиваетъ самое далекое α-мѣсто, а при болѣе высокой температурѣ самое

далекое β -мѣсто, и не становится въ орто-, пара-или периположеніе къ уже присутствующей сульфогруппѣ. Исключенія изъ этого правила были найдены позже Dressel'емъ и Kothe'омъ.

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

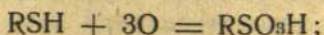


При сульфуриваніи α -нафтиламина замѣчено слѣдующее правило: сульфогруппа вступаетъ въ 4 и 5, а если они заняты, то — отыскиваетъ мѣста 6, 7 или же 2. Присутствіе ациловаго остатка въ амидогруппѣ сильно вліяетъ на положеніе входящей сульфогруппы; напр. α -нафтиламинъ даетъ, при непосредственномъ сульфуриваніи,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

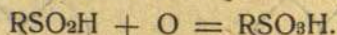
При сульфуриваніи антрахинона образуются β -сульфокислоты. По опытамъ Ильинскаго α -сульфокислоты получаютъ при сульфуриваніи въ присутствіи ртути. Такимъ образомъ изъ антрахинона образуются: сначала α -моноссульфокислота, затѣмъ 1,5 и 1,8 дисульфокислоты; изъ антрахинонъ - β -моноссульфокислоты — 1,7 дисульфокислота и т. д.

Упомянемъ также относительно странствованія сульфогруппъ. Это явленіе замѣчается особенно часто въ нафталиновомъ ряду. Такъ напр. α -нафтиламинъ даетъ при нагрѣваніи съ англійской сѣрной кислотой поочередно 1,4, 1,5 и 1,6 нафтиламинсульфокислоты. Сульфогруппа можетъ переходить также изъ бензойнаго ядра въ нафталиновое ядро; такъ, при нагрѣваніи α -нафтиламина съ сульфаниловой кислотой получаютъ 1-нафтиламинъ - 2-сульфокислоту.

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



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



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



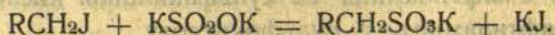
и



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

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

Введеніе сульфогруппъ въ боковую цѣпь ароматическаго ядра производится (какъ въ жирномъ ряду) посредствомъ дымящейся сѣрной кислоты. Этому же самому можно достигнуть путемъ обмѣна галогенныхъ атомовъ на $-\text{SO}_3\text{H}$ группу, обрабатывая галогенныя соединенія (или эфира сѣрной кислоты) щелочными сульфитами:



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

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

Нѣкоторыя сульфокислоты трудно растворимы въ водѣ; тогда ихъ можно осадить: а) прямо ледяной водой (напр. сульфаниловую кислоту) и очистить кристаллизаціей, — б) выливаніемъ реакціонной смѣси на ледъ. Нѣкоторыя сульфокислоты трудно растворимы въ холодной сѣрной кислотѣ; в) въ этомъ случаѣ достаточно охладить реакціонную смѣсь и отфильтровать выдѣлившуюся гущу, примѣняя азбестъ или стеклянную вату. Многія сульфокислоты въ видѣ своихъ натровыхъ солей нерастворимы въ растворѣ поваренной соли; г) въ такихъ случаяхъ сѣрнокислый растворъ выливаютъ въ насыщенный растворъ поваренной соли; при этомъ выдѣляются натровыя соли, трудно растворимыя въ данной жидкости. е) Во многихъ случаяхъ цѣлесообразнѣе примѣнять, вмѣсто поваренной соли, другія соли, какъ напр. уксуснокислый натръ, хлористый калий, хлористый аммоній и пр. Многія сульфокислоты весьма легко растворимы въ водѣ, такъ что ихъ невозможно отдѣлить простымъ разбавленіемъ водой. Почти всѣ растворимыя въ водѣ сульфокислоты выдѣляются въ самое короткое время въ видѣ своихъ щелочныхъ солей по описаннымъ выше способамъ г) и е). Наиболѣе примѣняемый способъ основывается на способности сульфокислотъ (въ противоположность къ чистой сѣрной кислотѣ) образовать растворимыя въ водѣ соли извести, барія и свинца.

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

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

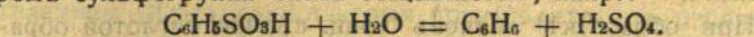
Такъ какъ продукты сульфуриванія часто представляютъ собою смѣси изомерныхъ соединений, то приходится отдѣлять ихъ другъ отъ друга. Въ данномъ случаѣ пользуются различной растворимостью ихъ натровыхъ, калиевыхъ и известковыхъ солей въ водѣ, спиртѣ и солевыхъ растворахъ. Напр. α -нафталинсульфокислота отдѣляется отъ β -нафталинсульфокислоты слѣд. образомъ. Реакціонную смѣсь нейтрализуютъ известью и отдѣляютъ сѣрнокислый кальцій. Известковыя соли сульфокислотъ растворяются въ водѣ въ слѣдующихъ количественныхъ отношеніяхъ: 1 ч. α -соли при 10° растворяется въ 16,5 ч. воды, а 1 ч. β -соли при тѣхъ же условіяхъ растворяется въ 76 ч. воды. Помощію фракціонной кристаллизаціи отдѣляютъ болѣе трудно растворимую β -соль отъ остающейся въ растворѣ α -соли.

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

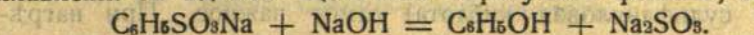
Для полученія свободныхъ сульфокислотъ стараются, въ большинствѣ случаевъ, получить свинцовыя соли, которыя затѣмъ разлагаютъ сѣрководородомъ и фильтруютъ.

Негативный характеръ сульфогруппы выражается очень рѣзко; напр. основной характеръ аминовъ благодаря всту-

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



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



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

Приведемъ нѣсколько примѣровъ. Бензолсульфокислота получается при сульфуриваніи бензола обыкновенной конц. сѣрной кислотой: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Это соединеніе весьма постоянно и не разлагается при кипяченіи со щелочами или кислотами; но при плавленіи съ ѣдкими щелочами даетъ феноль, а при нагрѣваніи до 150° съ соляной кислотой, съ конц. растворомъ фосфорной кислоты, или при обработкѣ водянымъ паромъ при высокой температурѣ распадается на бензолъ и на сѣрную кислоту. При дестилляціи съ ціанистымъ калиемъ даетъ бензонитрилъ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KCN} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{K}_2\text{SO}_3$).

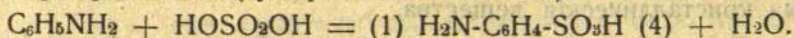
Бензолдисульфокислоты, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ (преимущественно мета-), и трисульфокислота, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_3$, образуются при болѣе сильномъ сульфуриваніи бензола. Первыя существуютъ въ трехъ изомерныхъ модификаціяхъ. При плавленіи съ ѣдкими щелочами *m*-кислота переходитъ въ резорцинъ [*m*-діоксибензолъ, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$]. При дестилляціи съ ціанистымъ калиемъ даютъ нитрилы фталовыхъ кислотъ [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$].

Почти всѣ гомологи бензола (кромѣ, напр. гексаметиленбензола) способны давать сульфокислоты. Изъ толуола образуются толуолсульфокислоты, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$, которыя существуютъ какъ бидериваты въ трехъ различныхъ

модификаціяхъ; изъ нихъ образуется преимущественно р-толуолсульфокислота. Изъ трехъ ксилоловъ образуются ксилолсульфокислоты, $C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$.

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

При обработкѣ аминовъ конц. сѣрной кислотой образуются, смотря по концентраціи примѣнявшейся кислоты и температурѣ, различныя сульфокислоты. Изъ трехъ возможныхъ по теоріи сульфокислотъ анилина-парасоединеніе (т. н. сульфаниловая кислота) самое важное. При нагрѣваніи анилина съ дымящейся сѣрной кислотой или кислаго сѣрнокислаго анилина на $180-200^{\circ}$ получается р-амидобензолсульфокислота (сульфаниловая кислота):



Она образуетъ довольно трудно растворимыя въ водѣ, ромбическія, вывѣтривающіяся таблички; соединяется съ основаніями, причемъ кристаллизуется въ видѣ крупныхъ таблицъ, напр.: $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2H_2O$; безводная сульфаниловая кислота получается изъ дымящ. соляной кислоты; съ кислотами не соединяется. Конституція сульфаниловой кислоты, вѣроятно, отвѣчаетъ формулѣ $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3 \end{matrix} \right\rangle$ (внутр. соль).

Сходно относятся толуидины и ксилидины, которыхъ сульфокислоты изслѣдованы только отчасти.

[Метаниловая кислота (метаакислота) получается посредствомъ возстановленія m-нитробензолсульфокислоты; она образуетъ тонкія иглы или призмы.]

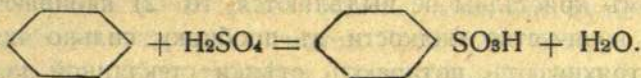
Амидосульфокислоты представляютъ собою безцвѣтныя, кристаллическія, не безъ разложенія плавящіяся соединенія, обладающія характеромъ кислотъ, т. е. растворяются въ щелочахъ. Амидосульфокислоты бензола могутъ диазотироваться, и на этомъ основывается ихъ большое примѣненіе въ техникахъ.

При сульфуриваніи нафталина могутъ получиться, смотря по температурѣ, α - или β -нафталинмоносульфокислоты; изъ нихъ образуютъ два цѣнныхъ (α и β) нафтола. При сульфуриваніи β -нафтола получаютъ двѣ нафтолдисуль-

фокислоты, которыхъ натровыя соли называются солями R и G. Изъ всѣхъ нафтиламинсульфокислотъ въ красильномъ дѣлѣ важна болѣе другихъ нафтіоновая кислота $C_{10}H_6NH_2$ (1) SO_3Na (4), которая получается при сульфурованіи (4 ч. H_2SO_4) α -нафтиламина при 100° . Вообще многочисленныя (моно- и поли-) сульфокислоты α - и β -нафтиламина, по скольку таковыя производятся отъ первичнаго амина, могутъ діазотироваться, и на этомъ основывается ихъ большое примѣненіе въ красильной техникѣ.

Бензолъ-моно-сульфокислота.

Литер.: Gattermann, В. 24, 2121; Beilstein (1896 г.), стр. 112.



1) Въ сухую круглую колбу, емкостью около 200 до 250 к. см., снабженную обратнымъ холодильникомъ, наливаютъ 190 гр. жидкой дымящейся сѣрной кислоты (5—8% ангидрида), затѣмъ колбу ставятъ, съ цѣлью охлажденія кислоты, въ баню съ ледяной водой и постепенно (въ теченіе 15—20 минутъ), при усердномъ помѣшиваніи, прибавляютъ 50 гр. бензола. Бензолъ вначалѣ плаваетъ поверхъ сѣрной кислоты, но, растворяясь въ послѣдней, понемногу исчезаетъ. Свѣжую порцію бензола прибавляютъ лишь послѣ того, какъ (при помѣшиваніи) предыдущая порція вполне перейдетъ въ растворъ. Если бензолъ не растворяется въ кислотѣ, то это указываетъ на то, что послѣдняя слишкомъ слаба или охлажденіе чрезмерно сильное. Въ этомъ случаѣ прекращаютъ сильное охлажденіе водой и допускаютъ нагрѣваніе реакціонной смѣси до 40 — 50° (хорошій успѣхъ, однако, въ этомъ случаѣ не обезпеченъ. Выше 50° можетъ образоваться м-дисульфокислота).

Полное сульфурованіе всего количества бензола обыкновенно заканчивается приблиз. въ 10—20 минутъ. Послѣ этого берутъ вмѣстительный лабораторный стаканъ, наливаютъ въ него приблиз. тройное или четверное количество (по отношенію къ объему реакціонной смѣси) насыщеннаго на холоду раствора поваренной соли и ставятъ въ баню съ

ледяной водой. Реакціонный продукт переливають въ капельную воронку и спускають по каплямъ въ стаканъ съ растворомъ соли (при помѣшиваніи послѣдняго). Все время слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура жидкости не поднималась выше комнатной. — Спустя нѣкоторое время въ холодной соляной жидкости выдѣляются кристаллы бензол-сульфоки-слаго натра въ видѣ блестящихъ листочковъ, образуя весьма часто густую массу. Полное выдѣленіе кристалловъ, въ зависимости отъ температуры, заканчивается иногда черезъ нѣсколько часовъ. Кристаллизація ускоряется и возбуждается слѣдующими способами: 1) Внутреннія стѣнки стакана потирають стеклянной палочкой съ острыми краями. Если при этомъ кристаллы не выдѣляются, то 2) набирають нѣкоторое количество жидкости въ пробирку, сильно охлаждають, встряхивають, потирають стѣнки стеклянной палочкой и т. д. Затвердѣвшее содержимое прибавляютъ къ главной массѣ и ждутъ выдѣленія кристалловъ. Если же даже спустя долгое время не наступаетъ обильнаго выдѣленія кристалловъ (ни въ пробиркѣ, ни въ стаканѣ), то причиной этого (возможно) послужило то обстоятельство, что дымящаяся сѣрная кислота содержала слишкомъ много ангидрида. Въ этомъ случаѣ 3) слѣдуетъ разбавить взятую сѣрную кислоту небольшимъ количествомъ обыкновенной сѣрной кислоты и повторить опытъ.

Выдѣлившіеся кристаллы отдѣляютъ фильтрованіемъ, промываютъ на фильтрѣ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли, снимають съ фильтра и завертываютъ въ пропускную бумагу или въ полотно, отжимають, собирають въ кристаллизационную или фарфоровую чашку, разрыхляютъ и высушиваютъ при 110° — 120° .

Чтобы получить чистый бензол-сульфокислый натръ, полученный сырой продуктъ (содержащій повар. соль и дифенилсульфонъ) необходимо перекристаллизовать изъ кипящаго абсолютнаго спирта, отфильтровавъ предварительно отъ (нерастворимой въ немъ) поваренной соли. Выходъ приблиз. 125 гр. Бензол-сульфокислота ($+1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) представляетъ собою небольшія, расплывающіяся на воздухѣ, таблички, легко растворимыя въ спирту. Соль калия (пере-

кристал. изъ воды) и соль натрія (перекристал. изъ разбавл. спирта) даютъ превосходные кристаллы въ видѣ листочковъ бѣлаго цвѣта. Баріевая соль образуетъ листочки, блестящіе какъ перламутръ.

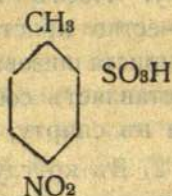
Какъ побочный продуктъ образуется сульфобензидъ, который извлекается слѣдующимъ образомъ. Добытую соль (бензол-сульфоокислый натръ) обрабатываютъ при нагрѣваніи на горячей водян. банѣ (огни потушены) эфиромъ (въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ). На 100 гр. соли приблиз. 200 к. см. эфира. Послѣ этого безъ охлажденія фильтруютъ, промываютъ эфиромъ и собираютъ въ кристаллизационную чашку. Послѣ выпариванія эфира получается небольшое количество кристаллическаго остатка, который лучше всего перекристаллизовать изъ лигроина. Т. пл. 129°. Сульфобензидъ представляетъ собою таблички, трудно растворимыя въ водѣ, легче въ спирту; дестиллируется безъ разложенія.

2) Въ круглую длинногорлую колбу, приблиз. 500 к. с. емкостью, вносятъ 350 гр. моногидрата (абсолютной 100%-ой) сѣрной кислоты и замыкаютъ пробкой съ холодильникомъ и мѣшалкой; послѣ этого, при сильномъ размѣшиваніи, медленно вносятъ (черезъ трубку холодильника) 100 гр. бензола (новую порцію прибавляютъ только послѣ того, какъ прежняя порція вполне перейдетъ въ растворъ). Взаимодѣйствіе сопровождается выдѣленіемъ теплоты, но, спустя нѣкоторое время, необходимо нагрѣвать на водяной банѣ. Реакція заканчивается спустя 1½ часа. Реакціонная смѣсь состоитъ изъ бензолсульфоокислоты и избыточной сѣрной кислоты. Для выдѣленія чистаго продукта поступаютъ слѣд. образомъ. Полученную жидкость разбавляютъ (осторожно!) большимъ количествомъ воды, нагрѣваютъ на водяной банѣ и нейтрализуютъ (въ вытяжномъ шкафу) при помѣшиваніи взмученнымъ мѣломъ (CaCO_3) или еще лучше витеритомъ (BaCO_3). Получаются сульфокислыя соединенія кальція или барія, растворимыя въ водѣ, и гипсъ (CaSO_4) или тяжелый шпатель (BaSO_4), остающіеся въ осадкѣ; послѣ этого фильтруютъ; фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ и оставляютъ кристаллизоваться. Выкристаллизовавшийся бензолсульфоокислый кальцій или барій растворяютъ въ горячей водѣ, фильтруютъ,

и прибавляют къ горячему раствору концентрированный раствор поташа (K_2CO_3) до едва замѣтной щелочной реакціи. Образовавшійся бензолсульфонокислый калий отфильтровываютъ отъ углекислаго кальція или барія; фильтратъ кипятятъ съ животнымъ углемъ, фильтруютъ, сгущаютъ выпариваніемъ до начавшагося выдѣленія кристалловъ на поверхности жидкости; затѣмъ, оставляютъ стоять, причемъ, послѣ охлажденія, выдѣляются безцвѣтные кристаллы. Выходъ около 80% теоретическаго количества.

Свойства: Примѣняется гл. обр. для технического полученія фенола, который образуется послѣ сплавления бензилмоносульфонокислоты съ $NaOH$.

p-нитротолуоль - o - сульфокислота,

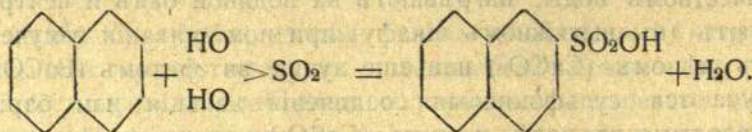


Литер.: Beilstein (1896 г.), стр. 139.

Въ круглую колбу наливаютъ 40—60 гр. дымящейся сѣрной кислоты (22% ангидрида), затѣмъ вносятъ 20 гр. p-нитротолуола и нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока взятая проба растворится вполнѣ въ водѣ. Послѣ этого реакціонный продуктъ выливаютъ въ 200—300 к. см. насыщеннаго раствора поваренной соли, причемъ осаждается натровая соль p-нитротолуоль-o-сульфонокислоты; послѣднюю отфильтровываютъ, отжимаютъ и пр.

β-Нафталинъ-сульфонокислота.

Лит.: Merz, Weith, В. 3, 195. G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers, 1900 г., стр. 187; Beilstein (1896 г.), стр. 201, 202.



Въ сухую колбу наливаютъ 60 гр. чистой концентрированной сѣрной кислоты, подогрѣтой до 90°, затѣмъ прибавляютъ при помѣшиваніи маленькими порціями 50 гр. мелко-растертаго нафталина и нагреваютъ въ открытой колбѣ на

масляной банѣ до 170—180° въ продолженіе 4-хъ часовъ. Проба реакціонной смѣси должна давать при раствореніи въ водѣ только легкую муть. Послѣ этого слегка охлажденный реакціонный продуктъ осторожно льютъ въ лабораторный стаканъ съ водой (около литра) при помѣшиваніи послѣдней, затѣмъ фильтруютъ. Если фильтрація идетъ слишкомъ медленно, то просто осторожно сливаютъ мутный растворъ, оставляя въ стаканѣ болѣе или менѣе плотные сгустки нафталина. Фильтратъ или мутную жидкость кипятятъ во вмѣстительной чашкѣ, и при этой температурѣ прибавляютъ известковой гущи (приблиз. 70 гр. сухой гашеной извести растираютъ съ такимъ количествомъ воды, чтобы получилась не слишкомъ жидкая масса) до нейтрализаціи. (Или же реакціонную массу, послѣ легкаго охлажденія, прямо льютъ для нейтрализаціи въ известковое молоко). Послѣ этого фильтруютъ по возможности въ горячемъ состояніи и промываютъ осадокъ горячей водой. Фильтруютъ чаще всего черезъ полотно (на рамкѣ); послѣднее предварительно хорошенько смачиваютъ; фильтратъ получается мутный, но повторной фильтраціей черезъ то-же самое полотно достигается полная прозрачность (необходимо фильтровать въ горячемъ состояніи и промывать горячей водой). {Фильтратъ концентрируютъ выпариваніемъ (на голомъ огнѣ) до тѣхъ поръ, пока вынутая проба на часовомъ стеклышкѣ, при потираніи стеклянной палочкой, не начнетъ застывать въ кристаллическую массу; уловивши этотъ моментъ, сгущенный растворъ оставляютъ стоять (обыкновенно) до слѣдующаго утра; за это время кристаллизація вполнѣ заканчивается, и тогда отфильтровываютъ выдѣлившійся β -нафталинсульфокислый кальцій, слегка промываютъ холодной водой, отжимаютъ между листами пропускной бумаги или пластинками пористой глины и просушиваютъ. Въ фильтратѣ остается α -кислота.

Чтобы получить натровую соль β -нафталинсульфокислоты, полученную кальціевую соль ея снова растворяютъ въ горячей водѣ, послѣ чего обрабатываютъ воднымъ растворомъ соды (прибл. 50 гр. кристал. соды), причемъ осаждается углекислый кальцій. Чтобы узнать конецъ взаимнаго обмѣна, отбираютъ порцію, фильтруютъ, и къ прозрачному фильтрату

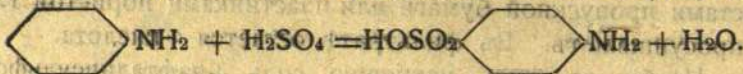
прибавляют небольшое количество соды; если при этомъ растворъ остается прозрачнымъ, то дальнѣйшая обработка главной массы растворомъ соды уже излишня. Мутную жидкость послѣ этого фильтруютъ, осадокъ (углек. кальцій) на фильтрѣ промываютъ; затѣмъ фильтратъ концентрируютъ выпариваніемъ (надъ голымъ огнемъ) до тѣхъ поръ, пока въ горячей жидкости не начнутъ выдѣляться кристаллы; тогда прекращаютъ нагрѣваніе, ожидаютъ конца выдѣленія кристалловъ; ихъ отфильтровываютъ, фильтратъ снова сгущаютъ и снова отфильтровываютъ выдѣлившіеся кристаллы. Первую и вторую кристаллизацию соединяютъ вмѣстѣ и смѣсь обоихъ высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ 60—70 гр.

Добавленіе. При обработкѣ одной части мелкаго порошка нафталина при 20—40° двумя частями конц. сѣрной кислоты (или дымящ. сѣрн. кислотой, содержащей 10 до 15% SO₂), получается α-кислота. Если вести эту обработку при 160—180°, то получается β-кислота. При обработкѣ одной части нафталина пятью частями конц. сѣрной кислоты въ продолженіе 4 часовъ при 160—180° образуются нафталиндисульфокислоты (α и β). Въ упомянутыхъ случаяхъ кислоты α и β отдѣляются другъ отъ друга въ видѣ своихъ известковыхъ солей.

С в о й с т в а: β-нафталинсульфокислота представляетъ собою кристалл. листочки. Примѣняется она для технического добыванія β-нафтола путемъ сплавленія съ NaOH.

Сульфаниловая кислота (p-амидобензолсульфокислота).

Лит.: Limpricht, A. 177, 80; Buckton, Hoffmann: Lieb. Ann. (1856) 100 163; Schmidt: Lieb. Ann. (1861) 120, 133; E. Merck: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, Darmstadt, 1905, стр.40; Neville, Winthier: Ber. (1880) 13, 1941.



1) Въ сухую круглую колбу, емкостью около 300 до 400 к. см., наливаютъ 180—200 гр. чистой дымящейся сѣрной кислоты (8—10% ангидрида) (*), затѣмъ очень медленно, при помѣшиваніи, вносятъ 60 гр. свѣже перегнаннаго анилина. Послѣ внесенія послѣдней порціи колбу съ полученной

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

смѣсь помѣщаютъ въ масляную баню и нагрѣваютъ нѣсколь-
ко часовъ (около 3—5 ч.) до 180—185°. Моментъ окончанія
реакціи улавливаютъ слѣд. образомъ. Вынимаютъ пробу, вно-
сятъ въ воду и обрабатываютъ разбавленнымъ растворомъ
ѣдкаго натра (въ концентрированномъ растворѣ ѣдкаго на-
тра натровая соль сульфаниловой кислоты трудно растворима);
при этомъ все должно раствориться (не должно выдѣляться
свободнаго анилина). Послѣ достиженія желаемого результа-
та, слегка охлажденную бурую сиропобразную реакціонную
смѣсь льютъ при помѣшиваніи въ холодную воду, причемъ
сульфаниловая кислота осѣдаетъ въ видѣ сѣрыхъ кристал-
ликовъ; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ и перекристал-
лизуютъ. Кристаллы всегда окрашены въ болѣе или менѣе
темный цвѣтъ, что зависитъ отъ чистоты примѣнявшагося
анилина и правильности нагрѣванія. Для очистки ихъ (по-
вторно) растворяютъ въ горячемъ разбавленномъ растворѣ
ѣдкаго натра, кипятятъ съ совершенно чистымъ животнымъ
углемъ, фильтруютъ и осаждаютъ свободную сульфаниловую
кислоту (р-амидобензолсульфо кислоту) разбавленными кисло-
тами; или же даютъ выкристаллизоваться натровой соли
этой кислоты, для каковой цѣли фильтратъ концентрируютъ
выпариваніемъ и оставляютъ стоять; при охлажденіи полу-
чаются хорошо развитые безцвѣтные кристаллы. Выходъ око-
ло 65 гр. Определенной темп. пл. не имѣетъ, но обугливает-
ся при нагрѣваніи до 280—300°.

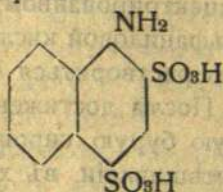
2) Приготавливаютъ изъ 65 гр. анилина и 75 гр. конц.
сѣрной кислоты (92%) сухую кислую сѣрнокислую соль ани-
лина (анилинъ растворяютъ въ эфирѣ и потихоньку прибав-
ляютъ сѣрную кислоту); вносятъ въ колбу; колбу помѣщаютъ
въ масляную баню и нагрѣваютъ до 215° въ продолженіе 5—6
часовъ; при этомъ образуется сульфаниловая кислота въ ви-
дѣ твердой массы. Колбу приходится обыкновенно разбивать;
содержимое приводятъ въ порошокобразное состояніе и за-
тѣмъ перекристаллизуютъ. Выходъ весьма хорошъ.

Свойства: Сульфаниловая кислота представляетъ
собою безцвѣтное кристал. тѣло; она кристал. съ двумя моле-
кул. воды; 1 ч. сульф. к-ты при 0° растворяется въ 182 ч. во-
ды, а при 10° въ 166 ч. воды; нерастворима въ спиртѣ, бен-

золъ и эфиръ, но легко растворима въ горячей водѣ. При мѣняется она для получения азокрасителей.

α_1 - Нафтиламинъ - β_1 - α_2 - дисульфокислота,

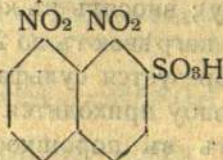
Лит.: Beilstein, т. II, стр. 650.



Въ колбу вносятъ 375 гр. раствора натріумбисульфита, содержащаго приблиз. 20% SO_2 , прибавляютъ 54 гр. α -нитронафталина и нагреваютъ при постоянномъ помѣшиваніи до 100° въ продолженіе сутокъ. Послѣ этого охлаждаютъ и отфильтровываютъ выкристаллизовавшуюся натровую соль; фильтратъ подкисляютъ соляной кислотой и отфильтровываютъ выдѣлившуюся смѣсь кислой натровой соли дисульфокислоты и небольшихъ количествъ нафтіоновой кислоты. Чтобы получить чистую соль, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Собираютъ съ фильтра кристаллическую массу (желтоватаго цвѣта) и растворяютъ въ водѣ (берутъ, по возможности, меньшее количество воды — приблиз. 45—50 к. см.), причемъ нерастворенной остается нафтіоновая кислота. Жидкость фильтруютъ, осаждаютъ изъ фильтра нафтиламиндисульфокислоту поваренной солью, снова фильтруютъ и просушиваютъ.

α_1 - α_4 - Динитронафталинъ-2-сульфокислота,

Литер.: Beilstein, т. II, стр. 214.



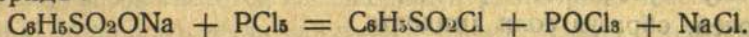
Растворяютъ 40 гр. α_1 - α_4 - динитронафталина въ 240 гр. моногидрата сѣрной кислоты при нагреваніи до 100 — 110° ; къ этому раствору при той же температурѣ прибавляютъ 80 гр. дымящейся сѣрной кислоты (20% SO_3). По окончаніи реакціи переливаютъ (при размѣшиваніи) полученный про-

дуктъ сульфуриванія въ разбавленный растворъ поваренной соли; спустя нѣкоторое время выдѣляется натровая соль динитросульфокислоты въ видѣ бураго кристаллическаго осадка. Чистая соль получается при перекристаллизовываніи изъ спирта. α₁-α₄-Динитронафталинъ-сульфоислѣй натрій растворяется въ приблиз. 6,5 ч. кипящей воды и кристаллизуется отъ туда въ видѣ маленькихъ безцвѣтныхъ иглъ (*).

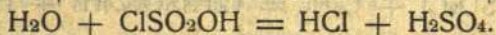
Добавленіе къ главѣ о сульфуриваніи.

(Сульфохлориды, сульфиновыя кислоты и др.).

При обработкѣ сульфокислотъ пятихлористымъ фосфоромъ образуются хлориды, напр. при дѣйствіи послѣднимъ на бензолсульфоислѣй натрій получается бензолсульфохлоридъ :



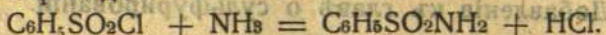
Чтобы отдѣлить его отъ фосфороксихлорида, можно поступать слѣд. образомъ. Реакціонную смѣсь вносятъ въ холодную воду и оставляютъ стоять. Спустя нѣкоторое время (фосфороксихлоридъ превращается въ фосфорную кислоту) нерастворимый въ водѣ сульфохлоридъ экстрагируютъ эфиромъ, послѣ выпариванія котораго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



(*) Если производить сульфуриваніе α₁-α₂-динитронафталина, то необходимо брать нѣсколько большее количество дымящейся сѣрной

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

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



Сульфамиды обладаютъ способностью хорошо кристаллизоваться; по своимъ свойствамъ соотвѣтствуютъ другимъ амидамъ, но вслѣдствіе сильно негативнаго характера SO_2 группы, водородъ NH_2 группы легко замѣщается металломъ; поэтому сульфамиды растворяются въ водныхъ растворахъ щелочей, образуя соли амидовъ.

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

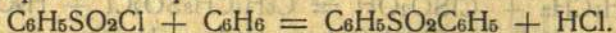
Если сульфохлоридъ смѣшать со спиртомъ жирнаго ряда и растворъ оставить стоять, то наступаетъ взаимодѣйствіе и черезъ нѣсколько дней образуется сульфокислый эфиръ. Напр.:



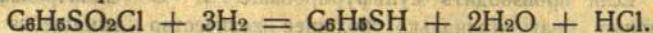
Если сульфокислые эфиры нагрѣвать со спиртами, то сульфокислоты регенерируются и образуются эфиры жирнаго ряда. Напр.:



При взаимодѣйствіи сульфохлоридовъ и ароматическихъ углеводовъ отщепляется соляная кислота и образуются моносурьфоны. Напр.:

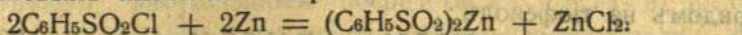


При возстановленіи сульфохлоридовъ получаютъ тиофенолы. Напр.:



Если на сульфохлориды дѣйствовать цинковой пылью

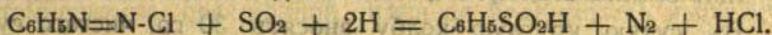
съ прибавкой воды, то сперва образуются цинковыя соли сульфиновыхъ кислотъ. Напр.:



Полученныя такимъ образомъ цинковыя соли нерастворимы въ водѣ и выдѣляются въ видѣ сѣраго осадка; эти осадки отфильтровываютъ, кипятятъ съ содовымъ растворомъ и получаютъ растворимыя въ водѣ натровыя соли; ихъ фильтруютъ, сгущаютъ выпариваніемъ, и осаждаютъ свободныя кислоты посредствомъ разбавленныхъ кислотъ.

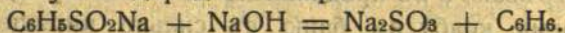
Скажемъ нѣсколько словъ относительно полученія сульфиновыхъ кислотъ. Бензолсульфиновокислый натрій получается при обработкѣ бензолсульфохлорида тиофеноломъ въ присутствіи щелочей (побочный продуктъ фенилдисульфидъ).

Сульфиновыя кислоты получаютъ также при разложеніи сѣрнистой кислотой насыщенныхъ растворовъ діазоніумъ-солей (порошокъ мѣди или закиси мѣди). Напр. бензолсульфиновая кислота изъ діазобензоловыхъ солей:



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

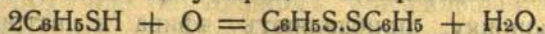
При плавленіи со щелочами сульфиновыя кислоты переходятъ въ углеводороды. Напр.:



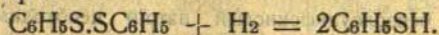
Сульфиновыя кислоты обладаютъ восстанавливающими свойствами и сами при восстановленіи насцирующимъ водородомъ переходятъ въ тиофенолы. Напр.:



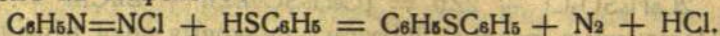
На воздухѣ, а также при окисленіи различными окислительными веществами (напр. HNO_3 , CrO_3 и др.), тиофенолы переходятъ въ дисульфиды. Напр.:



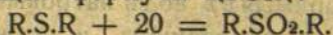
При восстановленіи дисульфидовъ получаютъ обратно тиофенолы; напр.:



Фенилсульфидъ получается дѣйствиємъ діазобензолхлоридомъ на тиофеноль :

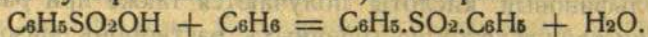


При окисленіи фенилсульфида крѣпкой азотной кислотою, перманганатомъ или хлоромъ получаютъ сульфоны, т. е. соединенія общей формулы RSO_2R :



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

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



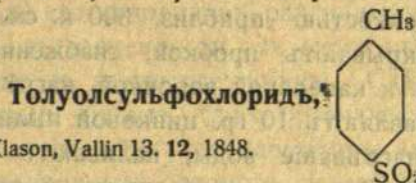
Бензолсульфохлоридъ, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2\text{Cl}$.

Лит.: Beilstein, т. II, стр. 109, 113.

Въ сухую круглую колбу вносятъ 30 гр. чистаго сухого (высушеннаго при 120°) порошка бензолсульфокислаго натра (*), прибавляютъ 45 гр. тоже растертаго въ порошокъ пятихлористаго фосфора. (Растираніе и отвѣшиваніе производятъ въ дигисторіумѣ: PCl_5 раздражаетъ слизистую оболочку, глаза воспаляются; остерегаться вдыхать пары), тщательно размѣшиваютъ (встряхиваніемъ или стеклянной палочкой) въ однородную смѣсь, и (въ томъ же вытяжномъ шкафу) нагрѣваютъ въ продолженіе 20—30 минутъ, помѣщая на это время колбу въ баню съ сильно кипящей водою, причемъ смѣсь превращается въ жидкость. Послѣ этого берутъ другую колбу емкостью около 600 к. см., наливаютъ приблиз. 400 к. см. ледяной воды, осторожно (малыми порціями) вливаютъ охлажденный реакціонный продуктъ, нѣкоторое время сильно размѣшиваютъ (чтобы разложить фосфорные хлориды) и оставляютъ стоять. Спустя одинъ или два часа все содержимое стакана переливаютъ въ дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира и встряхиваніемъ переводятъ въ эфирный растворъ (маслянистый) бензол-

(*) Сырой бензолсульфокислый натрій необходимо очищать отъ примѣшаннаго сульфобензида (дифенилсульфона).

сульфохлоридъ. Обыкновенно мутный эфирный растворъ фильтруютъ, высушиваютъ посредствомъ CaCl_2 и, послѣ выпариванія эфира, получаютъ бензолсульфохлоридъ въ видѣ маслянистаго неприятно пахнущаго вещества, застывающаго ниже 0° . Очищаютъ дестилляціей въ вакуумѣ. Т. пл. $14,5^\circ$; т. к. 120° (при 10 mm). При обыкновенномъ давленіи кипитъ при 247° , но при этомъ разлагается.



Лит.: Klason, Vallin 13, 12, 1848.

Въ круглую колбу наливаютъ хлорсульфоновою кислоты 300 гр., ставятъ на ледъ и охлаждаютъ послѣднюю до 0° ; затѣмъ, при постоянномъ помѣшиваніи, медленно прибавляютъ 75 гр. толуола, причемъ слѣдятъ за тѣмъ, чтобы температура реакціонной смѣси не поднималась выше 50° С. Послѣ внесенія послѣдней порціи толуола смѣсь оставляютъ, при постоянномъ помѣшиваніи и охлажденіи до упомянутой температуры, стоять въ продолженіе 12 часовъ. Послѣ этого все содержимое колбы выливаютъ на ледъ; при этомъ образовавшіеся орто- и парасульфохлориды толуола выдѣляются въ видѣ жидкости; послѣднюю отдѣляютъ декантированіемъ и оставляютъ стоять въ охладительной смѣси, доведя температуру до -20°C , въ продолженіе 12 часовъ, причемъ выкристаллизовывается парохлоридъ; его отдѣляютъ отъ жидкаго хлорида отсасываніемъ на фильтрѣ. Выходъ жидкаго хлорида около 60 %.

Бензолсульфамидъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Литер.: Beilstein, т. II, стр. 114.

Въ фарфоровую чашку вносятъ 20 гр. мелко растертаго углекислаго аммонія, прибавляютъ 2 к. см. бензолсульфохлорида и тщательно растираютъ въ одну общую массу; послѣ этого, при постоянномъ помѣшиваніи, нагрѣваютъ надъ маленькимъ пламенемъ (сублимируется) до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ сульфохлорида; затѣмъ охлаждаютъ, обрабатываютъ водой, причемъ въ растворъ переходятъ избыточный углекислый аммоній и хлористый аммо-

ній, фильтруютъ, приче́мъ на фильтрѣ остается нераствори-
мый сульфамидъ, промываютъ водой, растворяютъ въ
спиртѣ, прибавляютъ до перваго появленія мути горячей
воды, и оставляютъ кристаллизоваться. Сульфамидъ обра-
зуетъ листочки, блестящіе какъ перламутръ. Т. к. 156°.

Бензолсульфиновая кислота.

Лит.: В. 9, 1585.

Въ колбу емкостью прибли́з. 300 к. см. наливаютъ 40
к. см. воды, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ
холодильникомъ и капельной воронкой, нагрѣваютъ воду до
кипѣнія и прибавляютъ 10 гр. цинковой пыли; послѣ этого
прекращаютъ нагрѣваніе воды, наливаютъ въ капельную
воронку 10 гр. бензолсульфохлаорида и прибавляютъ по
каплямъ, постоянно помѣшивая, къ содержимому колбы.
Реакція идетъ оживленно, сопровождается шипѣніемъ и пр.
Свѣжую каплю впускаютъ лишь послѣ того, какъ умѣрится
реакція. Послѣ внесенія послѣдней капли и видимаго конца
реакціи содержимое колбы нагрѣваютъ нѣсколько минутъ
надъ маленькимъ огнемъ; затѣмъ охлаждають, отфильтро-
вываютъ сѣрый осадокъ, состоящій изъ бензолсульфиново-
кислаго цинка и излишка цинковой пыли и тщательно про-
мываютъ водой. Послѣ этого осадокъ обрабатываютъ (на-
грѣваніемъ не до полнаго кипѣнія) растворомъ 10 гр. обез-
воженной соды въ 50 к. см. воды въ теченіе прибли́з. 10
минутъ (образуется бензолсульфиновокислый натръ) и филь-
труютъ. Фильтратъ выпариваютъ прибли́з. до половины
объема, охлаждають и подкисляютъ разбавленной сѣрной
кислотой, приче́мъ выдѣляются безцвѣтные кристаллы (въ
особенности при потираніи стеклян. палочкой) свободной
бензолсульфиновой кислоты. Кристаллы отфильтровываютъ
и перекристаллизовываютъ изъ воды. Если же при подкис-
леніи натровой соли не выдѣляются кристаллы, то бензол-
сульфиновую кислоту экстрагируютъ эфиромъ, затѣмъ эфиръ
выпариваютъ; если остатокъ не затвердѣваетъ, то быстро и
сильно трутъ стеклян. палочкой; затвердѣвшую массу пере-
кристаллизовываютъ. Бензолсульфиновая кислота образу-
етъ большія блестящія призмы, легко растворимыя въ горя-
чей водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Т. пл. 83—84°.

Амидированіе.

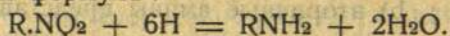
Подъ амидированіемъ подразумѣвается введеніе въ ароматическое ядро одной или нѣсколькихъ амидныхъ группъ. Скажемъ нѣсколько предварительныхъ словъ объ аминахъ вообще. Аминами называются такія органическія соединенія, которыя производятся отъ амміака замѣной одного, двухъ или трехъ атомовъ его водородовъ различными углеводородными остатками: въ зависимости отъ этого различаютъ первичные, вторичные и третичные амины. Слѣдовательно, а) первичными аминами будутъ такія органическія соединенія, которыя производятся отъ углеводовъ замѣной одного или многихъ водородныхъ атомовъ молекулы т. н. амидо- или аминогруппами (NH_2), причемъ различаются: моноамины, діамины и т. д.; б) вторичные амины представляютъ собою вещества, у которыхъ два углеродныхъ остатка соединены имидной- или иминовой группой ($\text{HN}<$); в) третичные амины соединенія, у которыхъ три углеводородныхъ остатка соединены трехъатомнымъ азотомъ ($-\text{N}-$); д) четверичными аминами называются такія соединенія, у которыхъ водородъ замѣщенъ аммоніумъ-оксидъ группой ($-\text{NH}_3\text{OH}$). Какъ извѣстно, амины жирнаго ряда представляютъ собою сильныя основанія; этого нельзя сказать относительно аминовъ ароматическаго ряда: основность послѣднихъ, вслѣдствіе негативной природы ароматическихъ группъ, ослаблена въ большей или меньшей степени. Моноамины обладаютъ еще замѣтно основнымъ характеромъ, напр. анилинъ способенъ давать соли. Дифениламинъ представляетъ собою весьма слабое основаніе; трифениламинъ совсѣмъ не обладаетъ основными свойствами. Еще болѣе притупляется основность аминовъ вступленіемъ галогенныхъ атомовъ и кислотныхъ группъ (напр. NO_2 , SO_3H , COOH) въ ароматическое ядро.

Соли, которыя образуютъ амины съ минеральными кислотами, растворимы въ водѣ и не летучи съ парами ея; помощію щелочей изъ ихъ воднаго раствора выдѣляются свободныя основанія. Соли нерастворимы въ эфирѣ; свободные же амины во многихъ случаяхъ растворимы въ эфирѣ и летучи съ парами воды. Водородные атомы, стоящіе при азо-

тъ, могутъ замѣщаться калиемъ или натріемъ. Амины соединяются съ хлористымъ кальціемъ (какъ амміакъ) и образуютъ двойныя соединенія; поэтому ихъ нельзя осушать подобными веществами.

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

Такимъ образомъ, въ данномъ случаѣ, наша задача сводится къ полученію первичныхъ аминовъ. Наболѣе важнымъ способомъ полученія этихъ ароматическихъ основаній (моноаминовъ, діаминовъ и т. д.) считается возстановленіе нитросоединеній. Это возстановленіе происходитъ по слѣдующей общей формулѣ:



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

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

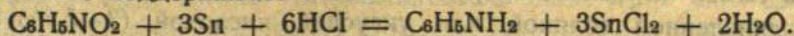
Въ технику берутъ обыкновенно желѣзныя стружки (какъ наболѣе дешевый матеріалъ) и соляную кислоту (примѣняютъ и сырую укусную кислоту). Для небольшихъ опытовъ берутъ обыкновенно олово (въ видѣ зеренъ или фольги), рѣже цинкъ, еще рѣже желѣзо и соляную кислоту. Разберемъ наболѣе примѣняемые способы.

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

$$2C_6H_5-NO_2 + 3Sn + 12HCl = 2C_6H_5NH_2 + 3SnCl_4 + 4H_2O,$$

т. е. на одну молекулу мононитротѣла необходимо взять полтора атома олова. Можно взять на одну нитрогруппу

три атома олова, причѣмъ образуется хлористое олово, способное поддерживать возстановленіе:



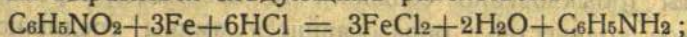
Возстановленіе ведутъ при обыкновенной температурѣ, но процессъ сопровождается сильнымъ выдѣленіемъ теплоты.

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

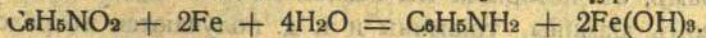


т. е. на одну молекулу моонитротѣла необходимы — три молекулы хлористаго олова.

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



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



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

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

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

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

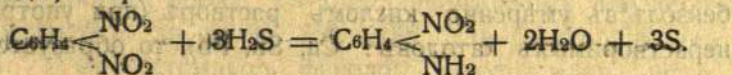
Если приходится возстановлять ароматическія соединенія, содержащія нѣсколько нитрогруппъ, то примѣняемые способы находятся въ сильной зависимости отъ требованій полного или частичнаго возстановленія этихъ нитрогруппъ. Если желательно полное возстановленіе (всѣхъ) нитрогруппъ, то выполненіе этого условія производится по тѣмъ же способамъ, съ которыми мы познакомились выше. Такимъ образомъ діамины, тріамины и т. д. получаютъ посредствомъ

возстановленія ди-три- (вообще поли-) нитроуглеводородовъ или (иногда лучше) нитроамидосоединеній: напр. изъ динитробензоловъ образуются фенилендіаминъ, $C_6H_4(NH_2)_2$. О- и р-діаминъ получается лучше всего изъ о- и р-нитроамидосоединеній. Тетраамидобензолъ образуется посредствомъ возстановленія двукратно нитрированного m-діамидобензола и т. д.

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

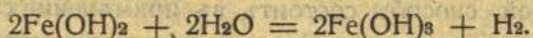
Второй способъ состоитъ въ примѣненіи сѣроводорода въ присутствіи амміака, сѣрнистаго аммонія или сѣрнистыхъ щелочей; эти вещества весьма пригодны для умѣренного или парціального возстановленія соединеній со многими нитрогруппами.

Возстановленіе обусловливается водородомъ, выделяющимся по формулѣ: $H_2S = H_2 + S$. Тѣло, предназначенное для возстановленія, растворяютъ, смотря по обстоятельствамъ, въ водѣ или спиртѣ, затѣмъ обрабатываютъ амміакомъ и, при нагрѣваніи, пропускаютъ сѣроводородъ. Или же данное нитротѣло въ водномъ или спиртовомъ растворѣ нагрѣваютъ съ приготовленнымъ заранее концентр. воднымъ или спиртовымъ растворомъ сѣрнистаго аммонія. Сѣрнистый аммоній возстановляетъ, въ большинствѣ случаевъ, изъ многихъ нитрогруппъ, только одну. Или же къ нейтральному раствору нитротѣла прибавляютъ соответствующее количество концентр. раствора сѣрнистаго натра и нагрѣваютъ на $60-90^\circ$ до конца реакціи. Во всякомъ случаѣ на каждую молекулу нитросоединенія расходуется три молекулы сѣроводорода; напр.:



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

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



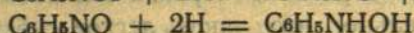
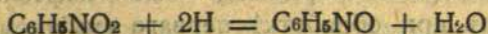
Въ этомъ случаѣ восстанавливаемое тѣло растворяютъ или суспендируютъ въ водѣ, прибавляютъ конц. амміаку, ѣдкаго калия, — натрія или барія и приливаютъ конц. раствора отвѣшеннаго количества желѣзнаго купороса. При концѣ реакціи осадокъ, первоначально чернобурый, становится краснобурымъ. Такимъ образомъ удаётся восстановить, напр. о-нитробензальдегидъ въ амидобензальдегидъ, о-нитрокоричную кислоту въ амидокоричную кислоту и т. д.

Восстановленіе чистаго m-нитробензальдегида осуществляется только съ трудомъ; если же примѣнять его бисульфитное соединеніе, то восстановленіе протекаетъ легко и вполне.

Альдегидъ, какъ таковой, не выдѣляется изъ его растворовъ, такъ какъ переходитъ въ ангидрооснованіе свободное отъ кислорода ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}$).

Скажемъ нѣсколько словъ объ электрохимическомъ способѣ амидированія. Если восстанавливать, напр. нитробензолъ, въ умеренно кисломъ растворѣ (при употребленіи нерастворимыхъ катодовъ: Cu, Sn, Pb), то образуется рядъ

первичныхъ продуктовъ возстановленія: нитробензолъ, фенилгидроксиламинъ и анилинъ по слѣд. уравненіямъ:



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

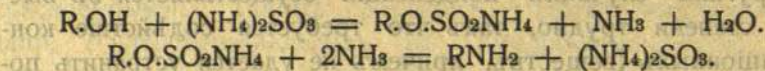
У феноловъ гидроксильную группу можно замѣстить непосредственно амидогруппой, дѣйствуя на эти соединенія амміакомъ. Реакція идетъ по слѣдующей общей формулѣ:

$$\text{RON} + \text{NH}_3 = \text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Эти реакціи осуществляются весьма различно. Во многихъ случаяхъ конденсація происходитъ легко и безъ примѣненія особыхъ возбуждающихъ послѣднюю средствъ; въ другихъ случаяхъ конденсація осуществляется въ высшей степени трудно, такъ что требуется содѣйствіе конденсаціонныхъ веществъ, причемъ не удается устранить побочныхъ реакцій, образованія различныхъ загрязняющихъ веществъ и пр. Во многихъ случаяхъ достаточно нагрѣвать вещества въ водномъ растворѣ съ крѣпкимъ амміакомъ въ продолженіе 10—12 часовъ до 200°. Гидроксильныя группы нафтолсульфокислотъ замѣщаются амидными при нагрѣваніи этихъ соединеній до 200—220° въ струѣ амміака. Можно добиться тѣхъ же результатовъ при нагрѣваніи амміачныхъ солей нафтолсульфокислотъ съ прибавкой известковаго молока. У многихъ феноловъ гидроксильную группу можно замѣстить амидогруппой, если нагрѣвать эти соединенія долгое время съ хлорцинкамміакомъ или хлоркальційамміакомъ до прибл. 250—300° безъ растворяющихъ средствъ. У многоатомныхъ феноловъ реакція идетъ легче.

Въ особенности же легко реагируютъ нафтолы и антра-
нолы. Послѣдніе вступаютъ въ реакцію съ амміакомъ уже
при нагрѣваніи (безъ хлорцинка). Изъ β -нафтола получаютъ
 β -нафтиламинъ при обработкѣ перваго амміакомъ подъ дав-
леніемъ. Замѣчательно, что такое легкое субституированіе
гидроксильной группы наблюдается только при β -нафтолѣ,
но не при фенолѣ, крезолѣ и α -нафтолѣ. Также и нитро-
субституированные фенолы отличаются большой способностью
къ реакціямъ, однако, только о- и р-соединенія. Вообще
эта реакція идетъ легче въ присутствіи негативныхъ группъ.

Въ настоящее время конденсаціонныя средства, хлори-
стый цинкъ и хлористый кальцій, почти совершенно устраи-
нены благодаря примѣненію аммоніумсульфата, который
оказался въ высшей степени дѣятельнымъ агентомъ для вы-
зыванія явленій амидированія, въ особенности въ нафтали-
новомъ рядѣ. Аммоніумсульфатъ допускаетъ конденсацію
въ водномъ растворѣ; при этомъ не замѣчается побочныхъ
реакцій или только въ незначительномъ размѣрѣ, такъ какъ
амидированіе осуществляется при значительно болѣе низкихъ
температурахъ. Реакція протекаетъ съ образованіемъ про-
межуточныхъ продуктовъ, именно, сѣрнистоокислыхъ эфировъ,
соотвѣтствующихъ феноловъ, по всей вѣроятности, по слѣд-
ующимъ уравненіямъ:



Какъ извѣстно, галоидныя соединенія жирнаго ряда
при нагрѣваніи со спиртовымъ (или даже воднымъ) раство-
ромъ амміака взаимодействуютъ такимъ образомъ, что ихъ
галоидъ замѣщается амидогруппой. Въ ароматическихъ сое-
диненіяхъ обмѣнъ галоидныхъ атомовъ на амміачный оста-
токъ возможенъ только тогда, когда галоидъ находится въ
боковой цѣпи.

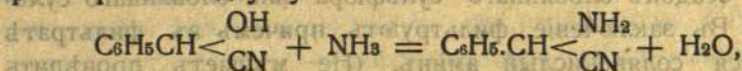
Напр. такимъ образомъ можно получить бензамидъ:

- 1) $C_6H_5COCl + (NH_4)_2CO_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl + CO_2 + H_2O$;
- 2) $C_6H_5COCl + 2NH_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl$.

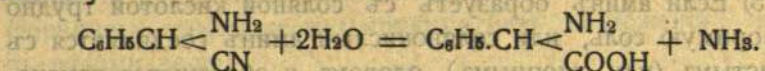
Первый способъ даетъ лучший выходъ. При нагрѣ-
ваніи со щелочами амидъ быстро выдѣляетъ амміакъ. Гало-

идные атомы, которые находятся непосредственно при ядрѣ, не реагируютъ (насколько извѣстно) съ амміакомъ; такой обмѣнъ возможенъ только въ томъ случаѣ, если на томъ же ядрѣ въ о- или р-положеніяхъ расположены еще другіе галогенные атомы или нитрогруппы.

Въ высшей степени большой реакціонной способностью отличаются гидроксильныя группы въ т. н. циангидринахъ (α -оксинитрилахъ). Послѣдніе реагируютъ съ амміакомъ, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ. Образуются α -амидонитрилы, которые можно легко перевести въ соотвѣтствующія амидокислоты; напр. изъ бензальдегидциангидрина (миндальнокислый нитрилъ) образуется нитрилъ фениламиноуксусной кислоты:



при обмыливаніи котораго получаютъ фениламиноуксусную кислоту:



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

затѣмъ фильтруютъ, причемъ въ фильтратѣ оказывается растворъ солянокислаго амина. Свободный же аминъ извлекаютъ по одному изъ вышеописанныхъ способовъ.

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

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

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

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

псевдокумидинъ, нафтиламины и др.). Въ чистомъ видѣ они безцвѣтны, но легко бурбуютъ на воздухѣ; отчасти растворимы въ водѣ (напр. анилинъ — въ отношеніи 1 : 31; гомологи меньше). Ароматическіе кислотные амиды, въ большинствѣ случаевъ, трудно растворимы въ водѣ. Съ кислотами (исключая угольной кислоты) они даютъ, въ большинствѣ случаевъ, хорошо кристаллизующіяся соли, которыя обыкновенно легко растворимы въ водѣ. Съ нѣкоторыми металлическими солями образуютъ двойныя соединенія; напр. $2(C_6H_5NH_2OCl) + PtCl_4$, $2C_6H_5NH_2 + ZnCl_2$ и др. Водороды амидной группы способны замѣщаться калиемъ или натріемъ, но такія соединенія съ водой сейчасъ-же разлагаются. При нагрѣваніи съ хлороформомъ и спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия получаютъ изонитрилы, а съ сѣрнистымъ углеродомъ—сульфокарбамиды. Если амидъ находится въ боковой цѣпи, то онъ относится какъ таковой въ жирномъ ряду, напр. неспособенъ къ діазотированію и т. п. Первичные амины дестиллируются безъ разложенія; летучи съ парами воды.

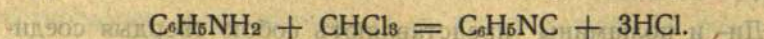
Ди- и полиамины представляютъ собою твердыя соединенія, кристаллизующіяся, въ большинствѣ случаевъ, въ видѣ табличекъ или листочковъ; они дестиллируются безъ разложенія; въ водѣ, особенно горячей, легко растворимы и не летучи съ парами ея; они безцвѣтны, но скоро бурбуютъ на воздухѣ; ихъ непостоянство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

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



Свѣжеперегнанный анилинъ (т. к. 185°) представляетъ собою безцвѣтную маслообразную жидкость, довольно сильно преломляющую свѣтъ, но съ теченіемъ времени бурбеть въ слѣдствіе окисленія. Анилинъ обладаетъ характернымъ за-

пахомъ (пары его при вдыханіи сильно отравляютъ организмъ); онъ тяжелѣе воды; при средней температурѣ одна часть анилина растворяется приблиз. въ 35 ч. воды. Если разбавить 1 к. см. воднаго раствора чистаго анилина приблиз. 20-ю к. см. воды и прибавить немного раствора хлорной извести, то смѣсь окрасится въ синеватофіолетовый цвѣтъ (образующійся осадокъ укажетъ на недостаточное разбавленіе водой). Анилинъ имѣетъ характеръ одноатомнаго основанія, т. е. способенъ соединяться съ одной частицей кислоты и образовать соли; напр. если анилинъ растворить въ эфирѣ и прибавить конц. соляной кислоты, то получится осадокъ солянокислаго анилина, $C_6H_5NH_2HCl$, бѣлаго цвѣта; эта соль легко растворяется въ водѣ. Анилинъ съ сѣрной кислотой даетъ трудно растворимую въ водѣ сѣрнокислую соль бѣлаго цвѣта, которую можно перекристаллизовать изъ горячей воды. Соль анилина, растворенная въ водѣ, окрашивается въ синій цвѣтъ послѣ прибавки раствора двухромокислаго калия и легкаго подкисленія. Анилинъ легко обнаруживается посредствомъ т. н. изонитрильной реакціи:

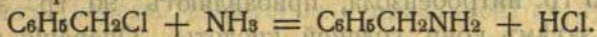


Опытъ слѣдуетъ производить въ вытяжномъ шкафу. Нѣсколько (3) капель анилина смѣшиваютъ въ пробиркѣ съ нѣсколькими (5-6) каплями хлороформа; послѣ этого прибавляютъ нѣсколько (15) к. см. спиртового раствора ѣдкаго калия и слабо нагрѣваютъ; при этомъ образуется фенилизонитрилъ, который выдаетъ себя крайне неприятнымъ запахомъ. При вдыханіи въ горлѣ ощущается своеобразный сладковатый вкусъ.

Гомологи анилина получаютъ подобно анилину. Три толуидина, $C_6H_4(CH_3)NH_2$, образуются при возстановленіи трехъ нитротолуоловъ. Точки кип. этихъ трехъ изомеровъ почти одинаковы (198—200°); р-толуидинъ — твердъ, о- и m-толуидины жидки. Толуидины можно отдѣлить другъ отъ друга, напр. по слѣд. способу (Bindschedler). Растворяютъ 40 ч. шавелевой кислоты и 60 ч. HCl въ 250 ч. воды; въ этотъ растворъ прибавляютъ, при сильномъ помѣшваніи и охлажденіи, 100 ч. сырого толуидина, при этомъ образуются

щавелевокислый паратолуидинъ въ осадкѣ и солянокислый ортотолуидинъ въ растворѣ; осадокъ отдѣляютъ отъ жидкости, прибавляютъ определенное количество ѣдкой извести и перегоняютъ паромъ освободившійся паратолуидинъ. О-толуидинъ въ водномъ растворѣ окрашивается хлорной известью въ фіолетовый цвѣтъ, хлорнымъ желѣзомъ — въ синій; р-толуидинъ не даетъ этой реакціи.

Гомологи анилина рѣзко отличаются отъ аминовъ ароматическихъ углеводородовъ, въ которыхъ NH_2 группа расположена въ боковой цѣпи. Напр. къ такимъ соединеніямъ относится бензиламинъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, спиртовый аминъ бензилалкоголя; это соединеніе получается при дѣйствиі амміакомъ на хлористый бензиль :



Онъ образуется легче всего при нагрѣваніи бензилхлорида съ ацетамидомъ, предварительно какъ ацетильное соединеніе, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$. Безиламинъ представляетъ собою настолько сильное основаніе, что притягиваетъ изъ воздуха CO_2 ; онъ реагируетъ съ азотистой кислотой, причемъ образуются бензилалкоголь, азотъ и вода.

Ксилидины, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$, извѣстны въ видѣ шести изомеровъ: амидо-о-ксилоль (1 : 2 : 4) — твердъ (т. пл. 49°), — остальные пять — жидкости. Т. к. лежатъ между 212 и 226° . Отдѣленіе ксилидиновъ другъ отъ друга производится весьма часто по способу Лимпахъ. Къ сырому ксилидину приливаютъ уксусную кислоту; выкристаллизовывается уксуснокислая соль метаксилидина; послѣднюю отжимаютъ отъ жидкости; къ жидкости прибавляютъ соляной кислоты; выкристаллизовывается солянокислый параксилидинъ; его отжимаютъ отъ жидкости, въ которой остается о-ксилидинъ.

Амидотриметилбензолы, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$. При нагрѣваніи солянокислаго ксилидина и метиловаго спирта до 300° образуется солянокислый амидотриметилбензолъ.

Изъ всѣхъ фенилендіаминовъ, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ — метасоединеніе получается легче другихъ, а именно: при возстановленіи *m*-динитробензола. Кристаллизуется въ видѣ табличекъ. Р-фенилендіаминъ кристаллизуется въ видѣ листочковъ, — его солянокислая соль — въ видѣ бѣлыхъ табличекъ.

О-р-толуилендіаминъ, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 2 : 4) получается легко при возстановленіи обыкновеннаго динитротолуола. М-р-толуилендіаминъ, $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 3 : 4), получается изъ ацет-р-толуидина посредствомъ нитрированія, обмыливанія и возстановленія.

Анилинъ (амидобензолъ).

Литер.: Hofmann, A. 47, 37, 55, 220. Roussin: C. R. (1861) 52, 797; Beilstein Lieb. Ann. (1864), 130, 244; G. Schulz: Chemie des Steinkohlentheers 3. Aufl. (1900), 65.



1) Въ круглую колбу емкостью приблиз. 1 литръ наливають 50 гр. нитробензола, прибавляютъ 90 гр. зерненаго олова и затѣмъ конц. соляной кислоты. Операція прибавки соляной кислоты производится слѣдующ. образомъ. Сначала приливають самое незначительное количество конц. соляной кислоты (10—15 к. с.), тотчасъ же закрываютъ колбу пробкой съ восходящей стеклян. трубкой достаточныхъ размѣровъ и сильно встряхиваютъ; смѣсь при этомъ нагрѣвается и (въ зависимости отъ количества соляной кислоты) начинаетъ бурно кипѣть (необходима осторожность). Во всѣхъ случаяхъ чрезмѣрную интенсивность реакціи предупреждаютъ и умѣряютъ погруженіемъ колбы въ холодную воду. Свѣжую порцію прибавляютъ лишь послѣ того, какъ реакція совершенно утихнетъ и снова поступаютъ по вышеописанному. Послѣ нѣсколькихъ прибавокъ самыхъ незначительныхъ дозъ можно приступить къ постепенному увеличенію ихъ, такъ какъ реакція идетъ уже не столь энергично и не требуетъ уже такихъ большихъ предосторожностей. Всего расходуется соляной кислоты прибр. 200—250 гр. Конецъ реакціи можно узнать по полному исчезновенію всякаго запаха нитробензола (горькій миндаль); во всякомъ случаѣ, чтобы нитробензолъ возстановился полнѣе, не мѣшаетъ въ заключеніе нагрѣть реакціонную смѣсь (при частсмъ встряхиваніи) на водяной банѣ въ продолженіе приблиз. одного часа.

Во время оперированія изъ раствора весьма часто выдѣляются сѣровато-бѣлые кристаллы двойной соли олова и

солянокислаго анилина. Для отдѣленія свободнаго анилина къ еще теплой реакціонной жидкости, окрашенной обыкновенно въ темный цвѣтъ, приливаютъ 100 к. см. воды; если же образовались кристаллы, то воды прибавляютъ въ такомъ количествѣ, чтобы все растворилось (растворъ обыкновенно сливаютъ съ неизмѣнивагося олова). Къ кислому раствору постепенно прибавляютъ излишекъ концентрированнаго раствора ѣдкаго натра (75 гр. ѣдкаго натра въ 100 к. см. воды), а именно: до тѣхъ поръ, пока выдѣлившаяся вначалѣ оловянная кислота не перейдетъ снова въ растворъ (расходъ щелочнаго раствора обыкновенно ограничивается 200 к. см.). Если во время прибавленія ѣдкаго натра жидкость сильно нагрѣется (иногда до кипѣнія), то ее охлаждаютъ (передъ дальнѣйшей прибавкой) погруженіемъ колбы на нѣкоторое время въ холодную воду. Анилинъ выдѣляется въ видѣ маслянистаго вещества, и его можно извлечь экстрагированіемъ эфиромъ; но обыкновенно сначала примѣняютъ перегонку водянымъ паромъ (съ которымъ онъ легко летучъ). Колбу соединяютъ съ парообразователемъ и холодильной трубкой, пропускаютъ черезъ жидкость водяной паръ и улавливаютъ перегонъ въ приѣмникъ (лабораторная колба). Въ приѣмникѣ собираются вода и (подъ ней) анилинъ. Дистилляцію можно прекратить въ тотъ моментъ, когда дестиллятъ изъ молочнаго станетъ совершенно прозрачнымъ; но обыкновенно въ это время мѣняютъ приѣмникъ, подставляютъ другой и перегоняютъ еще приблиз. 300 к. см. жидкости. Послѣ этого дестилляты соединяютъ вмѣстѣ въ дѣлительную воронку и отдѣляютъ выдѣлившійся анилинъ. Можно добиться лучшаго выхода, если извлечь анилинъ взбалтываніемъ съ (приблиз. $\frac{1}{2}$ объем.) эфиромъ. Еще лучше поступать слѣд. образомъ. Всѣ дестилляты вносятъ въ дѣлительную воронку и отдѣляютъ выдѣлившійся анилинъ; къ оставшемуся водному раствору анилина прибавляютъ на (прибл.) каждые 100 к. см. жидкости 25 гр. порошка поваренной соли, встряхиваютъ воронку до тѣхъ поръ, пока соль не растворится и только тогда извлекаютъ (высоленный) анилинъ эфиромъ. Эфирный растворъ отдѣляютъ, соединяютъ съ отдѣленнымъ раньше анилиномъ, съ цѣлью высу-

шиванія прибавляют нѣсколько кусочковъ твердаго ѣдкаго калия (или прокален. K_2CO_3), оставляютъ стоять около 12 часовъ, сливаютъ съ осушающ. веществъ (или фильтруютъ) въ ректификаціонную колбу, выпариваютъ на водяной банѣ эфиръ и дестиллируютъ оставшійся анилинъ голымъ огнемъ. Т. к. 182° . Выходъ 90—95%.

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

Для возбужденія реакціи пропускаютъ паръ, затѣмъ поддерживаютъ реакцію постепенной прибавкой 45 гр. мокрыхъ желѣзныхъ опилокъ; если укажетъ необходимость, то прибавляютъ еще нѣкоторое количество соляной кислоты и воды. По окончаніи возстановленія смѣсь насыщаютъ известковымъ молокомъ и поступаютъ по вышеописанному. (Необходимы предосторожности противъ взрыва. Въ колбѣ можетъ образоваться гремучій газъ).

III) (*) Въ глубокой стеклянный стаканъ наливаютъ смѣсь: 20 гр. нитробензола, 150 куб. см. спирта, 125 куб. см. разбавленной сѣрной кислоты, уд. в. 1,2 (или 20 гр. нитробензола, 50 гр. гидрата сѣрной кислоты, 200 куб. см. воды, 200 куб. см. спирта), которая будетъ представлять собою катодный растворъ. Опускаютъ пористый глиняный цилиндръ съ разбавленной сѣрной кислотой уд. в. 1,1., какъ аноднымъ растворомъ. Катодъ: свинцовый дырчатый цилиндръ 20.25 сант. (или цинковый съ 20.20 сант.) Анодъ: свинцовая пластинка. Плотность тока на анодѣ—произвольная; плотность тока на катодѣ — 2 до 6 амперовъ на 100 кв. см. Электролитъ вливаютъ теплымъ ($40-60^\circ$). При 15 до 30 амперовъ на 300 куб. см. катоднаго раствора жидкость скоро начинаетъ кипѣть; спиртъ охлаждается въ свободномъ пространствѣ стакана и стекаетъ обратно. Возстановленіе заканчивается послѣ пропуска 26—28 амперъ-часовъ. Като-

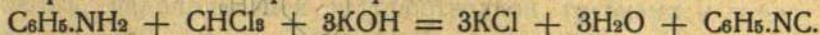
(*) По Д-ру К. Эльбсу.

дную жидкость выливаютъ въ фракціонную колбу, отгоняютъ спиртъ, выпариваютъ часть воды и выливаютъ въ кристал. чашку, гдѣ выкристаллизовывается сѣрноокислый анилинъ, изъ котораго получается чистый анилинъ обычнымъ путемъ. Выходъ около 85%.

Свойства. Анилинъ представляетъ собою безцвѣтную, маслообразную, сильно свѣтопреломляющую жидкость, уд. в. 1,0265 при 15°C; пары его ядовиты; въ водѣ растворяется мало (3%); отъ дѣйствія воздуха и свѣта анилинъ окрашивается въ бурый цвѣтъ. Анилинъ широко примѣняется въ красильномъ дѣлѣ, а также для приготовления красителей.

Реакціи на анилинъ. а) Если къ водному раствору анилина прибавить нѣсколько капель прозрачнаго раствора хлорной извести, то появляется фіолетовое окрашивание.

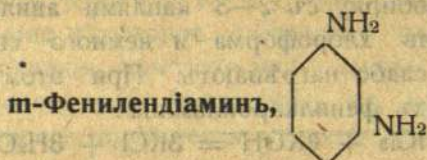
б) Въ пробирку съ 2—3 каплями анилина прибавляютъ 5—6 капель хлороформа и немного спиртов. раств. ѳдкаго калия и слабо нагреваютъ. При этомъ появляется неприятный запахъ фенолкарбиламина:



Лит.: Muspratt, Hofmann, А. 57, 215; Anschütz Heusler, В. 19, 2161.

Въ колбу вносятъ 20 гр. чистаго (перекристаллизованнаго) m-динитробензола, прибавляютъ 80 гр. спирта и растворяютъ при нагреваніи. Послѣ этого растворъ охлаждають (причемъ динитробензолъ отчасти выдѣляется), прибавляютъ 16 гр. концентрированнаго раствора амміака, насыщаютъ и обрабатываютъ при обыкновенной температурѣ сѣроводородомъ, придерживаясь слѣдующихъ опытныхъ данныхъ. Колбу съ содержимымъ взвѣшиваютъ до пропуска сѣроводорода, затѣмъ растворъ насыщаютъ при обыкновенной температурѣ сѣроводородомъ и, прекративъ пропускъ послѣдняго, нагреваютъ на водяной банѣ около получаса, закрывъ колбу пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ.

Пропусканіе сѣроводорода на холоду и послѣдующее нагрѣваніе на водяной банѣ повторяють столько разъ, пока вѣсъ колбы съ содержимымъ не увеличится на 12 гр. Однако, вполне удовлетворительныхъ результатовъ можно достигнуть (не обращая вниманія на прибавку въ вѣсѣ) тщательнымъ выполненіемъ условий: — достаточнаго охлажденія, полнаго насыщенія сѣроводородомъ и нагрѣванія, и повтореніемъ этихъ операцій до четырехъ разъ. Послѣ этого содержимое колбы разбавляютъ водой, фильтруютъ, осадокъ промываютъ водой, растворяютъ при нагрѣваніи въ разбавленной соляной кислотѣ и снова фильтруютъ. Фильтратъ содержитъ солянокислую соль нитранилина. Чтобы освободить основаніе нитранилина, этотъ кислый фильтратъ нейтрализуютъ аміакомъ и фильтруютъ. Перекристаллизовываютъ изъ воды. Т. пл. 114°. Выходъ 70—80 % отъ такового по теоріи.



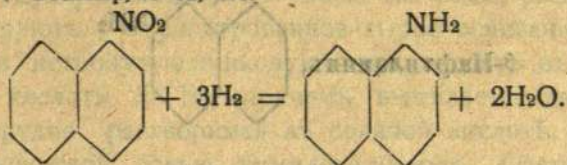
Литер. J. 1861, 512, 1863, 422; Gerdemann, Z. f. Ch. 1865, 51.

Свободный фенилендіаминъ на воздухѣ скоро разлагается; поэтому слѣдуетъ приготавливать его солянокислую соль. Работа требуетъ большихъ предосторожностей. Удалить огонь. Въ круглую колбу вносятъ 50 гр. m-динитробензола и 50 к. см. воды: закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, паропроводной и пароотводной трубкой и воронкой. Пропусканіемъ пара доводятъ содержимое колбы до кипѣнія, приливаютъ 4 гр. соляной кислоты и медленно присыпаютъ 110 гр. порошка желѣза. Необходимо тщательно слѣдить, чтобы реакція не прекращалась, такъ какъ именно послѣ такой остановки можетъ внезапно возникнуть бурная реакція, граничащая со взрывомъ. Необходимо также слѣдить за правильностью работы обратнаго холодильника, при которой опасность взрыва значительно предупреждается. Конецъ возстановленія узнается слѣдующимъ образомъ. Если капля редуціонной массы даетъ на бѣлой пропускной бумагѣ желтое пятно, то возстановленіе слѣ-

дуетъ продолжать, такъ какъ имѣется еще (интермедіарно образующійся) нитроанилинъ; если же капля редуц. массы даетъ пятно бурога цвѣта, окаймленное синеватымъ кольцомъ, то возстановленіе закончено. Послѣ этого къ готовому реакціонному продукту прибавляютъ 250 к. см. воды, затѣмъ соды до щелочной реакціи, причемъ осѣдаетъ перешедшее въ растворъ желѣзо, кипятягъ и отфильтровываютъ растворъ фенилендіамина отъ желѣзной гущи. Фильтратъ упариваютъ и осаждаютъ *m*-фенилендіаминхлоргидратъ концентрированной соляной кислотой; затѣмъ, фильтруютъ и сушатъ.

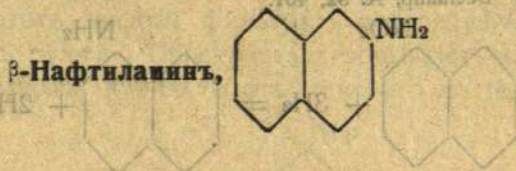
***α*-Нафтиламинъ.**

Лит.: Béchamp, A. 92, 401.



Въ круглую колбу, снабженную обратнымъ холодильникомъ, паропроводной и пароотводной трубками и воронкой, вносятъ 50 гр. высушеннаго на воздухѣ нитронафталина, 3,5 гр. соляной кислоты и постепенно 68 гр. порошка желѣза. (Работа требуетъ предосторожностей на случай взрыва. Удалить огонь). Наблюденіе за стекающимъ изъ обратнаго холодильника дестиллятомъ даетъ возможность регулировать ходъ возстановленія. Реакцію подкрѣпляютъ пропускомъ пара (такъ какъ таковая идетъ лучше при температурѣ кипѣнія воды) и даютъ переходить дестилляту, чтобы не накапливалось черезчуръ много воды. Конецъ возстановленія узнаютъ слѣд. образомъ. Отбираютъ порцію реакціоннаго продукта, дестиллируютъ въ маленькой ретортѣ и растворяютъ въ соляной кислотѣ. Желтый цвѣтъ раствора укажетъ на то, что возстановленіе еще незакончено; свѣтлобурый — укажетъ на конецъ реакціи. По окончаніи взаимодѣйствія прибавляютъ до щелочной реакціи гашеной извести и переходятъ къ хлопотливой операціи освобожденія нафтиламина отъ желѣзной мути; въ общемъ это производится посредствомъ дестилляціи. Охлаждающую воду въ холодильникъ поддерживаютъ при температурѣ не ниже 50°.

такъ какъ въ противномъ случаѣ происходитъ закупориваніе трубокъ затвердѣвающимъ нафтиламиномъ. Въ общемъ процессъ возстановленія заканчивается въ теченіе нѣсколькихъ часовъ. Сырой нафтиламинъ получается въ видѣ темносѣрой кристаллической массы съ неприятнымъ запахомъ; его очищаютъ дестилляціей (по возможности въ вакуумѣ) и въ концѣ концовъ получаютъ свѣтлосѣрую кристал. массу. **Свойства:** на воздухѣ нафтиламинъ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ вслѣдствіе постоянного присутствія нафтилендіамина и др. причинъ. Онъ имѣетъ примѣненіе для полученія раличныхъ азо-красителей.

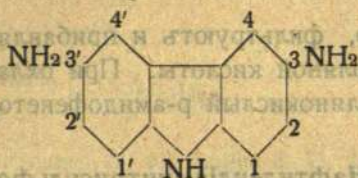


Лит.: Graebe В. 13, 1850; Calm, В. 15, 613.

1) Соединяютъ герметически три автоклава. Въ первый автоклавъ наливаютъ конц. растворъ амміака, во второй насыпаютъ жженой извести; въ третій вносятъ опредѣленную навѣску β-нафтола. При нагрѣваніи перваго автоклава выдѣляется изъ воднаго раствора газообразный амміакъ, который, проходя черезъ второй автоклавъ съ известью, теряетъ воду и сухимъ поступаетъ въ третій автоклавъ, здѣсь взаимодействіе между амміакомъ и β-нафтоломъ поддерживаютъ нагрѣваніемъ до 150° въ теченіе многихъ часовъ. Реакціонный продуктъ состоитъ главнымъ образомъ изъ смѣси: невошедшей въ реакцію части β-нафтола, β-нафтиламина и динафтиламина; β-нафтоль экстрагируютъ кипящимъ растворомъ ѣдкаго натра, а β-нафтиламинъ — соляной кислотой (динафтиламинъ не растворяется въ солян. кислотѣ).

2) Нагрѣваютъ смѣсь 50 гр. β-нафтола, 20 гр. ѣдкаго натра и 20 гр. хлористаго аммонія на 160° въ теченіе долгаго времени, затѣмъ обрабатываютъ реакціонный продуктъ по вышеописанному.

3, 3'-Диамидокарбазолъ,



Лит.: В. 22, [2], 177.

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

2) Возстановленіе динитрокарбазола можно произвести еще и посредствомъ многочасового дигерирования его съ хлористымъ оловомъ или оловомъ и соляной кислотой на водяной банѣ.

р-Амидофенетоль



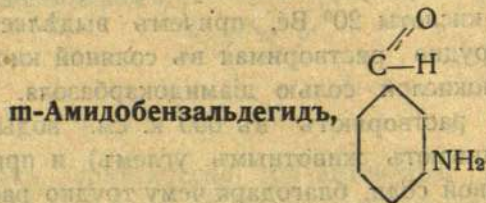
Лит.: American chemical Journal 1, 272; Bischoff, В. 22, 1782,

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

олово, фильтруютъ и прибавляютъ къ фильтрату еще 25 гр. соляной кислоты. При охлажденіи выкристаллизовывается солянокислый р-амидофенетоль. Выходъ 65 %.

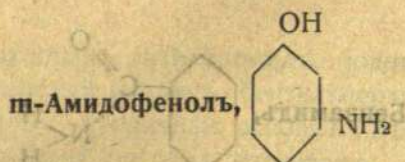
1, 8-Нафтилендіаминтрисульфокислота, $C_{10}H_8(NH_2)_2(SO_3H)_3$.

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



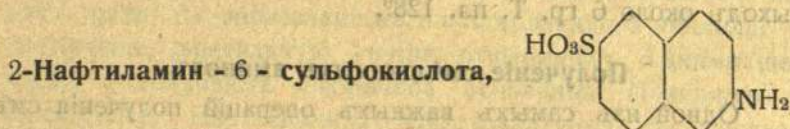
Лит.: Tiemann, Ludwig, B. 15, 2044.

Растворяютъ 25 гр. m-нитробензальдегида въ 60 гр. раствора натріумбисульфита (30 % $NaHSO_3$) и 250 к. см. воды; къ этому раствору прибавляютъ кипящаго раствора 340 гр. желѣзнаго купороса въ приблиз. 1800 к. см. воды, размѣшиваютъ, и къ горячей жидкости прибавляютъ растворъ 130 гр. соды, причемъ осаждается гидроакись желѣза; послѣ этого кипятятъ до тѣхъ поръ, пока не закончится возстановленіе (требуется, сравнительно, короткое время), фильтруютъ, подкисляютъ фильтратъ соляной кислотой и снова кипятятъ до удаленія сѣрнистой кислоты. Къ раствору прибавляютъ ѣдкаго натра до щелочной реакціи или уксуснокислаго натра, причемъ выдѣляется ангидро-m-бензальдегидъ въ видѣ хлопьевъ, окрашенныхъ въ слабо желтый цвѣтъ; осадокъ отфильтровываютъ и перекристаллизовываютъ изъ спирта, причемъ получаютъ игольчатые кристаллы.



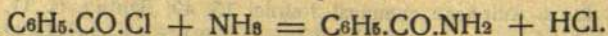
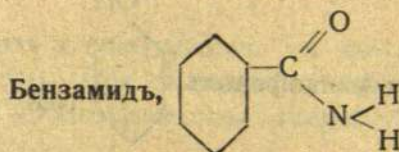
Лит.: Ikuta, American chemical Journal 15, 40; Bantlin, В. 11, 2101.

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



Лит.: Brönnner, В. 16, 1517; Landshoff, В. 16, 1932; Forsling, В. 20, 76; Weinberg, В. 20, 2909; Schultz, В. 20, 3159.

Въ автоклавной склянкѣ, соблюдая вышеприведенныя предосторожности, нагрѣвають въ продолженіе сутокъ на 180° смѣсь: 50 гр. 2-нафтоль-6-сульфокислото амміака, 10 гр. гидрата кальція и 50 к. см. воды. Послѣ этого реакціонную массу растворяютъ въ 45 к. см. горячей воды, фильтруютъ, подкисляютъ, причемъ осѣдаетъ β-нафтиламинсульфокислото въ видѣ кристалловъ, снова фильтруютъ въ горячемъ состояніи, собираютъ кристаллы, отжимаютъ и сушатъ.



Лит.: Liebig, Wöhler, A. 3, 268; Lehmann, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. 17, 406; Fehling, A. 28, 48; Schwarz, A. 75, 195; Kekulé, B. 6, 113; Gattermann, A. 244, 50.

Работу необходимо производить въ вытяжномъ шкафу. Въ терочной чашкѣ мелко растирають 20 гр. углекислаго аммонія, пересыпають въ фарфоровую чашку, затѣмъ, при постоянномъ помѣшиваніи стеклянной палочкой, постепенно прибавляють 10 гр. бензоилхлорида. Полученную смѣсь ставятъ на водяную баню и нагрѣвають (при постоянномъ помѣшиваніи) до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ бензоилхлорида. — Послѣ этого къ реакціонной смѣси прибавляють небольшое количество **холодной** воды, въ которой растворяются излишній углекислый аммоній и выдѣлившійся при реакціи хлористый аммоній, а образовавшійся бензамидъ остается; этотъ остатокъ отфильтровываютъ, промываютъ на фильтрѣ холодной водой и перекристаллизовываютъ изъ небольшого количества горячей воды. Выходъ около 6 гр. Т. пл. 128°.

Полученіе смѣшанныхъ аминовъ.

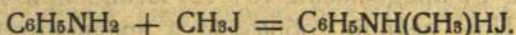
Одной изъ самыхъ важныхъ операций полученія смѣшанныхъ ароматическихъ аминовъ считается алкилированіе, т. е. замѣна одного или двухъ водородныхъ атомовъ амидогруппы алкилами, причемъ изъ послѣднихъ наиболѣе часто вводятся метиловые и этиловые остатки; но не рѣдко вводятся фениловыя и бензиловыя группы.

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

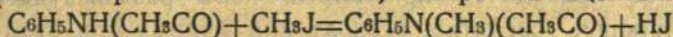
Прежде всего необходимо имѣть уже готовое первичное основаніе; для его алкилированія примѣняются: хлор-

метиль, этилхлоридъ, этилбромидъ, іодэтилъ, диметилсульфатъ, солянокислый анилинъ, бензилхлоридъ и др.

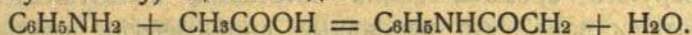
Смѣшанныя вторичныя основанія образуются изъ первичныхъ основаній по слѣд. способамъ. 1) Обрабатываютъ первичное основаніе галоидными соединеніями жирнаго ряда. Реакція идетъ по слѣдующему общему уравненію: $\text{RNH}_2 + \text{CIR}_1 = \text{RNHR}_1 + \text{HCl}$. Напр., для приготовления фенолметиламина (метиланилина) дѣйствуютъ на анилинъ іодметиломъ:



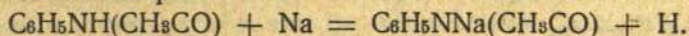
Такое взаимодѣйствіе идетъ весьма легко и, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ приходитъ къ желанному концу, но иногда реакція продолжается, и образуются третичныя, четверичныя и др. соединенія (*). Во избѣжаніе этого, дѣйствуютъ іодалкиломъ на ацетилированные первичныя основанія,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



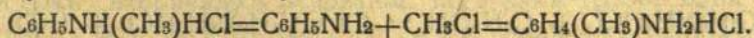
и обмыливаютъ ацетильное соединеніе. Можно поступать еще слѣдующимъ образомъ. Въ амидогруппу первичнаго ароматическаго основанія вводятъ одну ацетильную группу, оставшійся водородъ замѣщаютъ натріемъ; это соединеніе натрія реагируетъ съ любымъ изъ галоидалкиловъ жирнаго ряда съ образованіемъ алкилированного анилида. Въ заключеніе, ацетильную группу отщепляютъ ѣдкими щелочами и получаютъ вторичное основаніе. Пояснимъ это примѣромъ. Изъ анилина приготавливаютъ (по нижеописанному способу) ацетанилидъ:



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



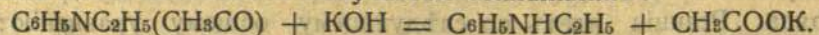
(*) При нагреваніи, напр. солянокислаго метиланилина до 335° образуется солянокислый толуидинъ:



Это соединеніе при реагированіи съ этилиодидомъ даетъ этил-производное:



При нагрѣваніи съ растворомъ фдкаго калия отщепляется кислотный остатокъ и получается этиланилинъ:



2) Обрабатываютъ анилинхлоргидратъ или лучше бромгидратъ излишкомъ (приблиз. 20 %) соответствующаго спирта въ продолженіе 10—12 часовъ при температурѣ 200—250°. При реакціи образуются предварительно алкилгалюиды. Этотъ способъ примѣняется весьма часто (*).

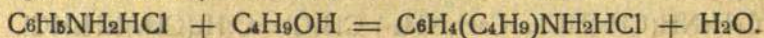
3) Обрабатываютъ первичный аминъ диметилсульфатомъ:

$$2C_6H_5NH_2 + SO_2(OCH_3)_2 = C_6H_5NHCH_3 + SO_2(OCH_3)ONH_2C_6H_5.$$

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

Чисто ароматическіе вторичные амины получаютъ слѣд. образомъ: 1) Чтобы замѣнить водородные атомы амидогруппъ ароматическими остатками, пользуются тѣмъ обстоятельствомъ, что первичные ароматическіе амины или ихъ натровыя соли вступаютъ въ реакцію съ ароматическими галюидпроизводными соединеніями, причемъ получаютъ вторичныя и третичныя основанія. Такая реакція осуществляется наиболѣе легко лишь въ томъ случаѣ, когда ароматическое ядро содержитъ еще и другія сильно нега-

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

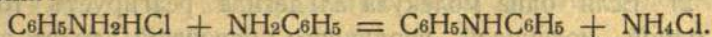


тивныя группы или атомы, а именно: въ о- и р-мѣстахъ по отношенію къ галоиду, какъ напр. 2,4-динитрохлорбензолъ. Такимъ образомъ, напр. изъ анилина и бромбензола образуется при нагрѣваніи съ натронной известью дифениламинъ:



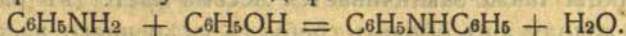
Къ числу недостатковъ этого способа относится то обстоятельство, что одновременно образуются вторичныя и третичныя основанія; недостатокъ устраняется введеніемъ въ амидогруппу одной, ацетильной группы; далѣе поступаютъ такъ, какъ было описано выше.

2) Весьма пригодный способъ для полученія изъ первичныхъ — вторичныхъ ароматическихъ аминовъ состоитъ въ слѣдующемъ. Если нагрѣть (до темпер. 180—250°) первичное ароматическое основаніе съ эквивалентнымъ количествомъ его-же хлоргидрата, то получаютъ соответствующее вторичное основаніе, причемъ отщепляется хлористый аммоній:



По этому способу часто приготавливаютъ дифениламинъ и его гомологи.

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



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



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

и третичнаго основаній при обработкѣ азотистокислымъ натріемъ.

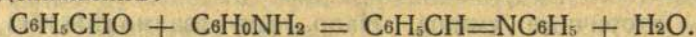
Альдегиды взаимодействуютъ съ первичными и вторичными основаніями (аналогично спиртамъ) съ выдѣленіемъ воды. Въ зависимости отъ состава альдегида и основанія взаимодействие можетъ идти согласно одной изъ двухъ ниже слѣдующихъ реакцій (опредѣленныхъ правилъ не существуетъ). Вторичныя основанія способны только къ первой реакціи: въ общемъ-же, повидимому, ароматическіе альдегиды обладаютъ особенной склонностью ко второй реакціи.

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

$$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{-CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Эта реакція осуществляется весьма легко уже на холоду.

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



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

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

Дифениламинъ, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, образуетъ бѣлые листочки; едва растворимъ въ водѣ; легко растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и лигроинѣ. Солянокислая соль его представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ; синѣетъ на воздухѣ; растворъ его въ конц. сѣрной кислотѣ окрашивается слѣдами азотной кислоты въ интенсивно синій цвѣтъ. Обра-

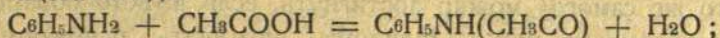
зуетъ при нагрѣваніи съ муравьиной кислотой и хлорцинкомъ акридинъ.

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

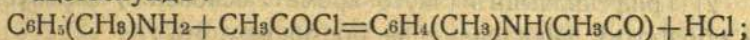


Ацилированіе аминовъ производятъ посредствомъ:

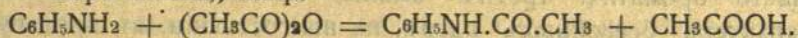
- 1) концентрированной (ледяной) уксусной кислоты; напр. ацетанилидъ:



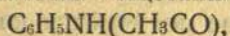
- 2) кислотнаго хлорида въ щелочномъ растворѣ; напр. ацеттолуидъ:



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



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

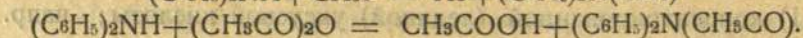
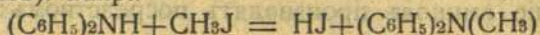


получается лучше всего при многочасовомъ кипяченіи анилина съ ледянымъ уксусомъ, или при обработкѣ анилина уксуснокислымъ ангидридомъ въ присутствіи раствора ѣдкаго натра. Ацетанилидъ представляетъ собою бѣлая призма, т. пл. 115° и т. к. 304° ; легко растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ, эфирѣ и бензолѣ. Легко обмыливается. Его имидный водородный атомъ замѣщается натріемъ, причемъ образуется кристаллическій натріумацетанилидъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNa}(\text{CH}_3\text{CO})$, разлагающійся въ присутствіи воды. Эти анилиды можно разсматривать, какъ ацетилированные и т. д. амины или же какъ фенилированные и т. д. амиды.

Почти во всѣхъ соединеніяхъ жирнаго ряда, представляющихъ спиртовья, кислотныя или спиртокислотныя производныя амміака и содержащія еще свободный амміачный водородъ, можно послѣдній замѣнить фениломъ. Благодаря

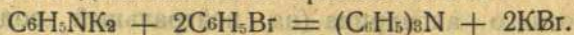
этому образуется большое количество фенилированных, толуилированных, ксилилированных и т. д. соединений; напр. изъ хлоруксусной кислоты и анилинафенилгликоколь: $C_6H_5.NHCH_2COOH$.

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



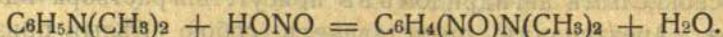
Этого же самого можно достигнуть, если вмѣсто обратки метилхлоридомъ или — іодидомъ нагрѣвать основанія съ метиловымъ спиртомъ и соляной кислотой.

2) Трифениламинъ (чисто аромат. основаніе) образуется при обработкѣ дикалианилина бромбензоломъ:



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

Съ хлороформомъ не образуются изонитрилы; съ кислотными хлоридами не получаютъ кислотныя производныя. Азотистая кислота даетъ нитросоединенія, которыя содержатъ нитрозогруппу въ бензойномъ ядрѣ преимущественно въ р-положеніи:



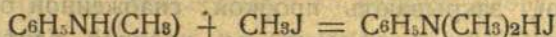
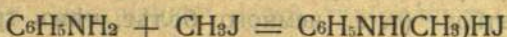
Эти нитрозосоединенія переходятъ при возстановленіи въ діамины.

Наиболѣе часто примѣняемое соединеніе — диметиланилинъ, $C_6H_5N(CH_3)_2$, представляетъ собою маслянистое вещество, застывающее при охлажденіи. Его соли не кристаллизуются. Онъ соединяется уже на холоду съ іодметиломъ и образуетъ $(C_6H_5)N(CH_3)_2J$, которое при дестилляціи снова распадается на компоненты. Хлорная известь окрашиваетъ диметиланилинъ лишь въ слегка желтоватый цвѣтъ. Если нагрѣвать диметиланилинъ съ конц. соляной кислотой до 180° , то получается первичный аминъ:



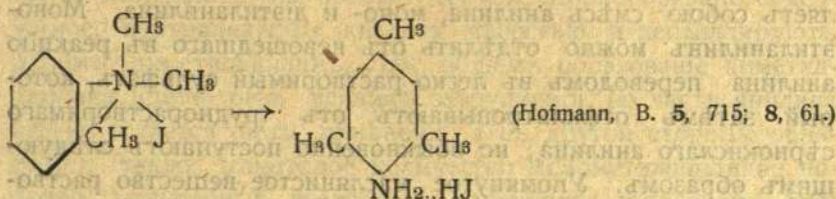
При болѣе высокой температурѣ отщепленный хлоралкиль дѣйствуетъ дальше на первичный аминъ, обмѣнивая водородъ бензойнаго ядра алкогольнымъ радикаломъ, причѣмъ изъ первоначальнаго амина образуются гомологичныя первичныя основанія.

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



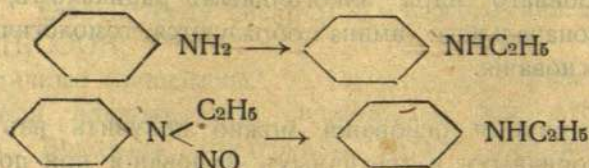
Не всѣ, однако, третичныя амины въ состояніи давать аммоніевыя соединенія. Четверичныя основанія ароматическаго ряда вполне соотвѣтствуютъ таковымъ жирнаго ряда. Напр. триметилфениламмонійгидроксидъ, $C_6H_5N(CH_3)_3OH$, представляетъ собою безцвѣтное, сильно щелочное вещество, которое распадается при нагреваніи на диметиланилинъ и метиловый спиртъ.

(*) При нагреваніи до 335° триметилфениламмонійиодида — образуется іодгидратъ мезидинъ:



Моноэтил- (и диметил-) анилинъ, $C_6H_5NHC_2H_5$.

Литер.: Hofmann, A, 24, 128.



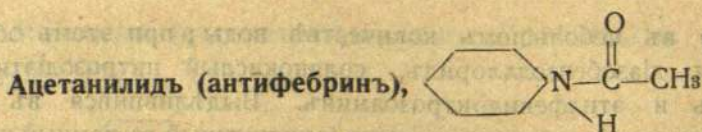
Въ круглую колбу вносятъ 50 гр. анилина и 65 гр. бромистаго этила (т. е. немного болѣе, чѣмъ требуется по вычисленію), закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, и нагрѣваютъ на водяной банѣ (вода въ банѣ не должна кипѣть слишкомъ бурно) до тѣхъ поръ, пока реакціонная смѣсь не затвердѣетъ почти окончательно; для этого требуется отъ 1 до 2 часовъ времени. Затвердѣвшая масса представляетъ собою смѣсь бромэтила и бромистоводородныхъ солей анилина, моно- и діэтиланилина. Послѣ этого всю массу растворяютъ въ водѣ и кипятятъ, чтобы удалить, невошедшій въ реакцію, излишекъ бромэтила, затѣмъ прибавляютъ достаточное количество (не опасаясь излишка) раствора ѣдкаго натра (чтобы разложить бромистоводородныя соли образовавшихся оснований), переливаютъ въ дѣлительную воронку и извлекаютъ свободныя основанія встряхиваніемъ съ эфиромъ. Эфирный растворъ отдѣляютъ и выпариваютъ эфиръ на горячей водяной банѣ (огонь тушатъ). Оставшееся маслянистое вещество представляетъ собою смѣсь анилина, моно- и діэтиланилина. Моноэтиланилинъ можно отдѣлить отъ невошедшаго въ реакцію анилина переводомъ въ легко растворимый сульфатъ, который затѣмъ отфильтровываютъ отъ труднорастворимаго сѣрнистоаго анилина; но обыкновенно поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Упомянутое маслянистое вещество растворяютъ въ разбавленной соляной кислотѣ съ излишкомъ послѣдней; для этого требуются приблизительно 100 гр. дымящейся соляной кислоты, разбавленной 500—600 к. см. воды; затѣмъ растворъ переливаютъ въ дѣлит. воронку, сильно охлаждають (вбрасываютъ кусочки льда) и прибавляютъ приблизит. 30 гр. азотистокислаго натра, растворен-

наго въ небольшомъ количествѣ воды; при этомъ образуются діазобензолхлоридъ, солянокислый нитрозодіэтиланилинъ и этилфенилнитрозоаминъ. Выдѣлившійся въ видѣ масла этилфенилнитрозоаминъ (окрашенный въ темный цвѣтъ) извлекаютъ (тотчасъ-же) встряхиваніемъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ, затѣмъ эфиръ выпариваютъ. Полученный такимъ образомъ этилфенилнитрозоаминъ превращаютъ въ этиланилинъ возстановленіемъ оловомъ и соляной кислотой (*). Сначала получается солянокислая соль этиланилина. Къ реакціонной массѣ прибавляютъ воды, сливаютъ растворъ съ невошедшаго въ реакцію олова, прибавляютъ избытокъ раствора ѣдкаго натра, извлекаютъ основаніе эфиромъ, отдѣляютъ, высушиваютъ кусочками ѣдкаго калия, выпариваютъ эфиръ (на водяной банѣ) и дестилируютъ. Т. к. 204°. Выходъ около 20 гр.

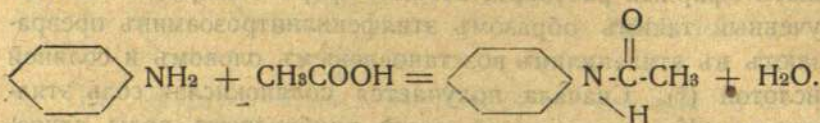
С в о й с т в а : этиланилинъ представляетъ собою желтоватое масло, темнѣющее на воздухѣ. Съ азотистой кислотой онъ образуетъ нитрозосоединеніе.

Диметиланилинъ получ. слѣд. образомъ. Сухую хлористоводородную соль анилина (100 ч.) нагрѣваютъ съ вычисленнымъ (по теоріи) количествомъ метиловаго спирта (около 80 ч.) въ автоклавѣ при (приблиз.) 270—280° въ продолженіе 10—15 час. (Присутствіе ацетона въ спиртѣ нарушаетъ правильность хода реакціи). Послѣ полного охлажденія развившееся внутри автоклава давленіе исчезаетъ; тогда выливаютъ въ особый сосудъ сиропообразное содержимое, нейтрализуютъ кислоту известью и дестилируютъ паромъ диметиланилинъ. Въ общемъ образованіе диметиланилина идетъ безъ всякихъ затрудненій, но часть анилина всегда остается безъ измѣненія, а съ другой стороны образуется также нѣкоторое количество монометиланилина; поэтому полученный дестиллятъ приходится подвергнуть вторичной перегонкѣ и собрать фракцію чистаго диметиланилина, который переходитъ при 198—205°.

(*) См. полученіе анилина.



Лит.: Williams, A. 131, 288; Gerhardt: Lib. A. 87, 164; Pinnow: Ber. 33, 419, Bckmann, B. 20, 2581; 20, 1509; Bücking, (*) (1877.), стр. 679.



Въ круглую колбу вносятъ 30 гр. анилина и 45 гр. ледяной уксусной кислоты, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, и кипятятъ на масляной (или песчаной) банѣ до тѣхъ поръ, пока вынутая проба при охлажденіи станетъ застывать въ кристаллическую массу. Операция заканчивается приблизительно черезъ 8—10 часовъ. Послѣ этого реакціонную смѣсь переливаютъ въ холодную воду, отфильтровываютъ нерастворившуюся часть и перекристаллизовываютъ послѣднюю изъ горячей воды или спирта; причемъ получаютъ бѣлыя призмы, не имѣющія запаха. Т. пл. 115—116°, т. кип. 303,8° при давл. 760 мм.

Свойства: При кипяченіи ацетанилида съ растворомъ NaOH онъ разлагается на свободный анилинъ и CH₃COONa. Имѣетъ примѣненіе въ медицинѣ и т. д.



Лит.: De Laire, Girard, Chapoteaut, Zft. für Chemie (1866.), стр. 438; Hofmann, A. 132, 163; Merz, Weitz, B. 13, 1298.

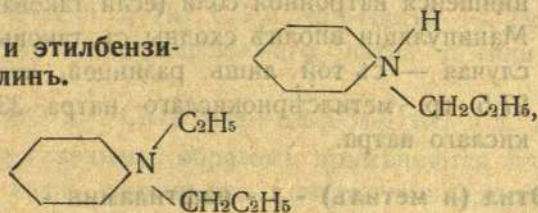
Въ автоклавной склянкѣ (соблюдая всѣ предосторожности на случай разрыва) нагрѣваютъ 12 гр. анилина и 14 гр. солянокислаго анилина въ продолженіе 12—24 часовъ до 220—250°. Отъ поры до времени приходится прекращать нагрѣваніе и выпускать (осторожно) образовавшійся амміакъ, такъ какъ иначе можетъ произойти обратное превращеніе

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.

дифениламина въ анилинь. Получившійся продуктъ (дифениламинъ, нашатырь и пр.) обрабатываютъ конц. соляной кислотой и затѣмъ прибавляютъ большое количество воды. На поверхность воды всплываетъ маслянистое вещество, застывающее на холоду и представляющее собою дифениламинъ (въ растворѣ остается анилинхлоргидратъ); затвердѣвшій продуктъ отфильтровываютъ, промываютъ и дестиллируютъ паромъ (или ректифицируютъ, причемъ температура холодильника, во избѣжаніе закупориванія кристаллами, регулируется теплой водой). Получаютъ очищенный дифениламинъ въ видѣ бѣлыхъ листочковъ. Выходъ 60—70%. Т. пл. 54°; т. к. 310°.

Свойства: Дифениламиномъ пользуются, какъ весьма чувствительнымъ реактивомъ на азотную кислоту (яркое голуб. окрашив.)

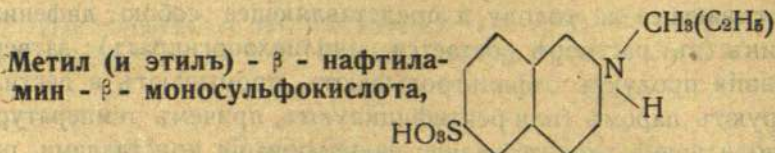
Бензиламинъ и этилбензиламинъ.



Лит.: Fleischer, A. 138, 225; Fischer, A. 241, 330; Bernthsen, Frompetter B. 11, 1760; Friedländer, B. 22, 588 (этилбензиламинъ).

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

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



- а) Размѣшиваютъ въ густую пѣну 50 гр. β -нафтиламин - β -моносульфоокислота натра съ приблиз. 250 к. см. воды, прибавляютъ воднаго раствора 27,5 гр. метилсѣрноокислаго натра и нагрѣваютъ въ автоклавѣ до 180—200° С. въ продолженіе 10 часовъ; при этомъ образуется свободная метилированная β -нафтиламинсульфоокислота, которую отфильтровываютъ отъ неизмѣнившейся натронной соли (если таковая окажется).
- б) Манипуляціи вполне сходны съ таковыми предыдущаго случая — съ той лишь разницей, что берутъ вмѣсто 27,5 гр. метилсѣрноокислаго натра 33 гр. этилсѣрноокислаго натра.

Этил (и метиль) - β - нафтиламин -

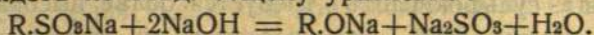
δ - моносульфоокислота, β - $\text{NHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}\delta$ - SO_3H .

- а) Растворяютъ въ 400 к. см. воды 50 гр. натровой соли β -нафтиламин - δ -моносульфоокислоты (Германскій патентъ № 39925) и нагрѣваютъ въ автоклавѣ (выложенномъ свинцомъ) съ 12 гр. хлорэтила (или 20 гр. бромэтила, или 27 гр. іодэтила) нѣсколько часовъ до 100—110° С (пока не закончится реакція). Послѣ охлажденія фильтруютъ свободную этилированную дельта-кислоту. Послѣдняя довольно легко растворима въ горячей водѣ и, напротивъ того, довольно трудно — въ холодной водѣ.
- б) Операціи вполне сходны съ таковыми въ прошломъ примѣрѣ, — только вмѣсто хлоръ-, бромъ- или іодэтила примѣняютъ: хлоръ-, бромъ- или іодметиль.

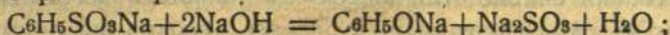
Гидроксилирование.

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

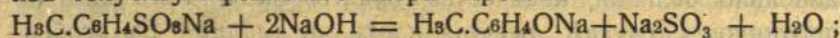
Разберемъ сначала способы введенія одной гидроксильной группы. Однимъ изъ наиболѣе важныхъ способовъ выполненія этой задачи считается таковой съ помощію плавленія ароматическихъ сульфокислотъ со щелочами; при этомъ получаются фенолы и сѣрнистокислая соль щелочи. Реакція идетъ по слѣд. общему уравненію:



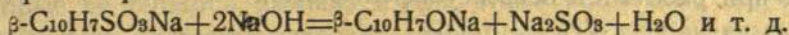
Напр. Изъ бензолсульфокислота натра получаютъ обыкновенный фенолнатрій:



изъ толуолсульфокислота натра—крезолъ:



изъ β - (или α -) нафталинсульфокислота натра β - (или α -) нафтолнатрій:



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

Обыкновенный лабораторный способъ состоитъ въ слѣдующемъ: Въ никкелевомъ тиглѣ плавятъ твердый ѣдкій натрій съ прибавкой небольшого количества воды, и плавень доводятъ до извѣстной опредѣленной температуры, затѣмъ постепенно, при хорошемъ помѣшиваніи, вносятъ перерабатываемую сульфокислоту или ея щелочную соль. Удача операций зависитъ отъ многихъ причинъ. Смѣсь упомянутыхъ веществъ нагрѣваютъ, смотря по реакціонной способности примѣняемой сульфокислоты, въ продолженіе болѣе

или менѣе долгаго промежутка времени и при определенной болѣе или менѣе высокой температурѣ. Промежутокъ времени колеблется въ широкихъ предѣлахъ: — отъ нѣсколькихъ минутъ до нѣсколькихъ часовъ. Степень нагрѣванія лежитъ въ предѣлахъ отъ 150 до 300°. Для достиженія хорошихъ выходовъ весьма важно точное соблюденіе условій поддержанія наивыгоднѣйшей высоты температуры и выдержки необходимаго промежутка времени нагрѣванія. Въ то время, какъ напр. α -сульфокислоты нафталина въ большинствѣ случаевъ превращаются въ соответствующіе α -гидроксилы при температурахъ 150—180°, — при плавленіи β -сульфокислотъ требуется болѣе высокая температура — выше 200°. Что касается до количественныхъ соотношеній между сплавляемыми сульфокислотами и щелочами, то они сильно отличаются отъ таковыхъ вычисленныхъ по теоріи. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо примѣнять довольно большія количества ѣдкаго калия, такъ какъ въ противномъ случаѣ реакція идетъ не гладко. Въ особенности съ послѣднимъ обстоятельствомъ приходится считатьъся при работѣ съ бензолсульфокислотой.

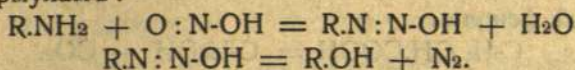
Наибольшій выходъ фенола наблюдается въ томъ случаѣ, если бензолсульфокислый калий нагрѣвать съ шестью молекулами ѣдкаго калия приблизительно въ продолженіе одного часа до 252°. Ѣдкой натрій дѣйствуетъ слабѣе, чѣмъ ѣдкой калии, вслѣдствіе чего при его примѣненіи требуется болѣе высокая температура и болѣе продолжительное время нагрѣванія. При плавленіи всегда образуется щелочная соль фенола, изъ которой свободный феноль выдѣляется послѣ растворенія спавленной массы въ водѣ и подкисленія (обыкновенной соляной) кислотой; феноль извлекается затѣмъ изъ полученной жидкости встряхиваніемъ съ эфиромъ.

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

Образованіе феноловъ при прямомъ окисленіи углеводовъ не имѣетъ значенія, такъ напр. при окисленіи

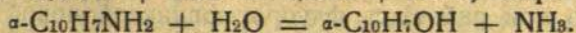
бензола образуется феноль въ самомъ незначительномъ количествѣ. Для окисленія примѣняются кислородъ воздуха, озонъ, перекись водорода и др.

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



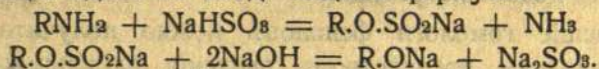
Этотъ способъ пригоденъ для данной цѣли почти всегда, хотя часто получается плохой выходъ.

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



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

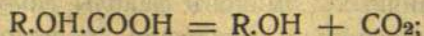
Слѣдуетъ упомянуть о т. н. сульфитномъ способѣ. Онъ состоитъ въ обработкѣ амидотѣль кислотными сульфитами; при этомъ образуются промежуточные соединенія — эфиры сѣрнистой кислоты, которые затѣмъ расщепляются щелочами. Реакція идетъ по слѣд. общимъ формуламъ :



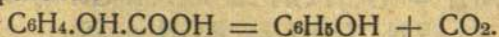
Реакція наступаетъ въ большинствѣ случаевъ уже при температурѣ ниже 100° . Этотъ способъ во многихъ случаяхъ оказываетъ хорошіе услуги. Въ особенности при производныхъ нафталиноваго ряда получаютъ превосходные выходы.

Почти исключительно теоретическій интересъ имѣетъ способъ полученія феноловъ изъ фенолкарбоновыхъ кислотъ посредствомъ отщепленія угольной кислоты. Многія фенолкарбоновыя кислоты, а также ихъ соли, отщепляютъ, при

дестилляціи безъ прибавокъ или съ известью, углекислоту и даютъ фенолы. Реакція идетъ по слѣдующему общему уравненію:



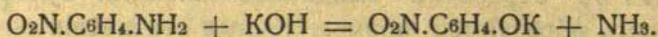
напр. изъ салициловой кислоты можно приготовить обыкновенный феноль:



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

Перейдемъ теперъ къ полученію нѣкоторыхъ производныхъ феноловъ.

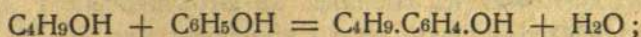
Если мы имѣемъ нитроамидосоединенія, въ которыхъ амидогруппы стоятъ въ положеніяхъ о- или р- по отношенію къ нитрогруппамъ, то амидогруппы можно замѣнить гидроксильными группами посредствомъ кипяченія этихъ соединеній съ растворомъ ѣдкаго калия. Кипяченіе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится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



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

Вышіе гомологи феноловъ можно получить изъ самихъ феноловъ посредствомъ введенія алкильных группъ въ бензойное ядро. Для такого синтеза наиболѣе пригодными являются спирты, въ особенности высихихъ рядовъ. При нагрѣваніи спиртовъ съ фенолами въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ алкильная группа вступаетъ въ бензойное ядро, причемъ выдѣляется вода. Отниманіе воды обыкновенно достигается нагрѣваніемъ до 200° реакціонныхъ веществъ съ хлористымъ цинкомъ въ запаянной трубкѣ, но иногда происходитъ и при болѣе низкой температурѣ. Къ другимъ водоотнимающимъ, часто примѣняемымъ, сред-

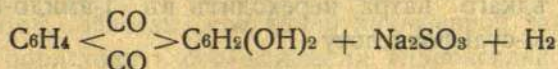
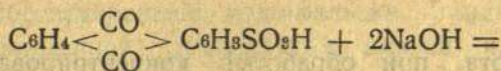
ствамъ относятся: сѣрная кислота, ледяной уксусъ, щелочной бисульфатъ и хлористый магній. Напр. изъ изобутилового спирта и фенола образуется р-изобутилфеноль :



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

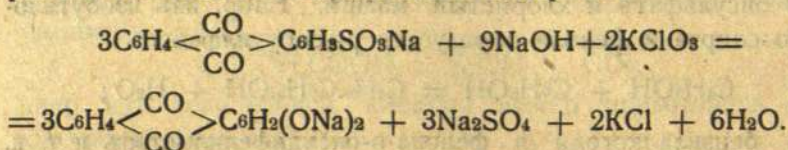
Благодаря тому обстоятельству, что отщепленіе воды идетъ иногда въ другомъ направленіи, получаютъ, какъ побочные продукты, эфиры феноловъ. Если примѣнялся метиловый спиртъ, то реакція идетъ исключительно въ этомъ направленіи, т. е. всегда получается метиловый эфиръ соотвѣтствующаго фенола. Альдегиды конденсируются съ фенолами подобнымъ же образомъ (какъ спирты), причемъ образуются ди- и трифенилметановыя производныя. При воздѣйствіи на фенолы эфиромъ въ присутствіи хлористаго алюминія можно ввести въ бензойное ядро этиловую группу. Посредствомъ присоединенія феноловъ къ олефинамъ можно ввести нѣкоторыя алкильныя группы.

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

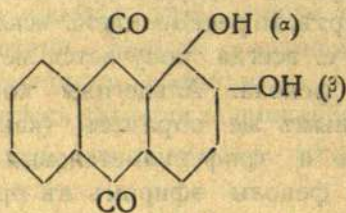


и происходитъ окисленіе водороднаго атома ядра съ образованіемъ гидроксильной группы. Во избѣжаніе возстановленія плавку производятъ въ присутствіи воздуха, пользуясь его кислородомъ, или къ плавню предварительно

прибавляют бертолетовой соли или селитры и такимъ образомъ связываютъ выдѣляющійся водородъ :

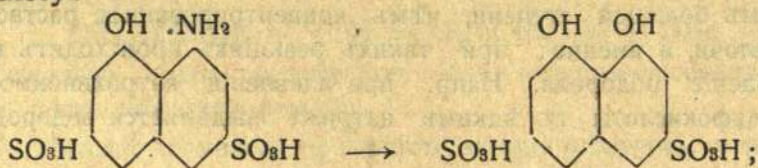


(Ализаринъ, впрочемъ, образуется и безъ всякихъ окислительныхъ прибавокъ). Конституціонная формула ализарина такова :

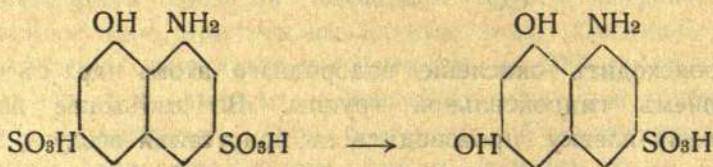


Соли ализарина окрашены въ различные цвѣта. Сходнымъ путемъ изъ двухъ дисульфокислотъ получаютъ два триокси-антрахинона, а именно: флаво- и антрапурпуринъ.

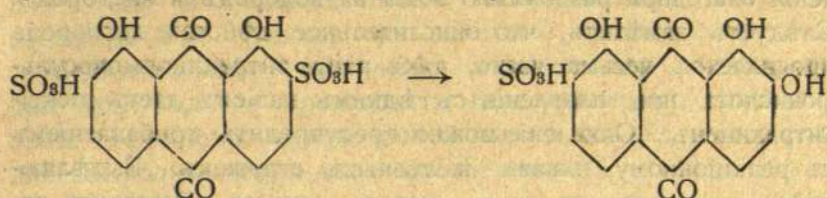
Концентрація щелочи сообразуется съ своеобразностями реакцій; напр. Н-кислота переходитъ при обработкѣ 5%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра въ хромотроповую кислоту :



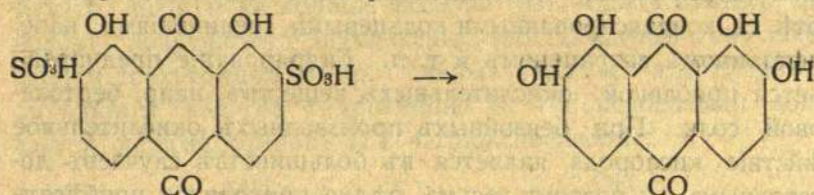
та-же кислота, при обработкѣ концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго натра, переходитъ въ 1-амидо-6-8-диокси-нафталинъ-3-сульфокислоту :



При плавлении со щелочами дисульфо- и трисульфокислоты получают самые разнообразные соединения, что находится в зависимости, главным образом, от температуры, к которой сульфокислоты в данном случае относятся различно. Напр. при плавлении хризациндисульфокислого натра с 50% раствором жидкого натра при 180—210° получают триоксиантрахинонмоносульфокислоту:



а — при 210—280° — тетраоксисоединение:



Конец первой реакции можно узнать (в данном случае) по тому признаку, что плавление застывает в густую кристаллическую массу, в то время, как другие плавления снова дѣлаются болѣе жидкими.

Итакъ, сульфогруппы в различных положениях замѣщаются гидроксильными группами с различной степенью легкости. При α — производных весьма затруднительно провести субституирование мало-мальски гладко. При известной пониженной температурѣ плавки из многих сульфогруппъ удается замѣнить гидроксильной только одну сульфогруппу. Иногда при такой пониженной температурѣ плавления происходит странствование гидроксильной группы къ другому углеродному атому ядра; напр. бензолъ-р-дисульфокислота дает при такой обработкѣ м-фенолсульфокислоту. Метилы группы, находящіяся при ядрѣ, часто окисляются въ карбоксиль. При болѣе высокой температурѣ на ряду с замѣной сульфогруппы наблюдается пере-

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

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



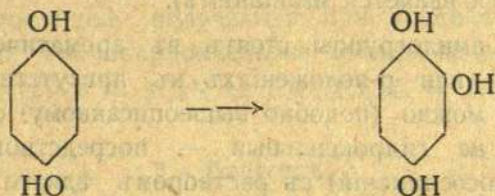
Въ общемъ конецъ плавленія узнается по опредѣленію образовавшагося натріумсульфита, а именно: пробу подкисляютъ, перегоняютъ сѣрнистую кислоту и титруютъ. Выборъ щелочи также имѣетъ рѣшающее значеніе для хода реакцій; напр. бензолсульфокислота даетъ при плавленіи съ ѣдкимъ калиемъ 96% фенола, а - съ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

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

ванной щелочью, требующее продолжительнаго времени, производить во избѣжаніе окисленія въ трубкообразныхъ автоклавахъ съ трубкой въ крышкѣ для термометра.

Выше было упомянуто, что галоидный атомъ, сидящій при углеродѣ бензойнаго ядра, въ общемъ невозможно замѣнить гидроксильнымъ; это правило нарушается въ томъ случаѣ, если въ бензойномъ ядрѣ, кромѣ галоида, находятся еще и сульфокислотныя, гидроксильныя, нитро- и карбоксильныя группы; при плавленіи такихъ соединений съ ѣдкимъ калиемъ получаютъ многоатомные фенолы; но при этомъ иногда происходитъ перегруппировка гидроксильныхъ. Такъ напр. при подобной плавкѣ изъ *m*-, *o*- и *p*-соединеній получается *m*-дифенолъ (резорцинъ).

Благодаря окислительнымъ свойствамъ расплавленнаго ѣдкаго калия и кислорода воздуха изъ одноатомныхъ феноловъ получаютъ двухатомные, изъ двухатомныхъ получаютъ трехатомные и пр. Такимъ образомъ при плавленіи съ ѣдкимъ калиемъ гидрохинона (1 4-діоксибензола) получается оксигидрохинонъ (1 2 4-тріоксибензолъ):



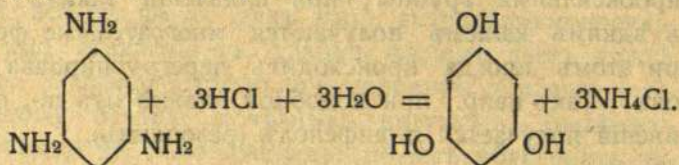
Изъ фенола получается пирокатехинъ, изъ резорцина флуороглюцинъ, изъ *m*-окси-антрахинона—ализаринъ и т. д.

Многоатомные фенолы получаютъ изъ аминифеноловъ посредствомъ діазотирования и кипяченія съ водою. Однако, эта реакція, насколько указываютъ опыты, идетъ гладко только въ томъ случаѣ, когда амидныя и гидроксильныя группы находятся въ *m*-положеніи другъ къ другу. Одновременный обмѣнъ многихъ амидогруппъ, находящихся на томъ же ядрѣ, на гидроксильныя группы при посредствѣ діазотирования, въ большинствѣ случаевъ, затруднителенъ.

Диамино- и триаминодифенилметаны и трифенилметаны переводятся посредствомъ діазотирования въ соотвѣтству-

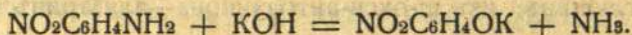
юція окси-соединенія (лейкобензеины и лейкаурины или лейкорозоловые кислоты) сравнительно легко.

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



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

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



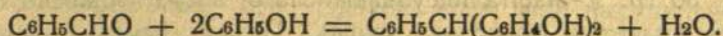
Кипяченіе продолжаютъ до прекращенія выдѣленія амміака.

Метанитроамидосоединенія, повидимому, не дають подобной реакціи.

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

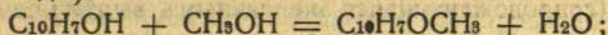
Различныя производныя феноловъ, дифенилметана и трифенилметана образуются совершенно также, какъ и соот-

вѣтствующія амидопроизводныя, посредствомъ конденсаціи галоидныхъ соединеній, альдегидовъ или кетоновъ съ монофенолами. Такъ напр. изъ бензальдегида и фенола образуется диокситрифенилметанъ (лейкобензеинъ):

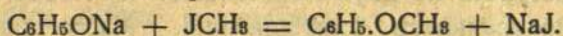


Что касается до свойствъ феноловъ, то такковыя, вслѣдствіе негативнаго характера ароматическихъ углеводородныхъ остатковъ, представляютъ собою слабыя кислоты; кислая природа ихъ настолько слаба, что соли разлагаются уже угольной кислотой.

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

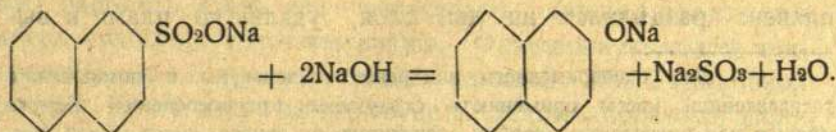


эфиры же феноловъ не могутъ быть получены подобнымъ образомъ; послѣдніе получаютъ при воздѣйствіи галоидалкилами или алкилсѣрнокислыми солями на соли фенола:



β - Нафтоль.

Литер.: Schäffer, Lieb. A. 152, 282.



Въ металлическій (платиновый, никкелевый, мѣдный или желѣзный) тигель вносятъ 90 гр. твердаго, по возможности болѣе чистаго, ѣдкаго натра, разбитаго на мелкіе куски, прибавляютъ 9 к. см. воды и, при помѣшиваніи никкелевой или мѣдной палочкой, нагрѣваютъ до 280°. Такъ какъ при плавленіи очень часто летятъ брызги расплавленной массы, то полезно надѣвать на руки перчатки, а на

глаза очки (*). Какъ только термометръ покажетъ, что температура достигла 280° (при этой температурѣ ѣдкій натръ совершенно жидокъ), начинаютъ сравнительно быстро небольшими порціями, при постоянномъ помѣшиваніи, вносить 30 гр. β -нафталинсульфоокислаго натра (плавень при этомъ дѣлается нѣсколько гуще). Пламя нѣсколько уменьшаютъ. При внесении новой порціи температура каждый разъ слегка падаетъ, поэтому новую прибавку необходимо производить послѣ того, какъ температура поднимается до прежней высоты, т. е. до 280° . Послѣ заключительной прибавки перерабатываемаго матеріала пламя немного увеличиваютъ, и поднимаютъ температуру плавня до 320° , вслѣдствіе чего плавень начинаетъ выдѣлять пары воды, вспучиваться и превращаться въ свѣтложелтую слизистую массу; настоящая реакція наступаетъ при приблиз. 310° . Послѣ того, какъ температуру поддерживали приблиз. пять минутъ на высотѣ 310 — 320° , плавень становится болѣе жидкимъ, и реакція (сопровождающаяся энергичнымъ выдѣленіемъ воды, вспѣиваніемъ и брызгами) обыкновенно заканчивается. Конецъ процесса узнаютъ по тому признаку, что желтая слизистая масса становится темнѣе и совершенно жидкой. Далѣе можно поступать по двумъ способамъ. 1) Послѣ окончанія реакціи прекращаютъ размѣшиваніе. Масса раздѣляется на два слоя; верхній слой желтобураго цвѣта, прозрачный и состоитъ главнымъ образомъ изъ нафтолнатрія съ небольшимъ количествомъ ѣдкаго натра и сульфита (-нижній слой представляетъ собою ѣдкій натрій). Послѣ того, какъ плавень раздѣлился на два слоя, удаляютъ пламя и вы-

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

черпываютъ нафтолнатрій; послѣдній растворяютъ въ горячей водѣ и разлагаютъ въ горячемъ состояніи приблиз. 15⁰/₀-ой соляной кислотой. Послѣ охлажденія нафтоль фильтруютъ черезъ полотно, промываютъ водой и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды или высушиваютъ и дестилируютъ. 2) Въ моментъ окончанія реакціи быстро выливаютъ все содержимое тигля тонкимъ слоемъ на прочную мѣдную пластинку съ загнутыми краями и оставляютъ охлаждаться. При разсматриваніи охладившейся массы замѣчаются темныя мѣста образовавшагося нафтолнатрія, не расплывшіяся по свѣтлому фону ѣдкаго натра. Послѣ охлажденія твердую массу разбиваютъ на куски, растворяютъ въ водѣ, нагреваютъ до температуры кипѣнія, переносятъ въ вытяжной шкафъ и осаждаютъ β -нафтоль концентрированной соляной кислотой, причемъ выдѣляется удушливый сѣрнистый газъ. Послѣ охлажденія жидкость переливаютъ въ дѣлительную воронку и извлекаютъ β -нафтоль встряхиваніемъ съ эфиромъ. Эфирный растворъ высушиваютъ обезвоженной глауберовой солью, затѣмъ отгоняютъ эфиръ на водяной банѣ и фракціонируютъ остатокъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится отгонять большія количества эфира и получать въ остаткѣ небольшое количество искомага продукта, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Фракціонную колбу закрываютъ пробкой, снабженной капельной воронкой, и погружаютъ въ ванну съ нагрѣтой водой. Въ капельную воронку наливаютъ эфирный растворъ и изъ нея выпускаютъ порціи послѣдняго внутрь колбы по мѣрѣ выкипанія. Фракціонную колбу примыкаютъ къ возможно болѣе длинной конденсаціонной трубкѣ. Когда весь эфиръ будетъ такимъ образомъ перегнанъ, отгоняютъ оставшійся β -нафтоль съ примѣненіемъ короткаго воздушнаго холодильника (обыкновенной стеклянной трубки). Т. к. 286⁰. Т. пл. 123⁰. Выходъ равенъ приблиз. половинѣ вѣса примѣнявшагося β -нафталинсульфоокислага натра.

Для дальнѣйшей очистки β -нафтоль перекристаллизовываютъ изъ бензола или изъ разбавленной соляной кислоты.

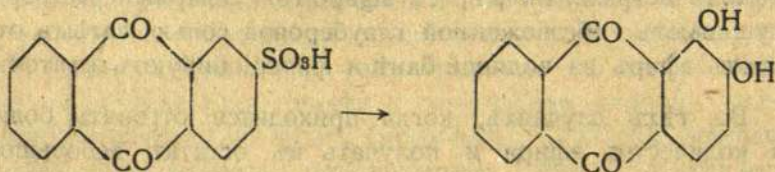
С в о й с т в а : β -нафтоль представляет собою бѣлые листочки, которые легко возгоняются. 1 ч. β -нафтола растворяется въ 75 ч. горячей воды и въ 100 ч. холодной; легко растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. Онъ растворяется также въ аммиакѣ (1 : 50), причемъ растворъ получается блѣдно-желтый.

Р е а к ц и и на β -нафтоль. При нагрѣваніи до 50° раствора β -нафтола въ крѣпкой щелочи съ хлороформомъ получается синее окрашиваніе, которое переходитъ въ зеленое, а затѣмъ въ коричневое. Растворъ β -нафтола въ водѣ не даетъ окрашиванія съ хлорной известью.

β -нафтоль имѣетъ примѣненіе гл. обр. при синтезахъ азокрасокъ.

Ализаринъ (α, β -диоксиантрахинонъ).

Лит.: Liebermann, Caro, Gräbe u. Perkin. A. Spl. 7, 300; B. 3, 359; 9, 281



Растворяютъ въ 6 частяхъ воды — 5 частей ѣдкаго натра, прибавляютъ 1—2 части β -антрахинонмоносульфоки-слага натра и концентрированного раствора 0,6—0,4 частей бертолетовой соли. Образовавшаяся смѣсь должна представлять собою при 120—130° довольно густую массу, въ противномъ случаѣ слѣдуетъ выпарить часть воды. Послѣ этого берутъ желѣзную трубку, одинъ конецъ которой закрыть, а другой обладает винтовой нарезкой и можетъ наглухо закрываться навинчивающейся шляпкой. Прочность такого прибора, представляющаго собою въ сущности авто-клавъ, испытывается на 20 атмосферъ давленія. Такую трубку наполняютъ на $\frac{2}{3}$ объема приготовленной по выше-описанному густой массой, завинчиваютъ крышку и нагрѣ-ваютъ въ продолженіе 20 часовъ, поддерживая все время температуру при 170°.

Для нагрѣванія примѣняютъ слѣдующій приборъ. Цилиндрической мѣдный сосудъ приблиз. 65 см. высоты и 13 см. въ поперечникѣ съ крѣпкими закраинами; крышка къ нему также снабжена крѣпкими соответствующими закраинами и двумя отверстиями для термометра и холодильной трубки; на нѣкоторой высотѣ отъ дна имѣется второе, ложное, дырчатое дно. Въ сосудъ наливаютъ приблизит. 240—250 гр. анилина, вкладываютъ упомянутый желѣзный цилиндръ, накладываютъ на края сосуда азбестовое плоское кольцо, закрываютъ крышкой, сильно скрѣпляютъ края винтовыми скобками, въ отверстия крышки вставляютъ воздухоохладительную трубку и термометръ, затѣмъ сосудъ навѣшиваютъ краями на кольцевой треножникъ и сильно нагрѣваютъ снизу голымъ огнемъ (такъ чтобы термометръ показывалъ точку кипѣнія анилина) до 183—185°. Если нѣтъ подъ рукой такого сосуда, то нагрѣваніе ведутъ на масляной банѣ.

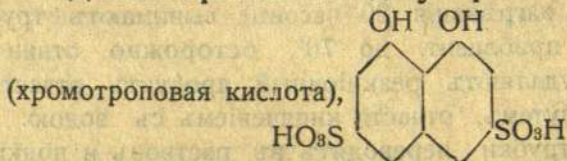
Послѣ нагрѣванія (20 часовъ) вынимаютъ трубку, охлаждаютъ приблизит. до 70°, **осторожно** отвинчиваютъ шляпку и удаляютъ реакціонный продуктъ отчасти механическимъ путемъ, отчасти кипяченіемъ съ водою. Все содержимое трубки переводятъ въ растворъ и подкисляютъ послѣдній при кипяченіи конц. соляной кислотой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

Ализаринъ отжимаютъ между листами пропускной бумаги и сушатъ при 120°. Совершенно же чистый — получается при быстрой перегонкѣ изъ маленькой реторты и кристаллизаціи изъ ледяного уксуса или нитробензола. Ализаринъ можно получить въ видѣ иглъ послѣ возгонки въ стеклянной трубкѣ въ слабой струѣ углекислаго газа. Точ. пл. ализарина 289°.

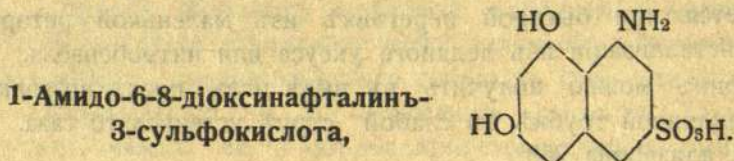
Свойства: Ализаринъ представляетъ собою краситель, извѣстный съ самыхъ древнихъ временъ и добывал-

ся изъ корня марены, который содержитъ глюкозидъ руберитиновой кислоты, $C_{26}H_{28}O_{14}$; она разлагается на ализаринъ и глюкозу при нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой. Онъ кристаллизуется въ красныхъ ромбическихъ иглахъ и возгоняется въ видѣ оранжевыхъ иглъ. Въ водѣ онъ почти нерастворимъ, въ спиртѣ—слабо (образуетъ диацетильное производное), но хорошо — въ ѣдкихъ щелочахъ (обладаетъ фенольными свойствами). Если его перегонять надъ цинковой пылью, то онъ восстанавливается въ антраценъ. Ализаринъ имѣетъ примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ — съ глиноземными протравами даетъ яркокрасные цвѣта. Кроме того, онъ примѣняется какъ индикаторъ при опредѣл. жесткости кипящей воды (красн. щелочн. растворъ даетъ желтый цвѣтъ при подкисленіи).

1-8-Діоксинафталинъ-3-6-дисульфокислота



Растворяютъ 50 гр. 1-8-амидонафтоли-3-6-сульфокислата натра въ 500 гр. пятипроцентнаго раствора ѣдкаго натра, вносятъ въ автоклавъ и нагреваютъ, при давленіи до 22,5 атмосферъ (предосторожности!), до 265° въ продолженіе 8 часовъ. Послѣ этого прекращаютъ нагреваніе, послѣ охлажденія открываютъ автоклавъ, отгоняютъ кипяченіемъ амміакъ, подкисляютъ реакціонный продуктъ соляной кислотой, причѣмъ выпадаетъ кислая натровая соль хромотроповой кислоты.



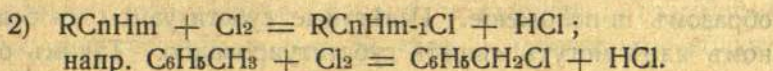
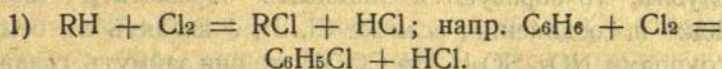
Лит.: А. Wolfrum Chemisches Praktikum. 2. Teil, pag. 289 и pag. 290.

Смѣшиваютъ 50 гр. Н-кислоты съ 250 гр. шестидесятипроцентнаго раствора ѣдкаго натра, вносятъ въ автоклавъ

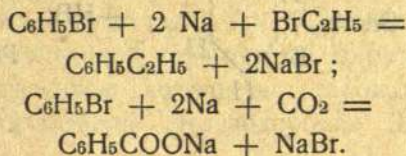
и нагрѣвають на 150° до тѣхъ поръ, пока все растворится; послѣ этого температуру медленно поднимають до 210—215°, причемъ происходитъ сплавленіе. Конецъ реакціи узнается по слѣдующему признаку. Вынутая проба не должна давать діазосоединенія амидонафтолдисульфокислоты, характерно кристаллизующейся въ видѣ тонкихъ иглъ золотистожелтаго цвѣта; вынутая проба должна при діазотированіи (бурокрасная жидкость) давать съ бензидиномъ (въ содовощелочномъ растворѣ) соетанное соединеніе фіолетоваго цвѣта. Готовый реакціонный продуктъ (плавень) растворяють въ водѣ (синяя флуоресценція) и нейтрализуютъ соляной кислотой; при охлажденіи выпадаетъ натровая соль α-амидодіоксинафталинмоносульфокислоты въ видѣ игольчатыхъ кристалловъ.

Введеніе галоида.

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



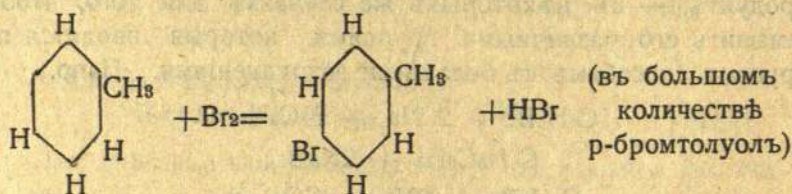
При этомъ преслѣдуются слѣдующія цѣли. Галоидъ вводятъ въ ароматическій радикалъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ для того, чтобы получить галоидопроизводное, какъ конечный продуктъ, — въ нѣкоторыхъ же случаяхъ для того, чтобы замѣнить его различными группами, которыя вводятся по другимъ способамъ съ большими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

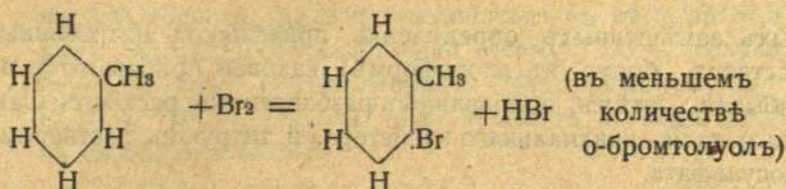


Галоидныя производныя, у которыхъ галоидъ находится въ боковой цѣпи жирнаго ряда, примѣняются также для приготовления ароматическихъ спиртовъ, альдегидовъ и кислотъ.

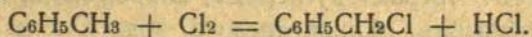
Если мы имѣемъ дѣло съ ароматическими углеводородами, обладающими боковою цѣпью, то, смотря по желанію, можно ввести галоидъ въ ядро или въ боковую цѣпь. Въ данномъ случаѣ пользуются свѣтомъ и температурой. Въ то время, какъ, напр. при обработкѣ галоидомъ бензола, безразлично—ведется-ли такая реакция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

Если дѣйствовать галоидомъ на ароматическое соединеніе въ присутствіи переносителя галоида при обыкновенной температурѣ и въ разсѣянномъ свѣтѣ, то галоидъ всегда входитъ въ ядро, причемъ вступаетъ преимущественно въ р-мѣсто и отчасти въ о-мѣсто по отношенію къ боковой цѣпи. Если бензойное ядро содержитъ уже галоидъ, то второй галоидъ всупадаетъ въ р-мѣсто къ первому. Въ общемъ: если входятъ Cl, Br и J въ Cl-Br-, J-бензолъ, фенолъ, анилинъ и толуолъ, то образуются главнымъ образомъ р-, часто о- и рѣдко m-соединенія; если же Cl, Br, J входятъ въ бензолъ съ группами NO₂, SO₃H или COOH, то они займутъ главнымъ образомъ m-положеніе. Извѣстные субституэнты въ бензойномъ ядрѣ могутъ мѣшать субституированію. Такимъ образомъ, при обработкѣ на холоду и вообще при болѣе низкой температурѣ толуола, напр. бромомъ, реакція идетъ по слѣдующимъ двумъ уравненіямъ :





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



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

Вступленіе галоида въ боковую цѣпь происходитъ по законамъ, выяснившимся при введеніи галоидовъ въ производныя жирнаго ряда. Такимъ образомъ при предѣльных углеводородахъ галоидъ поступаетъ преимущественно къ углеродному атому, болѣе бѣдному водородомъ ; галоидный атомъ, поступающій вслѣдъ за тѣмъ, располагается вблизи перваго атома галоида. У кислотъ галоидъ поступаетъ къ углеродному атому, сосѣднему съ карбоксилемъ. При кислородосодержащихъ тѣлахъ галоидъ присоединяется къ тому углеродному атому, который соединенъ съ кислородомъ. Ненасыщенныя соединенія присоединяютъ галоидъ въ большинствѣ случаевъ довольно легко. Въ послѣднемъ случаѣ дѣло ведутъ слѣдующимъ образомъ. Если обстоятельства благоприятствуютъ, то галоидъ прибавляютъ къ раствору вещества до наступающей характерной окраски, или присоединяютъ опредѣленное количество галоида посредствомъ пропусканія или внесенія углеводорода. Для количествен-

ных замѣщенныхъ опредѣленій примѣняютъ нитрованный растворъ брома (въ хлороформѣ), каковой прибавляютъ въ избытокъ; затѣмъ, прибавляютъ разбавленный растворъ іодистаго калия, крахмального клейстера, и титруютъ растворомъ тиосульфата.

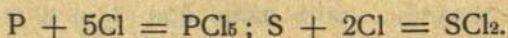
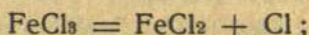
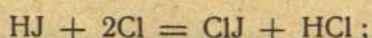
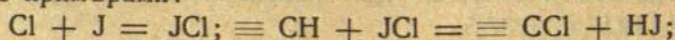
Для хлорирования примѣняютъ жидкій или газообразный хлоръ, получаемый по общему способу или электролитическимъ путемъ. Хлорируемое вещество обрабатываютъ даннымъ галоидомъ или какъ таковое, или въ растворѣ или въ суспензированномъ состояніи. Какъ растворяющее средство служатъ: тетрахлоруглеродъ, хлороформъ, ледяной уксусъ, нитробензолъ, сѣрная кислота, вода и т. д. Если необходимо, чтобы хлоръ дѣйствовалъ *in statu nascendi*, то вещество растворяютъ или взмучиваютъ въ соляной кислотѣ и прибавляютъ двухромокислаго калия, калийхлората или хлорной извести. По одному способу хлоръ пропускаютъ черезъ углеводородъ, нагрѣтый до кипѣнія или выставленный на солнце или снабженный переносителемъ хлора; по другому способу углеводородъ нагрѣваютъ съ веществомъ, отдающимъ хлоръ, напр. треххлористый іодъ, пятихлористая сурьма и др. Такъ какъ хлоръ можетъ замѣстить большее количество водородныхъ атомовъ, чѣмъ это желательно, то является необходимость пользоваться имъ въ ограниченномъ количествѣ, что въ виду его газообразности довольно затруднительно. Въ этомъ случаѣ пользуются періодическимъ опредѣленіемъ увеличенія вѣса тѣла при пропусканіи хлора; необходимая же прибавка въ вѣсѣ опредѣляется предварительнымъ вычисленіемъ. Такимъ образомъ обработка хлоромъ затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что приходится улавливать моментъ, когда хлорированіе дойдетъ до желаемой степени; это достигается періодической провѣркой вѣса хлорируемаго тѣла и прекращеніемъ пропуска хлора, лишь только обнаружится необходимая прибавка въ вѣсѣ. Напр., такъ какъ одна вѣсовая молекула толуола (92) при переходѣ въ бензилхлоридъ присоединяетъ одинъ атомъ хлора и отдаетъ одинъ атомъ водорода, то прибавка въ вѣсѣ опредѣлится цифрою 34,5 ($\text{Cl-H} = 35,5-1$); 100 вѣсовыхъ

частей толуола должны увеличиться въ вѣсѣ на 37,5 вѣсовыхъ частей; соотвѣтственно этому 100 ч. толуола при переходѣ въ бензальхлоридъ увеличиваются на 75 ч. (2.37,5); 100 ч. толуола при переходѣ въ бензотрихлоридъ — на 112,5 ч. (3.37,5).

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

Вполнѣ надежно это взвѣшиваніе только тогда, когда HCl или удаляется вполнѣ, какъ при работѣ при повышенной температурѣ, или будетъ вполнѣ связана благодаря обильной прибавки растворяющаго средства. Если хотятъ пропустить опредѣленное количество хлора, то его выдѣляютъ изъ опредѣленнаго количества двухромокислаго калия и соляной кислоты, причемъ въ концѣ пропускаютъ хлоръ. Дѣйствіе хлора можетъ быть смягчено смѣшеніемъ струи его съ воздухомъ или угольной кислотой, разбавленіемъ раствора вещества и соотвѣтствующимъ охлажденіемъ. Дѣйствіе хлора значительно усиливается: 1) нагрѣваніемъ обрабатываемаго тѣла, 2) непосредственнымъ дѣйствіемъ прямого солнечнаго свѣта, 3) примѣненіемъ т. н. галоидныхъ переносителей. Галоидными переносителями называютъ такія соединенія, которыя въ состояніи образовать высшія галоидныя соединенія, распадающіяся на первоначальныя соединенія и свободный галоидъ; этотъ послѣдній дѣйствуетъ такимъ образомъ „in statu nascendi“ и слѣдов. энергично. Къ переносителямъ относятся: іодъ, треххлористая сурьма, хлористый алюминій, хлорное желѣзо, пятихлористый фосфоръ, грубые желѣзные опилки, сѣра, красный фосфоръ и др. Непрерывное дѣйствіе этихъ переносителей основывается на образованіи легко отщепляющихъ галоидъ и болѣе способныхъ къ реакціямъ соединеній. Такъ какъ эти соединенія всегда снова регенерируются, то ихъ слѣду-

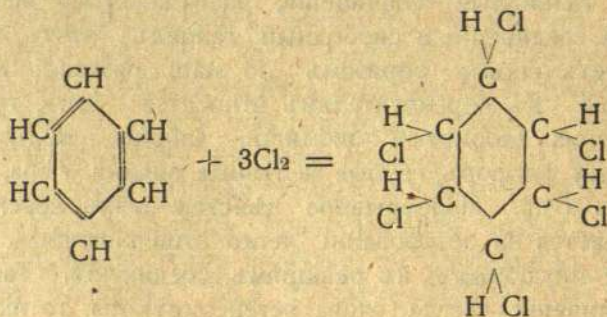
еть прибавлять только въ незначительномъ количествѣ (1 %); они примѣняются или въ готовомъ видѣ, или образуются во время реакціи изъ элементовъ. Пояснимъ сказанное примѣрами:



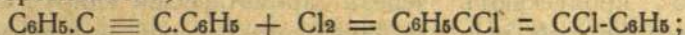
Хлорная сѣра и хлорный фосфоръ, которые примѣняются для хлорирования алифатическихъ кислотъ, образуютъ изъ нихъ интермедіарно хлориды; хлориды переходятъ съ кислотами въ ангидриды, которые легко хлорируются и расщепляются образующейся соляной кислотой. Хлористый алюминій образуетъ съ ароматическими углеводородами соединения, которыя болѣе способны къ реакціямъ, чѣмъ самъ углеводородъ.

Если при субституціи реакціонной смѣси необходимо удалить выдѣляющуюся HCl , то вносятъ соотвѣтствующее количество калийхлората, который вводитъ въ реакцію и хлоръ соляной кислоты; если же необходимо исключить только нѣкоторыя кондензаціонныя явленія, то въ смѣсь вносятъ CaCO_3 , чтобы связать кислоту.

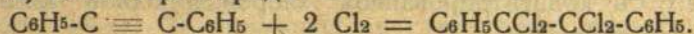
При чрезчуръ энергичномъ воздѣйствіи хлоромъ углеродная цѣпь иногда разрывается, т. е. размыкаются двойныя или центрическія связи. При солнечномъ свѣтѣ бензолъ можетъ воспринять шесть атомовъ хлора, причемъ образуется бензолгексахлоридъ, но реакція идетъ съ трудомъ:



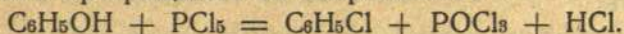
При углеводородахъ ацетиленоваго ряда могутъ образоваться насыщенные и ненасыщенные продукты присоединенія смотря по тому: будутъ-ли восприняты два или четыре атома хлора; напр. толанъ даетъ сначала толандихлоридъ (дихлорстильбенъ):



затѣмъ, толантетрахлоридъ:



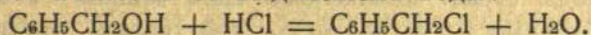
Хлоръ можно ввести въ хроматическое ядро и другими способами; напр. гидроксильная группа, стоящая въ ядрѣ, можетъ быть замѣщена хлоромъ посредствомъ пятихлористаго фосфора; напр. феноль при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ превращается въ хлорбензолъ:



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

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

Хлороалкильные соединенія можно получить помощію обыкновеннаго процесса этерификаціи изъ спиртовъ и хлороводородныхъ кислотъ, причемъ водородъ послѣднихъ замѣщается алкиломъ съ выдѣленіемъ воды:



Такимъ родомъ реагируютъ только настоящіе спирты, т. е. такія ароматическія соединенія, у которыхъ гидроксильная группа находится въ боковой цѣпи жирнаго ряда. Слѣдов. можно по этому способу приготовить бензилхлоридъ ($C_6H_5CH_2Cl$) изъ бензилалкоголя, но не хлортолуоль ($Cl.C_6H_4.CH_3$) изъ фенолтолуола.

Гидроксильная группа, стоящая при ядрѣ, не можетъ быть замѣщена хлоромъ по этому способу. Такъ какъ при реакціи выдѣляется вода, которая препятствуетъ успѣшному

ходу введенія галоида, то необходима прибавка веществъ, связывающихъ воду; къ такимъ веществамъ относятся: хлористый цинкъ, сѣрная кислота и др.

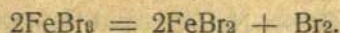
Можно, однако, обойтись и безъ этихъ прибавокъ, а именно: пропускаютъ черезъ ароматическій спиртъ сухой хлороводородный газъ въ большомъ избыткѣ или нагрѣваютъ его съ концентрированной хлороводородной кислотой подъ давленіемъ.

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

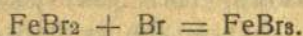
Вещество можно растворить въ эфирѣ, спиртѣ, хлороформѣ, сѣрнистомъ углеродѣ, тетрахлористомъ углеродѣ, сѣрной кислотѣ и др. Необходимое количество брома можно отвѣсить или накапать изъ бюретки; въ послѣднемъ случаѣ слѣдуетъ принять во вниманіе, что уд. в. брома 3,18. слѣдуетъ также принять во вниманіе, что выдѣляющійся при субституированіи НВг увлекаетъ съ собою и пары брома; для такихъ потерь слѣдуетъ прибавить около 5⁰/₁₀₀. Если данное вещество бромится очень легко, то бромъ можно примѣнять въ видѣ бромной воды, раствора въ сѣрнистомъ углеродѣ или ледяномъ уксусѣ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ тѣло легко бромится парами брома, такое вещество насыпается тонкимъ слоемъ на стеклянной пластинкѣ и помѣщается подъ стекл. колоколомъ надъ чашкой съ бромомъ. Если необходимость заставляетъ дѣйствовать бромомъ или его растворомъ постепенно и осторожно, то для этого пользуются капельной воронкой иногда даже съ капиллярнымъ отверстіемъ. Если бромирование идетъ съ трудомъ, то обработка ведется при нагрѣваніи въ открытомъ сосудѣ или въ запаянной трубкѣ. Если жидкій бромъ дѣйствуетъ черезчуръ энергично, то на вещество дѣйствуютъ парами брома, причемъ вещество помѣщаютъ подъ стекляннымъ колпакомъ рядомъ съ чашкой брома или пропускаютъ черезъ двѣ промывныя склянки, изъ которыхъ одна содержитъ

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

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



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



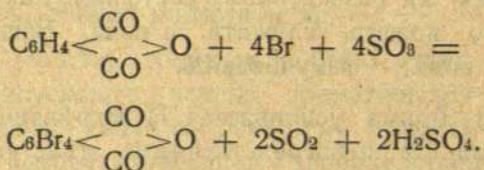
Вмѣсто бромнаго желѣза можно примѣнять и бромистое желѣзо или безводное хлорное желѣзо; хлорное желѣзо взаимодействуетъ съ выдѣляющейся бромистоводородной кислотой образуя бромное желѣзо и соляную кислоту:



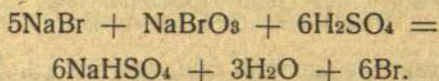
Дѣйствіе бромистаго алюминія объясняется тѣмъ, что онъ, будто-бы, даетъ съ углеводородомъ двойное соединеніе, которое болѣе способно къ реакціи, чѣмъ одинъ углеводородъ.

Если прибавить къ бромлируемому веществу бромъ, затѣмъ, іодъ, сѣру, фосфоръ, желѣзо, алюминій и др., то образуются ихъ бромиды, которые дѣйствуютъ по вышеописанному: напр. $\text{J} + \text{Br} = \text{JBr}$. Нѣкоторые изъ нихъ отдаютъ бромъ цѣликомъ, а нѣкоторые (напр. бромное желѣзо, какъ выше) часть послѣдняго въ атомистическомъ состояніи, — остатокъ же во всѣхъ случаяхъ снова соединяется съ бромомъ; такимъ образомъ и при этомъ способѣ малыя количества переносителя въ состояніи атомистически переносить большія количества брома.

Дымящаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ при этомъ, напр. слѣдующимъ образомъ :



Если нужно, чтобы бромъ дѣйствовалъ насцирующимъ образомъ, то прибавляютъ къ раствору вещества соответствующее количество бромистаго натрія и натрійбромата, а затѣмъ сѣрной кислоты въ необходимомъ для реакціи количествѣ:

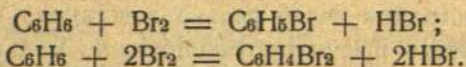


Насцирующий бромъ можетъ при случаѣ дѣйствовать и окисляющимъ образомъ, такъ какъ разлагаетъ воду и выдѣляетъ кислородъ: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} = 2\text{HBr} + \text{O}$.

При прямомъ субституированіи получаютъ въ большинствѣ случаевъ смѣсь различныхъ продуктовъ.

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ непосредственно субституирующимъ образомъ, а именно — первый все таки наиболѣе сильно. Дѣйствіе брома, въ присутствіи переносителей, проявляется въ полной силѣ уже при болѣе низкихъ температурахъ. Смотри по количеству примѣняемаго брома можно одновременно субституировать одинъ или многіе водородные атомы. Напр. при энергичномъ бромированіи (при солнечномъ свѣтѣ) бензола можно замѣнить бромомъ въ концѣ концовъ всѣ водородные атомы и получить бензолгексабромидъ, C_6Br_6 . Такъ какъ водородные атомы, субституированные бромомъ, соединяются съ бромомъ образуя бромоводородъ, то для введенія каждаго бромнаго атома, необходимо примѣнять молекулу, т. е. два атома брома. Къ числу неудобствъ относится то обстоятельство, что даже при теоретически вычисленныхъ количествахъ брома никогда не образуется чистый продуктъ, но всегда смѣсь таковыхъ. Чаще всего происходитъ такъ, что часть углеводорода оста-

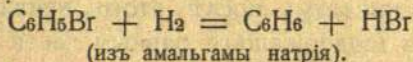
ется не бромированной, за то другая часть бромруется выше; напр.:



Однако, въ большинствѣ случаевъ, удается безъ всякихъ затрудненій отдѣлить главный субституціонный продуктъ отъ побочныхъ продуктовъ посредствомъ дестилляціи или кристаллизаціи. Сильно затрудняютъ очистку гексабромзамѣщенный и другіе замѣщенные продукты, главнымъ образомъ въ томъ случаѣ, если таковая ведется помощію дестилляціи, такъ какъ они при этомъ разлагаются. Въ этомъ случаѣ поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Сырой продуктъ кипятятъ долгое время со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия или натрія; при этомъ отъ замѣщенныхъ продуктовъ отнимается половина присоединеннаго брома вмѣстѣ съ равнымъ количествомъ водородныхъ атомовъ, причемъ они переходятъ въ такія замѣщенные производныя, которыя уже мало мѣшаютъ при дальнѣйшей очисткѣ; напр.: C_6Br_6 переходитъ въ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$. Выдѣляющійся бромоводородъ нейтрализуется растворенной въ спиртѣ щелочью (*).

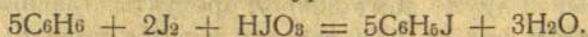
Іодъ какъ таковой (въ противоположность Cl и Br , никогда не дѣйствуетъ прямо субституирующимъ образомъ, такъ какъ образующаяся іодоводородная кислота, благодаря своему восстанавливающему дѣйствию, затрудняетъ ходъ реакціи; поэтому необходимо примѣненіе веществъ, связывающихъ эту кислоту или прибавка окислительныхъ веществъ; къ такимъ веществамъ относятся іодная кислота, окись свинца, окись ртути, натровыя соли слабыхъ кислотъ (напр. бура), азотная кислота, дымящаяся сѣрная кислота и др. Въ общемъ іодъ воспринимается не такъ легко, какъ хлоръ и бромъ; напр. іодъ не дѣйствуетъ на толанъ при обыкновенной температурѣ или въ растворѣ; при плавленіи съ іодомъ получается ди-іодидъ. Субституируваніе іодомъ осуществля-

(*) При обработкѣ амальгамою натрія бромъ можно снова замѣнить водородомъ; напр.:

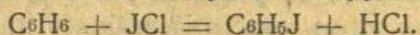


ется только съ трудомъ и при совершенно опредѣленныхъ условіяхъ. Какъ уже было упомянуто, образующійся іодоводородъ, благодаря своей сильно возстановляющей способности, дѣйствуетъ прямо противоположно желанной реакціи; поэтому необходимо примѣненіе обезвреживающихъ средствъ, а именно: щелочей, окиси ртути, іодной кислоты и пр.

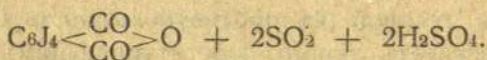
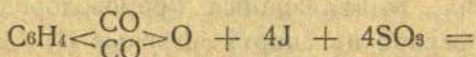
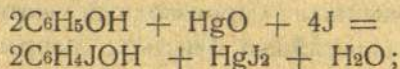
Іодируемое вещество нагревается въ трубкѣ вмѣстѣ съ іодомъ и іодной кислоты (или окисью ртути и пр.), причѣмъ реакція идетъ согласно слѣд. уравненію:



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



Характеръ дѣйствія другихъ окислительныхъ веществъ поясняется слѣдующими уравненіями:

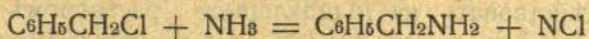


Растворяющимъ средствомъ (для іода и обрабатываемаго вещества) могутъ служить: ацетонъ, эфиръ, нефтяной эфиръ, сѣрнистый углеродъ, щелочныя жидкости, растворъ буры и растворъ іодистаго калия. Окислительное вещество вносятся въ реакціонную смѣсь малыми порціями. Дымящаяся сѣрная кислота дѣйствуетъ только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

свободная щелочь не желательна, то іодирують въ 10⁰/о-омъ растворѣ буры.

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

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



бензиламинъ;

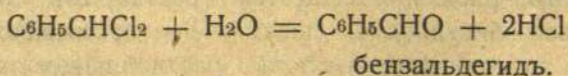
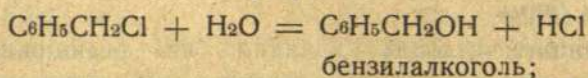


бензилацетатъ;



бензилціанидъ.

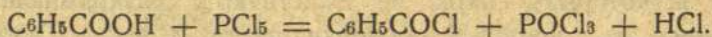
При кипяченіи съ водою образуются:



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

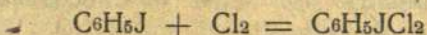
Въ общемъ, галоидозамѣщенные продукты въ боковой цѣпи выказываютъ отношенія аналогичныя таковымъ жирнаго ряда.

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

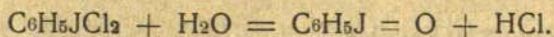


Бензоилхлоридъ представляетъ собою жидкость. Онъ разлагается водою съ большимъ трудомъ, чѣмъ нѣкоторыя другія соединенія, напр. ацетилхлоридъ. Другія соотношенія бензоилхлорида сходны съ нормальнымъ кислотнымъ хлоридомъ.

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

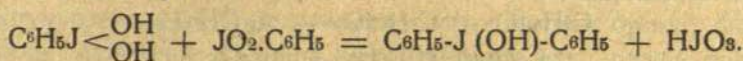


Если подѣйствовать на іодидхлоридъ растворомъ ѣдкаго натра, то два хлорныхъ атома замѣщаются кислороднымъ атомомъ и получаютъ іодозосоединеніе (іодозобензолъ):

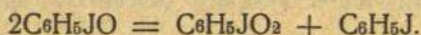


Какъ побочный продуктъ образуется іодиніумоснованіе: послѣднее образуется, по всей вѣроятности, благодаря слѣд. побочнымъ реакціямъ: незначительная часть іодозобензола (гипотет. гидратъ іодозобензола) окисляется въ іодозобен-

золь, который конденсируется съ іодозобензоломъ и образуетъ дифениліодиніумгидроксидъ (причемъ выдѣляется іодная кислота):

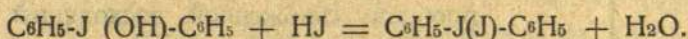
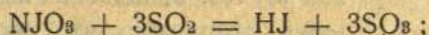


Приведенное предположеніе, что въ данномъ случаѣ играетъ роль образованіе іодобензола подтверждается тѣмъ обстоятельствомъ, что если нагрѣть іодозотѣломъ осторожно до приблиз. 100°, то оно воспринимаетъ (вслѣдствіе самоокисленія) одинъ атомъ кислорода и переходитъ въ іодосоединеніе (іодобензолъ):



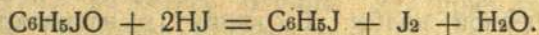
Подобныя тѣла можно получить, если іодозосоединенія обработать водянымъ паромъ.

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

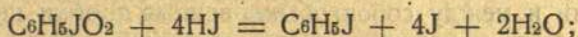


Іодозобензолъ при нагрѣваніи съ ледянымъ уксусомъ образуетъ уксуснокислый іодозобензолъ $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OOCCH}_3)_2$.

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



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



съ кислотами они не могутъ образовывать солей.

обкручивают трубки и вдавливают ножичкомъ въ коническія горла колбъ и между собой.

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

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

Какъ только пройдетъ главная реакція, то удаляютъ ледяную воду и осторожно нагрѣваютъ маленькимъ пламенемъ до тѣхъ поръ, пока не перестанутъ замѣчаться поверхъ темноокрашенной жидкости красныя пары брома. Послѣ этого колбу разобщаютъ, реакціонный продуктъ промываютъ много разъ водой, соединяють съ холодильникомъ, и перегоняють водянымъ паромъ. Въ пріемникъ вначалѣ переходитъ главнымъ образомъ жидкій (маслообразный) монобромбензолъ, затѣмъ въ холодильникъ начинаютъ выдѣляться кристаллы дибромбензола, тогда переменяють пріемникъ и продолжаютъ дистилляцію до тѣхъ поръ, пока не перейдетъ весь дибромбензолъ.

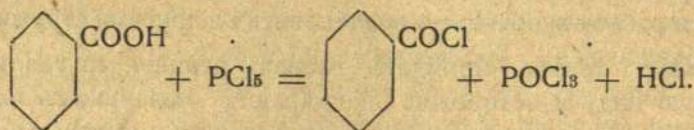
Жидкій монобромбензолъ отдѣляютъ отъ воды помощью дѣлительной воронки, высушиваютъ хлористымъ

кальціемъ и подвергаютъ фракціонной дестилляціи, приче́мъ улавливають въ отдѣльный приѣмникъ ту часть, которая переходитъ въ предѣлахъ 140—170°; затѣмъ эту часть перегоняютъ еще разъ и собираютъ то, что переходитъ въ предѣлахъ 150—160°; это и будетъ сравнительно чистый монобромбензолъ; т. к. чистаго бромбензола = 155°. Выходъ приблиз. 55—70 гр.

Тѣ части, которыя остались въ колбѣ послѣ двукратной дестилляціи, кипящія выше 170°, заключающія въ главной массѣ дибромбензолъ, еще теплая выливаютъ въ маленькую кристаллизационную чашечку (или на часовое стеклышко), гдѣ они и застываютъ. Твердый дибромбензолъ отдѣляютъ отъ воды, соединяютъ съ застывшей въ кристаллизационной чашкѣ массой, прессуютъ между листами пропускной бумаги и перекристаллизовываютъ изъ спиртового раствора, приче́мъ получаютъ безцвѣтные кристаллы р-дибромбензола. Т. пл. 89°.

Хлористый бензоиль, C_6H_5COCl .

Лит.: Ber. (1886) 19, 3218; Ber. (1888) 21, 2744; (1890), 23, 2962, 3430; 17, 2545. Cohours: A. chim. phys. (1848) [3] 23, 334; о полученіи хлорангидридовъ при помощи хлорсульфонової кисл. (SO_2OHCl), см. Ber. 15, 1114.



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

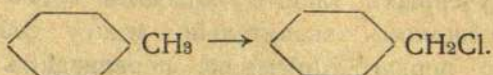
оставляют некоторое время стоять, затѣмъ умѣренно (короткое время) нагрѣваютъ на водяной банѣ до полного превращенія въ жидкость (реакція кончена, когда вся бензойная кислота перейдетъ въ растворъ) и приступаютъ къ повторной фракціонной дестилляціи, такъ какъ при этой реакціи образуется смѣсь небольшого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

чекъ кипѣнія. Такимъ образомъ собираютъ погонь, кипящій приближ. при 105 до 115° съ почти чистымъ фосфор-оксихлоридомъ и—погонь, кипящій въ предѣлахъ 195—205°, съ почти чистымъ бензоилхлоридомъ. Настоящая т. к. бензоилхлорида 200°. Выходъ 90 % теоріи.

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

Бензилхлоридъ.

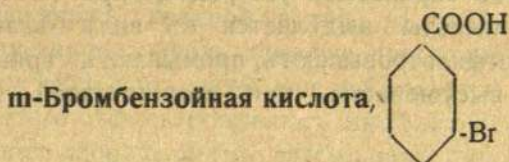
Лит.: Н. И. Курсановъ: Ж. Р. Х. О. (1906 г.) 38, 1304; Beilstein, Geitner: Lieb. A. (1866) 139, 332. Cannizzaro: Lieb. A. (1855 г.), 96, 246; Schram: Ber. (1885), 18, 608.



Работа производится въ вытяжномъ шкафу. Въ колбу, емкостью приближ. 300 к. с., вносятъ 100 гр. чистаго передестиллированнаго толуола и взвѣшиваютъ, затѣмъ закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и газопроводной стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы. Колбу стараются помѣстить въ наиболѣе свѣтломъ мѣстѣ. Содержимое ея нагрѣваютъ до умѣреннаго кипѣнія и одновременно пропускаютъ довольно сильную струю сухого хлора. Эту операцію прерываютъ въ тотъ моментъ, когда прибавка въ вѣсъ колбы и реакціонной жидкости достигнетъ 37 гр., что соотвѣтствуетъ вступленію одного атома хлора. Послѣ этого полученный продуктъ подвергаютъ фракціонной перегонкѣ. Сначала переходитъ неизмѣнившійся толуолъ, затѣмъ идетъ главный продуктъ бензилхлоридъ, кото-

рый улавливаютъ въ предѣлахъ отъ 160 до 190°; въ остаткѣ получается смѣсь продуктовъ болѣе богатыхъ хлоромъ. Для большей чистоты бензилхлорида полученную фракцію ректифицируютъ. Для этого примѣняютъ колбу съ высокой дефлегматорной трубкой различныхъ системъ. Т. к. чистаго бензилхлорида 176°. Выходъ около 50 гр.

С в о й с т в а. Бензилхлоридъ представляетъ собою жидкость, сильно раздражающую глаза. Имѣетъ примѣненіе для введенія бензильной группы (см. пригот. бензилціанида) и др. цѣлей.



Лит.: Hübner, Ohly, Philipp, A. 143, 233; Angerstein, A. 158, 5.

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

ная кислота, которую очищают повторной кристаллизацией из горячей воды. Выходъ 7 гр.

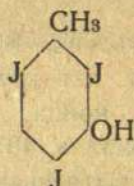
Дибромкоричная кислота,

(бромидъ коричной кислоты), $C_6H_2.CHBr.CHBr.COON$.

Лит.: Fittig, Binder, A. 195, 140.

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

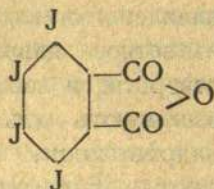
Три-іодъ-т-крезоль,



Лит.: Kornblum, Journal für praktische Chemie [2] 39, 297.

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

Ангидридъ тетраіодфталево́й кислоты,



Растворяютъ 10 гр. ангидрида фталевой кислоты въ 60 гр. дымящейся сѣрной кислоты (50—60 % содержанія ангидрида) и нагрѣваютъ до 90—100°; затѣмъ осторожно вносятъ 40 гр. іода и послѣ внесенія послѣдней порціи на-

грѣваютъ до 180° до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе газа. Реакціонный продуктъ выдѣляется въ видѣ кристалловъ, послѣдніе отдѣляютъ отъ кислоты, промываютъ водой, содержащей сѣрнистую кислоту и просушиваютъ.

Фенилюдидхлоридъ, $C_6H_5.JCl_2$.

Литер.: J. рг. 33, 154, В. 25, 3494; 26, 357; 25, 2632.

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

Полученіе кислотныхъ эфировъ.

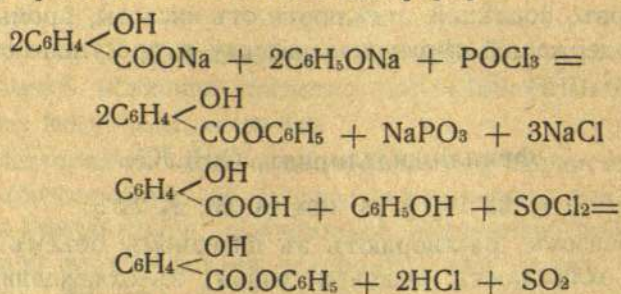
Общій способъ полученія кислотныхъ эфировъ основывается на примѣненіи средствъ, связывающихъ воду. Сама операція носитъ названіе ацилированія (подъ этимъ подразумѣвается введеніе кислотнаго остатка въ гидроксильную группу) и поясняется слѣдующей общей формулой.



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

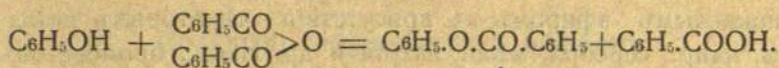
Для препаративныхъ цѣлей поступаютъ въ большинствѣ случаевъ слѣдующимъ образомъ. Смѣшиваютъ кислоту со спиртомъ или натровой солью послѣдняго и прибавляютъ водоотнимающее средство, напр. сѣрную кислоту, фосфор-

ный хлоридъ, фосфорный оксихлоридъ, тионилхлоридъ и пр. Реакціи протекають согласно слѣд. формуль :



Весьма легко получаютъ монофеноловые эфиры сѣрной кислоты, фениль-сѣрныя кислоты, крезиль сѣрныя кислоты и т. д. Они образуются уже при нагрѣваніи фенолокаліевыхъ солей съ калий-пиросульфатомъ въ водномъ растворѣ. Кислотные ангидриды легко реагируютъ съ фенолами, причемъ образуются: одна молекула эфира и одна молекула свободной кислоты. Этотъ способъ, главнымъ образомъ, примѣняется для ацетилированія какихъ либо гидроксильныхъ группъ. Реакція осуществляется при простомъ кипяченіи гидроксильныхъ соединеній съ уксуснокислымъ ангидридомъ, причемъ къ реакціонной смѣси прибавляется безводная соль уксуснокислаго натра. Ацетилированіе часто примѣняется для обезвреживанія гидроксильныхъ группъ въ тѣхъ случаяхъ, когда онѣ мѣшаютъ правильности хода намѣченной реакціи. Напр. въ то время, какъ свободные фенолы реагируютъ съ діазосоединеніями образуя азосоединенія, ихъ ацильныя соединенія уже не способны къ этому. Ацетилированіе облегчаетъ полученіе въ чистомъ видѣ весьма многихъ соединеній, такъ какъ, напр. ацетаты, въ большинствѣ случаевъ кристаллизуются гораздо лучше, чѣмъ свободные спирты. Наконецъ, ацетилированіе даетъ возможность переводить всѣ гидроксильныя соединенія въ сравнительно индифферентныя тѣла, изъ которыхъ первыя получаютъ обратно безъ всякихъ затрудненій. Ацетилхлоридъ рѣдко примѣняется для ацетилированія. Этерификація помощью ангидрида бензойной кислоты производится слѣд. образомъ. Спиртъ нагрѣвають съ небольшимъ излишкомъ ангидрида

въ продолженіе 2—4 часовъ до 150—170°. Продуктъ реакціи обрабатываютъ эфиромъ, а затѣмъ разбавлен. растворомъ ѣдкаго натра, причеиъ извлекается образовавшаяся бензойная кислота. Растворъ эфировъ дестиллируютъ; остатокъ очищаютъ дестилляціей или кристаллизаціей. Слѣдующее уравненіе поясняетъ сказанное:



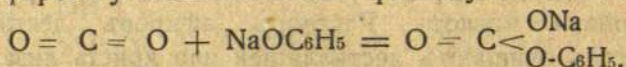
Кислотные хлориды реагируютъ съ натровыми соединеніями спиртовъ (алкоголятами) съ образованіемъ сложныхъ эфировъ. Въ большинствѣ случаевъ достаточно растворить фенолъ въ водной щелочи, и растворъ взбалтывать съ хлоридомъ кислоты. Подобный способъ веденія дѣла носить общее названіе „реакціи Schotten-Baumann'a“.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

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

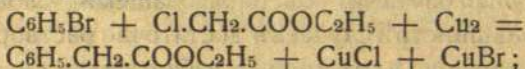
При воздѣйствіи кислотныхъ хлоридовъ или ангидридовъ на спирты получаютъ не только эфиры органическихъ кислотъ, но и таковыя неорганическихъ, напр. фосфорной и угольной кислотъ; послѣдніе получаютъ посредствомъ хлорокиси фосфора или пропусканія фосгеноваго газа въ растворъ алкоголята натрія.

Обыкновенная угольная кислота даетъ продукты присо-

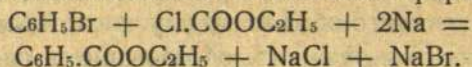
единенія съ натровыми или калиевыми солями феноловъ при обыкновенной температурѣ, причемъ получаются соли феноловыхъ эфировъ угольной кислоты—фенилоуглекислыя соли:



Ароматическіе галоидалкилы образуютъ эфиры съ хлоруксуснокислымъ эфиромъ въ присутствіи нѣкоторыхъ металловъ, напр., серебра, мѣди, натрія и др. Напр., бромбензолъ съ хлоруксуснокислымъ эфиромъ (и мѣдью) даетъ эфиръ фенилуксусной кислоты:



бромбензолъ съ хлоруглекислымъ эфиромъ (въ присутствіи натрія) даетъ бензойнокислый этиловый эфиръ:



Бензойнокислый этиловый эфиръ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Лит.: Carius, A. 110, 210.

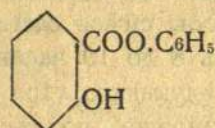
Въ колбу наливаютъ 200 гр. абсолютнаго спирта, прибавляютъ 50 гр. бензойной кислоты и помѣшиваютъ до полного растворенія. Въ этотъ растворъ пропускаютъ при обыкновенной температурѣ сильную струю сухой (пропущ. черезъ конц. H_2SO_4) газообразной соляной кислоты до полного насыщенія, а именно: до тѣхъ поръ, пока послѣдняя, послѣ охлажденія реакціонной жидкости, не начнетъ выдѣляться изъ колбочки, наглядно указывая на то, что поглощеніе закончено. Реакціонную смѣсь оставляютъ стоять нѣсколько часовъ, затѣмъ нагреваютъ на водяной банѣ въ продолженіе часа. Если работа удалась, то взятая проба не должна давать съ водой твердаго вещества, указывающаго на присутствіе неизмѣнившейся бензойной кислоты, но должна выдѣлять маслянистое вещество, т. е. получаемый эфиръ. Послѣ этого спиртъ отгоняютъ на водяной банѣ, остатокъ обрабатываютъ излишкомъ холоднаго раствора соды (чтобы удалить соляную кислоту и неизмѣнившуюся бензойную кислоту. Теплый растворъ соды, кромѣ этого, обмылить

часть эфира). Затѣмъ извлекають продуктъ встряхиваніемъ съ эфиромъ, фильтруютъ, выпариваютъ эфиръ; остатокъ высушиваютъ помощью чистаго прокаленного (изъ двууглекислаго калия) углекислаго калия. Въ заключеніе сырой эфиръ подвергаютъ фракціонной перегонкѣ. Выходъ около 45 гр. Т. к. 212°.

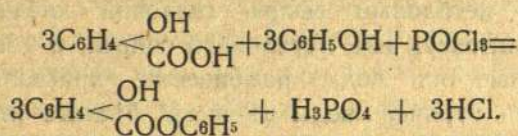
Полученіе жирнокислыхъ эфировъ терпеновыхъ спиртовъ.

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

Салоль,
(фениловый эфиръ салициловой кислоты.



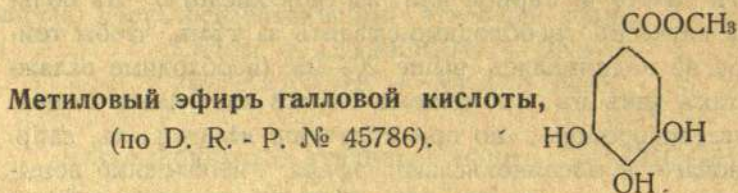
Литер.: Milch: Lieb. An. 273, 82; Seifert: Journ. prakt. Chem. 31, 472 (1885); Nencki, v. Heyden: D. R. P. 38973, 43713; Graebe Eichengrün: Lib. An. 269, 324.



Растирають вмѣстѣ 34 гр. фенолнатрія, 32 гр. салициловокислаго натра и 20 гр. хлорокиси фосфора, вносятъ въ круглую колбу, закрываютъ пробкой съ вертикальной длинной трубкой, и нагреваютъ на масляной банѣ до 135° въ

продолженіе многихъ часовъ. Когда начнется выдѣленіе хлористаго водорода, то тем. бани понижаютъ до 120°, а когда HCl почти перестанетъ выдѣляться—реакція считается законченной. Охлажденный реакціонный продуктъ вносятъ въ воду и тщательно промываютъ до удаленія образовавшихся солей: фосфорнокислаго натра и хлористаго натра. Остатокъ перекристаллизовывается изъ спирта и получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка. Т. пл. 42°.

С в о й с т в а. Салоль представляетъ собою безцвѣтные, ромбическіе кристаллы. Онъ нерастворимъ въ холодной водѣ, но легко растворимъ въ горячемъ этиловомъ и метиловомъ спиртахъ и эфирѣ. Спиртовой растворъ сала сь хлорнымъ желѣзомъ даетъ фіолетовое окрашиваніе.

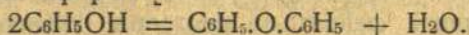


Медленно смѣшиваютъ въ круглой колбѣ 40 гр. кристаллизованной галловой кислоты и 80 гр. метиловаго спирта сь 4 гр. конц. сѣрной кислоты, соединяютъ колбу сь обратнымъ холодильникомъ и нагреваютъ до такой температуры, чтобы смѣсь слегка кипѣла; такое состояніе поддерживаютъ отъ 8 до 10 часовъ; послѣ этого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

Полученіе эфировъ.

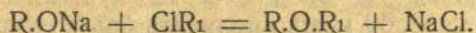
Подъ эфирами подразумѣваются ангидриды спиртовъ и феноловъ порознь и между собою. Самымъ простымъ

способомъ, поэтому, получения эфировъ можетъ считаться таковой съ примѣненіемъ водоотнимающихъ средствъ. И дѣйствительно, цѣлый рядъ эфировъ получается именно такимъ способомъ; напр. обыкновенный этиловый эфиръ получается изъ этиловаго спирта и конц. сѣрной кислоты; изъ двухъ молекулъ фенола образуется при нагрѣваніи съ хлористымъ алюминіемъ или съ хлористымъ цинкомъ до 350° фениловый эфиръ:

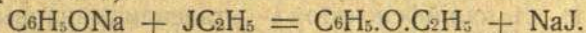


Отщепленіе воды идетъ у различныхъ соединеній съ весьма различной степенью легкости. Въ то время какъ одни изъ нихъ требуютъ присутствія водоотнимающихъ средствъ, другія обходятся безъ таковыхъ, напр. феноль образуетъ фениловый эфиръ, въ присутствіи хлористаго цинка, только при 350° (къ тому же еще и съ весьма плохимъ выходомъ); резорцинъ эфиризуется, въ присутствіи дымящейся соляной кислоты, при 180°; нафтолы-, нагрѣтые до кипѣнія, при пропусканіи соляной кислоты; дифенилметилловые спирты-, безъ водоотнимающихъ средствъ, при кипяченіи; флуореновые спирты-, при одномъ лишь плавленіи и т. д.

Перейдемъ теперь къ другимъ способамъ получения эфировъ. Эфиры и смѣшанные эфиры образуются при взаимодѣйствіи галоидалкиловъ и натрійалкоголятовъ или натрійфенолятовъ по слѣд. общей формулѣ:



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

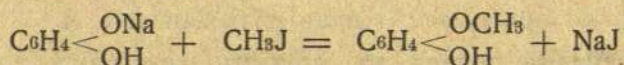


Этотъ способъ считается удобнымъ для получения смѣшанныхъ эфировъ жирнаго и ароматическаго рядовъ. При этомъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что галоидное соединеніе должно принадлежать веществу жирнаго ряда, такъ какъ для подобной реакціи галоидный атомъ, стоящій прямо при ароматическомъ ядрѣ, отличается слишкомъ незначительной подвижностью. Галоидные атомы, стоящіе при ароматическомъ ядрѣ, реагируютъ сравнительно легко только въ томъ случаѣ, когда одновременно присутствуютъ еще другія силь-

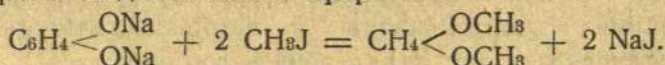
но негативныя группы или атомы, главнымъ образомъ, въ о- и р-мѣстахъ по отношенію къ галоиду, какъ напр. 2, 4-динитрохлорбензолъ.

Для приготовленія феноловыхъ эфировъ, въ большинствѣ случаевъ, достаточно нагрѣть смѣсь фенола и іодоалкила со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия. Въ тѣхъ случаяхъ, когда необходимо примѣненіе фенолнатрія въ твердомъ видѣ, то непосредственно передъ взаимодействіемъ растворяютъ феноль въ растворѣ ѣдкаго натра, выпариваютъ до суха и поступаютъ по вышеописанному. При болѣе высокой температурѣ весьма часто осуществляется реакція и между свободными ароматическими спиртами или фенолами и галоидъ алкилами.

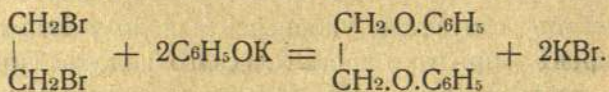
Если имѣемъ дѣло съ многоатомными фенолами, то является возможность образовать эфирныя соединенія съ частью или со всѣми наличными гидроксильными группами; это достигается примѣненіемъ вычисленныхъ по теоріи количествъ іодалкиловъ. Такъ, напр., резорцинъ образуетъ монометиловый эфиръ:



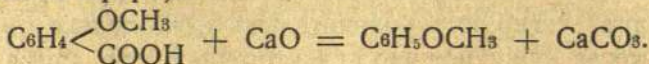
и нейтральный диметиловый эфиръ:



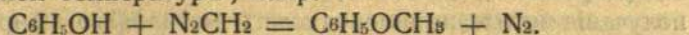
По этому же способу можно получать болѣе сложные эфиры, реагируя на феноляты углеводородными соединеніями, обладающими многими галоидными атомами. Напр. этиленбромидъ даетъ съ калийфенолятомъ—этилендифениловый эфиръ:



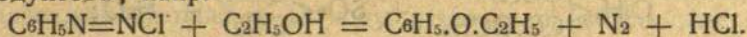
Феноловые эфиры образуются при нагрѣваніи карбоксильныхъ производныхъ феноловыхъ эфировъ съ известью или баритомъ. Напр. анисовая кислота даетъ анизоль (метилфениловый эфиръ):



При взаимодействии феноловъ съ диазотаномъ получаютъ метиловые эфиры различныхъ феноловъ. Реакція идетъ при обыкновенной температурѣ; напр.

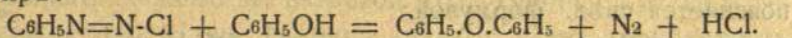


При обработкѣ спиртами ароматическихъ диазонійсолей получаютъ алкиловые эфиры феноловъ въ видѣ побочныхъ продуктовъ; напр.



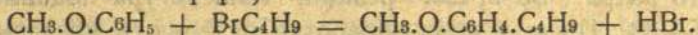
Въ статьѣ о диазотированіи мы увидимъ, что главные продукты этой реакціи — бензойные углеводороды; однако, при разложеніи со спиртомъ нѣкоторыхъ диазосолей въ сухомъ видѣ (большинство таковыхъ сильно взрывчаты и требуютъ большихъ предосторожностей) иногда получаютъ преимущественно феноловые эфиры.

Если дѣйствовать на диазосоли фенолами, то получаютъ чисто ароматическіе эфиры; напр. изъ диазотированнаго анилина (диазобензолхлорида) и фенола — фениловый эфиръ:



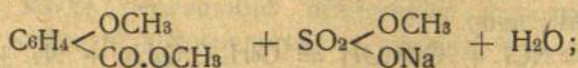
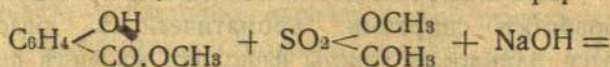
Работа ведется слѣдующимъ образомъ. Диазорастворъ взбалтываютъ съ излишкомъ фенола; при этомъ диазосоли растворяется въ фенолѣ (по всей вѣроятности, съ образованіемъ непрочнаго соединенія $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-O-C}_6\text{H}_5$); если затѣмъ этотъ растворъ нагрѣть и, въ заключеніе, дистиллировать, то получаютъ фениловый эфиръ. Выходъ не оставляетъ желать лучшаго. Аналогично съ этимъ образуются гомологичные феноловые эфиры, нафтоловые эфиры и проч.

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

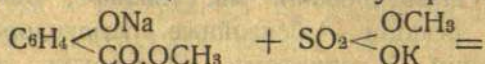


Альдегиды жирнаго и ароматическаго рядовъ конденсируются съ феноловыми эфирами, причемъ образуются феноловые эфиры ди- и трифенилметана.

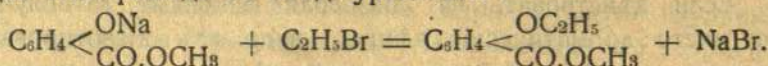
Какъ примѣръ эфиризованія помощію диметилсульфата (представляетъ собою въ высшей степени энергичное эфиризирующее и алкилизирующее вещество) можно привести полученіе метилсалициловокислаго метиловаго эфира :



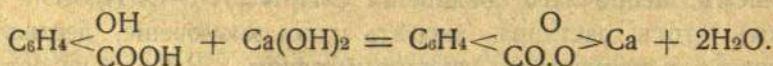
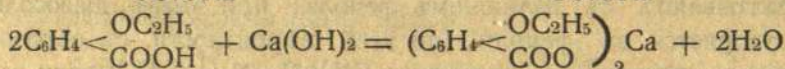
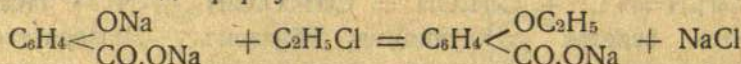
то-же вещество — помощію калийметилсульфата:



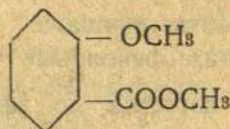
Этилсалициловокислый метиловый эфиръ получается помощію этилброміда по слѣд. уравненію :



Полученіе этилсалициловой кислоты помощію хлорэтила поясняется слѣд. формулой:



Метилсалициловокислый метиловый эфиръ,

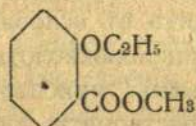


См. Richter-Anschütz. Digam. chimie.

Въ круглой колбѣ смѣшиваютъ 40 гр. Gaultheria-масла съ 60 гр. диметилсульфата и при постоянномъ встряхиваніи или помѣшиваніи постепенно приливаютъ 2%-наго раствора ѣдкаго натра. Во время реакціи температура поднимается до 35—38°. По окончаніи обработки отдѣляютъ маслянистый продуктъ; изъ воднаго остатка извлекаютъ эфиромъ незначительную часть его, прибавляютъ эфирный растворъ сушатъ и дестилируютъ. Выходъ количественный. Т. к. 228°.

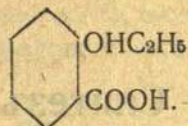
Растворяют известную навѣску Gaultheria-масла въ точномъ и достаточномъ количествѣ 5%-наго раствора ѣдкаго натра (при охлажденіи); послѣ этого прибавляютъ въ 2—2½ раза большее количество калийметилсульфата, чѣмъ требуется по теоріи и кипятятъ въ продолженіе 5—6 часовъ (выдѣляющійся при реакціи калийнатрійсульфатъ обуславливаетъ толчки въ растворѣ). Реакціонную смѣсь (послѣ охлажденія) выливаютъ въ воду, переводятъ (взбалтываніемъ) выдѣлившійся продуктъ въ эфирный растворъ, промываютъ послѣдній 2%-нымъ растворомъ ѣдкаго натра до тѣхъ поръ, пока промывная вода при подкисленіи не выдѣляетъ уже мути; затѣмъ высушиваютъ (отдѣленный) эфирный растворъ, дестиллируютъ и ректифицируютъ.

Этилсалициловокислотный
метилловый эфиръ,



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

Этилсалициловая кислота,



Опредѣленное количество салициловой кислоты растворяютъ въ излишкѣ раствора ѣдкаго натра, соответствующемъ количеству хлорэтила, разбавляютъ полученный растворъ 30% спиртомъ и сильно охлаждаютъ; послѣ этого вливаютъ въ заранѣе сильно охлажденный (охлажд. смѣсью) автоклавъ, прибавляютъ тройное количество вычисленнаго

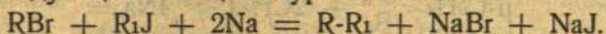
по теории хлорэтила и тотчас же закрываютъ. Смѣсь нагреваютъ въ продолженіе 6 часовъ до 120° ; по окончаніи нагреванія и охлажденія отгоняютъ спиртъ, эфиръ и осаждаютъ изъ остаточнаго раствора салициловой кислоты подкисленіемъ соляной кислотой; подкисленную жидкость взбалтываютъ съ эфиромъ, причемъ въ эфирный растворъ переходятъ салициловые кислоты; эфирный слой отдѣляютъ и отгоняютъ эфиръ, причемъ въ остаткѣ получаютъ упомянутыя кислоты; ихъ раздѣляютъ слѣдующимъ образомъ. Какъ извѣстно, основная соль салициловой кислоты нерастворима 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 эфиръ (*); 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 заключеніе дестиллируютъ и очищаютъ реакц. продуктъ кипяченіемъ и встряхиваніемъ съ раств. хлорнаго желѣза. Провѣрка чистоты производится помощью хлорнаго желѣза (химич. чистая этилсалиц. кислота не окрашивается). Выходъ 80—85%. Т. пл. 19° .

Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a.

Синтезъ Wurtz'a и Fittig'a даетъ возможность получать значительное количество весьма важныхъ ароматическихъ углеводовъ; онъ состоитъ въ томъ, что при дѣйствіи натріемъ на смѣсь галоидныхъ соединеній можно получить

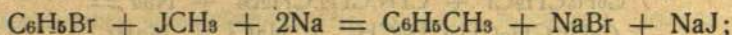
(*) Можно и прямо, съ цѣлью омыленія эфировъ, нагрѣть реакционную смѣсь съ небольшимъ количествомъ раствора ѣдкаго натра.

самые разнообразныя углеводороды смѣшанныхъ жирноароматическихъ и чистоароматическихъ рядовъ. Реакція выражается слѣдующимъ общимъ уравненіемъ:

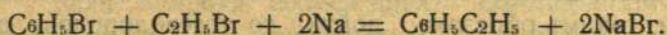


Реакція производится въ эфирномъ (чаще всего), лигроиномъ, сѣроуглеродномъ или бензолномъ растворахъ, если она легко протекаетъ на холоду. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ реакція наступаетъ только спустя долгое время. Легкое нагреваніе или прибавка нѣсколькихъ капель уксусноэтиловаго эфира способствуетъ взаимодействию, но реакція послѣ этого можетъ пойти слишкомъ бурно. При слабомъ воздѣйствіи другъ на друга веществъ, смѣсь таковыхъ нагреваютъ, съ прибавкой разбавляющихъ веществъ, на водяной или масляной банѣ.

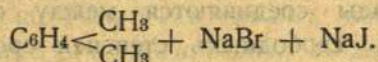
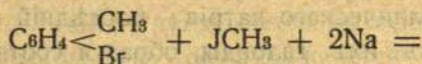
Введеніе алкильной группы въ ароматическое ядро удается по этому способу безъ особыхъ затрудненій. Такимъ образомъ смѣсь бромбензола и іодметила даетъ толуоль:



— бромбензола и бромэтила — этиль - бензолъ:

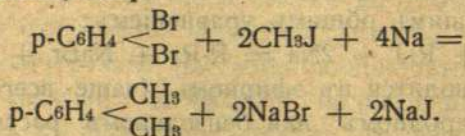


Если въ ароматическомъ ядрѣ уже присутствуетъ одна алкильная группа, то, безъ особыхъ затрудненій, можно ввести вторую алкильную группу только въ р-мѣсто, введеніе — въ о-мѣсто удастся лишь съ трудомъ, а въ m-мѣсто часто совсѣмъ не удастся. Напр. три изомерныхъ бромтолуола реагируютъ при данныхъ условіяхъ 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.



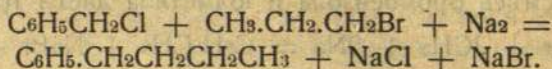
Подобно этому, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, можно ввести въ ароматическое ядро одновременно два и нѣсколько алкило-

выхъ остатка, но выходы часто получаются весьма неудовлетворительными, напр.:

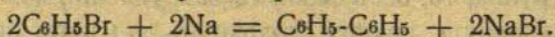


Способъ Fittig'a даетъ возможность ввести такимъ же образомъ алкильныя группы и въ другія кольцеобразныя ядра, напр. въ нафталинъ, тиофень и др.

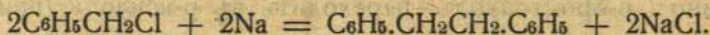
Сходнымъ образомъ реагируютъ галоиды, находящіяся въ боковой цѣпи ароматическаго углеводорода. Реакція наиболѣе примѣнима для введенія высшихъ алкиловыхъ остатковъ. Въ данномъ случаѣ не удастся замѣна галоида метиломъ или этиломъ. Напр.: при дѣйствіи на бензолхлоридъ (въ присутствіи натрія) пропилбромидомъ получается бутилбензолъ:



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



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



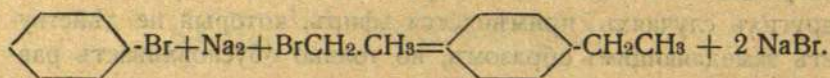
Такимъ образомъ, какъ мы видимъ, во всѣхъ приведенныхъ реакціяхъ требуется наличность двухъ галоидныхъ соединений и металлическаго натрія; послѣдній отнимаетъ отъ углеводородовъ ихъ галоиды, образуя соответствующія соли, а углеводороды соединяются между собою, образуя связь въ мѣстахъ свободныхъ степеней сродства. Реакція возникаетъ, въ большинствѣ случаевъ, уже при обыкновенной температурѣ, но при этомъ приходится считаться съ выборомъ индифферентнаго растворителя или совсѣмъ обо-

дятся 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 обуславливаетъ равномерный ходъ реакціи. При низшихъ алкильных 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 эфира. 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 наступитъ сама собою, безъ всякихъ прибавокъ и возбудителей, хотя-бы и спустя долгое время.

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



Лит.: Fittig, A. 131, 310.

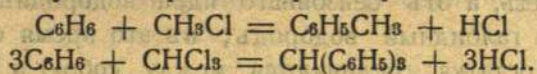


Беруть сухую круглую колбу емкостью приблизит. 500 к. см., устанавливають въ пустой водяной банѣ на соломенномъ плетеномъ кольцѣ (или на чемъ-нибудь подобномъ), вносятъ 27 гр. металлич. натрія, разрѣзаннаго на самыя тонкія пластинки, прибавляютъ 100 к. см. сухого, свободнаго отъ спирта, эфира, закрываютъ пробкой со вставленнымъ длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и оставляютъ стоять въ продолженіе нѣсколькихъ часовъ. Въ теченіе этого времени эфиръ вполне высушивается (сначала на поверхности эфира замѣчается легкое волненіе (выдѣл. H), которое постепенно уменьшается и затѣмъ прекращается, указывая на то, что эфиръ, благодаря натрію, лишился даже слѣдовъ воды). Тогда черезъ холодильную трубку наливають 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 слабаго 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 нагрѣвають водяную баню, подставляютъ подъ колбу, опускаютъ холодильникъ и отгоняютъ эфиръ и затѣмъ съ воздушнымъ холодильникомъ дестиллируютъ (отъ бромистаго натра и излишка или неизмѣнившагося натра) при помощи свѣтящагося пламени этилбензолъ. Полученный сырой этилбензолъ ректифицируютъ. Т. к. 134°. Выходъ приблизит. 25 гр. Съ остаткомъ въ колбѣ надо обращаться осторожно (въ особенности опасаться бросать въ стокъ, прибавлять воду и пр.).

Свойства. При окисленіи этилбензола получается бензойная кислота. Онъ изомеренъ съ кислородамъ.

Синтезы Фридель-Крафтса (Friedel-Crafts'a).

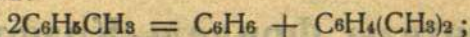
Если подѣйствовать на ароматическіе углеводороды (или вообще на соединенія, не содержащія гидроксильныхъ группъ), въ присутствіи безводнаго хлористаго алюминія, кислотнымъ хлоридомъ ароматическаго или жирнаго ряда, галоидалкилами и другими веществами подобнаго рода, то водородные атомы, стоящіе при ядрѣ, замѣщаются кислотными остатками, алкилгруппами и т. п., причемъ получаютъ соотвѣтствующія соединенія, т. е. кетоны, гомологичные ароматическіе углеводороды и пр. Напр.:



Соединенія, содержащія гидроксильныя группы, слѣдуетъ предварительно превратить въ эфиры. 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 ноступаетъ вышеописанная реакція. Возможно, что онъ дѣйствуетъ и контактнымъ путемъ. Слѣдуетъ упомянуть, что рядомъ съ моносубституціоннымъ продуктомъ образуются и высшіе гомологи; образовавшійся толуоль распадается отъ дѣйствія хлористаго алюминія на бензолъ, ксилолъ и пр.; поэтому приходится прибѣгать къ очисткѣ помощью фракціонной дестилляціи. Слѣдовательно, хлористый алюминій отчасти отщепляетъ также и алкильныя группы; напр.

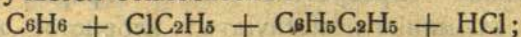


затѣмъ, подъ вліяніемъ хлористаго алюминія наступаетъ переходъ алкильныхъ группъ, а также изомеризація. Напр. толуоль отчасти переходитъ въ смѣсь, состоящую изъ бензола и ксилола:



нормальный пропилбромидъ даетъ съ бензоломъ изопропилбензолъ.

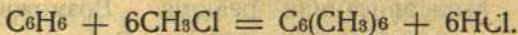
Взаимодѣйствія производятъ съ примѣненіемъ разбавляющихъ средствъ или безъ таковыхъ. Разберемъ сначала способы полученія гомологическихъ ароматическихъ углеводородовъ. Если подѣйствовать на смѣсь углеводородовъ съ галоидалкилами однимъ изъ вышеупомянутыхъ средствъ, изъ которыхъ, впрочемъ, въ данномъ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



изъ толуола и хлорметила — диметилбензолъ:

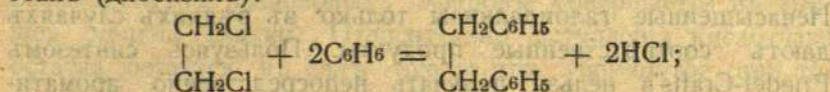


Если подѣйствовать на бензойный углеводородъ многими молекулами галоидалкила, то, по совершенно аналогичнымъ, только что приведеннымъ, реакціямъ, получаютъ высшія алкилопроизводныя. Напр. бензолъ даетъ съ шестью молекулами хлорметила — гексаметилбензолъ:

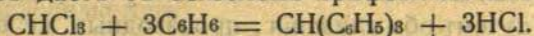


Выше мы упоминали, что подобныя воздѣйствія даютъ неудовлетворительные результаты; поэтому они не имѣютъ большого значенія. Только въ нѣкоторыхъ благопріятныхъ случаяхъ эта реакція примѣнима для приготовленія гомологовъ бензола. При весьма плохихъ результатахъ, помощью этой реакціи, возможно замѣстить какъ въ полигалоидныхъ соединеніяхъ жирнаго ряда многіе галоидные атомы бензой-

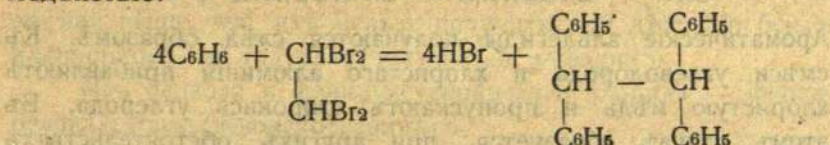
ными остатками, такъ и въ бензойномъ ядрѣ многіе водородные атомы алкильными группами. Напр. этиленхлоридъ (или бромидъ) даетъ съ бензоломъ симметричный дифенилэтанъ (дибензилъ):



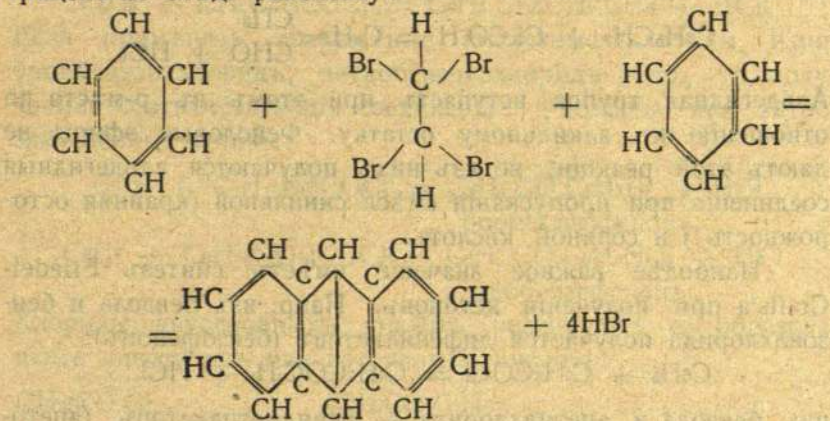
хлороформъ даетъ съ бензоломъ трифенилметанъ:



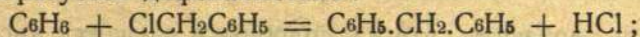
Тетрахлоруглеродъ, однако, не даетъ тетрафенилметана, но только трифенилхлорметанъ. Интересно слѣдующее взаимодействие:



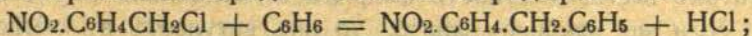
Рядомъ съ этимъ (при послѣдней реакціи) образуется антраценъ по слѣд. равенству:



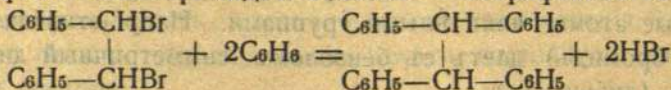
Подобнымъ же образомъ, какъ галоидалкилы жирнаго ряда, реагируютъ ароматическіе углеводороды, которые содержатъ галоидъ въ боковой цѣпи. Напр. изъ бензола и бензилхлорида образуется дифенилметанъ:



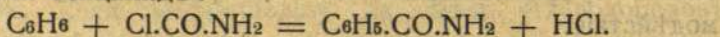
изъ нитробензилхлорида и бензола нитродифенилметанъ



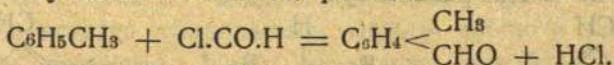
изъ дифенилэтиленбромида и бензола — тетрафенилэтанъ :



Ненасыщенные галоидалкилы только въ рѣдкихъ случаяхъ даютъ соотвѣтственные продукты. Пользуясь синтезомъ Friedel-Crafts'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 бенцамидъ :

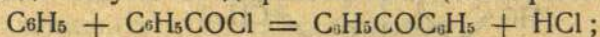


Ароматическіе альдегиды получаютъ слѣд. образомъ. Къ смѣси углеводорода и хлористаго алюминія прибавляютъ хлористую мѣдь и пропускаютъ хлорокись углерода. Въ этомъ случаѣ образуется, при другихъ обстоятельствахъ неспособный къ существованію муравьинокислый хлоридъ, который обусловливаетъ слѣд. реакцію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

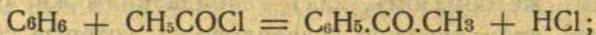


Альдегидная группа вступаетъ при этомъ въ р-мѣсто по отношенію къ алкильному остатку. Феноловые эфиры не даютъ этой реакціи, но изъ нихъ получаютъ альдегидныя соединенія при пропусканіи смѣси синильной (крайняя осторожность !) и соляной кислотъ.

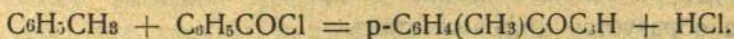
Наиболѣе важное значеніе имѣетъ синтезъ Friedel-Crafts'a при полученіи кетоновъ. Напр. изъ бензола и бензоилхлорида получается дифенилкетонъ (бензофенонъ) :



изъ бензола и ацетилхлорида — фенилметилкетонъ (ацетофенонъ) :

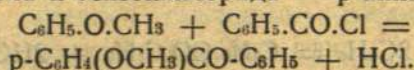


изъ толуола и бензоилхлорида — р-фенилтолилкетонъ ;

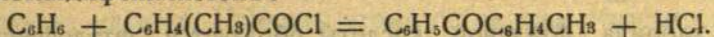


Слѣдуетъ добавить, что въ подобныхъ случаяхъ кислотный остатокъ всегда вступаетъ въ р-мѣсто къ алкильному остатку ; если же таковое занято, то онъ вступаетъ въ о-мѣсто.

Изъ анизола и бензоилхлорида — р-анизилфенилкетонъ:

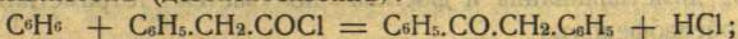


Взаимодѣйствіе феноловыхъ эфировъ совершается въ высшей степени гладко. Относительно вступленія кислотнаго остатка остается въ силѣ только что упомянутое (при толуолѣ) правило. Изъ бензола и толуилкислотнаго хлорида — метилдифенилкетонъ:

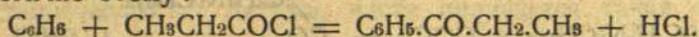


Такимъ образомъ можно получить, напр. о- или m-толилфенилкетонъ исходя изъ о- или m-толуиловой кислоты. Мы видѣли выше, что ихъ нельзя получить при дѣйствіи бензоилхлоридомъ на толуолъ (получается p-соедин.).

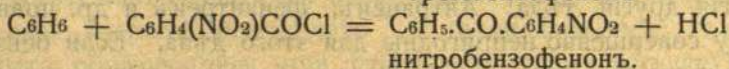
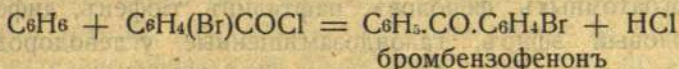
Изъ бензола и фенилуксуснокислаго хлорида — фенилбензилкетонъ (дезоксibenзоинъ):



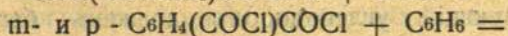
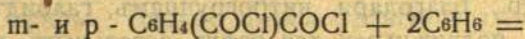
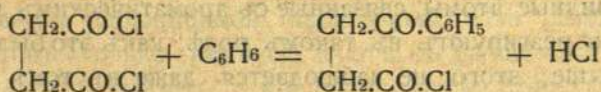
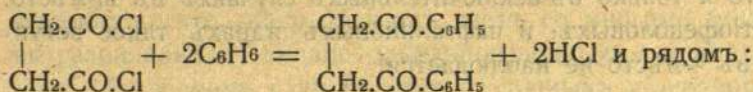
аналогично этому:

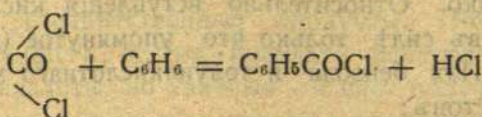
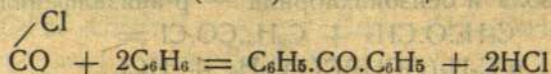
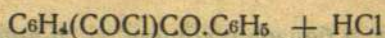


Если примѣнять замѣщенные кислотные хлориды, напр. бромбензоилхлоридъ, нитробензоилхлоридъ и др., то получаютъ соотвѣтствующія соединенія: — галоид- или нитрозамѣщенные кетоны:

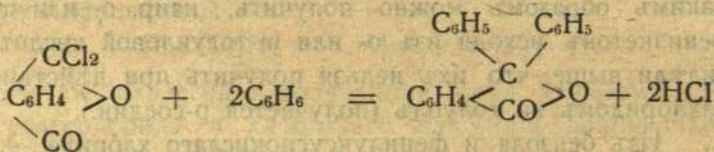


Хлориды двусловныхъ кислотъ реагируютъ съ образованіемъ diketоновъ или кетонныхъ кислотъ:

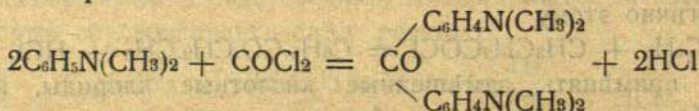




Изъ хлорида фталевой кислоты образуется фталофенонъ :



Изъ диметиланилина и фосгена получается тетраметилдиамидобензофенонъ :



Такимъ образомъ синтезъ Friedel-Crafts'a пригоденъ и въ тѣхъ случаяхъ, когда приходится примѣнять эфиры одно- и многоатомныхъ феноловъ, нафталинъ, тиофенъ, дифениль, нафтоловый эфиръ, галоидозамѣщенные 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 м-мѣсто. При тиофеноловыхъ и нафталиновыхъ ядрахъ такое вступленіе въ α-мѣсто не наблюдается.

Галоидные 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, галбидъ сдѣлался достаточно подвижнымъ для всѣхъ остальныхъ реакций.

Реагирующій углеводородъ долженъ быть аромати-

ческаго ряда; если имѣется жирно-ароматическое вещество, то алкильный остатокъ галоидныхъ соединений вступаетъ всегда въ ядро, но не въ боковую цѣпь.

Синтезъ Friedel-Crafts'a, какъ уже было сказано выше, имѣеть 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; онѣ 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 желаемаго воздѣйствія. Напр., при дѣйствіи хлорметиломъ на толуоль получается смѣсь различныхъ 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 перегонки; 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 галоидалкиломъ; галоидалкиль, 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 галоидалкила высшіе алкилпроизводныя—гексаметилбензолъ. Во всякомъ случаѣ смѣсь различныхъ углеводородовъ раздѣляется фракціонной перегонкой. Изъ замѣщенныхъ продуктовъ только немногіе даютъ съ галоидалкилами 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 повреждается дѣйствіемъ хлористаго алюминія. Замѣстители 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 галоидалкилами. Приблизительно это же самое приходится сказать относительно карбоновыхъ кислотъ, ихъ эфировъ и альдегидовъ. Что касается до смѣшаннаго галоидалкила, то электроотрицательные субституэнты не всегда затрудняютъ правильный ходъ реакціи, такъ напр. нитробензилхлоридъ реагируетъ совершенно нормальнымъ образомъ. Амидо-, карбоксиль- и альдегидъ-группы и въ данномъ случаѣ обуславливаютъ образованіе сложныхъ смѣсей. Остается еще сказать нѣсколько словъ о практическихъ приемахъ и дать нѣсколько практическихъ совѣтовъ. Углеводородъ, галоидалкилъ 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 (галоидалкилы); 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 правильного хода реакціи возможно болѣе полное отсутствіе влаги, вслѣдствіе расщепляющаго и изомеризующаго дѣйствія хлористаго алюминія невыгодно вести нагрѣваніе слишкомъ долго. Смотри по обстоятельствамъ поступаютъ различнымъ образомъ: 1) Приготавливаютъ надлежащую смѣсь углеводорода и хлористаго алюминія (или хлорнаго желѣза и др.), нагрѣваютъ и пропускаютъ газообразное галоидное соединеніе, 2) смѣшиваютъ углеводородъ съ галоиднымъ 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

может пригодиться и самый обрабатываемый углеводородъ; въ этомъ случаѣ его берутъ большою избытокъ. Наболѣе пригоднымъ является бензолъ, 3) хлористый алюминій вносятъ въ разбавляющее средство, затѣмъ постепенно, по порціямъ, прибавляютъ смѣсь углеводорода, галоидалкила и разбавляющаго средства. Послѣ каждой прибавки слѣдуетъ переждать, пока не закончится возникающая бурная реакція, сопровождаемая сильнымъ выдѣленіемъ галоиднаго 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 галоиднаго водорода.

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

Бензофенонъ, $C_6H_5-CO-C_6H_5$.

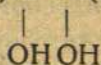
Лит.: Friedel, Crafts. A. ch. [6] 1. 510

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.

(*) Отвѣшиваютъ въ сухой пробиркѣ, закрываютъ пробочкой.

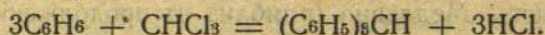
300 к. с. воды и кусочки льда; первую колбу прополаскивают внутри водой и эту воду тоже прибавляют къ главной массѣ во второй колбѣ. Послѣ этого реакціонную смѣсь обрабатываютъ 10 к. с. конц. соляной кислоты и пропускаютъ въ теченіе приблиз. четверти часа водяной паръ; затѣмъ, остатокъ въ колбѣ охлаждають и обрабатываютъ эфиромъ. Эфирный растворъ промываютъ нѣсколько разъ водой, фильтруютъ, взбалтываютъ съ разбавленнымъ растворомъ ѣдкаго натра, отдѣляютъ отъ послѣдняго и просушиваютъ помощью хлористаго кальція. Послѣ просушиванія эфиръ выпариваютъ, и остатокъ подвергаютъ фракціонной перегонкѣ. Т. пл. 48°. Т. к. 306°. Выходъ приблиз. 30 гр.

Свойства. Бензофенонъ обладаетъ почти цѣликомъ характеромъ алифатическихъ кетоновъ. Если его возстановить, то онъ переходитъ въ бензогидроль, $C_6H_5.CHOH.C_6H_5$, при этомъ получается также бензпинаконъ, $(C_6H_5)_2C-C(C_6H_5)_2$.



Трифенилметанъ (по Фридель-Крафтсу).

Лит.: Friedel, Crafts. A. 227, 107, Biltz. B. 26, 1961.

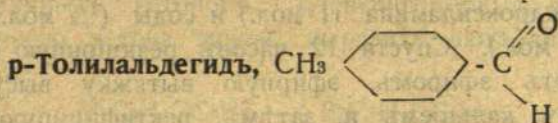


Въ круглую колбу вносятъ 500 гр. чистаго и сухаго бензола и 100 гр. хлороформа: размѣшиваютъ и прибавляютъ небольшими порціями (въ 4—5 пріемовъ) 150 гр. возогнаннаго и истертаго въ горячей ступкѣ хлористаго алюминія; послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, ожидаютъ, пока прекратится наступившая реакція и, затѣмъ, нагрѣваютъ еще въ продолженіе 2 часовъ такъ, чтобы кипѣлъ бензолъ. Послѣ этого смѣсь, при размѣшиваніи, осторожно выливаютъ въ равное по объему количество ледяной воды и прибавляютъ соляной кислоты до растворенія соединеній алюминія. Бензоловый растворъ отдѣляютъ, фильтруютъ черезъ сухой фильтръ и перегоняютъ на водяной банѣ. Приблизительно при 200° наступаетъ сильное выдѣленіе соляной кислоты (*). Фракція

(*) Выдѣленіе соляной кислоты обусловливается разложеніемъ сложныхъ хлоридовъ.

между 200 и 300° содержит дифенилметанъ; выше 300° переходитъ трифенилметанъ. Полученный сырой продуктъ трифенилметана перекристаллизовываютъ изъ бензола, причемъ выдѣляется кристаллическая масса желтаго цвѣта $(C_6H_5)_3CH + C_6H_6$, которая освобождается отъ бензола нагреваніемъ на водяной банѣ и перекристаллизовывается изъ спирта. Выходъ 10—30 гр., что зависитъ отъ качества $AlCl_3$.

С в о й с т в а. Трифенилметанъ представляетъ собою красивыя безцвѣтныя призмы. При окисленіи даетъ трифенилкарбиноль, $(C_6H_5)_3C.OH$. Трифенилметанъ стоитъ въ весьма близкой связи съ розанилинами, отъ которыхъ производятся анилиновые красители.



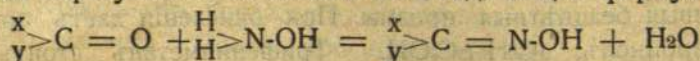
Въ колбу вносятъ 30 гр. толуола, 45 гр. хлористаго алюминія и 5 гр. чистой хлористой закиси мѣди; закрываютъ пробкой, снабженной мѣшалкой газоотводной и вилчатой газоприводной (доходящей почти до дна сосуда) трубками. При постоянномъ помѣшиваніи пропускаютъ (черезъ вилчатую трубку) не слишкомъ быстро 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. Дистиллятъ смѣшиваютъ съ растворомъ бисульфита и встряхиваютъ въ дѣлительной воронкѣ до тѣхъ поръ, пока весь альдегидъ перейдетъ въ растворъ (толуолъ остается безъ измѣненія). Изъ воднаго раствора, послѣ прибавки

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

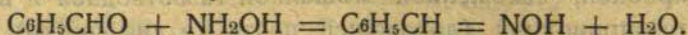
соды, р-толилальдегидъ перегоняють водянымъ паромъ; затѣмъ, извлекають изъ дестиллята эфиромъ и получаютъ чистымъ послѣ отгона эфира. Т. к. 204°.

Оксимы.

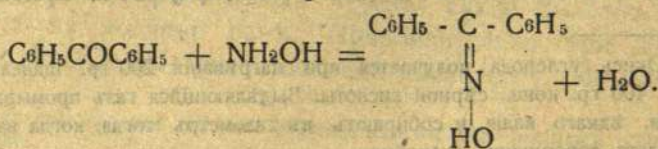
При взаимодействіи гидросиламина и альдегида или кетона образуется т. н. оксимъ по слѣд. общей формулѣ:



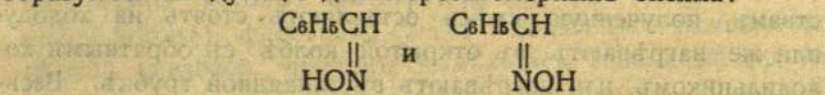
Для альдегидовъ эти соединенія называются альдоксимами. Они получаютъ при дѣйствіи воднымъ растворомъ солянокислаго гидросиламина (1 мол.) и соды (1/2 мол.) на альдегиды (1 мол.). Спустя 12 часовъ реакціонную смѣсь обрабатываютъ эфиромъ, эфирную вытяжку высушиваютъ хлористымъ кальціемъ и, затѣмъ, ректифицируютъ.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



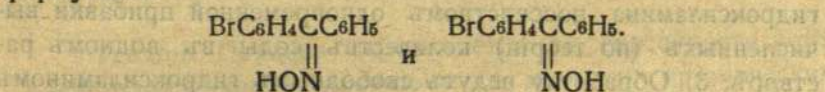
Для кетоновъ эти соединенія называются кетоксимами. Они образуются при нагрѣваніи (1—2 часа) на водяной банѣ воднаго или спиртового раствора кетона съ вычисленнымъ количествомъ уксуснокислаго натра и солянокислаго гидросиламина. Слѣдующій способъ приводитъ часто къ лучшимъ результатамъ. Къ приблиз. 10 % спиртовому охлажденному раствору кетона прибавляютъ охлажденного же раствора 1 1/2—2 мол. солянокислаго гидросиламина (25%-аго) и раствора 4 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:



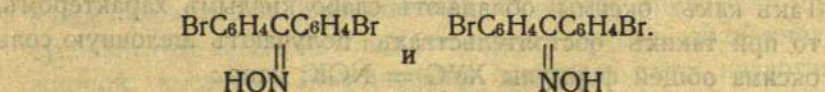
Ароматическіе оксимаы часто образуются въ видѣ двухъ изомерныхъ формъ. Изомерія объясняется расположеніемъ въ пространствѣ группъ при азотномъ атомѣ, т. е. стереоизомерій. Напр., при дѣйствіи гидроксиламиномъ на бензальдегидъ образуется смѣсь двухъ стереоизомеровъ. Смотри по тому, находится ли (ОН) группа гидроксилamina по со- сѣдству съ C_6H_5 группой или съ водороднымъ атомомъ, образуются слѣдующіе два стереоизомерныхъ оксима:



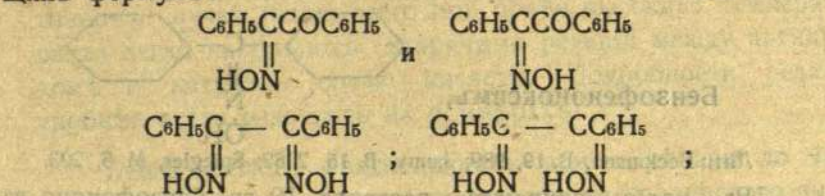
Это же самое имѣетъ мѣсто при оксимированіи многихъ несимметричныхъ кетоновъ. Стереоизомерныя формы не- симметричнаго кетона можно выразить, напр. слѣдующими формулами:

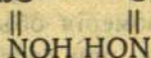


Въ первомъ случаѣ (ОН) группа — рядомъ съ C_6H_4Br , а во второмъ — по сосѣдству съ C_6H_5 . При симметричныхъ кетонахъ, конечно, безразлично, на которой изъ обѣихъ рав- ныхъ сторонъ находится (ОН) группа:



Слѣдов., въ этомъ случаѣ возможенъ только одинъ оксимъ. Не всѣ альдегиды и несимметричные кетоны даютъ два ок- сима. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ одна форма настолько непостоянна, что образуется только другая — болѣе устой- чивая. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ получаться два монооксима и три діоксима, какъ это видно изъ слѣдую- щихъ формулъ:

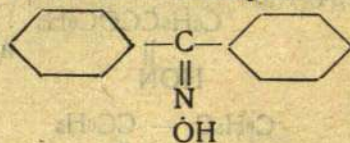




Въ общемъ можно сказать, что оксимы приготавливаются по слѣдующимъ тремъ способамъ: 1) Смѣшиваютъ (въ большинствѣ случаевъ) спиртовой растворъ альдегида или кетона съ концентрированнымъ воднымъ растворомъ солянокислаго гидроксилamina; затѣмъ, смотря по обстоятельствамъ, полученную смѣсь оставляютъ стоять на холоду, или же нагрѣваютъ въ открытой колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ, или нагрѣваютъ въ запаянной трубкѣ. Весьма часто прибавка нѣсколькихъ капель концентрированной соляной кислоты способствуетъ успѣшному ходу реакціи; 2) Оксимированіе производятъ свободнымъ гидроксилaminомъ; а именно, послѣдній выдѣляютъ изъ солянокислаго гидроксилamina посредствомъ одновременной прибавки вычисленныхъ (по теоріи) количествъ соды въ водномъ растворѣ; 3) Обработку ведутъ свободнымъ гидроксилaminомъ въ присутствіи большого избытка свободной щелочи. Въ этомъ случаѣ примѣняютъ на одну СО-группу 1½ мол. солянокислаго гидроксилamina и отъ 4-хъ до 5-и молекулъ ѣдкаго калия; при этомъ взаимодействие идетъ весьма гладко. Такъ какъ оксимы обладаютъ слабо кислымъ характеромъ, то при такихъ обстоятельствахъ получаютъ щелочную соль оксима общей формулы ХУС = NOK; напр.:



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



Бензофеноноксимъ,

Лит.: Beckmann, В. 19, 989; Janny, В. 15, 2782; Spiegler, М. 5, 203.

Въ колбу вливаютъ растворъ 10 гр. бензофенона въ

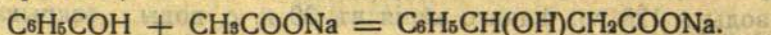
75 к. с. спирта и охлаждають; прибавляют охлажденные растворы 7,5 гр. солянокислаго гидроксилamina въ 25 к. с. воды и 175 гр. ѣдкаго калия въ 30 к. с. воды; закрывают пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ и нагрѣваютъ на водяной банѣ 2 часа. Послѣ этого содержимое колбы выливаютъ въ стаканъ съ 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 (Perkin).

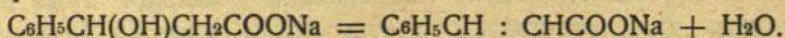
Реакція Перкина основывается на способности всѣхъ альдегидовъ конденсироваться со многими органическими соединеніями въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ (причемъ отщепляется вода). Главнымъ образомъ примѣняются жирныя и жирноароматическія кислоты, причемъ лучше всего въ видѣ натровыхъ солей. Какъ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

Бензальдегидъ присоединяетъ при нагрѣваніи до 180° (въ присут. конденс. средствъ, напр. уксуснокислаго анги-

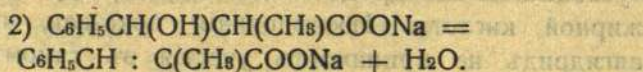
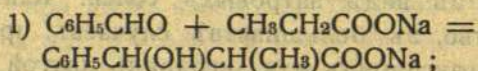
дриа) уксуснокислый натрій съ образованіемъ натровой соли β-фениль-β-молочной кислоты:



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) CH₂-группы въ видѣ воды. Такимъ образомъ конечнымъ реакціоннымъ продуктомъ (почти) всегда будутъ не оксикислоты, а ненасыщенныя кислоты. Въ данномъ примѣрѣ натровая соль коричной кислоты:



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



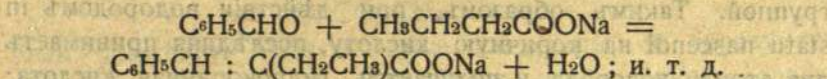
Слѣдуетъ добавить, что при этомъ опытѣ температура плавленія должна быть значительно ниже, чѣмъ въ предыдущемъ случаѣ (нагрѣваніе производится на водяной банѣ). При болѣе высокой температурѣ происходитъ взаимодействіе между пропионовокислымъ натромъ и уксуснокислымъ ангидридомъ, причемъ образуется уксуснокислый натрій и пропионовокислый ангидридъ, и тогда мы будемъ имѣть дѣло съ предыдущимъ случаемъ, т. е. бензальдегидъ будетъ реагировать съ уксуснокислымъ натріемъ въ присутствіи конденсаціоннаго средства (пропионовокислый 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.

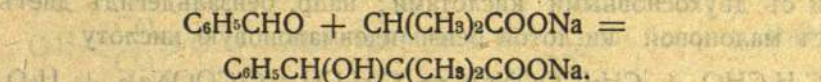
Такимъ образомъ, принимая во вниманіе конечный результатъ, реакція выражается, какъ простая конденсація между альдегидомъ и кислотой. Напр., при томъ-же взаимодѣйствіи между бензальдегидомъ и уксуснокислымъ натромъ реакція выразится слѣдующей формулой :



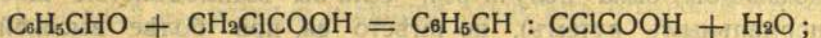
При этомъ замѣчается слѣдующее правило. Отщепляющаяся вода составляется изъ кислорода альдегидной группы и водородовъ группъ CH_3 или CH_2 , сосѣднихъ съ карбоксильной группой ; такъ напр., при взаимодѣйствіи бензальдегида 1) уксуснокислымъ натріемъ водородъ отщепляется отъ CH_3 -группы; 2) съ маслянокислымъ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



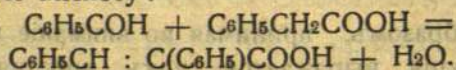
При послѣдней реакціи получается натровая соль α -этилкоричной кислоты т. н. фенилангеликовой кислоты. Если при карбоксильной группѣ нѣтъ ни CH_3 , ни CH_2 группы, то происходитъ соединеніе (при углеродномъ атомѣ, сосѣднемъ съ карбоксильной группой), не сопровождаемое отщепленіемъ воды, а, слѣдовательно, въ этомъ случаѣ не образуется ненасыщенная кислота. Напр. при взаимодѣйствіи бензальдегида и изомалянокислаго натра получается фенилоксипивалиновая кислота :



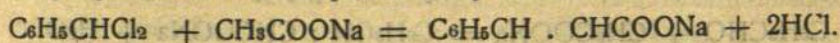
Вмѣсто бензальдегида можно примѣнять его гомологи, нитро-, оксипроизводныя и др., — вмѣсто уксуснокислаго натра — его гомологи, галоидозамѣщенныя кислоты жирнаго ряда и производныя уксусной кислоты съ ароматическими радикалами. Напр., изъ бензальдегида и хлоруксусной кислоты получаютъ хлоркоричную кислоту :



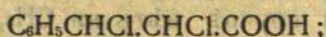
изъ бензальдегида и фенилуксусной кислоты получают фенилкоричную кислоту:



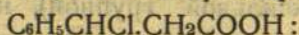
Вмѣсто бензальдегида во многихъ случаяхъ можно примѣнять бензальхлоридъ; напр. при нагрѣваніи бензальхлорида съ уксуснокислымъ натріемъ получаютъ коричную кислоту:



Коричная кислота, ея гомологи и аналоги относятся какъ кислоты, (образуя соли, эфиры, хлориды, амиды и т. д.), а также какъ тѣла этиленоваго ряда (присоединяя различные атомы и атомныя группы, напр. H, Cl, Br, HCl, HBr, HJ, HOCl и др.). Если присоединяется галоидный водородъ, то атомъ галоида всегда присоединяется къ углеродному атому, не находящемуся въ сосѣдствѣ съ карбоксильной группой. Такимъ образомъ, при дѣйствии водородомъ *in statu nascendi* на коричную кислоту, послѣдняя принимаетъ два атома водорода и получается гидрокоричная кислота: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; при обработкѣ хлоромъ получается дихлоргидрокоричная кислота:

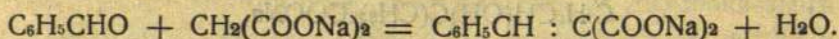


съ хлороводородомъ даетъ β -хлорогидрокоричную кислоту:



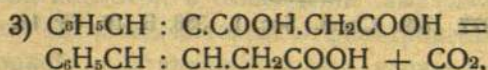
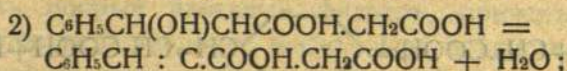
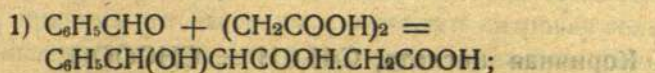
съ хлорноватистой кислотой образуетъ фенил-д-хлормолочную кислоту: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CHClCOOH}$. И т. д.

Подобно описанному выше альдегиды легко реагируютъ и съ двухосновными кислотами; напр. бензальдегидъ даетъ съ маленовою кислотой бензилиденмаленовую кислоту:

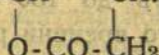
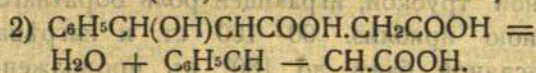
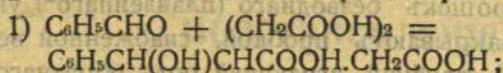


Однако, при взаимодействіи бензальдегида и двухосновной кислоты весьма часто наблюдаются различныя побочныя реакціи въ видѣ отщепленія угольной кислоты и др.; такъ напр., изъ бензальдегида и янтарной кислоты совсѣмъ не получаютъ бензилиденянтарной кислоты (каковая должна-бы была получиться, если-бы взаимодействие шло нормальнымъ путемъ), но вмѣсто ея, при болѣе высокой

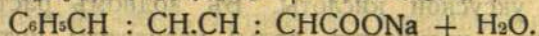
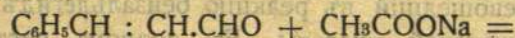
температуръ (180°), получаютъ изофенилкротоновую кислоту по слѣд. формуламъ:



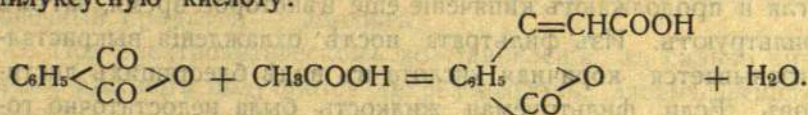
а при болѣе низкой температуръ (100°) лактонъ первично образующихся оксикислотъ — фенилпараконовою кислоту:



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



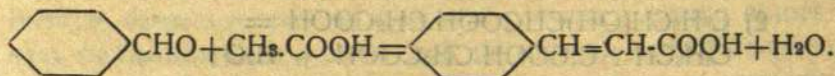
Подобно альдегидной группѣ реагируетъ одна изъ СО-группъ ангидридовъ двухосновныхъ кислотъ; напр. ангидридъ фталевой кислоты даетъ съ уксусной кислотой фталдиуксусную кислоту:



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.

Коричная кислота, $C_6H_5CH = CHCOOH$.



Лит.: Perkin, J, 1877, 789. Chem. Soc. 1, 388; B. 10, 63; 16, 1436. A. 227, 48.

Въ колбу вносятъ 30 гр. бензальдегида, 45 гр. свѣже-перегнаннаго ангидрида уксусной кислоты и 15 гр. растертаго въ тонкій порошокъ безводнаго (плавленнаго*) уксуснокислаго натра, закрываютъ пробкой, снабженной вертикальной стеклянной трубкой, играющей роль обратнаго холодильника, длиною приблиз. 60—100 ст. и нагрѣваютъ (кипятятъ) на масляной банѣ до 180° въ продолженіе 8 часовъ (**). Въ теченіе этого времени реакція обыкновенно заканчивается. Послѣ этого берутъ вторую колбу, наливаютъ приблиз. 400—450 к. см. воды, переливаютъ сюда еще горячую реакціонную смѣсь изъ первой колбы, встряхиваютъ и пропускаютъ водяной паръ до тѣхъ поръ, пока не удалится весь невошедшій въ реакцію бензальдегидъ и отчасти ангидридъ уксусной кислоты. Въ водномъ растворѣ (при достаточномъ количествѣ воды) находятся: интересующій насъ продуктъ въ сыромъ видѣ, уксусная кислота и въ суспензированномъ видѣ маслянистыя вещества бураго цвѣта. Въ колбу прибавляютъ небольшое количество животнаго угля и продолжаютъ кипяченіе еще нѣкоторое время, затѣмъ фильтруютъ. Изъ фильтрата послѣ охлажденія выкристаллизовывается коричная кислота въ видѣ блестящихъ листиковъ. Если фильтруемая жидкость была недостаточно горяча, то кристаллы выдѣляются уже на фильтрѣ и даже въ самой жидкости.

*) При неосторожномъ плавленіи получается ацетонъ.

**) Если необходимость заставляетъ прерывать нагрѣваніе, то каждый разъ слѣдуетъ насаживать на конецъ стекляннаго воздушнаго холодильника небольшую воронкообразную трубочку, наполненную зернами хлористаго кальція, чтобы внутрь колбы не могла проникнуть воздушная влага.

Или же горячую реакционную смѣсь, послѣ продувки паромъ, обрабатываютъ избыточнымъ количествомъ твердой соды, причемъ въ растворѣ получается натровая соль коричневой кислоты; послѣ этого горячую жидкость фильтруютъ черезъ мокрый плоенный фильтръ, причемъ на фильтрѣ остается нерастворимое масло. При подкисленіи фильтрата соляной кислотой и охлажденіи выдѣляются кристаллы коричневой кислоты, которые отфильтровываютъ и отчищаютъ повторной кристаллизацией изъ горячей воды. Т. пл. 133°. Выходъ приблиз. 22 гр.

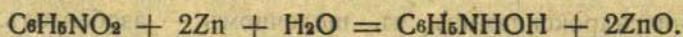
Возстановленіе.

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 — азобензолъ. Въ главѣ объ амидированіи мы уже разобрали случаи возстановленія нитротѣлъ въ первичные амины въ кислыхъ жидкостяхъ.

Относительно электролитическаго возстановленія органическихъ соединеній можно сказать, что такое въ нѣкоторыхъ случаяхъ оказывалось вполнѣ 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 парааминофенолъ. 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-аминофенолъ и р-аминофенолъ-о-сульфокислота, а въ присутствіи HCl— р-хлоранилинъ и о-хлоранилинъ. Если

р-мѣсто занято, то, наряду съ нормальнымъ возстановленіемъ въ аминъ, наблюдаются различныя молекулярныя перемѣщенія; напр. при р-нитроанилинѣ получается р-фенилендиаминъ; 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 невошедшимъ 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: $Al + 3H_2O = 3H + Al(OH)_3$. Весьма часто примѣняется также цинковая пыль; напр. при возстановленіи нитробензола цинковой пылю въ нейтральномъ растворѣ получается фенилгидроксиламинъ:



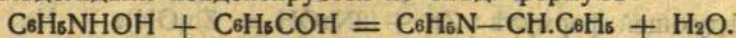
Присутствіе нѣкоторыхъ солей, какъ напр. хлористаго кальція или нашатыря, способствуетъ реакціи; при этомъ нитротѣло растворяютъ въ спиртовомъ растворѣ хлористаго кальція или размѣшиваютъ съ 2—3% воднымъ растворомъ соли аммонія.

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 нагрѣть съ минеральными кислотами, то онъ претерпѣваетъ замѣчательное превращеніе, а именно: переходитъ въ р-амидофеноль: $C_6H_5NHOH \rightarrow p-C_6H_4NH_2OH$. Съ азотистой кислотой онъ образуетъ нитрозопроизводное:

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



Съ альдегидами конденсируется по слѣд. формулѣ:



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

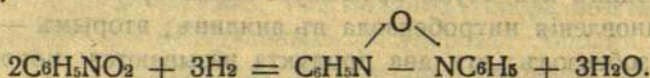
Такимъ образомъ фенилгидроксиламинъ есть ничто иное, какъ одинъ изъ двухъ промежуточныхъ продуктовъ полнаго возстановленія нитробензола въ анилинъ; вторымъ — будетъ нитрозобензолъ; эти два продукта называются мономолекулярными продуктами возстановленія.

При возстановленіи нитротѣль въ щелочномъ растворѣ примѣняются слѣдующія вещества: 1) алкоголяты калия или натрія. Ихъ возстановляющее дѣйствіе основывается 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 (форміать): $CH_3ONa + O = H_2O + HCOONa$. (Этилатъ натрія окисляется въ ацетатъ и т. д.), слѣдуетъ указать на сравнительно слабую редуціонную способность готоваго алкоголята по отношенію къ высшей степени энергичному дѣйствию 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 примѣняютъ въ видѣ проволоки или кусочковъ. Въ то время какъ готовый алкогольтъ можетъ дѣйствовать, въ большинствѣ случаевъ, только отниманіемъ кислорода, предлагаемая смѣсь дѣйствуетъ выдѣляющимся *in statu nascendi* водородомъ по слѣдующему равенству: $C_6H_5OH + Na = C_6H_5ONa + H$. 3) Амальгама натрія (*).

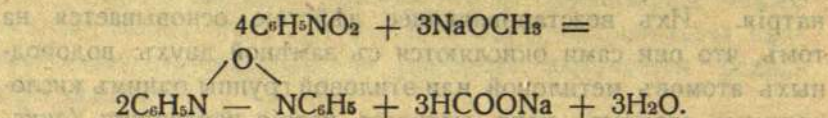
(*) Амальгама натрія готовится слѣд. образомъ. Въ плоскія сковороды наливаютъ нѣкоторое количество ртути, ставятъ подъ вытяжной шкафъ и вбрасываютъ кусочки натрія; раствореніе натрія въ ртути сопровождается трескомъ и брызгами, поэтому необходимо работать съ осторожностью; вбрасываніе натрія продолжается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

4) Щелочной растворъ хлористаго олова (натровая соль закиси олова). 5) Цинкъ и растворъ щелочи, дѣйствующіе по слѣдующей формулѣ: $Zn + 2NaOH = Zn(OH)_2 + H_2$.

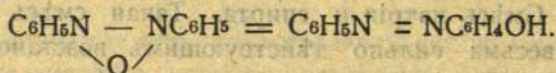
Азокисоединенія образуются при умѣренномъ возстановленіи ароматическихъ нитросоединеній. Возстановителями служатъ: спиртовой растворъ калия или натрія, амальгама натрія, цинковая пыль, амміакъ и др. Двѣ молекулы нитробензола даютъ такимъ образомъ одну молекулу азоксибензола:



Возстановленіе производится лучше всего посредствомъ метилата (или этилата) натрія въ спиртовомъ растворѣ



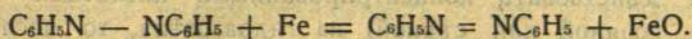
Азокситѣла представляютъ собою химически индифферентныя соединенія, способныя кристаллизоваться; они окрашены въ различные цвѣта — различныхъ оттѣнковъ, начиная отъ желтаго и кончая оранжевокраснымъ; перегоняются не безъ разложенія. Азоксибензолъ при нагрѣваніи съ сѣрной кислотою превращается въ изомерный оксиазобензолъ:



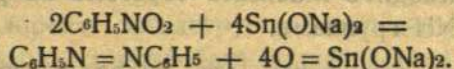
При возстановленіи азоксибензола образуются сначала азотѣла, затѣмъ гидразотѣла и, наконецъ, двѣ молекулы первичнаго амина.

Азосоединенія образуются при умѣренномъ возстановленіи азокисоединеній, а потому и изъ ароматическихъ нитросоединеній. Возстановленіе осуществляется при помощи перегонки азокисоединеній со стружками желѣза или посредствомъ обработки различными возстановляющими средствами, какъ напр. цинковой пылью или хлористымъ оловомъ въ щелочномъ растворѣ. Такимъ образомъ, если осторожно перегонять азоксибензолъ надъ желѣзными струж-

ками, то отъ него отнимается кислородъ и образуется азобензолъ :

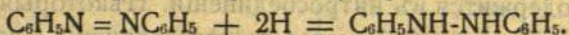


Азотъла получаютъ непосредственно изъ нитротъль при возстановленіи послѣднихъ амальгамою натрія или щелочнымъ растворомъ хлористаго олова :



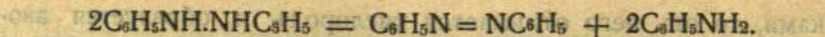
Азоуглеводороды представляютъ собою кристаллизующіяся вещества, окрашенные въ различные оттънки цвѣтовъ — отъ оранжевокраснаго до чисто краснаго. Эти вещества въ отличіе отъ азокси- и (легко разлагающихся) діазотъль (которыя также содержатъ группу -N=N-), могутъ перегоняться безъ разложенія. При возстановленіи азотъла сначала образуется гидразотъло и, наконецъ, аминъ.

Симметричныя гидразосоединенія образуются при возстановленіи азокси- или азосоединеній спиртовымъ растворомъ сѣрнистаго аммонія или цинковой пылью и спиртовымъ растворомъ ѣдкаго натра : такъ напр. азобензолъ даетъ симметричный дифенилгидразинъ (гидразобензолъ) :

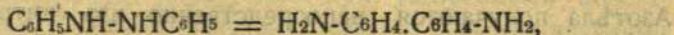


Это же соединеніе получается при возстановленіи нитротъль въ спиртовомъ растворѣ цинковой пылью и щелочью.

Гидразосоединенія, въ противоположность азокси- и азосоединеніямъ, безцвѣтны. Они производятся отъ гидразина $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ такимъ образомъ, что у послѣдняго замѣняются по одному водородному атому отъ обѣихъ NH_2 группъ углеводороднымъ остаткомъ. Основной характеръ гидразина настолько ослабленъ отрицательными углеводородными остатками, что гидразотъла не обладаютъ уже основными свойствами. Гидразосоединенія при окисленіи переходятъ въ азотъла; эта реакція, между прочимъ, осуществляется, хотя и медленно, подѣ дѣйствіемъ кислорода воздуха. При нагрѣваніи гидразотъла распадаются на азотъла и первичные амины ; напр.



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



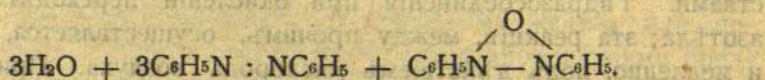
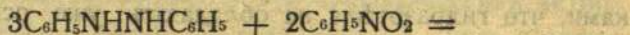
т. е. получается р-діамидодифениль = бензидинъ. Перегруппировка происходитъ главнымъ образомъ въ р-мѣста по отношению къ NH группамъ.

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

Слѣдовательно, посредствомъ соотвѣтствующаго выбора возстановляющихъ средствъ можно получить изъ нитросоединеній цѣлый рядъ тѣлъ, которыя можно счесть промежуточными продуктами полнаго возстановленія нитро- въ амидогруппы. Такимъ образомъ изъ нитросоединеній получаютъ сначала азокси-, затѣмъ азо-, гидразотѣла, которыя можно назвать „димолекулярными промежуточными продуктами возстановленія“, и наконецъ, первичные амины.

Въ общемъ можно сказать, что возстановленіе протекаетъ тѣмъ труднѣе, чѣмъ большее количество метиловыхъ группъ содержится въ нитросоединеніи. Нѣкоторыя вещества совершенно не превращаются въ азосоединенія; напр. нитронафталинъ вообще нельзя перевести въ азнафталинъ ходовыми востановителями.

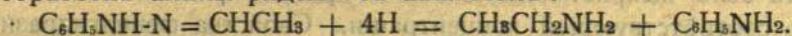
При электролитическомъ возстановленіи въ щелочномъ, растворѣ образуются нитрозосоединеніе и гидросиламинъ, которые конденсируются въ азоксибензолъ; послѣдній возстановляется затѣмъ въ гидразобензолъ; но этотъ продуктъ окисляется затѣмъ неуспѣвшимъ войти въ реакцію нитробензоломъ и получаютъ азобензолъ и азоксибензолъ:



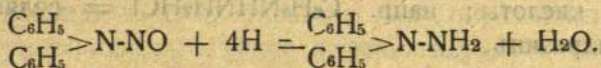
Конечнымъ продуктомъ электролитическаго возстановленія будетъ гидразобензолъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ вмѣсто

азосоединеній получаютъ амины; напр. при совершенно одинаковыхъ условіяхъ восстановленія 1) изъ m-нитроанилина получается m-діаминаазобензолъ, а изъ p-нитроанилина p-фенилендіаминъ, 2) изъ o- и p-нитроанизоловъ получаютъ соответствующія азосоединенія, а изъ o- и p-нитрофеноловъ o- и p-аминофенолы. Если же этерифицировать фенольный гидроксилъ, то восстановленіе переходитъ въ азо-рядъ. То же самое происходитъ, если въ какомъ-нибудь o- или p-нитроаминѣ водородъ амидогруппы замѣщенъ кислотнымъ остаткомъ; напр. p-нитробензоилдифениламинъ образуетъ азопроизводное, а p-нитродифениламинъ даетъ p-аминодифениламинъ.

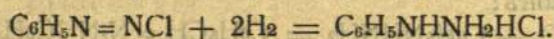
Также и другія азотъ - содержащія соединенія можно восстановить въ амидосоединенія помощью натрія и кипящаго амилового спирта, амальгамы натрія и уксусной кислоты, цинковой пыли и соляной кислоты и т. д. Напр. фенилгидразоны альдегидовъ и кетонвъ даютъ при подобной обработкѣ амины рядомъ съ анилиномъ:



При восстановленіи нитрозоаминовъ получаютъ ассиметрическія гидразосоединенія; напр. изъ дифенилнитрозоамина образуется дифенилгидразинъ:

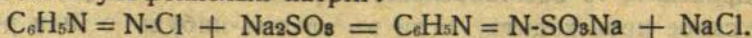


Какъ восстанавливающее средство можетъ послужить цинковая пыль и уксусная кислота. При восстановленіи діазосоединеній хлористымъ оловомъ и соляной кислотой получаютъ солянокислый фенилгидразинъ; напр.

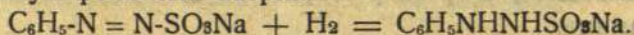


Такъ какъ всѣ діазосоединенія представляютъ собою весьма легко разлагающіяся вещества, то для осуществленія вышеупомянутой реакціи приходится начинать дѣло съ амина. Аминъ діазотируютъ (см. ниже) въ сильно солянокисломъ растворѣ и затѣмъ прибавляютъ растворъ хлористаго олова въ конц. соляной кислотѣ,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

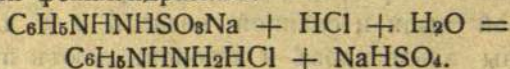
Какъ въ лабораторіи, такъ и на практикѣ часто пользуются способомъ Э. Фишера. Возстановленіе производится слѣдующимъ образомъ. На діазосоль дѣйствуютъ сначала нейтральнымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, причемъ кислотный остатокъ діазосоединенія замѣняется остаткомъ сѣрнистой кислоты; напр. изъ діазобензолхлорида получается діазобензолсульфоокислый натрій:



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

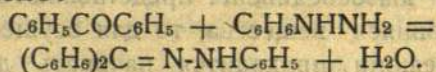
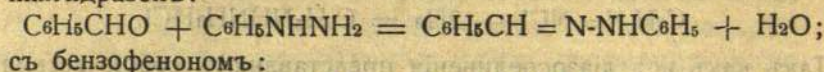


Послѣ этого нагрѣваютъ полученное соединеніе съ соляной кислотой, причемъ сульфогруппа отщепляется и получается солянокислый фенилгидразинъ:

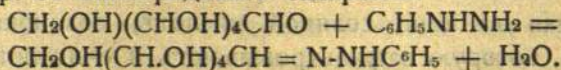


Эта соль выкристаллизовывается при выпариваніи жидкости до соотвѣтствующей концентраціи. Свойства фенилгидразиновъ слѣдующія. Они обладаютъ основнымъ характеромъ, но (не смотря на то, что обладаютъ двумя амміачными остатками) соединяются только съ одной молекулой одноосновной кислоты; напр. $C_6H_5NHNH_2HCl =$ солянокислый фенилгидразинъ.

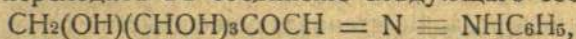
Фенилгидразинъ реагируетъ съ альдегидами и кетонами, причемъ оба водородныхъ атома амидогруппы выдѣляются съ кислороднымъ атомомъ CHO или CO группы въ видѣ воды; напр. съ бензальдегидомъ получается бензилиденфенилгидразонъ:



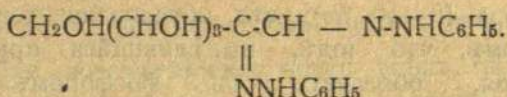
Если подѣйствовать на одну молекулу сахаровъ одной молекулой фенилгидразина, то образуется нормальный гидразонъ; напр. съ винограднымъ сахаромъ:



Если применять фенилгидразинъ 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:

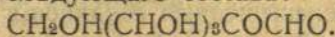


которое снова реагируетъ съ фенилгидразиномъ и получается:



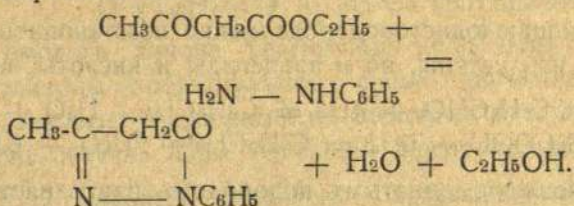
Полученные такимъ образомъ тѣла называются озаонами.

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

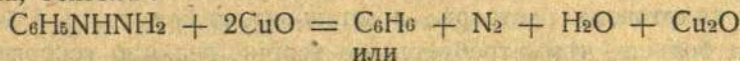


Если возстановить это тѣло, то возстановляется альдегидная группа и получается $\text{CH}_2\text{OH}(\text{СНОН})_3\text{СОСН}_2\text{OH}$.

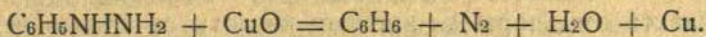
Съ β -дикетонами и β -кетонОВОКИСЛОТНЫМИ эфирами фенилгидразинъ конденсируется (съ образованіемъ азотсодержащаго кольца) въ т. н. пиразолы или пиразолоны. Напр. изъ ацетуксуснокислаго эфира и фенилгидразина образуется фенилметилпиразолонъ:



Если кипятить первичные гидразины съ мѣднымъ купоросомъ или хлорнымъ желѣзомъ, то гидразиновый остатокъ замѣщается водородомъ, и получаютъ, напр. изъ фенилгидразина, бензолъ:

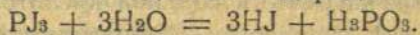


или



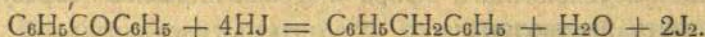
Для возстановленія ненасыщенныхъ углеводовъ, альдегидовъ, кетоновъ, кислотъ, лактоновъ, діазосоединеній и др. примѣняются іодистоводородная кислота, амальгама натрія, металлической натрій, хлористое олово, сѣрнистокислый натрій и др.

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

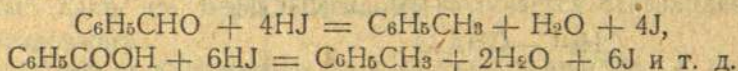


Такимъ образомъ потраченное количество іодистаго водорода снова возобновляется. Дѣйствіемъ большого излишка іодистаго водорода можно ненасыщенные соединенія превращать въ таковыя насыщенные. Вещества, подлежащія возстановленію, нагрѣваютъ съ избыточнымъ количествомъ іодистаго водорода въ трубкѣ въ продолженіе 5—12 часовъ при температурѣ 150—250°, смотря по чувствительности тѣла къ возстановителю.

При возстановленіи помощью іодистаго водорода, напр. бензофенона получается дифенилметанъ:



Съ помощью іодистоводорода можно возстановить вполнѣ не только что кетоны, но и альдегиды и кислоты, напр.



Возстановленіе іодистымъ водородомъ 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 $1\frac{1}{2}$ —2 раза больше, чѣмъ требуется по теоріи; реакцію ускоряютъ прибавкой отъ поры до времени кислоты съ цѣлью нейтра-

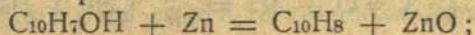
лизаціи образующейся щелочи. Образование свободной щелочи можно устранить непосредственной прибавкой двууглекислого натрия. Конец реакции узнается по сильному выделению свободного водорода.

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.

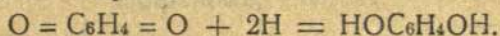
Для возстановленія почти всѣхъ кислородъ-содержащихъ ароматическихъ веществъ однимъ изъ самыхъ лучшихъ возстановляющихъ средствъ считается цинковая пыль при болѣе или менѣе высокой температурѣ. Напр., феноль возстановляется въ бензолъ:



нафтоль — въ нафталинъ:



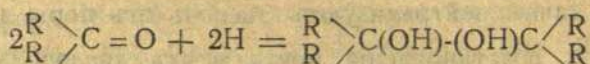
ализаринъ — въ антраценъ и т. д. р-Бензохинонь, нафтохинонь, антрахинонь и подобныя соединенія легко возстановляются въ соотвѣтствующіе гидрохиноны. Возстановленіе хиноновъ достигается при помощи сѣрнистой кислоты или цинковой пыли и щелочи; при этомъ получается кристаллическое вещество гидрохинонь:



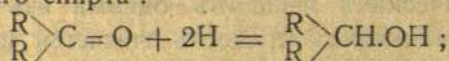
Всѣ гомологи хинона реагируютъ подобнымъ же образомъ. Гидрохиноны представляютъ собою двухатомные фенолы, какъ таковыя растворимы въ щелочахъ и т. д. Съ парами воды не летучи. При окисленіи превращаются въ хиноны.

Карбонильныя соединенія возстановляются 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 балгопріятное теченіе возстановленія существеннымъ образомъ обуславливается полнымъ отсутствіемъ постороннихъ тяжелыхъ металловъ на

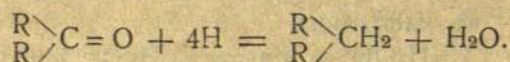
катодъ и анодъ; даже проводники тока должны быть приготовлены такимъ образомъ, чтобы ни въ какомъ случаѣ латунные зажимы или мѣдныя проволоки не могли попасть въ ванну (*). Для успѣшнаго хода возстановленія полезна высокая концентрація тока. Одно и то же вещество, смотря по условіямъ опыта, можетъ пройти различныя степени возстановленія, но обыкновенно наблюдается одна какая-нибудь главная реакція; напр. при кетонахъ обыкновенно происходитъ образованіе pinaкона:



или вторичнаго спирта :



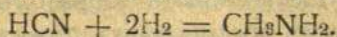
при амидахъ кислотъ, имидахъ кислотъ и производныхъ мочевоы кислоты —:



Разсмотримъ еще нѣкоторые случаи возстановленія. Циановыя соединенія (нитрилы) возстановляются водородомъ *in statu nascendi* въ амины (**). Возстановленіе идетъ удобнѣ всего посредствомъ внесенія натрія въ горячій спиртовый растворъ. Могутъ примѣняться и другія возстановляющія средства, которыя даютъ возможность пользоваться во-

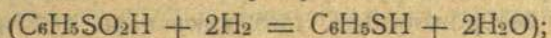
(*) Передъ началомъ работы необходимо вычистить катоды мокрымъ пескомъ, окислить электролитическимъ путемъ въ 20%-ой сѣрной кислотѣ въ теченіе 1/2 часа при 2А на 100 кв. см., промыть холодной водою, погрузить на нѣсколько минутъ въ кипящую воду, сполоснуть горячимъ спиртомъ и быстро высушить. Эту обработку полезно повторять передъ каждымъ употребленіемъ. Аноды обрабатываютъ подобнымъ же образомъ только первый разъ, но послѣ каждого употребленія ихъ необходимо промыть водою 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 НСІ уд. в. 1,02 и, наконецъ, снова въ воду на недѣлю.

(**) Цианистоводородная кислота сама даетъ такимъ образомъ метиламинъ, ея же эфиры гомологичныя основанія и т. д.:

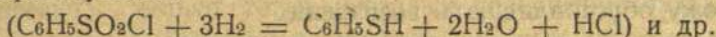


дородомъ *in statu nascendi* (металлы съ кислотами), но они въ большинствѣ случаевъ не такъ удобны, да и реакція идетъ не такъ гладко.

При восстановленіи дисульфидовъ получаютъ тиофенолы: $C_6H_5S-SC_6H_5 + H_2 = 2C_6H_5SH$. То же самое получается при восстановленіи сульфоновыхъ кислотъ



сульфохлоридовъ



Возстановленіе производится при помощи зерненого олова и концентрированной соляной кислоты.

Тиофенолы представляютъ собою жидкости непріятнаго запаха; въ высшихъ рядахъ твердыя тѣла; пары его сильно раздражаютъ слизистую оболочку, вызываютъ слезы, попавши на кожу обуславливаютъ воспаленіе. — Какъ и меркаптаны 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 образовывать эфиры, напр. $C_6H_5S.C_6H_5$ — тиоанизоль и $C_6H_5S.C_6H_5$ — фенилсульфидъ.

Тиофеноль, C_6H_5SH .

Лит.: А. 119, 142.

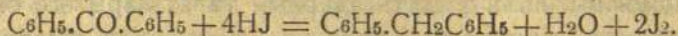
Работу необходимо производить въ вытяжномъ шкафу при исправной тягѣ. Въ круглую вмѣстительную колбу, снабженную длиннымъ обратнымъ холодильникомъ и капельной воронкой, вносятъ 12,5 гр. зерненого олова и 25 гр. конц. соляной кислоты, нагреваютъ на водяной банѣ (осторожно съ огнемъ, въ особенности вблизи отверстія холодильника, такъ какъ можетъ произойти взрывъ гремучаго газа) и постепенно прибавляютъ 5 гр. бензолсульфохлорида.

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

Нагрѣваніе продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока большая часть олова не растворится. Тогда опускаютъ холодильникъ и перегоняютъ образовавшійся тиофенолъ водянымъ паромъ въ пріемникъ; затѣмъ его экстрагируютъ встряхиваніемъ съ эфиромъ, высушиваютъ прокаленнымъ Na_2SO_4 , 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.

Дифенилметанъ, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$.

Лит.: Graebe, В. 7, 1624.



Берутъ соотвѣтствующей длины трубку изъ тугоплавкаго стекла, запаивающую 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. іодистаго водорода (т. к. 127°), осторожно, стараясь не прикоснуться къ стѣнкамъ трубки, вынимаютъ воронку, послѣ чего запаиваютъ открытый конецъ ея (*).

Затѣмъ реакціонную смѣсь нагрѣваютъ въ продолженіе 6 часовъ при 160° . Нагрѣваніе такихъ трубокъ ведется въ особенно устроенныхъ (т. н. бомбовыхъ) печахъ (**).

(*) Это дѣлается такъ. Трубку наклоняютъ подъ угломъ приблиз. въ 45° , предварительно подогреваютъ, при постоянномъ вращеніи трубки, конецъ (подлежащій запаиванію) на небольшомъ свѣтящемся пламени паяльника, затѣмъ начинаютъ увеличивать пламя, вдуть воздухъ (т. е. повысить температуру и дѣлать пламя несвѣтящимся), и этимъ размягчаютъ стекло, тогда припаиваютъ къ краю (предварительно нагрѣтую) стеклянную палочку, быстро оттягиваютъ въ узенькую трубочку, и отламываютъ въ томъ мѣстѣ, гдѣ образовалось капилляръ. Соотвѣтствующимъ нагрѣваніемъ и оттягиваніемъ уничтожаютъ слишкомъ рѣзкій переходъ отъ широкаго къ узкому мѣсту, спаиваютъ въ толстостѣнный капилляръ 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.

Стеклянная трубка осторожно вкладывается въ желѣзный цилиндръ-футляръ (закрытый съ одного конца) такъ, чтобы капилляръ приходился къ отверстию, всовываютъ футляръ въ печь этимъ отверстиемъ, 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 концомъ отъ себя, затѣмъ осторожно выдвигаютъ стеклянную трубку легкимъ наклоненіемъ футляра (**), настолько, чтобы показался капилляръ; ее осторожно надрѣзываютъ рѣзцомъ, сбиваютъ ударомъ желѣзной палочки и, такимъ образомъ, выпускаютъ скопившіеся газы (***) ; послѣ этого можно уже смѣлѣе сбивать капилляръ до болѣе широкаго отверстия и только послѣ этого можно вынуть трубку изъ футляра и обращаться съ ней какъ съ обыкновенной.

Содержимое бомбы обрабатываютъ эфиромъ, выливаютъ въ маленькую дѣлительную воронку и многократно взбалтываютъ съ водой. Эфирный растворъ фильтруютъ черезъ маленькій фильтръ, сушатъ, затѣмъ выпариваютъ эфиръ и перегоняютъ остатокъ. При охлажденіи дифенилметанъ затвердѣваетъ, образуя кристаллы. Выходъ почти теоретическій.

С в о й с т в а. Т. п. 27°. Т. к. 263°. Пахнеть онъ апельсиновыми корками. При окисленіи хромовой кислотой превращается въ бензофенонъ.

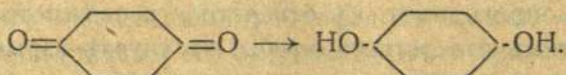
(*) Напр. ее не слѣдуетъ вынимать и разсматривать.

(**) Если трубка выпадаетъ — можетъ произойти взрывъ.

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

Гидрохинонь.

Лит.: Nietzki, A. 215, 127; B. 19, 1468; Ekstrand, B. 11, 713.



Чистый хинонь суспензируютъ 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 кислаго сѣрнистокислаго натрія; 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 гидрохинонь извлекаютъ повторнымъ встряхиваніемъ съ эфиромъ, послѣ выпариванія эфира остается гидрохинонь въ видѣ безцвѣтной кристаллической массы. Его можно перекристаллизовать изъ небольшого количества воды. Обработка животнымъ углемъ очищаетъ его еще болѣе. Т. пл. 169°.

С в о й с т в а. Гидрохинонь представляетъ собою длинныя безцвѣтныя иглы, легко растворимыя въ водѣ. Онъ обладаетъ возстановительными свойствами. Щелочной растворъ его примѣняется въ фотографіи, какъ проявитель. Съ амміакомъ онъ даетъ сложныя соединенія краснобураго цвѣта.

Бензгидроль, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

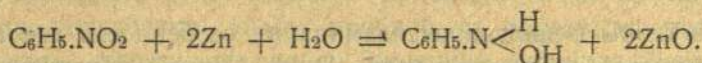
Лит.: Linnemann, A. 133, 6; Zagnmenny, A. 184, 174.

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%), 6 гр. кристаллич. уксуснокислаго натра и 100 к. с. воды. Въ глинян. цилиндръ наливаютъ насыщенный на холоду растворъ

соды. Плотность тока на катодъ = 0,4 до 0,8 А на 100 кв. см. Весь приборъ помѣщаютъ въ водяную баню, нагрѣваютъ 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 холодн. водой, высушиваютъ въ эксикаторѣ и перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Бензгидроль кристаллизуется въ видѣ бѣлоснѣжныхъ иглъ. Т. пл. 67—68°. Выходъ до 90 %.

Фенилгидроксиламинъ, $C_6H_5.N \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$

Лит.: В. 27, 1347, 1432, 1548; 28, 245, 1218; В. 41, 1936.



1) Работу производить въ вытяжномъ шкафу. Въ толстѣнную колбу, емкостью около $\frac{1}{2}$ литра, наливаютъ 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 теченіе одного часа, малыми порціями, при хорошемъ помѣшиваніи. Температуру поддерживаютъ между 14 и 16°, 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—16°); послѣ исчезновенія запаха нитробензола фильтруютъ, и фильтратъ соби-

(*) Удача реакціи существенно зависитъ отъ доброкачественности цинка; поэтому настоятельно требуется произвести колич. анализъ продажнаго цинковаго порошка. Цинкъ долженъ быть по крайней мѣрѣ 75% добротности. Количество цинка вычисляется по теоріи и берется на 10% больше.

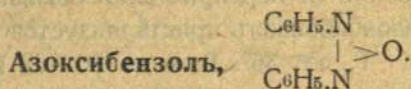
раютъ въ лабораторный стаканъ. Осадокъ на фильтрѣ, состоящій изъ бѣлой объемистой окиси цинка, чистаго цинка и пр., медленно (безъ отсасыванія) промываютъ 200 к. см. тепл. воды (40°) и собираютъ фильтратъ въ другой стаканъ. Оба водные растворы охлаждають погруженіемъ стакановъ въ ледяную воду и насыщаютъ 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 темно-зеленыхъ хлопьевъ) анилиновой черни; чистый растворъ гидросиламина не измѣняетъ своего цвѣта, но тотчасъ же выдѣляетъ кристаллическій нитрозобензолъ. Выходъ почти количественный. Т. пл. 81°.

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

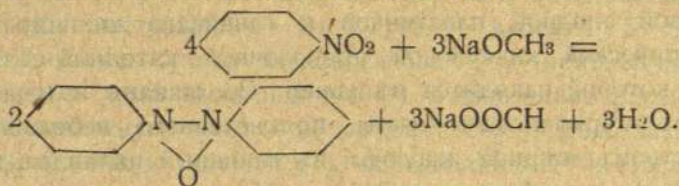
2) Въ фракціонную колбу вносятъ 30 гр. нитробензола, 3 гр. хлористаго кальція, 30 к. см. воды, 80 гр. спирта, нагревають до 80° и въ прозрачный растворъ вносятъ въ продолженіе 1—1½ часа 45 гр. цинковой пыли. Послѣ окончанія реакціи (узнается помощью обработки взятой пробы хлорной известью, причемъ присутствіе 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.

С в о й с т в а. Фенилгидросиламинъ представляетъ собою сильный возстановитель. Онъ возстановляетъ фелинговъ растворъ, а также, даже на холоду, амміачный растворъ

азотнокислаго серебра. Кислородъ воздуха окисляетъ его въ азоксибензолъ, а болѣе сильно дѣйствующія окисляющія вещества переводятъ его въ нитрѣзобензолъ, $C_6H_5.NO$.



Лит: Зининъ, J. pr. 36, 93; Klinger, B. 15, 865.



а) Въ колбу, емкостью приблиз. 2 литра, снабженную длиннымъ обратнымъ холодильникомъ, наливаютъ 200 гр. метиловаго спирта и медленно прибавляютъ 20 гр. мелко нарѣзаннаго метал. натра (*), причемъ образуется метилатъ 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 въ продолженіе трехъ часовъ. Вскорѣ послѣ начала нагрѣванія выдѣляются кристаллы муравьинокислаго натра, обусловливающіе возникновеніе досадныхъ толчковъ. По прошествіи указаннаго времени обратный холодильникъ опускаютъ внизъ, превращая его такимъ образомъ въ холодильникъ для перегонки, и отгоняютъ большую часть метиловаго спирта; затѣмъ колбу вынимаютъ изъ водяной бани, выливаютъ 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 кристаллизація, то виною всего можетъ быть неизмѣнившійся

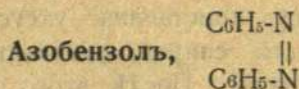
(*) Такъ какъ метиловый спиртъ содержитъ часто воду, то первая части натрія слѣдуетъ вносить въ особенности осторожно.

нитробензолъ. Въ этомъ случаѣ нитробензолъ отгоняють паромъ и къ трудно летучему остатку прибавляютъ, послѣ охлажденія, кусочки льда. Затвердѣвшую массу тщательно промываютъ водой и перекристаллизовываютъ изъ метиловаго спирта. Азоксibenзолъ кристаллизуется въ видѣ свѣтло-желтыхъ иглъ. Т. пл. 36°. Выходъ 20—22 гр.

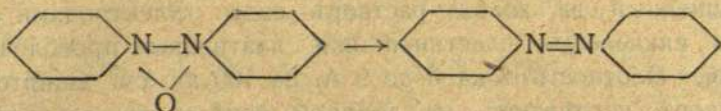
b) Приборъ (*) состоитъ изъ стакана съ платиновой или свинцовой анодной пластинкой и глинянаго цилиндра съ цилиндрической никкелевой проволочной катодной сѣткой, внутри которой находится мѣшалка. Въ стаканъ налѣваютъ растворъ сѣрнокислаго натра, подкисленнаго небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты; въ 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 постоянного образованія совершенно равномерной эмульсии. Послѣ пропусканія приблиз. 19 амперъ-часовъ начинается постепенно усиливающееся выдѣленіе водорода; послѣ же пропусканія 20—31 амперъ-часа опытъ заканчиваютъ. Реакціонную жидкость изъ глинянаго цилиндра, состоящую изъ смѣси нитробензола, анилина, азоксибензола и пр., переливаютъ въ колбу, затѣмъ продуваютъ паромъ въ теченіе приблиз. $\frac{1}{2}$ ч., причемъ съ парами воды переходятъ нитробензолъ, анилинъ и замѣтное количество азоксибензола; оставшееся масло послѣ охлажденія застываетъ; продуктъ промываютъ холодной водой и перекристаллизовываютъ сырой азоксибензолъ изъ лигроина. Выходъ около 60 %.

С в о й с т в а. Азоксibenзолъ представляетъ собою кристаллическое тѣло желтоватаго цвѣта. При нагрѣваніи его съ желѣзными опилками переходитъ въ азобензолъ.

(*) По Д-ру К Эльбсу.



Лит.: А. 12, 311; Schmidt, Schultz, А. 207, 329. Gattermann: Praxis.



Работу лучше всего производить съ небольшими количествами матеріаловъ. Въ ступку вносятъ 5 гр. кристаллическаго сухого азоксибензола (*), прибавляютъ 15 гр. сухихъ желѣзныхъ опилокъ (*) и тщательно растираютъ. Приготовленную такимъ образомъ тѣсную смѣсь засыпаютъ въ фракціонную колбочку и перегоняютъ (**). Послѣднюю операцію производить 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 копотью) и, въ заключеніе, перегоняютъ (оставшуюся часть) свѣтящимся пламенемъ. Въ приемникъ (лабораторный стаканъ) переходятъ азобензолъ 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°. б) Въ лабораторный стаканъ (***) наливаютъ (к. ж.) смѣсь 20 гр. ни-

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

(**) Если при нагрѣваніи внезапно произойдетъ взрывъ, то это послужитъ указаніемъ на то, что матеріалы не были высушены въ достаточной степени.

(***) По Д-ру К. Эльбсу.

тробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокислаго натрія и 200 куб. см. 70% - аго спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). Послѣ этого опускають внутрь стакана глиняный цилиндръ и вливають (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. Спиртовой растворъ нагрѣвають на 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 азобензолъ, весьма немного азоксибензола, немного гидразобензола (вполнѣ отсутствуетъ нитробензолъ). Горячую катодную жидкость сливають въ эрленмейеровскую колбу и продувають воздухъ до тѣхъ поръ, пока образовавшійся гидразобензолъ не окислится въ азобензолъ, для чего требуется отъ $\frac{1}{2}$ до нѣсколькихъ часовъ времени. Часть азобензола выкристаллизовывается и отфильтровывается; изъ оставшейся жидкости извлекають оставшійся азобензолъ эфиромъ, или перегоняють парами воды или осаждаютъ прибавкой воды. Сырой азобензолъ перекристаллизовываютъ изъ спирта или лигроина. Выходъ около 95 % теоретическаго.

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

Свойства. Т. к. его 295°: Онъ представляетъ собою кристаллическое тѣло оранжеваго цвѣта.

Гидразобензолъ, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH} \end{matrix}$

Лит.: Алексѣевъ, Z, 1868, 497. Levy: Anleitung.



1) Въ круглую колбу вносятъ смѣсь 50 гр. нитробензола, 150 к. см. раств. ѣдкаго натра 40° 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 гидразобензола; послѣдніе остаются на ситѣ; ихъ промываютъ сильно охлажденнымъ (льдомъ) разбавленнымъ растворомъ соляной кислоты. Выходъ около 80% .

2) Въ колбу наливаютъ растворъ 10 гр. азобензола 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 нагреваютъ смѣсь до кипѣнія. Послѣ этого къ кипящему раствору черезъ воронку постепенно, малыми порціями, прибавляютъ цинковую пыль до тѣхъ поръ, пока оранжево-красный растворъ азобензола не обезцвѣтитсѣ окончательно, что послужитъ указаніемъ на конецъ процесса возстановленія и на образованіе раствора гидразобензола; для этого потребуется приблиз. 10 гр. цинковой пыли. Безцвѣтный горячій растворъ фильтруютъ въ стаканъ съ растворомъ 40 к. см. воднаго раствора сѣрнистой кислоты въ 200 к. см. воды, причемъ получается осадокъ гидразобензола; этотъ осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ водой, содержащей сѣрнистую кислоту, отжимаютъ между листами пропускной бумаги и перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Выходъ $80-90\%$ теоретическаго. Т. пл. 126° .

3) Въ лабораторный стаканъ наливають (к. ж.) смѣсь 20 гр. нитробензола, 5 гр. кристаллич. уксуснокислаго натрія и 200 куб. с. 70 0/0-аго спирта (жидкость не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ стакана). Послѣ этого опускають внутрь стакана глиняный цилиндръ и вливають (ан. ж.) въ послѣдній насыщенный на холоду растворъ соды. Электродами служатъ никелевыя пластинки или платиновыя сѣтки. Плотность тока до 10 А. (max.) на 100 кв. с. Спиртовый растворъ нагрѣвають въ водяной банѣ почти до кипѣнія (испар. спиртъ подливають) и замыкають токъ; послѣ прохода 17,3 амперчасовъ и начала выдѣленія водорода электролизъ продолжаютъ при силѣ тока (max.) 2 до 3 А. на 100 кв. с. еще около 4,75 амперчасовъ. При очень слабомъ выдѣленіи водорода красная катодная жидкость свѣтлѣетъ. Послѣ окончанія реакціи весь приборъ ставятъ въ холодную воду и пропускають еще около $\frac{1}{2}$ амперчаса, при незначительной плотности тока, (около $\frac{1}{2}$ А.); при этомъ выдѣляются бѣлыя кристаллы гидразобензола; ихъ быстро отфильтровываютъ, промываютъ разбавленной уксусной кислотой, затѣмъ спиртомъ, наконецъ лигроиномъ, и просушиваютъ. Фильтратъ вливають въ стаканъ съ водой (200 куб. с.), къ которой было предварительно прибавлено нѣсколько капель сѣрнистаго аммонія; при этомъ осѣдаетъ остатокъ гидразобензола; съ этимъ послѣднимъ поступаютъ по предыдущему. Сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ лигроина. Выходъ около 90 0/0.

Опытъ. Нѣсколько кристалловъ гидразобензола нагрѣвають въ пробиркѣ до кипѣнія, причемъ безцвѣтное тѣло окрашивается въ красный цвѣтъ и образуются азобензолъ и анилинъ.

Свойства. Гидразобензолъ представляетъ собою кристаллическое безцвѣтное тѣло, которое на воздухѣ желтѣетъ вслѣдствіе окисленія въ азобензолъ. При нагрѣваніи съ кислотами происходитъ перегруппировка и образуетъ бензидинъ.

Гидрокориичная кислота, $C_6H_5CH_2-CH_2COOH$.

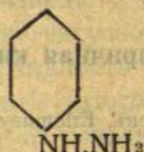
Лит.: Алексѣевъ, Erlenmeyer, A. 121, 375.

Въ лабораторную склянку 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—2½ %) и оставляютъ до окончанія процесса возстановленія. Послѣ того какъ амальгама натрія обратится въ жидкость, реакціонную смѣсь слегка нагрѣваютъ еще короткое время на водяной банѣ; затѣмъ, щелочную жидкость сливаютъ съ ртути въ лабораторный стаканъ, подкисляютъ соляной кислотой 1) причѣмъ 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 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°.

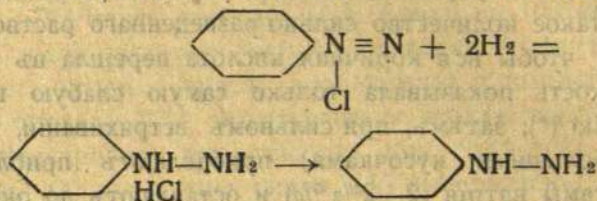
(*) Если при этомъ выдѣлится осадокъ натровой соли коричной кислоты, то это укажетъ на то, что прибавлено слишкомъ много ѣдкаго натра.

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

Фенилгидразинъ,



Лит.: E. Fischer: Lieb. An. (1878) 190, 78; Ber. (1884) 17, 572; Fischer: Ber. (1896) 26, 10; Reychler: Ber. (1887) 20, 2463; Altschul: Ber. (1892) 25, 1849.



I. 1) Въ лабораторный стаканъ наливають 40 гр. конц. соляной кислоты (уд. в. 1,18) и 75 к. см. воды; охлаждають льдомъ, приливають при помѣшиваніи 10 гр. свѣжаго анилина. 2) Растворяють 10 гр. азотистокислаго натра въ 30 к. см. воды. Къ первому охлажденному раствору прибавляютъ медленно, при помѣшиваніи второй растворъ до тѣхъ поръ, пока іодкаликсрахмальная бумажка не обнаружитъ свободной азотистой кислоты. Полученный діазорастворъ насыщаютъ поваренной солью (приблиз. 30 гр.), сливають съ нерастворившейся соли, охлаждають льдомъ, прибавляютъ охлажденного раствора 60 гр. хлористаго олова въ 25 гр. конц. соляной кислоты и оставляють стоять. Спустя нѣсколько часовъ отфильтровываютъ образовавшійся солянокислый фенилгидразинъ, промываютъ небольшимъ количествомъ насыщеннаго раствора поваренной соли, отжимають между листами пропускной бумаги, переносятъ въ колбу и обрабатываютъ излишкомъ раствора ѣдкаго натра. Выдѣлившійся маслообразный фенилгидразинъ извлекають эфиромъ; эфирный растворъ просушиваютъ прокаленнымъ поташемъ, переливають въ фракціонную колбу, отгоняють эфиръ и дестиллируютъ въ вакуумъ; или же (вмѣсто послѣдняго) сырой фенилгидразинъ сильно охлаждають (охладительной смѣсью) и отдѣляютъ затвердѣвшую массу отъ жидкости.

II. Въ лабораторный стаканъ наливають 100 к. см. со-

ляной кислоты, при помѣшиваніи прибавляютъ 10 гр. свѣжаго анилина и охлаждаютъ льдомъ, къ смѣси прибавляютъ медленно и при помѣшиваніи растворъ 10 гр. азотистокислаго натра въ 50 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока взятая проба, разведенная водой, не дастъ свободной азотистой кислоты (юдкаликкрахмальная бумажка). Діазорастворъ обрабатываютъ при помѣшиваніи охлажденнымъ растворомъ 60 гр. хлористаго олова въ 50 к. см. конц. соляной кислоты; при этомъ выдѣляется кристаллическая гуща солянокислаго фенилгидразина. Спустя нѣсколько часовъ отфильтровываютъ и поступаютъ по вышеописанному. Точ. кипѣн. его 241—242° при 750 мм. при слабомъ разложеніи. Т. пл. 17,5°.

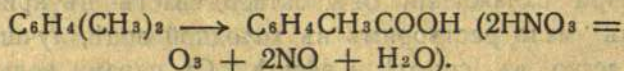
С в о й с т в а. Фенилгидразинъ представляетъ собою маслянистую, почти безцвѣтную жидкость, бурѣющую на воздухѣ. При охлажденіи онъ затвердѣваетъ въ кристал. массу. Онъ мало растворимъ въ холодной водѣ, лучше въ горячей и легко въ спиртѣ и эфирѣ. Съ парами воды летучъ. Очень ядовитъ. Имѣетъ примѣненіе для выдѣленія сахаровъ изъ водныхъ растворовъ въ видѣ труднорастворимыхъ озазоновъ (прим.—фенилглюкозозонъ). Фенилгидразинъ восстанавливаетъ фелингову жидкость.

Окисленіе.

Помощью окисленія можно превратить многія ароматическія соединенія въ ароматическія кислоты, альдегиды, кетоны и пр.; напр., толуолъ можно перевести въ бензойную кислоту и бензальдегидъ, антраценъ — въ антрахинонъ, нафталинъ во фталевую кислоту, анилинъ въ хинонъ и пр.

Для окисленія примѣняютъ слѣдующія вещества. 1) Имѣются такія соединенія (напр. лейкосоединенія пигментовъ), которыя можно окислить простымъ продуваніемъ воздуха. 2) Болѣе энергичное окисленіе достигается посредствомъ выдѣляющагося *in statu nascendi* кислорода или озона; напр. эти оба окислителя превращаютъ изоэвгенолъ,

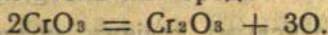
$C_6H_5(CN \equiv CH.CN_2).OCH_3.OH$ (1, 3, 4) въ ванилинѣ, $C_6H_5.CHO.OCH_3.OH$ (1, 3, 4). Окислительное дѣйствіе легко регулировать, такъ какъ озонъ разбавленъ кислородомъ и его можно примѣнять во время реакціи въ любомъ количествѣ. Температура реакціи находится между 40 и 50°. Нѣкоторыя соединенія, напр. бензолъ, отъ дѣйствія озона легко разрушаются. 3) 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:



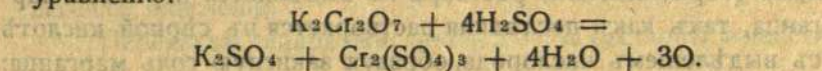
Она примѣняется также въ тѣхъ случаяхъ, когда другія окислительныя средства совершенно разрушаютъ, можно сказать, сжигаютъ данное вещество; напр., это часто случается при окисленіи ортопроизводныхъ.

4) Для окисленія ароматическихъ соединеній 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 % ледяномъ укусуномъ или укусунокисломъ ангидридѣ, или 30 % сѣрно-кисломъ растворахъ. Вещество растворяютъ въ ледяномъ укусуѣ или 20—50% сѣрной кислотѣ. Въ общемъ окисленіе осуществляется правильнѣе всего въ укусунокисломъ растворѣ. Прибавка кислоты необходима въ видахъ предупрежденія образованія 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, причѣмъ осаждается реакціонный продуктъ. Если при этомъ примѣшанъ исходный

матеріаль, летучій съ парами воды, то насыщаютъ амміакомъ и отгоняютъ. При окисленіи двѣ молекулы хромовой кислоты даютъ три атома кислорода :

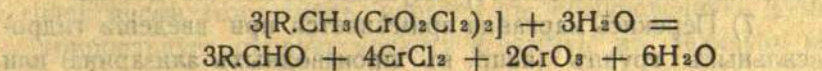


Двухромовокислый натрій или калий примѣняется въ водномъ растворѣ, подкисленномъ сѣрною кислотой; такой растворъ называется смѣью хромовой кислоты. Для окисленія ароматическихъ углеводородовъ наиболѣе пригодной оказалась слѣд. смѣсь: 100 ч. двухромокислаго калия и 138 ч. концентрированной сѣрной кислоты, разбавленной двойнымъ количествомъ воды. Дѣйствіе смѣси опредѣляется по слѣд. уравненію:

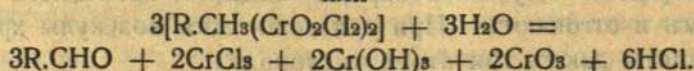


Способъ примѣненія зависитъ отъ постоянства или распадемости исходныхъ матеріаловъ или реакціонныхъ продуктовъ. Воздѣйствіе умѣряется охлажденіемъ. Маслянистыя вещества разбавляютъ растворителями, напр. толуоль, ксилоль и др. и затѣмъ сильно смѣшиваютъ съ воднымъ растворомъ. Затѣмъ, регулируютъ реакцію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

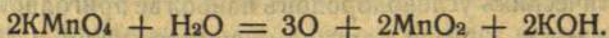
5) При окисленіи углеводородовъ хромилхлоридомъ поступаетъ слѣд. образомъ. Данный углеводородъ растворяютъ въ хлороформѣ или сѣрнистомъ углеродѣ и осторожно обрабатываютъ такимъ же растворомъ необходимаго количества хромилхлорида—при охлажденіи. Образовавшійся промежуточный продуктъ—осадокъ двойной соли углеводорода и хромилхлорида, общаго состава $\text{X}_2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$, гдѣ X — углеводородный радикаль—собираютъ, высушиваютъ и постепенно вносятъ въ воду; при этомъ — продуктъ расщепляется на альдегидъ, хлористый хромъ и хромовую кислоту; послѣдняя дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ. Энергичное дѣйствіе хромовой кислоты устраняютъ одновременнымъ пропусканиемъ сѣрнистой кислоты. Во многихъ случаяхъ реакція идетъ въ высшей степени бурно (граничить со взрывомъ).



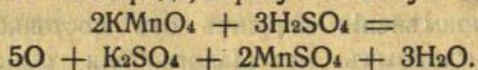
или



6) Марганцовистокислымъ калиемъ можно окислять уже при обыкновенной температурѣ въ нейтральномъ, щелочномъ и въ кисломъ растворахъ. При окисленіи въ щелочномъ растворѣ выдѣляется перекись марганца:



Такимъ образомъ двѣ молекулы перманганата даютъ въ щелочномъ растворѣ 3 атома активного кислорода. Въ кисломъ (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 кисломъ 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 неблагопріятно, 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 помощью перманганатовъ и манганатовъ имѣетъ сравнительно небольшое техническое значеніе. При употребленіи марганцовистокислаго калия приходится всегда считаться съ окисленіемъ, идущимъ слишкомъ далеко.

7) Перекись марганца примѣняется при введеніи гидроксильныхъ группъ (напр. въ производныхъ ализарина) или

при болѣе сильныхъ окисленіяхъ органическихъ соединеній (напр. при полученіи альдегидовъ).

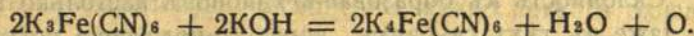
Окисленіе производять при 20—30°. Въ первомъ случаѣ прибавляютъ перекись къ 3% раствору вещества въ конц. сѣрной кислотѣ, — во второмъ случаѣ перекись вносятъ постепенно въ смѣсь умеренно разбавленной сѣрной кислоты (60%) и вещества. Конечный продуктъ выдѣляютъ изъ реакціонной смѣси непосредственно,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

8) 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 суспенсіи перекиси свинца 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 свинца, окислы кобальта и никкеля примѣняются весьма часто для перевода CN_2 группы въ CNO группу.

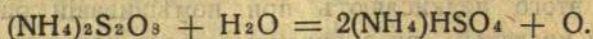
9) Желѣзосинеродистый калий окисляетъ въ щелочномъ растворѣ по слѣд. реакціонному уравненію:



10) Ангидридъ сѣрной кислоты въ видѣ 60—70% дымящейся H_2SO_4 (60—70% свободн. SO_3) смѣшиваютъ съ веществомъ 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 наоборот!). Такимъ образомъ вводятъ ОН-группы напр. въ производныя ализарина. 11) 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. вещ. и 1 ч. борн. к.); послѣдняя образуетъ борнокислые эфиры 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.

Аммонійперсульфатъ отдаетъ кислородъ по слѣдующему уравненію:



12) Изъ органическихъ окислителей примѣняется нитробензолъ.

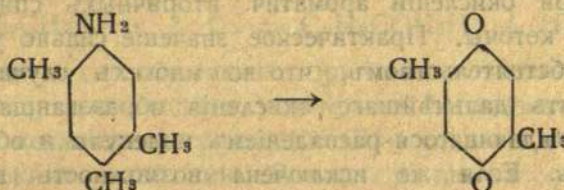
Многіе первичные ароматическіе амины превращаются при окисленіи хромовой кислотой въ хиноны. Процессъ окисленія невозможно выразить посредствомъ простаго уравненія реакціи, но сущность такового заключается въ томъ, что амидогруппа и одновременно водородный атомъ, находящійся въ р-положеніи по отношенію къ ней (амидогруппѣ) замѣщаются двумя атомами кислорода. Напр., анилинъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, переходитъ въ хинонъ, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$; о-толуидинъ, (о)— $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_3$, переходитъ въ толухинонъ, $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{O}_2$.

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.

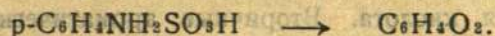
Однако, въ некоторыхъ случаяхъ выходъ хинона получается сравнительно удовлетворительный; напр., при окисленіи мезидина (получается *m*-ксилохинонъ):



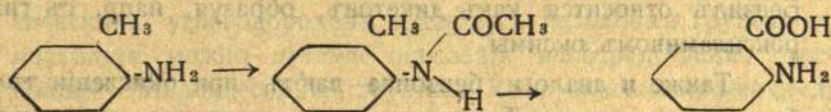
или псевдокумидина (получается *p*-ксилохинонъ):



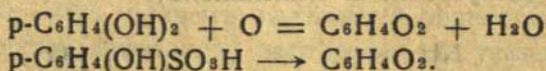
Если *p*-мѣсто занято амидо-, окси- или сульфогруппой, то при окисленіи они отщепляются и безъ всякаго затрудненія образуются хиноны:



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 *o*-толуидинъ въ антраниловую кислоту, то можно повести окисленіе по слѣд. схемѣ: *o*-толуидинъ \longrightarrow ацет-*o*-толуидидъ \longrightarrow ацет-антраниловая кислота \longrightarrow антраниловая кислота:

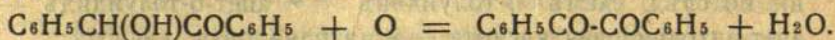


Весьма легко получаютъ хиноны также при окисленіи р-діоксисоединеній, а также р-сульфокислью одноатомнаго фенола:



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 восстановленіи хиноны воспринимаютъ 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 кетона, 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. бензигдроль (дифенилкарбиноль), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH.OH}$, легко окисляется въ соотвѣтствующій кетонъ, а именно въ бензофенонъ (дифенилкетонъ), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$. Однако въ данномъ случаѣ этотъ способъ не имѣетъ большого значенія. Какъ окислители примѣняются калиперманганатъ, азотная кислота или хромовая кислота. Вторичные ароматическіе спирты, которые содержатъ еще и другія группы, также окисляются въ соотвѣтствующія кетоновые соединенія; такимъ образомъ изъ оксикетоновъ получаютъ дикетоны; напр. бензиль изъ бензоина, у котораго алькогольная группа окисляется въ кетонъ; послѣдній окисляется настолько легко, что восстанавливаетъ растворъ Фелинга уже при обыкновенной температурѣ съ образованіемъ бензила (дибензоиль).

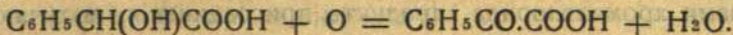


Бензиль относится какъ дикетонъ, образуя, напр. съ гидроксиламиномъ, оксимы.

Также и аналоги бензоина дають при окисленіи тѣла бензиловаго ряда. Такъ напр., изъ анизоина получаютъ

анизиль ($\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CO.CO.C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$), изъ куминоина —куминиль ($\text{C}_3\text{H}_7.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO.CO.C}_6\text{H}_4.\text{C}_3\text{H}_7$).

Изъ оксикислотъ получаются кетокислоты, напр. при окисленіи миндальной кислоты (фенилгликолевая кислота) получается бензоилмуравьиная кислота:



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

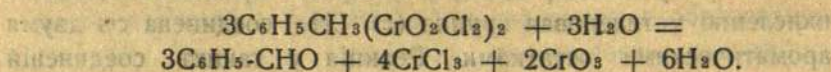
Многіе углеводороды непосредственно окисляются въ кетоны. Такъ, напр., дифенилметанъ даетъ при окисленіи хромовой кислотой дифенилкетонъ (бензофенонъ):



Но по этому способу можно приготовить кетоны только изъ такихъ углеводородовъ, у которыхъ предназначенная къ окисленію метиленовая группа ($=\text{CH}_2$) соединена съ двумя ароматическими остатками. Реакція у такихъ соединений идетъ въ большинствѣ случаевъ безъ всякихъ затрудненій и наиболѣе гладко, если вести работу слѣдующимъ образомъ. Углеводородъ растворяютъ въ ледяномъ уксусѣ, нагрѣваютъ до кипѣнія и къ кипящему раствору прибавляютъ осторожно и постепенно растворъ въ ледяномъ же уксусѣ ангидрида хромовой кислоты. Какъ окислительныя вещества примѣняются также смѣсь двухромовоокислаго калия и сѣрной кислоты или азотная кислота.

Если данный углеводородъ содержитъ еще и метиловыя группы, то послѣднія можно, по желанію, окислить, причемъ получится уже не обыкновенный кетонъ, а кетонвая 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 хромилхлоридъ

CrO_2Cl_2 (реакція Этарда). Подобный углеводородъ растворяютъ въ хлороформѣ или сѣрнистомъ углеродѣ и осторожно обрабатываютъ его растворомъ необходимаго количества хромилхлорида въ тѣхъ же растворителяхъ. При этомъ каждая молекула углеводорода образуетъ съ двумя молекулами хромилхлорида продукты присоединенія, получающіеся въ видѣ осадка; этотъ осадокъ собираютъ и, послѣ высушивания, вносятъ въ воду. Въ водѣ происходитъ распаденіе двойного соединенія съ образованіемъ альдегиднаго соединенія; образующаяся же при этомъ хромовая кислота возстановляется пропусканіемъ сѣрнистой кислоты, такъ какъ, въ противномъ случаѣ, наступаетъ дальнѣйшее окисленіе альдегида; напр. толуоль, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, даетъ съ хромилхлоридомъ двойное соединеніе $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$, который распадается въ водѣ съ образованіемъ бензальдегида:



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

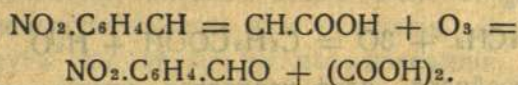
Если ароматическое вещество содержитъ много боковыхъ цѣпей, то наиболѣе длинная изъ нихъ затрагивается окислительнымъ процессомъ раньше всѣхъ остальныхъ; при этомъ эти, болѣе длинныя, цѣпи не разрываются, какъ въ другихъ случаяхъ, о которыхъ будетъ сказано ниже, но, въ большинствѣ случаевъ, окисляется метиловая группа (образуя альдегидную группу), стоящая въ концѣ цѣпи. Иногда, все-таки, образуются и кетоны. Напр. этилметилбензолъ, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, даетъ толилацетальдегидъ, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CON}$. Подобнымъ же окисляющимъ образомъ дѣйствуетъ иногда и хромовая кислота въ особенности въ присутствіи уксуснокислаго ангидрида. Такъ напр., изъ трехъ ксилоловъ образуются соотвѣтствующіе дѣяльдегиды фталевыхъ кислотъ



Для прямого перевода метиловыхъ группъ въ альдегидныя какъ окислительное вещество наиболѣе пригоднымъ, пови-

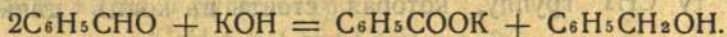
димому, оказалась перекись марганца. По крайней мѣрѣ, результаты подтверждаютъ это. Перекись марганца примѣняютъ или съ прибавкой умѣренно концентрированной сѣрной кислоты или какъ таковую при нагрѣваніи. Приблизительно тѣхъ же результатовъ можно достигнуть примѣненіемъ окисловъ кобальта и никкеля.

Иногда альдегиды образуются также и при окисленіи другихъ углеродныхъ соединений, а именно, главнымъ образомъ, — ненасыщенныхъ соединений, но молекула при этомъ распадается. Напр. при окисленіи о-нитрокоричной кислоты получается о-нитробензальдегидъ:



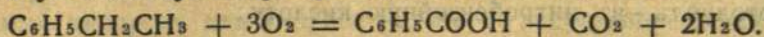
Необходимо устранить возможность дальнѣйшаго окисленія альдегидовъ, сопровождающагося образованіемъ кислотъ; это достигается тѣмъ, что во время реакціи вводятъ какой нибудь индифферентный растворитель, напр. бензолъ, который сейчасъ же, по мѣрѣ образованія альдегида, растворяетъ послѣдній и удаляетъ изъ окисляющей среды. Окислителемъ, въ большинствѣ случаевъ, служитъ разведенный растворъ калиперманганата (KMnO_4).

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 гидроксида калия, причемъ одна альдегидная молекула окисляется съ образованіемъ соотвѣтствующей кислоты, а другая — восстанавливается въ первичный спиртъ:



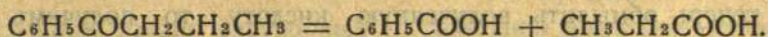
Альдегидъ фурфурана, фурфуроль, при подобныхъ обстоя-

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:

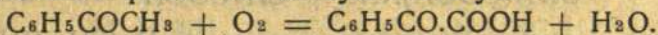


Если одновременно присутствуютъ метиловыя группы и болѣе длинныя боковыя цѣпи, то обыкновенно сначала окисляются болѣе длинныя боковыя цѣпи, причемъ иногда образуются кетоны, какъ промежуточные соединенія. Развѣтвленныя боковыя цѣпи, легче окисляются, чѣмъ нормальныя. Взаимное положеніе боковыхъ цѣпей 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 помощью хромовой кислоты. Орто-изомеры въ нѣкоторыхъ случаяхъ совершенно не измѣняются отъ дѣйствія хромовой кислоты, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ совершенно разрушаются при обработкѣ этимъ окислителемъ. Для окисленія ортопроизводныхъ наиболѣе пригоднымъ средствомъ считается марганцовистокислый калий. Азотная кислота оказывается пригодной во всѣхъ случаяхъ, но, къ сожалѣнію, рядомъ съ окисленіемъ наблюдаются случаи нитрированія.

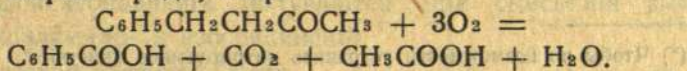
Если ароматическій остатокъ соединенъ непосредственно съ кетоновой группой, то эта связь не разрушается. Напр. изъ пропилфенолкетона образуются бензойная кислота и пропионовая кислота:



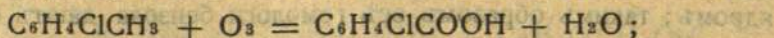
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, при осторожномъ окисленіи, можно окислить только одну CH_3 группу, напр. ацетофенонъ можно превратить въ фенилглюкисловую кислоту:



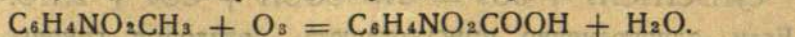
Если карбонильная группа стоитъ не прямо при бензойномъ ядрѣ, то она при окисленіи остается при остаткѣ жирнаго ряда; такимъ образомъ получаются бензойная кислота и кислота жирнаго ряда; напр.



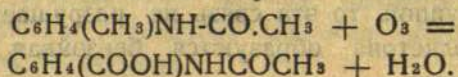
При окисленіи замѣщенныхъ бензойныхъ гомологовъ получаются соотвѣтствующія замѣщенные карбоновыя кислоты; напр.: хлортолуоль переходитъ въ хлорбензойную кислоту:



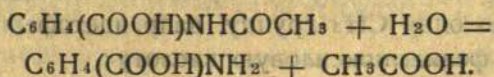
нитротолуоль—въ нитробензойную кислоту:



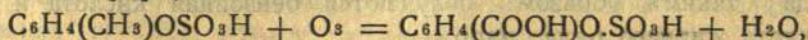
Положеніе замѣщающей группы сильно вліяетъ на большую или меньшую легкость окисленія. Такъ напр. отрицательная группа, стоящая въ ортоположеніи, затрудняетъ окисленіе хромовой кислотой; ортонитрированные соединения легко окисляются помощью ферриціанида калия, но метанитросоединенія—съ большимъ трудомъ. 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 марганцовистокислый калий (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 эфиры. Если, напр., хотять р-толуидинъ перевести въ р-амидобензойную кислоту, то сначала амидогруппу ацетируютъ и затѣмъ окисляютъ полученный ацетолуидъ:



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

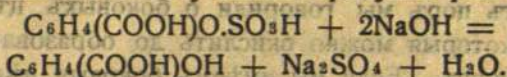


Если, напр., хотять окислить крезоль, $C_6H_4(CH_3)OH$, то сначала приготавливаютъ его сѣрнокислый или фосфорнокислый эфиръ, окисляютъ таковой:

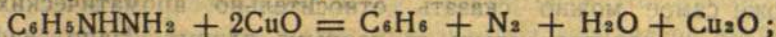


(*) Чтобы по возможности устранить нитрирующее дѣйствіе.

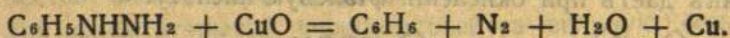
затѣмъ обмыливаютъ полученный продуктъ реакціи.



Весьма интересны слѣдующія реакціи. Если прокипятить первичные гидразины съ такими окислителями, какъ мѣдннй купоросъ или хлорное желѣзо, то гидразиновый остатокъ замѣщается водородомъ; такимъ образомъ, напр., изъ фенилгидразина можно получить бензолъ:



или:



Подобное окисленіе можно во многихъ случаяхъ производить въ открытыхъ сосудахъ; продуктъ окисленія обыкновенно отгоняютъ паромъ; его извлекаютъ затѣмъ изъ дестиллята помощью эфира, фильтраціей и т. п. Такъ какъ при окисленіи солянокислой соли гидразина можетъ случиться, что на мѣсто гидразиноваго остатка вступить хлоръ, то для нормальнаго хода окислительнаго процесса лучше всего выдѣлять свободный гидразинъ изъ его солянокислой соли $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2\text{HCl} + \text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O})]$. Если перевести толуоль (помощью сульфурилхлорида) въ хлориды толуолсульфокислотъ (о- и р-), отдѣлить жидкій ортохлоридъ (отъ твердаго парахлорида), перевести его въ амидъ $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(1)\text{SO}_2\text{NH}_2(2)]$, а послѣдній окислить помощью марганцовистокислаго калия, то получимъ вещество сладкаго вкуса — сахаринъ (или о-бензосульфимидъ: $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH})$); послѣдній трудно растворимъ въ холодной водѣ (его натровая соль хорошо растворима —).

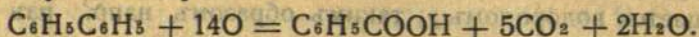
При окисленіи первичныхъ аромат. аминовъ получаютъ азосоединенія, напр. изъ анилина — азобензолъ:



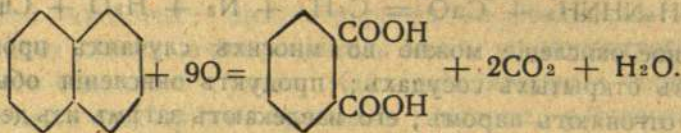
Для окисленія могутъ послужить слѣд. вещества: калиперманганатъ, KMnO_4 , феррицианидъ калия, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, хлорная известь, окись свинца и др.

Азокиссоединенія получаютъ при окисленіи амидо-, гидроксиламидо- и азосоединеній.

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:



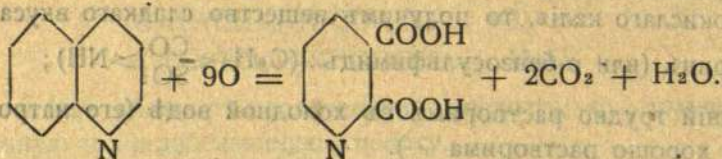
Тоже самое можно сказать относительно ароматическихъ ядеръ, конденсированныхъ съ первымъ ядромъ. Напр., нафталинъ даетъ при окисленіи фталевую кислоту.



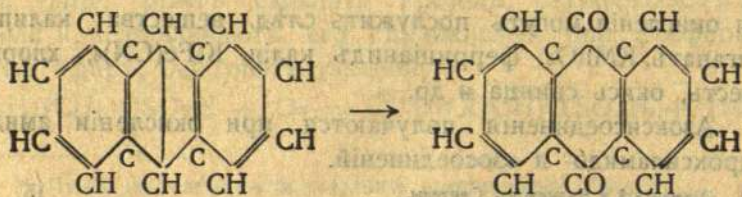
Если одновременно присутствуютъ гомоциклическія и гетероциклическія ядра, то первыя затрагиваются прежде всѣхъ процессами окисленія. Напр., фенилпиридинъ даетъ пиридинкарбоновую кислоту, но не бензойную кислоту, какъ это можно-бы было предположить на основаніи многого предыдущаго:



Такъ же точно при окисленіи хинолина образуется не бензолпроизводное, но пиридинкарбоновая кислота.

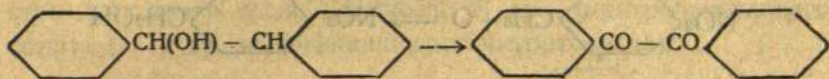


При окисленіи антрацена помощью натри- (или кали-) бихромата и сѣрной кислоты при нагрѣваніи получается антрахинонъ:

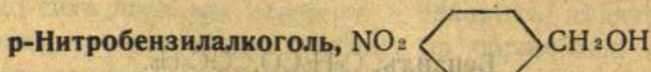


Бензиль, $C_6H_5CO.CO C_6H_5$.

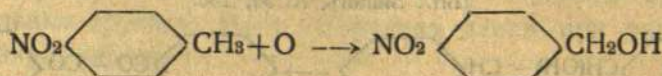
Лит.: Зининъ, А. 34, 188.



Сухой бензоинъ, 20 гр., растираютъ въ тонкій порошокъ, вносятъ въ колбу, прибавляютъ двойное по вѣсу количество 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 въ продолженіе $1\frac{1}{2}$ —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 пробой съ растворомъ Феллинга; для этой цѣли вносятъ одну каплю масла въ воду, причемъ она затвердѣваетъ въ видѣ кристалловъ; эти кристаллы растворяютъ въ спиртѣ, разбавляютъ водой, прибавляютъ раствора Феллинга и нагрѣваютъ до 66 — 70° ; при этомъ выдѣляется закись мѣди, 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 приближ. 90% теоріи.




Лит.: Beilstein, Kulberg, A. 147, 343.



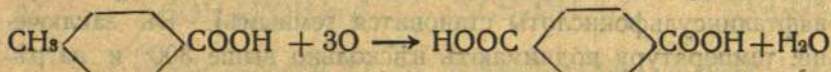
Приборъ состоитъ изъ стакана со вставленнымъ въ него катодомъ въ видѣ цилиндра изъ листового свинца или никелевой проволочной сѣтки и глинянымъ цилиндромъ съ анодомъ изъ листовой платины приблиз. 75 кв. с. каждой стороны или еще лучше платиновой проволочной сѣтки. Кат. ж. служить сѣрная кислота, уд. 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. Напряжение — 3,5 до 4,5 В. Весь приборъ помѣщаютъ въ кипящую водяную баню и при такой температурѣ (100°) электролизуютъ 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 охлажденія сырой р-нитробензилалкоголь выкристаллизовывается въ видѣ длинныхъ, желтоватобурыхъ иглъ. Изъ маточнаго раствора извлекаютъ эфиромъ р-нитробензилалкоголь, небольшое количество р-нитробензилуксуснаго эфира и др. эфировъ. Эфирную вытяжку помѣщаютъ на заранѣе нагрѣтую водяную баню и отгоняютъ эфиръ; остатокъ кипятятъ со спиртомъ, причемъ въ растворъ пере-

(*) 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 восстановление сѣрной кислоты до сѣры.

ходить р-нитробензиловый спирт и его эфиръ (который омыляютъ), а остается (0,1—0,5 гр.) кристал. желтоватый порошокъ. Сырой продуктъ перекристаллизовываютъ изъ кипящей воды, къ которой прибавлено небольшое количество животнаго угля. Выходъ 7 гр. р-нитробензиловаго спирта (1—2 гр. неизмѣншагося нитротолуола).

Терефталевая кислота, HOOC  **COOH.**

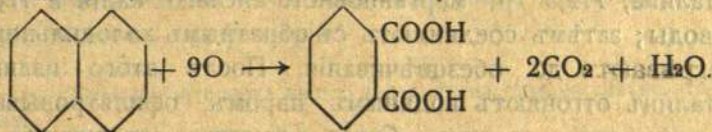
Лит.: Н. М. Bockenbach, В. 22, 508; Beilstein, Yssel, 137, 308.



Въ фарфоровую чашку наливаютъ 250 к. см. воды, растворяютъ 3 гр. ѣдкаго натра, прибавляютъ 5 гр. р-толуиловой кислоты, помѣшиваютъ до полного растворенія и нагрѣваютъ на водяной банѣ; затѣмъ растираютъ въ порошокъ 12 гр. калиперманганата, 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 окрашивание (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 выдѣлишагося бураго осадка перекиси марганца. Фильтръ съ осадкомъ промываютъ горячей водой. Фильтратъ нагрѣваютъ до кипѣнія и подкисляютъ концентрированной соляной кислотой, причемъ выдѣляется нерастворимая въ водѣ терефталевая кислота. Подкисленную жидкость охлаждаютъ, затѣмъ фильтруютъ, промываютъ на фильтрѣ терефталевую кислоту водой, собираютъ въ чашечку и высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ приблиз. 90% теоріи.

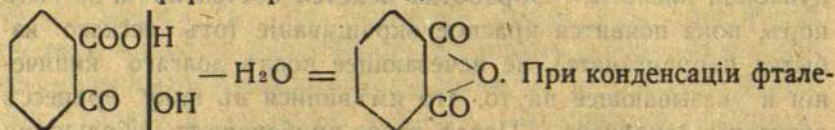
Фталевая кислота.

Лит.: D. R. P. 91202. — Friedländer IV, 164.



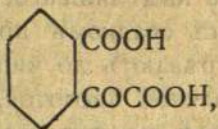
Въ лабораторномъ стаканчикѣ смѣшиваютъ 50 гр. нафталина съ 750 гр. моногидрата сѣрной кислоты и 25 гр. сѣрнокислой ртути, затѣмъ слегка нагрѣваютъ до растворенія нафталина. Полученную смѣсь переливаютъ въ фракціонную колбу и постепенно, медленно повышая температуру, нагрѣваютъ до 300°. Уже при 200° начинается замѣтнымъ образомъ осуществляться процессъ окисленія, сопровождающійся выдѣленіемъ сѣрнистой и угольной кислотъ; при 250° явленія окисленія становятся еще болѣе замѣтными (растворъ нафталинсульфоукислоты становится темнымъ). Въ заключеніе температуру поднимаютъ нѣсколько выше 300° и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока содержимое колбы не дѣлается густымъ и даже совершенно сухимъ. При охлажденіи дестиллята выдѣляется почти вся фталевая кислота, послѣднюю отдѣляютъ фильтрованіемъ и очищаютъ возгонкой.

Свойства. При нагрѣваніи ея, она теряетъ воду и переходитъ въ ангидридъ фталевой кислоты, который возгоняется въ формѣ красивыхъ длинныхъ иглъ :

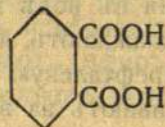


вой кислоты съ феноломъ получается фенолфталейнъ, а съ пирокатехиномъ—флуоресцейнъ. Фталевая кислота имѣетъ огромное значеніе при синтезахъ индиго.

Фталоновая кислота,



и фталевая кислота,



Лит.: С. Graebe, F. Trümpy, В. 31, 370.

Въ круглую колбу, емкостью въ 3 литра, вносятъ 18 гр. нафталина, 112,5 гр. марганцовисто-кислаго калия и 1250 к. см. воды; затѣмъ соединяютъ съ обратнымъ холодильникомъ и нагрѣваютъ до обезцвѣчиванія. Послѣ этого излишній нафталинъ отгоняютъ водянымъ паромъ, отфильтровываютъ и выпариваютъ до суха. Сухое вещество, содержащее фта-

лоновую кислоту, фталевую 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—145°. Изъ холодной воды она кристаллизуется въ видѣ большихъ кристалловъ; изъ кипящаго хлороформа въ видѣ порошка.

Бензойная кислота, C_6H_5COOH , и бензиловый спиртъ, $C_6H_5CH_2OH$.

Лит.: В. R. Meyer 14, 2394.



Въ колбу вносятъ 20 гр. бензальдегида, прибавляютъ охладившагося раствора 18 гр. твердаго ѣдкаго калия въ 12 гр. воды, закрываютъ каучуковой пробкой (*) и взбалтываютъ до образованія постоянной эмульсіи, постѣ чего оставляютъ стоять до слѣдующаго утра. За ночь образуется цѣлая гуща кристалловъ, состоящая изъ бензиловаго спирта и бензойнокислаго калия. Въ сосудъ приливаютъ столько воды, сколько потребуется для полученія прозрачнаго раствора; затѣмъ послѣдній переливаютъ въ дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира и многократно взбалтываютъ: при этомъ извлекается бензиловый спиртъ. Эфирную вытяжку отдѣляютъ, выпариваютъ на водяной банѣ эфиръ и фракціонируютъ остающійся бензиловый спиртъ, послѣдній переходитъ при 206°. Водную щелочную жидкость подкисляютъ соляной кислотой, причѣмъ выпадаетъ бензойная кислота.

Свойства. Бензойная кислота представляетъ собою длинные безцвѣтные кристаллы съ слабымъ аром. запахомъ. Т. пл. 120°, а кипитъ при 250°. Она легко растворяется въ кипящей водѣ (1 : 15), сѣроуглеродѣ (1 : 15), хлороформѣ, бензолѣ и эфирныхъ маслахъ. Она примѣняется при синтезахъ красокъ и въ медицинѣ.

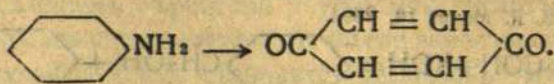
Бензиловый спиртъ кипитъ при 206°. Онъ представляетъ собою жидкость съ слабымъ аромат. запахомъ. Имѣетъ примѣненіе въ парфюмеріи.

(*) Стеклянная пробка иногда пристаётъ на столько сильно, что трудно отнять.

Хинонъ,



Лит.: Воскресенский, А. 27, 268; 45, 354; Niezki, А. 215, 125. В. 19, 1447; Schniter, В. 20, 2283.



Въ лабораторный стаканъ, обложенный снаружи толченымъ льдомъ, наливають 600 к. см. воды, прибавляютъ, при помѣшиваніи, 200 гр. чистой концентрированной сѣрной кислоты, охлаждаютъ и прибавляютъ постепенно, при помѣшиваніи, 25 гр. анилина, причемъ получаютъ кислый растворъ сѣрнокислаго анилина. Растворяютъ 25 гр. двуххромовокислаго натрія въ 100 к. см. воды, вносятъ въ капельную воронку и изъ послѣдней медленно, по каплямъ, при непрерывномъ размѣшиваніи (лучше всего приспособивъ мѣшалку такъ, чтобы можно было воспользоваться лабораторной турбинкой) приливають къ приготовленному раствору анилина. Температуру послѣдняго во все время оперирования лучше всего поддерживать при 5°, но если таковая поднимается выше 10°, то необходимо прервать прибавку раствора двуххромовокислаго натрія и вбросить въ реакціонную жидкость нѣсколько кусочковъ льда. Когда охлажденіе достигнетъ извѣстной степени, тогда можно продолжать прибавку хромата, соблюдая указанные предосторожности, до послѣдней капли. Послѣ этого реакціонную смѣсь оставляютъ стоять въ прохладномъ мѣстѣ до утра. На слѣдующій день снова медленно, при непрерывномъ помѣшиваніи и охлажденіи приливають къ реакціонной смѣси изъ капельной воронки растворъ 50 гр. двуххромовокислаго натра въ 200 к. см. воды и оставляютъ стоять нѣсколько часовъ; затѣмъ все переливають въ объемистую дѣлительную воронку, прибавляютъ эфира въ количествѣ $\frac{2}{3}$ объема жидкости, и оба образовавшихся слоя смѣшиваютъ осторожнымъ взбалтываніемъ. Если трясати 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 суспензироваанныя въ эфирѣ твердыя частицы быстрѣ 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, 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 приемникъ. 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 фракціонную колбу и пропускаютъ сильную струю пара; хинонъ летучъ съ парами воды, и при этой операциі почти цѣликомъ уносится ими изъ колбы и осѣдаетъ на стѣнкахъ холодильника и въ приемникѣ въ видѣ свѣтло-золотисто-желтыхъ кристалловъ. Полученные такимъ образомъ чистые кристаллы хинона собираютъ и высушиваютъ въ эксикаторѣ. Т. пл. 116° . Выходъ 10—12 гр.

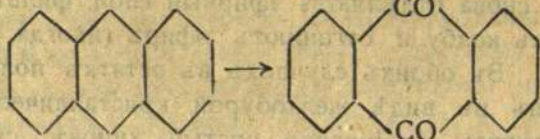
Если необходимость заставляетъ примѣнять двухромовокислый калий, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Придерживаясь вышеуказанныхъ правилъ и предосторожностей растворяютъ 20 гр. анилина въ смѣси 600—640 к. см. воды и 160 гр. сѣрной кислоты, затѣмъ охлаждаютъ до температуры 10° (не выше). Растираютъ въ самый мельчайшій порошокъ 20 гр. двухромовокислаго калия и все это количество прибавляютъ къ приготовленному раствору анилина медленно (въ продолженіе приблиз. часа), небольшими порціями (не больше 1 гр. каждый разъ), при непрерывномъ помѣшиваніи (турбинка) и достаточномъ охлажденіи. Оставляютъ стоять до слѣдующаго утра и прибавляютъ, при соблюденіи тѣхъ же условій, еще приблиз. 40 гр. двухромовокислаго калия, а именно: до тѣхъ поръ, пока синеваточерный цвѣтъ жидко-

сти не приметъ бурой окраски. Послѣ этого поступають по вышеописанному, т. е. обрабатываютъ эфиромъ, получаютъ сырой продуктъ, изъ котораго помощью пара извлекають совершенно чистый хинонъ. При соблюденіи всѣхъ условій можно получить изъ 20 гр. сырого продукта 17 гр. химически чистаго хинона.

Свойства. Хинонъ представляетъ собою кристаллическое тѣло желтаго цвѣта съ своеобразнымъ запахомъ. При дѣйствіи на него SO_2 онъ возстановляется въ гидрохинонъ.

Антрахинонъ.

Лит.: Gläbe, Liebermann : Chem. Industrie 1, 407.



Растворяють при кипяченіи 5 гр. антрацена въ 220 к. см. ледяного уксуса; затѣмъ, поддерживая все время температуру кипѣнія, постепенно прибавляютъ растворъ 50 гр. хромовой кислоты въ 50 к. см. пятидесятипроцентной уксусной кислоты. Послѣ охлажденія реакціонную жидкость разбавляютъ 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, причемъ получаютъ кристаллы антрахинона въ видѣ длинныхъ желтоватыхъ иглъ. Т. пл. 277°.

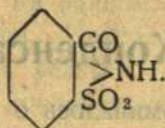
Свойства. Имѣетъ примѣненіе гл. об. для приготовления β -антрахинонсульфофосфорной кислоты, которая при сплавленіи съ NaOH даетъ ализаринъ.

Бензолъ изъ Фенилгидразина.

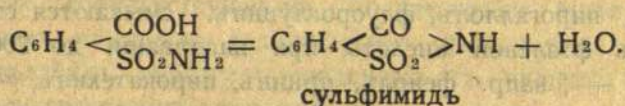
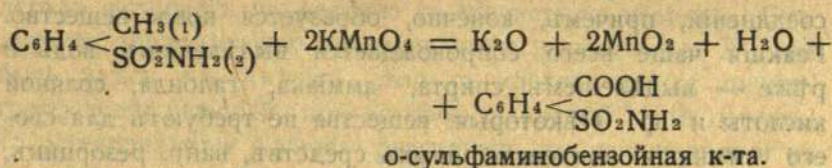
Берутъ литровую круглую колбу, замыкають ее пробкой съ двумя отверстіями; въ одно отверстіе вставляютъ капельную воронку, а другое соединяють съ водохолодиль-

ной 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. фенилгидразина, 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°.

Сахаринъ,



Лит.: Ber. XXI, 3396; Ernst Schmidt, Lehrbuch d. pharm. Ch., стр. 1156; C. Fahlberg u. J. Remsen: B. 12, 469; C. Fahlberg u. R. List.: B. 21 244; D. R. P. 87287, Winther, I, 499; Lieb. An. 286, 377-378 о новомъ методѣ полученія сульфимида. B. XXI, Bef. 448, Fres. Zeit. XXVII, 167.



40 гр. KMnO_4 и 10 гр. о-толуолсульфамида растворяютъ въ литрѣ воды и все нагрѣвають 8—10 ч. на водяной банѣ. При этомъ необходимо нейтрализовать свободныя щелочи и щелочные карбонаты по мѣрѣ ихъ образованія посредствомъ осторожнаго прибавленія кислоты. Послѣ нагрѣванія, для обезцвѣчиванія избытка KMnO_4 прибавляютъ нѣсколько капель алкоголя или формальдегида и фильтруютъ отъ выдѣлишагося гидрата перекиси марганца, сгущаютъ до 200 к. с. и по охлажденіи подкисляютъ HCl , при этомъ осаждается не свободная о-сульфаминобензойная кислота, а о-сульфаминобензойный ангидридъ или сульфимидъ, который перекристаллизовываютъ изъ горячей воды. Т. пл. 228,5°.

С в о й с т в а. Сахаринъ представляет собою бѣлое кристал. тѣло безъ запаха. Растворяется въ 400 ч. воды (16°) и даетъ слабо-кислую реакцію. Онъ почти въ 500 разъ слаще тростниковаго сахара. Съ основаніями сахаринъ образуетъ соли о-сульфаминобензойной кислоты, напр.

$C_6H_4 \begin{cases} COONa^{(1)} \\ SO_2NH_2^{(2)} \end{cases} + 2H_2O$ кристаллозу, которая въ 450 разъ слаще сахара.

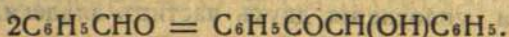
Конденсація.

Уже раньше упоминалось о нѣкоторыхъ способахъ, которые можно разсматривать, какъ примѣры конденсацій въ болѣе широкомъ смыслѣ (*). Въ этой главѣ разсмотримъ 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, галоида, соляной кислоты и пр. Нѣкоторыя вещества не требуютъ для своего смыканія конденсаціонныхъ средствъ, напр. резорцинъ, изорцинъ, пирогаллолъ, флуороглуцинъ — смыкаются съ ангидридомъ фталевой кислоты при нагрѣваніи до 200° С; другія же — , напр. фенолъ, орцинъ, пирокатехинъ, α - и β -нафтолы, смыкаются съ ангидридомъ фталевой 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 , CH_3CO_2Na , C_2H_5ONa и др.

Всѣ ароматическіе альдегиды типа бензальдегида 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

(*) Этерификація, синтезъ Friedel-Crafts'a; реакція Перкина.

точкой для приготовления всѣхъ производныхъ лежащаго въ основѣ углеводорода дибензила, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$. И въ самомъ дѣлѣ, при возстановленіи бензоина іодоводородомъ получается дибензилъ; напр. двѣ молекулы бензальдегида даютъ, при этихъ условіяхъ, одну молекулу бензоина:



Бензоинъ образуется (какъ при работѣ съ бензальдегидомъ, 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 бензальдегида 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 бензальдегидъ 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 соотвѣтствующими количествами бензальдегида. Пояснимъ сказанное реакціонными уравненіями. 1-я фаза. Бензальдегидъ образуетъ соединеніе съ калиемъ, причемъ освобождается синильная кислота:



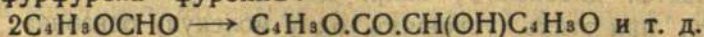
2-я фаза. Синильная кислота присоединяется къ слѣдующей молекулѣ бензальдегида и образуетъ миндальнокислый нитрилъ: $C_6H_5COH + HCN = C_6H_5CH(OH)CN$. 3-я фаза. Миндальнокислый нитрилъ вступаетъ въ реакцію съ бензальдегидкалиемъ, причемъ образуется бензоинъ и отщепляется ціанистый калий:



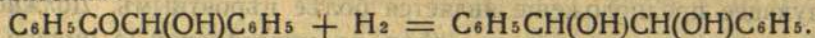
Регенерированный ціанистый калий снова дѣйствуетъ въ томъ же духѣ. Подобнымъ же образомъ получаютъ изъ р-анизальдегида анизоинъ:

$2p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$;
изъ р-куминола — куминоинъ:

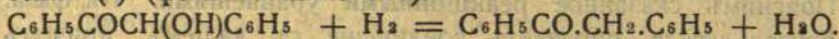
$2p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_7)\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_7$;
изъ фурфуrola—фуроинъ:



Эти реакціи уплотненія двухъ частицъ альдегида были открыты и изслѣдованы Либихомъ, Велеромъ и Зининымъ. Что касается до химическихъ свойствъ, то бензоины (кетонспирты) 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) оксими съ гидросиламиномъ и гидразоны съ фенилгидразиномъ; б) эфиры съ алкильными и кислотными остатками. При восстановленіи бензоина въ щелочной средѣ (именно: амальгамой натрія) затрагивается кетонная группа, которая переходитъ во вторичную спиртовую группу, и образуется гидробензоинъ:



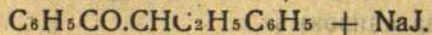
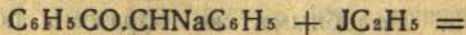
При восстановленіи бензоина въ кислой средѣ (именно: помощью цинка и соляной или ледяной уксусной кислотъ) затрагивается спиртовая группа и получается дезоксибензоинъ (*) (фенилбензилкетонъ):



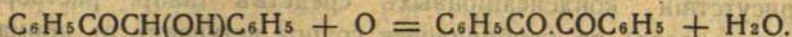
(*) Дезоксибензоинъ представляетъ собою вещество, заслуживающее особаго интереса, такъ какъ (подобно ацетуксусному эфиру) можетъ служить исходнымъ матеріаломъ для полученія многихъ другихъ соединений. Для полученія дезоксибензоина можно воспользоваться реакціей Фриделя и Крафтса. Если взять хлорангидридъ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



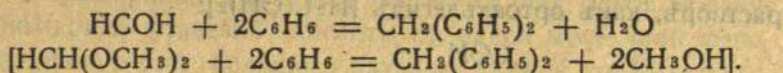
Въ дезоксибензоинѣ (какъ и въ ацетуксусномъ эфирѣ) одинъ изъ двухъ водородныхъ атомовъ СН₂ группы (вслѣдствіе ацидифицирующаго вліянія сосѣднихъ отрицательныхъ СО и С₆Н₅ группъ) замѣщается натріемъ, а потому возможны самыя разнообразныя синтезы (какъ и при помощи ацетуксуснокислаго эфира); напр. изъ натрійдезоксибензоина и іодистаго этила получается этилдезоксибензоинъ:



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

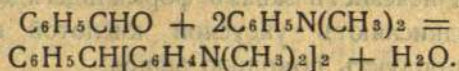


Альдегиды жирнаго ряда или ацетали смыкаются съ бензолуглеводородами въ присутствіи водоотнимающихъ средствъ (напр. H_2SO_4) и получаютъ углеводороды типа дифенилметана; напр. формальдегидъ (или метилаль) конденсируется съ бензоломъ, причемъ получается дифенилметанъ:

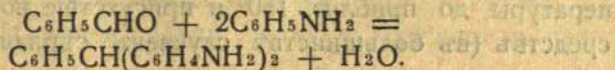


Механизмъ работы состоитъ въ слѣдующемъ. Альдегидъ (еще лучше — ацеталь) растворяютъ въ конц. сѣрной кислотѣ и, при достаточномъ охлажденіи, постепенно приливаютъ бензолъ. Реакцію (смотря по ея силѣ) умѣряютъ прибавкою ледяной уксусной кислоты или возбуждаютъ прибавкой сѣрнокислаго ангидрида. Послѣ многочасового 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 конденс. средства, напр. HCl) бензальдегида и диметиланилина образуется тетраметил-р-діамидотрифенилметанъ (лейкомалахитовая зелень):

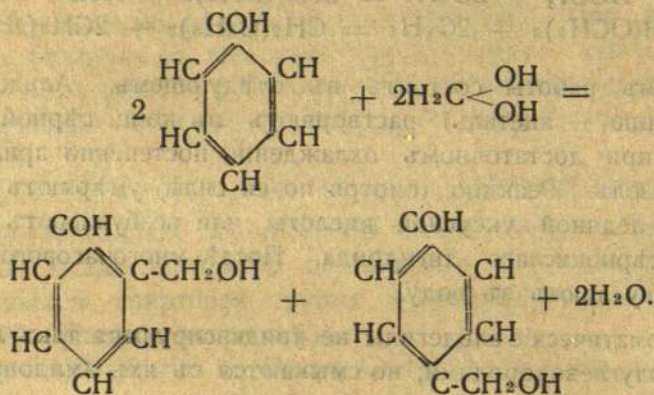


При помощи этой реакціи можно, однако, получить трифенилметанъ и его гомологи. Въ самомъ дѣлѣ, на примѣръ, бензальдегидъ, при нагрѣваніи до 120° , въ присутствіи конд. средства (хлористаго цинка), съ солянокислой солью анилина дасть діамидотрифенилметанъ:



Если продиазотировать амидные группы этого соединения и прокипятить полученное тело со спиртом, то получится трифенилметанъ (см. гл. о диазотированіи).

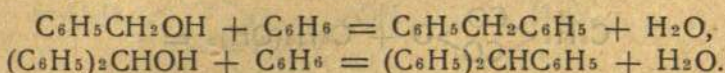
Если подѣйствовать на фенолы формальдегидомъ въ присутствіи конденсаціонныхъ средствъ (напр. раствора ѣдкаго натра), то карбонильная группа вступаетъ въ ароматическое ядро, помѣщаясь въ о- или р-мѣсто по отношенію къ гидроксилу. Напр., феноль даетъ съ формальдегидомъ одновременно о-оксибензиловый спиртъ (салигенинъ, салициловый спиртъ) и р-оксибензиловый спиртъ. Принимается, что формальдегидъ (НСОН) реагируетъ въ щелочномъ растворѣ, какъ ортоальдегидъ $[H_2C(OH)_2]$:



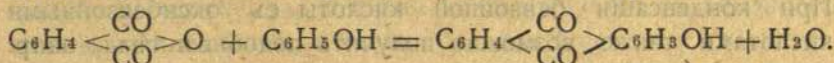
Дѣлается это такимъ образомъ. Феноль растворяють въ разбавленномъ растворѣ ѣдкаго натра (послѣдняго берутъ немного больше одной молекулы), прибавляютъ одну молекулу 40% формальдегида и оставляють стоять до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ запахъ формальдегида; послѣ этого жидкость подкисляютъ уксусной кислотой и извлекають реакціонный продуктъ помощью эфира.

Спирты жирнаго (богатыхъ углеродомъ) и ароматическаго рядовъ также конденсируются съ бензолуглеводородами (тіофеномъ, пироломъ), 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 пя-

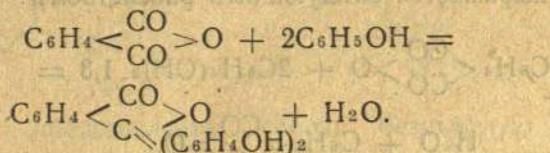
тиокись фосфора). Такимъ образомъ изъ бензиловаго спирта и бензола образуется дифенилметанъ, изъ бензгидроля и бензола — трифенилметанъ и т. д.



Разсмотримъ теперь весьма важный способъ конденсаціи ангидрида фталевой кислоты съ различными фенолами. Если ангидридъ фталевой 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 фталевой кислоты съ одной молекулой фенола въ присутствіи большого излишка 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 фталевой кислоты съ двумя молекулами фенола въ присутствіи конд. средствъ (H₂SO₄, SnCl₂ или ZnCl₂) конденсація происходитъ такимъ образомъ, что одинъ изъ кислородовъ карбонильныхъ 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):

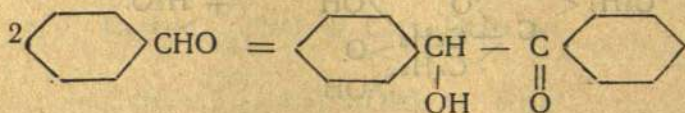


Фенолфталейнъ представляетъ собою вещество, обладающее кислыми свойствами; въ свободномъ состояніи это соединеніе безцвѣтно, соли же его окрашены въ красный цвѣтъ.

При взаимодействіи одной молекулы ангидрида фта-

Бензоинъ, $C_6H_5.CO.CHON.C_6H_5$.

Лит.: А. 198, 150.



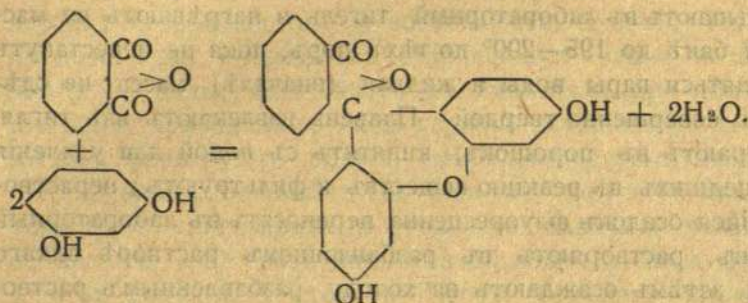
Въ круглую колбу вносятъ спиртовой растворъ бензальдегида: 50 гр. бензальдегида и 100 гр. спирта; прибавляютъ воднаго раствора цианистаго калия (осторожность! сильный ядъ !): (*) 5—8 гр. цианистаго калия и 90—100 к. см. воды; послѣ этого колбу закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, ставятъ на водяную баню и кипятятъ въ продолженіе одного часа; затѣмъ горячій растворъ переливаютъ въ лабораторный стаканъ и оставляютъ медленно остывать; при этомъ выдѣляются кристаллы бензоина, которые отфильтровываютъ, 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 бензоинномъ поступаютъ по вышеописанному. Полученный такимъ образомъ сырой бензоинъ очищаютъ перекристаллизовываніемъ изъ горячаго спирта. Т. пл. 134°. Выходъ около 90 % — по теоріи.

С в о й с т в а. Бензоинъ представляетъ собою желтое кристал. тѣло. Онъ обладаетъ свойствомъ кетонспирта на томъ основаніи, что онъ, присоединяя два атома водорода, переходитъ въ двуатомный спиртъ, гидробензоинъ, $C_6H_5.CHON.CHON.C_6H_5$. При окисленіи же его получается бензиль, дикетонъ, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

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

Флуоресцеинъ.

Лит.: Baeyer A. 183, 1.



а) Въ фарф. ступку вносятъ 15 гр. ангидрида фталевой кислоты и 22 гр. резорцина; все тщательно растираютъ въ однородную массу; полученную смѣсь переносятъ въ лабораторный тигель и нагрѣваютъ на масляной банѣ до 180°; затѣмъ въ расплавленную массу вносятъ постепенно въ теченіе приблиз. 10 минутъ, при постоянномъ размѣшиваніи стеклянной палочкой, 7 гр. безводнаго (*) хлористаго цинка въ видѣ порошка; послѣ этого температуру поднимаютъ до 210°. При продолжающемся нагрѣваніи масса дѣлается все гуще и гуще; наконецъ, становится совершенно твердой; въ этотъ моментъ прекращаютъ нагрѣваніе. Последняя операція длится 1—2 часа. Охладившійся хрупкій плавень 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, пока фильтратъ не перестанетъ показывать кислой реакціи, и высушиваютъ на водяной банѣ. Выходъ почти количественный.

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

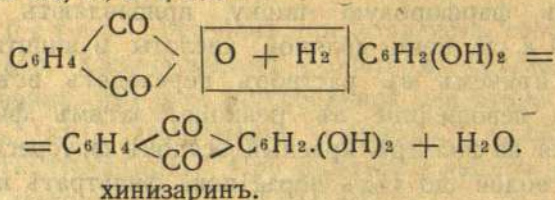
(**) Прибавка соляной кислоты необходима для того, чтобы перевести въ растворъ окись цинка и основной хлористый цинкъ.

б) Въ ступкѣ тѣсно смѣшиваютъ (растирая пестикомъ) 15 гр. ангидрида фталевой кислоты и 22 гр. резорцина. Смѣсь пересыпаютъ въ лабораторный тигель и нагрѣваютъ на масляной банѣ до 195—200° 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 ѣдкаго натра, 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.

С в о й с т в а. Флуоресцеинъ растворяется въ щелочахъ, даетъ желтую окраску и флуоресцируетъ съ зеленымъ цвѣтомъ. Онъ примѣняется для приготовления красителей, какъ, напр., эозинъ и др., а также какъ индикаторъ.

Хинизаринъ.

Лит.: А. 212, 10; В. 6, 506.



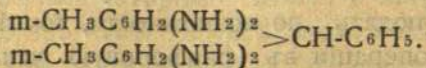
Растираютъ въ однородную смѣсь 5 гр. чистаго гидрохинона и 20 гр. ангидрида фталевой кислоты, вносятъ въ колбу, прибавляютъ смѣсь 100 гр. чистой концентрированной сѣрной кислоты и 10 к. см. воды и ставятъ на масля-

(*) Въ такомъ состоянн флуоресцеинъ легко растворимъ въ эфирѣ.

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

ную 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 и температуры необходимо соблюдать, по возможности, точнѣе). 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 хинизарина и угольнаго продукта разложенія, собираютъ, еще разъ кипятятъ съ водой и снова фильтруютъ въ горячемъ состояніи. Чтобы отдѣлить хинизаринъ отъ упомянутаго угольнаго 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 хинизаринъ (во второй разъ берутъ 100 к. см. ледяного уксуса). При охлажденіи полученнаго горячаго раствора выдѣляется сырой хинизаринъ, который отфильтровываютъ, нѣсколько разъ промываютъ водой и просушиваютъ въ сушильномъ шкафу, постепенно поднимая температуру до 120° . Полученный такимъ образомъ сырой хинизаринъ очищаютъ перегонкой (посредствомъ кристаллизаціи весьма трудно получить его въ чистомъ видѣ). Перегоняютъ изъ маленькой реторты тугоплавкаго стекла большимъ пламенемъ и, по возможности, быстрѣе; приемникомъ можетъ служить кристаллизаціонная чашка. Застывшій дестиллятъ переносятъ въ ступку, растираютъ въ тонкій порошокъ и перекристаллизовываютъ изъ горячаго ледяного уксуса. Изъ уксуснокислаго раствора хинизаринъ 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.

Тетраамидодитолилфенилметанъ,



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

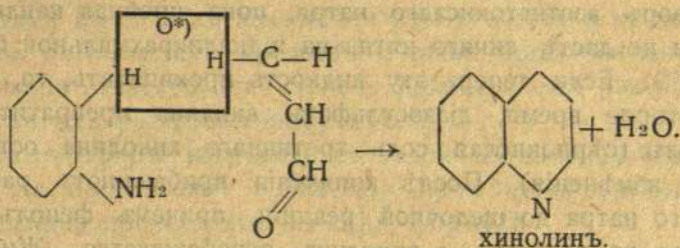
Смѣшиваютъ 20 гр. монобензилиденметатолуилендіамина съ 22,7 гр. сѣрнокислаго метатолуилендіамина, прибавляютъ 134 к. см. воды и нагрѣваютъ на водяной банѣ до прибл. 70° до тѣхъ поръ, пока все перейдетъ въ растворъ. Послѣ этого разбавляютъ водой, фильтруютъ и образовавшееся лейкооснованіе осаждаютъ щелочами (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. бензальдегида и 24 гр. спирта, затѣмъ нагрѣваютъ 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. бензальдегида и нагрѣваютъ 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.

Хинолинь.

Лит.: Skraup, Mo. 1, 316. 2, 141; Gerhardt: Lieb. A. 1842 г., 42, 310; 1842, 44, 279; Schlosser: Mon. 1881, 2, 535; B. 14, 2816; 16, 1614; 17, 1712; Königs, B. 1879, 12, 98, 453; 1880, 13, 1911; Donath: B. 1881, 178, 1769; Böttinger: B. 1880. 13, 2165; Walter: Journ. prakt. Chem. 1894 (2), 49, 549; Erdmann, Anleitung zur Darstellung org.-chem. Präp., стр. 509.



Въ колбу, емкостью 1½ 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 фракціонной колбѣ жидкость слегка охлаждаютъ, прибавляютъ до сильно щелочной реакціи конц. раств. ѣдкаго натра и перегоняютъ освободившійся хинолинь парами воды (съ которыми онъ летучъ). вмѣстѣ съ хинолиномъ переходитъ и собирается въ приемникѣ неизмѣнившійся анилинъ. Чтобы отдѣлить отъ анилина хинолинь, прибѣгаютъ къ слѣдую-

*) Кислородъ изъ нитробензола.

щему (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 діазотирования) количество сѣрной кислоты, охлаждаютъ до приближ. 5° и прибавляютъ до тѣхъ поръ растворъ азотистокислаго натра, пока пробная капля жидкости не дастъ синяго пятна на іодкаликкрахмальной бумажкѣ (**). Если теперь эту жидкость прокипятить, то, спустя нѣкоторое время, діазосульфатъ анилина превратится въ феноль (сѣрнокислая соль третичнаго хиолина останется безъ измѣненія). Послѣ кипяченія прибавляютъ раствора ѣдкаго натра до щелочной реакціи, причемъ феноль переходитъ въ растворъ, а хиолинъ освобождается. Жидкость снова продувають парами воды, причемъ въ пріемникъ переходитъ сырой хиолинъ. Дестилляціонную жидкость встряхиваютъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ хиолина, отгоняютъ эфиръ и очищаютъ хиолинъ посредствомъ перегонки. Т. к. 237°. Выходъ около 40 гр.

С в о й с т в а. Хиолинъ представляетъ собою безцвѣтную, легкоподвижную жидкость съ характернымъ запахомъ. Онъ плохо растворимъ въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ, бензинѣ и хлороформѣ. Гигроскопиченъ. Въ кислотахъ растворяется легко, образуя соли подобно амміаку, напр. соль хиолина $C_9H_7N.HCl$, которая съ $ZnCl_2$ даетъ двойную соль $(C_9H_7N.HCl)_2.ZnCl_2$.

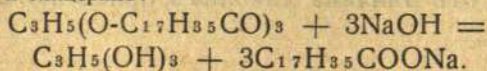
Обмыливаніе.

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

(*) Фракціонная перегонка въ данномъ случаѣ является непригодной.

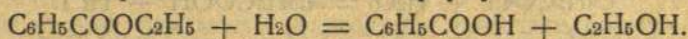
(**) См. главу о діазотированіи.

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

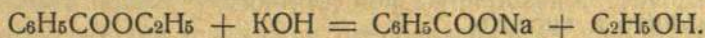


вообще же омыленіемъ называется переводъ въ кислоты кислотныхъ производныхъ (напр. нитриловъ, амидовъ, замѣщенныхъ амидовъ и т. д.), разложеніе феноловыхъ эфировъ, полученіе альдегидовъ и кислотъ изъ дихлоридовъ и т. д. Омыленіе эфировъ производится слѣдующимъ образомъ. Соотвѣтствующій эфиръ нагрѣвается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

Если эфиръ нагрѣвать съ водою до высокой температуры въ продолженіе извѣстнаго промежутка времени, то расщепленіе происходитъ по слѣд. формулѣ :



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

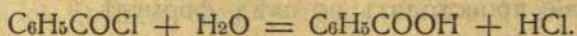


Къ спиртовому раствору эфира (разбавленнаго водою въ зависимости отъ растворимости мыла) прибавляютъ воднаго раствора щелочи и кипятятъ (при обратномъ холодильникѣ) до тѣхъ поръ, пока взятая проба не дастъ съ водою совершенно прозрачнаго раствора; послѣ этого отгоняютъ растворяющее средство; или же реакціонную смѣсь выливаютъ въ колбу съ водою и отгоняютъ спиртъ эфира 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

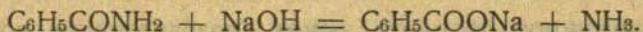
Если повторить то же самое съ эфиромъ (солеобразное соединеніе, у котораго гидроксильный водородъ кислоты замѣненъ алкильнымъ остаткомъ), то послѣдній расщепляется на натровую соль соотвѣтствующей кислоты и спиртъ алкильнаго остатка. Такъ какъ подобная обработка эфировъ главнымъ образомъ примѣняется при фабрикаціи мыла, то и сама операція носитъ названіе операціи омыливанія.

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

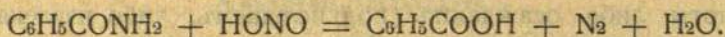
Кислотные хлориды, бромиды и іодиды образуютъ съ водою кислоты. Омыленіе наступаетъ уже при простомъ смѣшиваніи съ холодной водою, а при нагрѣваніи таковое осуществляется весьма быстро :



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.

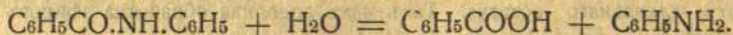


Обмыливаніе кислотныхъ амидовъ достигается еще слѣд. образомъ. Амидъ растворяютъ въ конц. сѣрной кислотѣ, обрабатываютъ при охлажденіи азотистокислымъ натріемъ и затѣмъ медленно нагрѣваютъ; или нагрѣваютъ разбавленный сѣрноокислый растворъ амида съ азотистокислымъ натріемъ. Реакція идетъ по слѣд. уравненію:



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

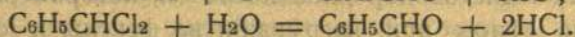
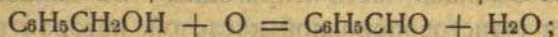
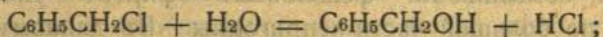
Посредствомъ щелочей и кислотъ можно расщепить и производныя кислотныхъ амидовъ на кислоты и аминовыя основанія, напр. бензанилидъ — на бензойную кислоту и анилинъ :



Трудно омыляемые амиды и анилиды успѣшно расщепляютъ

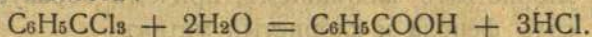
ся посредствомъ нагрѣванія съ растворомъ соды (весьма часто) подѣ давленіемъ.

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

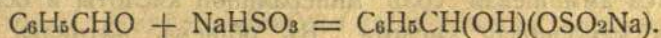


Такъ какъ выдѣляющаяся при реакціи соляная кислота можетъ подѣйствовать на реакціонный продуктъ въ обратномъ направленіи, то свободную кислоту нейтрализуютъ содой, мѣломъ и т. п. Изъ бензилхлорида можно получить прямо бензальдегидъ кипяченіемъ съ водою въ присутствіи азотно-кислаго свинца или мѣди (благодаря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

При кипяченіи съ водою трихлоридовъ получается бензойная кислота:

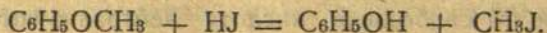


Какъ было выше упомянуто, при хлорированіи толуола получаютъ всѣ три хлорида съ преобладающимъ количествомъ бензальхлорида. Если эту смѣсь прокипятить съ водою съ прибавкой углекислой извести, то получаютъ (главнымъ образомъ) бензальдегидъ, бензиловый спиртъ и бензойную кислоту (послѣднюю въ видѣ известковой соли). При продуваніи паромъ реакціонной смѣси въ пріемной колбѣ собираются: вода, бензальдегидъ и бензиловый спиртъ; въ фракціонной колбѣ остается бензойнокислый кальцій, изъ котораго при подкисленіи выдѣлится свободная бензойная кислота. Чтобы отдѣлить бензальдегидъ отъ бензиловаго спирта, отъ неизмѣнившихся хлоридовъ и другихъ загрязненій, поступаютъ слѣд. образомъ. Дистиллятъ взбалтываютъ съ растворомъ бисульфита, причемъ альдегидъ растворяется (такъ какъ даетъ съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ двойное соединеніе, растворимое въ водѣ), а всѣ загрязненія остаются нерастворенными. Жидкость фильтруютъ и разлагаютъ бисульфитное соединеніе альдегида содой; затѣмъ отгоняютъ паромъ чистый альдегидъ.

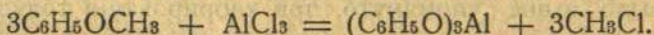


Ароматическіе альдегиды представляют собою отчасти жидкости, отчасти твердыя тѣла; весьма часто обладают пріятнымъ запахомъ; при возстановленіи переходятъ въ спирты, а при окисленіи — въ карбоновыя кислоты.

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

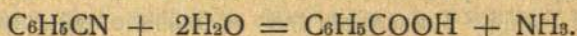


Если феноловый эфиръ содержитъ, кромѣ фенолово-эфирнаго остатка, еще какую либо легко возстановляющуюся группу (напр. CO-), то послѣдняя также измѣняется отъ дѣйствія іодоводорода. Нижеописанный способъ лишенъ этого недостатка. Феноловый эфиръ нагрѣвають съ безводнымъ хлористымъ алюминіемъ, причемъ образуется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

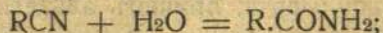


Свободный феноль выдѣляется при обработкѣ соли фенола кислотой.

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



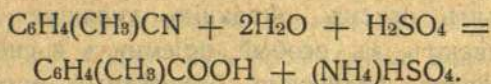
Нитрилы распадаются (воспринимая двѣ молекулы воды) на кислоты (равнаго количества углеродовъ) и амміакъ. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ двухфазной реакціей: сначала изъ нитриловъ образуется (при восприниманіи одной молекулы воды) амидъ кислоты:



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 кислотѣ 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 реакционную 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, азотистокислымъ 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: $C_6H_5NC + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + HCOOH$.


Фенилукусная кислота (2-толуновая кислота), $C_6H_5CH_2COOH$.

Лит.: Mann, В. 14, 1645; Stadel, В. 19, 1951.

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 приливаютъ постепенно (черезъ верхній конецъ холодильной трубки) растворъ 100 гр. бензилхлорида въ 100 гр. спирта и нагрѣваютъ общую смѣсь до слабого кипѣнія въ продолженіе 4. часовъ. Содержимое колбы дѣлится на два слоя, причемъ верхній слой принимаетъ во время кипѣнія коричневый цвѣтъ: въ тоже время осѣдаютъ кристаллы хлористаго калия. Послѣ охлажденія прибавляютъ воды до растворенія (при встряхиваніи) кристалловъ. Содержимое колбы переливаютъ въ дѣлительную воронку, приливаютъ эфиръ и нѣкоторое время встряхиваютъ, чтобы извлечь изъ жидкости бензилціанидъ. Эфирный растворъ отдѣляютъ, отгоняютъ эфиръ на предварительно нагрѣтой водяной банѣ и фракціонируютъ остатокъ (въ вытяжномъ шкафу) голымъ огнемъ. Фракцію, кипящую при 195 до 240°, улавливаютъ въ особый пріемникъ и снова ректифицируютъ, причемъ получаютъ безцвѣтный продуктъ, кипящій въ предѣлахъ 200—235°, состоящій главнымъ образомъ изъ бензилціанида. Послѣ этого вносятъ къ круглую колбу (емкостью около $\frac{1}{2}$ литра) 50 гр. полученнаго такимъ образомъ сырого бензилціанида, прибавляютъ охлажденную смѣсь 40 к. см. воды съ 110 гр. конц. сѣрной кислоты и закрываютъ пробкой, снабженной дважды согнутой подъ прямымъ угломъ отводной трубкой; одно колѣно этой трубочки входитъ въ колбу (на глубину нѣсколько ниже пробки), а


другое ея колѣно опускають въ одно изъ горлышекъ двугорлой склянки Вульфа (также только нѣсколько ниже пробки). Въ промывную склянку (Вульфа) наливають немного воды и въ свободное горлышко вставляютъ воронку на такую глубину, чтобы конецъ ея находился подъ водой. Затѣмъ, осторожно нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до тѣхъ поръ, пока выдѣляющіеся пузырьки не укажутъ на то, что реакція началась; въ этотъ моментъ удаляютъ горѣлку; въ нѣсколько мгновений реакція развивается до бурныхъ явленій; содержимое колбы (состоящее изъ двухъ слоевъ) начинаетъ кипѣть, причемъ выдѣляется значительное количество паровъ, состоящихъ главнымъ образомъ изъ неизмѣнишагося бензилцианида; пары поступаютъ въ промывную склянку и собираются на днѣ въ видѣ безцвѣтнаго вещества (*). Бурное взаимодействіе длится около 1 минуты. Послѣ того какъ реакція затихнетъ, нагрѣваютъ еще 3 минуты и оставляютъ стоять до охлаждения. Спустя нѣкоторое время начинаетъ 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.

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

р-Толуиловая кислота, CH_3  COOH

Лит.: Hand. Beilstein II, 1340.

Въ круглую колбу (емкостью около 350 к. см.), снабженную обратнымъ холодильникомъ, вносятъ 25 гр. р-толу-нитрила, 50 к. см. воды и 150 к. см. сѣрной кислоты и нагрѣваютъ на песочной банѣ до тѣхъ поръ, пока въ колбѣ не начнутъ возгоняться (или выдѣляться въ холодильной трубкѣ) кристаллы р-толуиловой кислоты въ видѣ бѣлыхъ иголочекъ. Послѣ этого реакціонную смѣсь охлаждаютъ, 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 состоянii фильтруютъ. При охлажденiи изъ фильтрата выкристаллизовывается чистая кислота. Т. пл. 177°. Выходъ 80—90% — теоретическаго.

Бензальдегидъ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$  O
 H

Лит.: Cannizaro, A. 88, 180; Lauth, Grimaux, Bulletin de la société chimique de Paris, 7, 106.

Сырой продуктъ хлорирования 50 гр. толуола (т. е. смѣсь, состоящую главнымъ образомъ изъ бензальхлорида) 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 нагрѣваютъ на масляной банѣ (температура масла 130°) въ продолженіе 4 часовъ. Послѣ этого отгоняютъ парами воды образовавшійся альдегидъ; послѣдній переходитъ въ пріемникъ въ видѣ маслянистой

жидкости (*). Къ содержимому въ приѣмникѣ прибавляютъ достаточное количество конц. раствора кислаго сѣрнистокислаго натрія для того, чтобы почти все 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 бензальдегидъ; его извлекаютъ эфиромъ; высушенный эфирный растворъ собираютъ въ фракціонную колбу, выпариваютъ на предварительно нагрѣтой водяной банѣ эфиръ и затѣмъ перегоняютъ бензальдегидъ. 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, закрывають пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, газоприводной и газоотводной трубками и кипятятъ въ продолженіе 8-ми часовъ на песчаной банѣ. Такъ какъ бензальдегидъ 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 (****). Послѣ за-

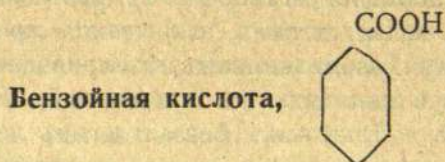
(*) Оставшуюся въ колбѣ жидкость фильтруютъ (въ горячемъ состояніи); фильтратъ подкисляютъ конц. соляной кислотой; послѣ охлажденія выдѣляется бензойная кислота въ видѣ блестящихъ листиковъ (образуется вслѣдствіе примѣшаннаго бензотрихлорида); фильтруютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

(**) Если при этомъ выдѣляется кристаллы двойнаго соединенія бензальдегида и натрійбисульфита, 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. плавленъ въ водѣ, фильтруютъ, подкисляютъ разбавленной азотной кислотой и прибавляютъ растворъ азотнокислаго серебра. Осадокъ — хлористое серебро.

кончившейся реакціи все содержимое колбы встряхиваютъ съ эфиромъ, отдѣляютъ эфирный растворъ и отгоняютъ эфиръ, причемъ въ остаткѣ получается сырой бензальдегидъ въ видѣ желтоватаго масла. Сырой продуктъ переносятъ въ дѣлительную воронку, сильно взбалтываютъ съ конц. растворомъ натрійбисульфита 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% отъ — вычисленнаго по теоріи.



Лит.: Lange: Ber. 10, 1275, Зелинскій В. 35, 2693.

Растираютъ въ тонкій порошокъ (сухимъ или со спиртомъ) 25 гр. бензоилментала и смѣшиваютъ со 100 гр. натрійэтилата (который готовится слѣд. образомъ: растворяютъ 5 гр. натрія въ 90 гр. спирта и послѣ растворенія прибавляютъ 10 к. см. воды). Полученную прозрачную смѣсь нагрѣваютъ (при обратномъ холодильникѣ) 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 (*). Оставшуюся жидкость подкисляютъ, взбалтываютъ съ эфиромъ и отдѣляютъ бензойную кислоту отъ эфира обычнымъ путемъ. Т. пл. 120°, а кипитъ при 250°.

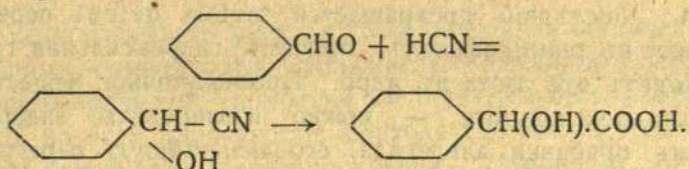
Свойства. Бензойная кислота представляетъ собою безцвѣтные, длинные кристаллы съ слабымъ ароматичнымъ запахомъ. Она растворима въ горячей водѣ (1 : 15) и труд-

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

нѣе въ холодной. Крімъ того, она растворима въ спиртѣ (100 ч. 91% спирта растворяють при 15° 42 ч.), въ эфирѣ (100 ч. эфира растворяють 32 ч. кислоты), съроуглеродѣ (1 : 15), бензолѣ, эфирныхъ маслахъ и хлороформѣ. Бензойная кислота легко возгоняется и съ водяными парами летуча. Съ РСлъ даетъ хлористый бензоилъ. Бензойная кислота имѣеть примѣненіе въ медицинѣ и при синтезахъ красокъ.

Миндальная кислота.

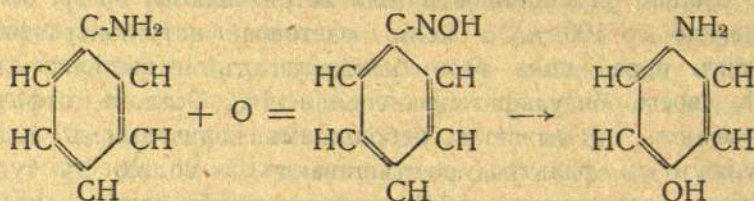
Лит.: В. 16, 1773, 12, 2385; D. R. P. 85230. Spiegel, В. 14, 239; Ch. Z. 1896, стр. 90.



Сильно размѣшиваютъ (или встряхиваютъ) 30 гр. бензальдегида со 100 к. с. конц. раствора натрійбисульфита до тѣхъ поръ, пока весь бензальдегидъ не выдѣлится въ видѣ своего бисульфитнаго соединенія. Осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ воды, снимаютъ съ фильтра, размѣшиваютъ съ водою въ 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. НСІ 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-фенолсульфокислота превращается при нагрѣвании въ р-кислоту; три изомерныхъ бромбензолсульфокислоты и три бромфенола даютъ при плавлении съ ѣдкимъ калиемъ вмѣсто трехъ соответствующихъ діоксибензоловъ только одинъ m-диоксибензолъ (резорцинъ) и т. д. Подобныя явленія перегруппировки происходятъ вслѣдствіе постепеннаго отщепленія и присоединенія атомовъ и атомныхъ группъ, сопровождаемаго образованіемъ промежуточныхъ соединений. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ промежуточные тѣла можно изолировать; напр. при окисленіи анилина въ хинонъ наблюдается слѣдующее: анилинъ окисляется сначала въ фенолгидроксиламинъ; послѣдній превращается затѣмъ путемъ перегруппировки въ р-амидофенолъ, причѣмъ гидроксильная группа переходитъ отъ азота въ ядро. Промежуточное вещество — фенолгидроксиламинъ — можно изолировать, задержавъ (путемъ прибавки альдегида) его дальнѣйшую перегруппировку въ р-амидофенолъ.



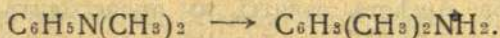
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ образованіе промежуточныхъ соединений только предполагается; напр. при нитрованіи и сульфированіи аминовъ и феноловъ, при переплавленіи сульфокислоты и др. промежуточными продуктами будутъ, по всей вѣроятности (отчасти гипотетическія), соединения слѣд. строеній: RNHNO_2 и RONO_2 или RNHSO_3H и ROSO_3H или ROSO_3Na . Промежуточное соединеніе послѣдняго типа представляетъ собою, по всей вѣроятности, фенолсѣрнистокислый эфиръ, который и былъ полученъ какъ таковой въ недавнее время другимъ путемъ.

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

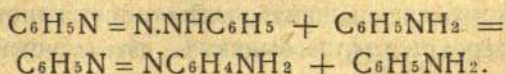


Болѣе высоко кипящіе изонитрилы претерпѣваютъ подобное превращеніе при продолжительномъ кипяченіи (съ обратнымъ холодильникомъ); если же точка кипѣнія лежитъ черезчуръ низко, то нагрѣваютъ въ трубкѣ до приблизительно 200°. Реакція перегруппировки протекаетъ довольно гладко.

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



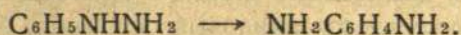
Если нагрѣвать діазоамидосоединеніе съ аминомъ и небольшимъ количествомъ солянокислаго амина, то получается амидоазосоединеніе (прибавки же остаются безъ измѣненія). Здѣсь, по всей вѣроятности, приходится считаться со слѣдующими явленіями перегруппировки. Аминовый остатокъ діазоамидосоединенія отдѣляется отъ послѣдняго; одновременно отдѣляется атомъ водорода отъ бензойнаго ядра солянокислаго амина; діазоостатокъ соединяется съ остаткомъ амина, примѣнявшагося въ видѣ соли и образуется амидоазотѣла; 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 NH_2 -группѣ (если только оно свободно). Напр. превращеніе діазоамидобензола въ амидоазобензолъ происходитъ по слѣд. реакціонной формулѣ:



Амидоазотѣла обладаютъ слабо основными свойствами; въ большомъ количествѣ воды замѣчается частичная диссоціація.

бензидина. Бензидинъ представляетъ собою весьма важный продуктъ.

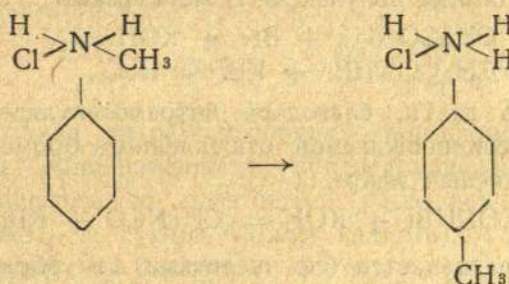
При нагрѣваніи монозамѣщенныхъ гидразиновъ до 200° съ дымящейся соляной кислотой образуются р-фенилендіамини:



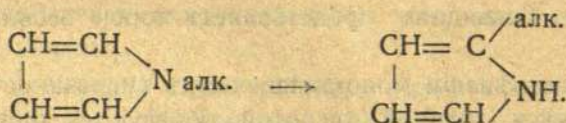
При нагрѣваніи съ конц. соляной кислотой метилендіанилиновъ получаютъ діамидодифенилметаны; напр. при данныхъ изъ метилендифенилдіимида получается діамидодифенилметанъ:



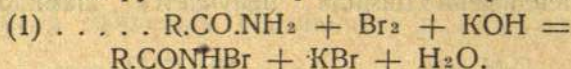
Благодаря странствованію алкильных группъ образуются первичныя ароматическія основанія изъ изомерныхъ, вторичныхъ, третичныхъ и четверичныхъ основаній. Если, напр. нагрѣть метиланилинхлоргидратъ до приблиз. 350°, то метиловая группа странствуетъ отъ азота въ бензойное ядро и занимаетъ преимущественно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



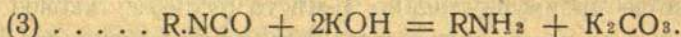
Этотъ синтезъ можно осуществить еще иначе. Анилинъ нагрѣвають съ хлорметиломъ, причемъ (въ одной операциі) образуется сначала вторичное основаніе, а послѣднее, затѣмъ, превращается въ первичное основаніе. У производныхъ пиррола и другихъ гетероциклическихъ азотистыхъ соединеній, содержащихъ при азотѣ алкильную группу, при нагрѣваніи до извѣстной температуры, наступаетъ странствованіе алкильных группъ, причемъ они переходятъ къ углеродному атому ядра.



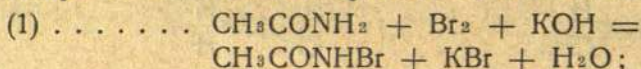
При обработкѣ кислотныхъ амидовъ бромомъ и растворомъ ѣдкаго калия получаютъ аминовыя основанія, болѣе бѣдныя однимъ атомомъ углерода. Реакція распадается на три части 1) сначала бромный атомъ замѣщаетъ собою одинъ водородный атомъ амидогруппы съ образованіемъ бромамида:



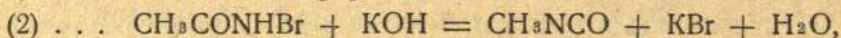
2) Послѣ отщепленія бромоводорода должно бы было получиться соединеніе (такого вида: $R.CO.N \equiv$) со свободными степенями сродства, но такое не можетъ существовать и поэтому происходит перегруппировка, причѣмъ получается соединеніе слѣдующей конфигураціи: $R.N : CO$. 3) Это соединеніе тотчасъ-же распадается (со щелочами), причѣмъ образуется аминъ и выдѣляется углекислота:



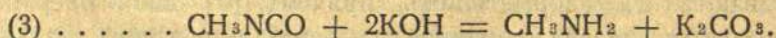
Напр. изъ ацетамида получаютъ 1) метиламинъ:



этотъ бромидъ даетъ, благодаря интрамолекулярной перегруппировкѣ, сопровождаемой отщепленіемъ бромоводорода, 2). изоціановокислый эфиръ:



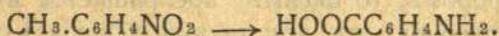
а послѣдній распадается (со щелочами) съ образованіемъ 3) метиламина и выдѣленіемъ угольной кислоты (связываемой избыточной щелочью):



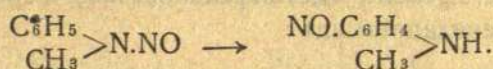
Практическая сторона дѣла такова. Кислотный амидъ обрабатываютъ сначала вычисленнымъ количествомъ брома, и затѣмъ прибавляютъ растворъ ѣдкаго калия до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ краснобурый цвѣтъ брома, и жидкость не окрасится въ свѣтложелтый цвѣтъ. Полученный растворъ бромамида тотчасъ же переливаютъ въ растворъ ѣдкаго калия

(взятый съ излишкомъ), нагрѣтый до приблиз. 70°. Образовавшийся аминъ отгоняють 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.

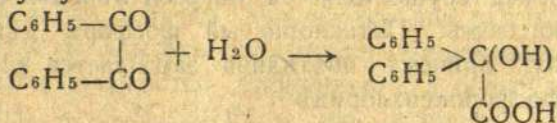
Какъ извѣстный родъ перегруппировки разсматривается та реакція, которая происходитъ при переводѣ о-нитротолуола (и его сульфокислоты) въ антраниловую кислоту (или ея сульфокислоту) посредствомъ обработки ѣдкимъ калиемъ. Въ данномъ случаѣ приходится предположить странствованіе и переходъ кислорода отъ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



При обработкѣ концентрированными кислотами нитрозодифениламина и нитрозокарбазола получаютъ замѣщенные въ ядрѣ соотвѣтствующія нитрозосоединенія. Ароматическіе нитрозоамины превращаются въ замѣщенные въ ядрѣ р-нитрозоамидосоединенія:



Нижеописанная интрамолекулярная перегруппировка сопровождается одновременнымъ присоединеніемъ воды. Если нагрѣть бензиль со спиртовымъ растворомъ ѣдкаго калия (или сплавить съ сухимъ ѣдкимъ калиемъ), то получается дифенилоксиуксусная кислота = бензиловая кислота:



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

При нагрѣваніи до болѣе высокихъ температуръ натрійфенилкарбоната получается натрійсалицилатъ:

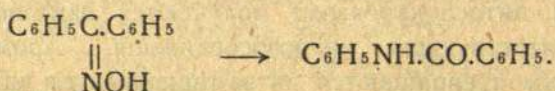


При болѣе или менѣе высокихъ температурахъ замѣчается странствованіе сульфогруппъ нафталиновыхъ производныхъ; напр. при нагрѣваніи α -сульфоокислоты нафталина получается β -сульфоокислота нафталина:



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

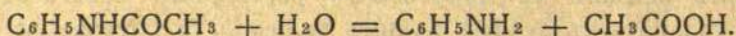
Разсмотримъ въ заключеніе т. н. перегруппировку Векшмапп'а. Если подѣйствовать на оксимъ пятихлористымъ фосфоромъ, то оксимъ превращается въ анилидъ; напр. бензофеноноксимъ при такихъ условіяхъ видоизмѣняется въ бензанилидъ:



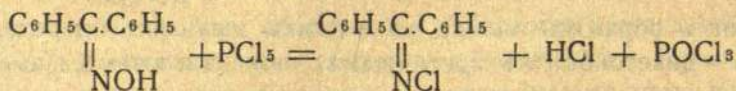
Оксимъ ацетофенона (метилфенилкетонъ) перегруппировывается въ фенилацетамидъ:



послѣдній легко расщепляется на анилинъ и уксусную кислоту:



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

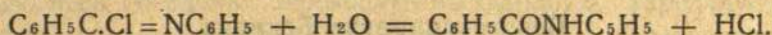


Тѣло, содержащее хлоръ при азотѣ, весьма непостоянно; поэтому превращается въ болѣе постоянное соединеніе—имидхлоридъ. Происходитъ обмѣнъ мѣстами между хлоромъ и

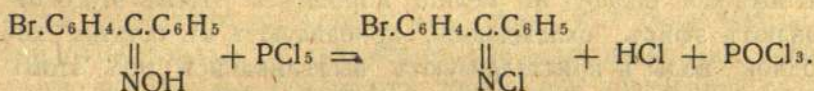
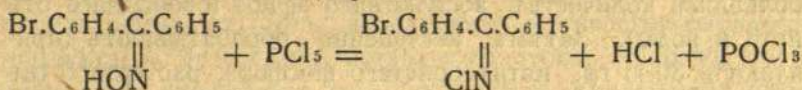
фениловой группой, причемъ образуется имидхлоридъ бензанилида :



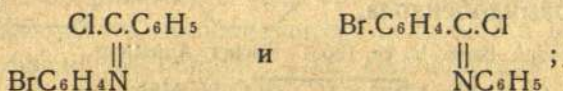
Если теперь прибавить воды, то образуется бензанилидъ по слѣдующему равенству :



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



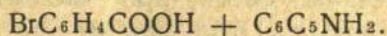
Хлорный атомъ (по всей вѣроятности) мѣняется мѣстомъ съ углеводороднымъ остаткомъ, находящимся съ нимъ по сосѣдству, причемъ получаются соединенія слѣдующихъ видовъ :



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



Что въ данномъ случаѣ получаются 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 :



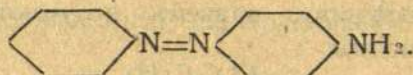
Такимъ образомъ тотъ остатокъ, который находится (въ оксимѣ) по сосѣдству съ гидроксильной группой, получается (при обмыливаніи продукта перегруппировки) въ видѣ первичнаго амина.

Перегруппировку бензофеноноксима въ бензанилидъ производять также ледяной уксусъ, содержащій соляную кислоту, ацетилхлоридъ при 100°, ангидридъ уксусной кислоты и ледяной уксусъ при болѣе высокой температурѣ подѣ давлениемъ, сѣрная кислота, пятиокись фосфора и фосфороксихлоридъ (хлорокись фосфора).

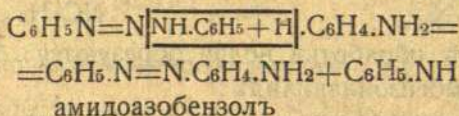
Перегруппировка Бекмана.

Работа производится въ вытяжномъ шкафу. Отвѣшиваютъ 20 гр. бензофеноноксима, растворяють на холоду въ небольшомъ количествѣ абсолютнаго эфира (свободнаго отъ спирта и воды). Затѣмъ, постепенно обрабатываютъ (прибавляютъ) 30-ю гр. пятихлористаго фосфора, растертаго (въ вытяжномъ шкафу) въ мелкій порошокъ. Послѣ этого отгоняють эфиръ, охлаждають, прибавляютъ къ остатку холодной воды и кристаллизуютъ выдѣлившейся при этомъ осадокъ бензанилида изъ спирта. Т. пл. 163°.

Амидазобензолъ изъ
діазаамидобензола,



Лит.: Staedel, Bauer B. 19, 1953. Fischer: Anleitung.



Въ небольшомъ лабораторномъ стаканчикѣ растворяють 10 гр. кристаллизованнаго и мелко растертаго діазаамидобензола 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, нагрѣвають на водяной банѣ при 40—50° въ продолженіе приблиз. 1 часа; затѣмъ оставляють стоять при обыкновенной температурѣ 24 часа. Спустя сутки перегруппировка заканчивается. Конецъ превращенія узнается слѣд. образомъ: взятая проба, при нагрѣваніи 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 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 амидоазобензола. 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 амидоазобензола, 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;

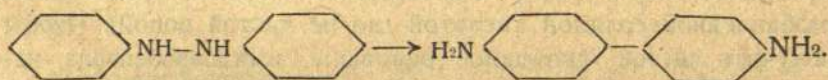
(*) Или къ реакціонной жидкости прибавляютъ конц. HCl въ количествѣ нѣсколько большемъ того, которое необходимо для связыванія свободного анилина и образовавшагося амидоазобензола, размѣшиваютъ и нагревшуюся смѣсь оставляютъ охлаждаться; при этомъ выдѣляются кристаллики (вишнево-краснаго цвѣта) солянокислаго амидоазобензола; ихъ отфильтровываютъ, промываютъ сильно разбавленной соляной кислотой и перекристаллизовываютъ изъ большого количества кипящей воды, подкисленной соляной кислотой; при охлажденіи раствора осаждаются кристаллики синеватаго цвѣта.

послѣ охлажденія выдѣляется основаніе въ видѣ красныхъ желтыхъ листочковъ. Осѣвшіе кристаллики перекристаллизовываютъ сначала изъ бензола, а затѣмъ изъ горячаго сильно разбавленнаго спирта. Т. пл. 127⁰—128⁰. Выходъ около 8 гр.

С в о й с т в а. Амидоазобензолъ имѣеть примѣненіе какъ исходный продуктъ при синтезѣ азокрасителей. Солянокислый амидоазобензолъ раньше примѣнялся широко какъ желтая краска и называлась анилиновой желтой. Онъ имѣеть примѣненіе также для приготовления моно- или дисульфокислоты, которая получается при нагрѣваніи его съ H₂SO₄. Этотъ послѣдній продуктъ примѣняется въ формѣ щелочной соли подъ названіемъ кислотнаго желтаго красителя.

Бензидинъ.

Лит.: Hofmann, J. 1863 424; Зининъ, J. рг. Ch. 36, 93.



1) Въ колбу, емкостью прибол. 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. гидразобензола; снова тщательно размѣшиваютъ и нагрѣваютъ (при помѣшиваніи) на водяной банѣ $\frac{1}{2}$ часа. Послѣ этого прибавляютъ еще (прибол. $\frac{1}{3}$ объема смѣси) соляной кислоты (уд. в. 1,12), охлаждаютъ, 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. гидразобензола кипятятъ нѣкоторое время съ 38 к. см. конц. соляной кислоты и 50 к. см. воды. Послѣ охлажденія выпадаетъ солянокислый бензидинъ, который перекри-

сталлизовываютъ изъ подкисленной воды (какъ выше).

3) Къ горячему спиртовому раствору 25 гр. азобензола 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. уксуснокислаго натрія и 200 куб. с. 70⁰/о-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. Электродами служатъ никкелевыя пластинки или платиновыя сѣтки. Электролизуютъ при температурѣ кипѣнія. Въ продолженіе 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 амперъ-часовъ, 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 $\frac{1}{2}$ амперъ-часа 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 HCl), причемъ происходитъ перегруппировка и переходъ гидразобензола въ сѣрнокислый бензидинъ (нейтрализація щелочной жидкости сопровождается энергичнымъ вскипаніемъ послѣдней). Послѣ охлажденія отфильтровываютъ выдѣлившійся кристаллич. осадокъ сѣрнокислаго бензидина и (для удаленія получившагося въ небольшомъ

(*) По Д-ру К. Эльбсу.

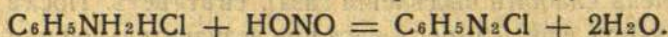
количество азобензола) промывают сначала спиртомъ, затѣмъ эфиромъ. Выходъ около 70% вычисленнаго количества соли бензидина.

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 отфильтровываютъ, промываютъ и перекристаллизовываютъ изъ воды; или просушенный продуктъ перегоняютъ при возможно сильно уменьшенномъ давленіи.

Свойства. Т. пл. 122°. Имѣетъ большое примѣненіе гл. обр. для приготовленія азокрасителей.

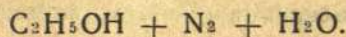
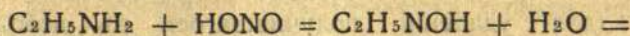
Діазотированіе.

Если подѣйствовать на кислотныя соли первичныхъ ароматическихъ аминовъ азотистой кислотой, то, при извѣстныхъ условіяхъ, получатся особаго рода соединенія, содержащія два связанныхъ между собою атома азота и называемыя (поэтому) діазосоединеніями. Переводъ амидо- въ діазосоединенія называется діазотированіемъ. (*)



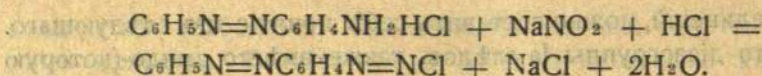
Діазосоединенія, вслѣдствіе своей легкой разлагаемости и энергичной способности образовывать сочетанныя соединенія съ различными веществами, являются весьма важными продуктами для лабораторной и заводской практики. О неизмѣримомъ количествѣ синтезовъ (въ ароматическомъ ряду), которые легко удаются благодаря цѣннымъ свойствамъ ді-

(*) Подобная реакція осуществляется въ жирномъ ряду только въ исключительныхъ случаяхъ, напр. при эфирахъ амидожирныхъ кислотъ; въ общемъ же получается спиртъ:

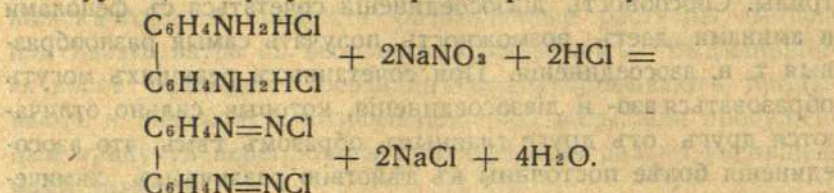


азосоединений, можно составить себѣ понятіе изъ слѣдующаго. вмѣсто діазогруппы [а слѣдов. также вмѣсто амидо-(которую можно діазотировать) и нитро-(которую можно возстановить въ амидо-) группъ] можно ввести различные элементы и группы и при этомъ получить галоидобензолъ, фенолы и нитрилы. Способность азосоединений сочетаться съ фенолами и аминами даетъ возможность получать самыя разнообразныя т. н. азосоединения. При сочетанныхъ реакціяхъ могутъ образоваться азо- и діазосоединения, которыя сильно отличаются другъ отъ друга главнымъ образомъ тѣмъ, что азосоединения болѣе постоянны къ дѣйствию различныхъ химическихъ веществъ, чѣмъ діазосоединения; напр., азосоединения не выдѣляютъ азота при кипяченіи съ водою, а діазосоединения, какъ увидимъ ниже, въ этомъ случаѣ быстро разлагаются. Азопроизводныя содержатъ азогруппу-N=N-; если оба свободныя сродства насыщены фенильными группами, то мы имѣемъ дѣло съ прототипомъ всѣхъ азопроизводныхъ — съ азобензоломъ $C_6H_5N=NC_6H_5$. Мы можемъ замѣнить одну или обѣ фениловыя группы другими группами, напр., толил-, ксилиль-, нафтил- и др. группами. Слѣдовательно, число возможныхъ чистыхъ и смѣшанныхъ азопроизводныхъ неограниченно. Оба свободныя сродства азогруппы 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 кислотой или основной группой; въ этомъ случаѣ тѣла называются діазопроизводными; напр. $C_6H_5N=N-O-C_6H_2(NO_2)_3$ = пикриновокислый діазобензолъ и т. д. Разница между азо- и діазосоединениями уяснится еще болѣе слѣд. примѣромъ. Если мы будемъ кипятить съ водою амидоазобензолъ ($C_6H_5N=NC_6H_4NH_2$) и діазоамидобензолъ ($C_6H_5N=N-NHC_6H_5$), то разложится (съ выдѣленіемъ азота) только послѣднее соединеніе.

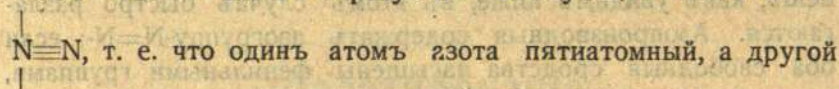
Если мы будемъ діазотировать амидоазосоединения, то получимъ т. н. дисазосоединения; напр. при діазотированіи амидоазобензола получится дисазобензохлоридъ или діазоазобензолхлоридъ:



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



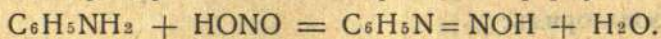
Въ свое время Blomstrand предполагалъ, что связанные между собою атомы азота образуютъ слѣдующій комплексъ :



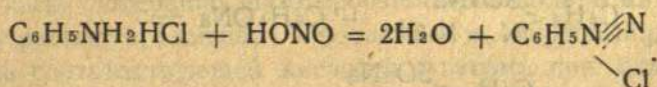
— трехатомный. Однако, со времени открытія діазосоединеній Гриссомъ (въ началѣ шестидесятыхъ годовъ прошлаго столѣтія) до недавняго времени придерживались исключительно формулы строенія, предложенной Кекулé, который предполагалъ, что оба азота въ нихъ трехатомны: $-\text{N}=\text{N}-$. Новѣйшія изслѣдованія 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 наиболѣе 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 діазоній и названія (прилагательное) радикала кислоты. Напр. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{Cl}$ называется хлористымъ

|||
N

фенилдіазоніемъ. Процессъ діазотированія, предполагая строеніе Кекулé, уясняется слѣд. реакціон. формулой :

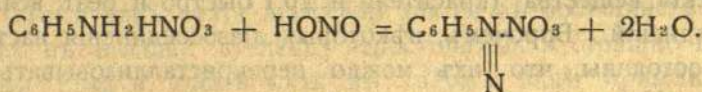


Процессъ діазотирования, на основаніи предположенія пятиатомности азота, объясняется тѣмъ, что въ соли основанія амина три водородныхъ атома при пятиатомномъ азотѣ замѣщаются трехатомнымъ атомомъ азота азотистой кислоты, причемъ выдѣляется вода:



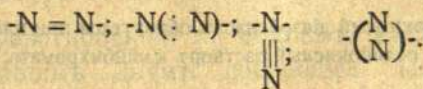
При дальнѣйшемъ изложеніи мы будемъ придерживаться главнымъ образомъ формулы Кекулé, какъ болѣе удобной (*).

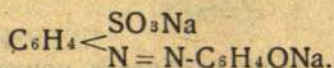
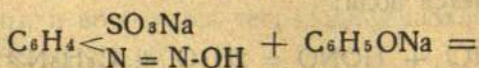
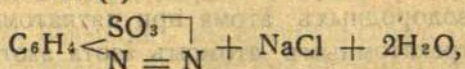
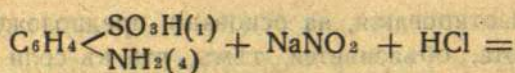
Всѣ тѣ первичныя амидосоединенія, у которыхъ амидогруппа стоитъ при ароматическомъ ядрѣ, діазотируются по совершенно одинаковымъ общимъ правиламъ; слѣдовательно, нижеописанные способы образованія солей діазоніевъ будутъ относиться не только къ анилину и его гомологамъ, но и ко всѣмъ производнымъ его, какъ то: нитроаминамъ, галоидзамѣщеннымъ аминамъ, амидоальдегидамъ, амидокарбоннымъ кислотамъ и т. д. Діазосоединенія получаютъ почти исключительно посредствомъ воздѣйствія азотистой кислотой въ моментъ ея выдѣленія *in statu nascendi* на соли первичныхъ ароматическихъ амидосоединеній. Образуются діазоніевыя соли тѣхъ кислотъ, которыя служили для растворенія амина; напр., изъ анилина въ азотнокисломъ растворѣ получается бензолдіазонійнитратъ = азотнокислый бензолдіазоній.



Діазобензолсульфо кислота, какъ таковая, не существуетъ; сильно кислая сульфогруппа соединяется съ азогруппой (причемъ выдѣляется вода) и образуетъ замкнутое кольцо, которе снова разъединяется при образованіи соли.

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

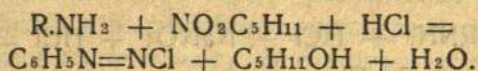




Кислотныя соли діазосоединеній представляютъ собою, въ большинствѣ случаевъ, безцвѣтныя, кристаллизующіяся вещества, легко растворимыя въ водѣ, нерастворимыя въ эфирѣ. Благодаря указанной выше группировкѣ атомовъ азота, эти соединенія отличаются своей непрочностью; ихъ соли въ сухомъ состояніи, часто безъ всякой видимой причины, напр., при храненіи, взрываютъ съ страшной силой. Въ общемъ же сухія діазосоли при нагрѣваніи разлагаются или со страшнымъ взрывомъ или со вспышкой; въ особенности опаснымъ является хлорхромовокислый діазобензолъ (*). Діазосоединенія весьма непостоянны и 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 (красители и др.) быстро и безъ всякихъ затрудненій. Впрочемъ, нѣкоторыя діазосоединенія настолько постоянны, что ихъ можно перекристаллизовывать изъ воды. Напр., діазобензолсульфатъ 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, всетаки, необходимо обращаться съ осторожностью, такъ какъ оно иногда при треніи тоже взрываетъ. Для повышенія постоянства діазосоединеній, ихъ пе-

(*) Хлорхромовокислый діазобензолъ образуется при вливаніи раствора діазобензолхлорида въ солянокислый растворъ калийбихромата; это соединеніе страшно взрывчато.

реводятъ въ металлическія соли изодіазосоединеній ($R.N=N.ONa$), дѣйствуя щелочами или щелочными землями, или осторожно выпариваютъ соли діазонія при низкой температурѣ въ вакуумѣ съ прибавкой неорганическихъ солей. Діазосоли въ твердомъ видѣ готовятъ обыкновенно слѣд. образомъ. Операцию діазотирования производятъ въ спиртовомъ растворѣ, а именно: обрабатываютъ спиртовый растворъ амина соотвѣтствующей кислотой и затѣмъ при охлажденіи алкилнитритомъ; если при этомъ не выдѣляется твердое діазосоединеніе, то прибавляютъ эфира. Реакція идетъ по слѣд. общей формулѣ:

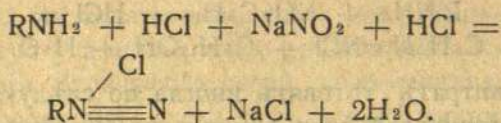


Діазобензолнитратъ готовятъ иногда по слѣдующему способу. Къ азотнокислой соли анилина приливаютъ столько воды, чтобы получилась густая каша; черезъ полученную густую массу, сильно охлажденную льдомъ, пропускаютъ газообразную азотистую кислоту (продуктъ взаимодействія азотной кислоты и мышьяковистаго ангидрида), причемъ соль анилина постепенно переходитъ въ соль діазонія и растворяется въ водѣ. Къ полученному діазораствору прибавляютъ охлажденного спирта и затѣмъ эфира, причемъ осѣдаетъ азотнокислая соль діазонія; это весьма взрывчатое соединеніе кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ иголь.

Такъ какъ сухія діазосоли 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 діазосоединеніе стараются поскорѣе превратить въ другое (желаемое) органическое соединеніе, иначе наступаетъ болѣе или менѣе быстрое (въ зависимости отъ температуры и др. условій) разложеніе.

Для діазотирования въ водномъ растворѣ прибѣгаютъ къ слѣдующимъ двумъ способамъ. Первый, только что

описанный, наименѣе употребительный, сводится слѣдов. къ тому, что газообразную азотистую кислоту пропускаютъ въ водный растворъ аминовой соли (при сильномъ охлажденіи обрабатываемаго вещества) до тѣхъ поръ, пока не закончится процессъ діазотирования. На второмъ, часто примѣняемомъ и удобномъ, способѣ мы остановимся нѣсколько дальше. Діазотированіе 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 растворяютъ 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 гуца или мелко растертый порошокъ подобной соли (*). Теоретически для діазотирования 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-нитранилинъ и т. д.) при діазотированіи склонно образовывать діазоамидотѣла. Нитритъ растворяютъ въ водѣ, причемъ на одну часть его берутъ обыкновенно отъ 5 до 10 частей воды. Для діазотирования одной молекулы моноамина по теоріи требуется одна молекула азоти-стокалиевой соли, но такъ какъ эта соль никогда не бываетъ вполне чиста, то приходится дѣлать анализъ ея и примѣнять

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

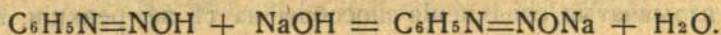
въ количествѣ, сообразномъ со степенью чистоты. Впрочемъ, на практикѣ это облегчается тѣмъ, что отвѣшиваютъ и растворяютъ большее количество (приблиз. на 5—10 %) нитрита, чѣмъ вычислено по теоріи, и поступаютъ такъ, какъ будетъ указано нѣсколько ниже. При смѣшеніи кислога раствора, кристаллической гущи или порошка аминовой соли съ растворомъ нитрита всегда получается растворъ діазосоединенія. Растворъ азотистокислога натра прибавляютъ къ раствору амина медленно — иногда даже (изъ капельной воронки) по каплямъ (избѣгая излишка) при помѣшиваніи 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 охлаждаютъ 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 діазотированіи бензидина и нафтиламинсульфокислоты можно допускать повышеніе температуры до 10—20°. 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 діазотированіе, 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

ждутъ до тѣхъ поръ, пока предыдущая прибавка не войдетъ цѣликомъ въ реакцію. Діазотированіе можно считать законченнымъ въ тотъ моментъ, когда темное пятно (т. е. реакція на азотистую кислоту) не исчезаетъ даже спустя долгое время. Послѣднія части амина требуютъ для своего діазотированія болѣе продолжительнаго промежутка времени, а именно: во многихъ случаяхъ приходится ждать конца реакціи 5 и даже 10 минутъ. Слѣдовательно, провѣрка хода реакціи помощью іодистокаліевокрахмальной бумажки въ данномъ случаѣ можетъ привести къ невѣрнымъ выводамъ. Чтобы не впасть въ заблужденіе, поступаютъ слѣд. образомъ. При діазотированіи (по предположенію) послѣднихъ частей амина капаютъ на препарированную бумажку; если пятно появилось, то ждутъ 5—10 минутъ, и капаютъ еще разъ; вторичное появленіе пятна укажетъ съ большей вѣроятностью на конецъ реакціи. При діазотированіи 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 помощью іодистокаліевокрахмальной бумажки. Иногда при концѣ реакціи діазорастворъ мутнѣетъ или выдѣляется осадокъ; послѣдній представляетъ собою діазоамидосоединеніе, его образованіе вызывается недостаткомъ свободной кислоты; осадокъ исчезаетъ, если прибавить кислоту, а затѣмъ нитритъ. Трудно растворимыя вещества (напр. нафтіоновая кислота) можно діазотировать по слѣд. способу: ихъ легко растворимыя соли смѣшиваютъ съ соотвѣтствующимъ количествомъ раствора нитрита и льютъ общую смѣсь въ разбавленную кислоту, взятую въ излишкѣ.

Тетразотированіе производится такимъ же образомъ, какъ и діазотированіе. Если хотятъ діазотировать послѣдовательно двѣ амидогруппы, то одну амидогруппу ацетилируютъ, причѣмъ она становится неспособной къ діазотированію. (Нитраминъ ацетилируютъ и возстановляютъ; тог-

да получаютъ моноацетилированный діаминъ). Ортоамидоазосоединенія и нѣкоторые динитроамины не способны къ діазотированію.

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

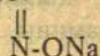
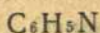


Эти діазощелочныя соли имѣютъ свойство сочетаться съ ароматическими аминами или фенолами, образуя азосоединенія, но они теряютъ это свойство при долгомъ стояніи или при нагрѣваніи; если же послѣднія обработать кислотами, то они снова приобретаютъ способность сочетаться въ щелочномъ растворѣ съ фенолами и съ аромат. аминами. Эти явленія Vamberger объясняетъ слѣд. образомъ. Діазощелочныя соли могутъ существовать въ двухъ изомерныхъ модификаціяхъ. Первично полученное соединеніе, обладающее способностью сочетаться съ фенолами и аром. аминами въ щелочномъ растворѣ, представляетъ собою соль діазонія слѣд. конституціи: $C_6H_5-N-ONa$. При дальнѣйшей обработ-



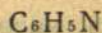
къ щелочами или при болѣе высокой температурѣ происходитъ перегруппировка атомовъ и получается діазосоединеніе (или изодіазосоль) конституціи: $C_6H_5N=NONa$. Это соединеніе не обладаетъ свойствомъ предыдущаго соединенія или обладаетъ таковымъ въ весьма слабой степени; если же обработать послѣднее соединеніе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

Гантшъ объясняетъ все это нѣсколько иначе. Онъ предполагаетъ за обоими соединеніями одно и то же строеніе: $C_6H_5N=NONa$, и обусловливаетъ причину ихъ различія стереоизомеріей:



Антидіазосоединеніе.

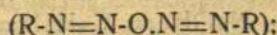
Не сочетается.



Синдіазосоединеніе.

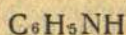
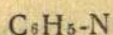
Сочетается.

Синдіазосоединенія (нормальныя діазосоединенія) непостоянны и переходят въ болѣе прочныя антисоединенія (изодіазосоединенія). Синдіазосоединенія отъ дѣйствія кислотъ переходятъ въ окиси діазоніевъ

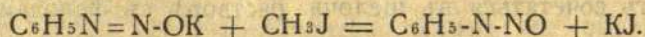


эти взрывчатыя соединенія способны на тѣ же реакціи, какъ и діазосоединенія и, при обработкѣ щелочами, превращаются (обратно) въ синдіазосоли. Напр., синдіазобензолкалій образуется послѣ приливанія насыщеннаго раствора хлористаго фенилдіазонія къ избытку конц. раствора ѣдкаго калия. Полученное тѣло переходитъ въ антидіазобензолкалій. Синдіазобензолкалій осаждается азотнокислымъ серебромъ въ видѣ синдіазобензолсеребра (бѣлаго цвѣта); это соединеніе при обработкѣ іодистымъ метиломъ превращается въ синдіазоэфиръ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NOCH}_3$) — непостоянная жидкость.

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

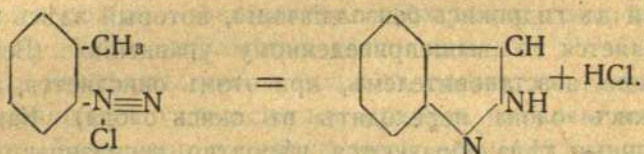


Фенилнитрозаминъ представляетъ собою легко разлагающееся соединеніе; если же антидіазобензолкалій обработать іодистымъ метиломъ, то получится болѣе прочное нитрозо-соединеніе вторичнаго амина:

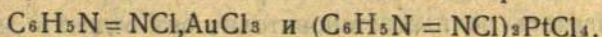


Оба нитрозамина при обработкѣ щелочами превращаются въ антидіазобензолкалій.

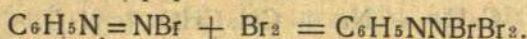
Діазосоединенія, которыя содержатъ метиль въ о-положеніи къ діазогруппѣ, даютъ при обработкѣ щелочами на холоду индазолы :



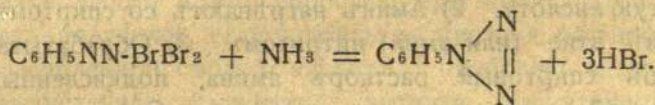
Діазосоединенія въ состояніи образовать двойныя соединенія съ нѣкоторыми металлическими солями: напр.:



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



Если подѣйствовать на пербромиды амміакомъ, то получаютъ діазоимиды; напр., діазобензолиמידъ :



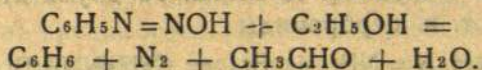
Реакціи діазосоединеній, служація для различныхъ синтетическихъ цѣлей, можно разбить на двѣ группы: 1) реакціи, сопровождающіяся выдѣленіемъ азота и 2) реакціи, не сопровождающіяся выдѣленіемъ азота. Начнемъ съ первой группы. При возстановленіи щелочного раствора діазобензола (гидрокси бензолдіазонія) получается бензолъ :



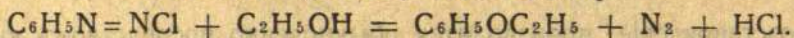
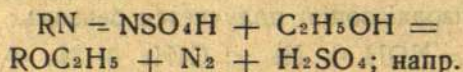
Возстановленіе производится обыкновенно посредствомъ кипяченія діазосоединенія со щелочнымъ растворомъ закиси олова. Такимъ образомъ возможно замѣнить первичную амидогруппу водородомъ, т. е. уничтожить ее тамъ, гдѣ она окажется ненужной. Для проведенія этой реакціи не представляется безусловной необходимостью готовить діазосоединеніе въ свободномъ состояніи. Можно вести реакцію слѣдующимъ образомъ. Амидосоединеніе, служащее исходнымъ матеріаломъ, растворяютъ въ избыткѣ соляной кислоты ($2\frac{1}{2}$ молекулы), осторожно прибавляютъ растворъ азотистокисла-

го натра, причѣмъ образуется хлористый бензолдіазоній, затѣмъ прибавляютъ щелочной растворъ закиси олова. Щелочь раствора закиси олова превращаетъ хлористый бензолдіазоній въ гидрокись бензолдіазонія, 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, гидразины.

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



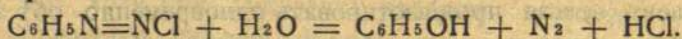
Эта реакція производится по нѣсколькимъ способамъ: 1) Въ кипящій спиртовый растворъ амина пропускаютъ газообразную азотистую кислоту. 2) Аминъ нагрѣваютъ со спиртомъ, насыщеннымъ этил- (или амил) нитритомъ. 3) Обрабатываютъ кипящій спиртовый растворъ амина, подкисленный сѣрной кислотой, азотистокислымъ натріемъ. Слѣдуетъ добавить, что при кипяченіи діазосоединенія (діазонійсоли) со спиртомъ иногда (какъ побочный продуктъ) образуется не углеводородъ, но феноловый (и смолистый продуктъ) эфиръ, а именно: діазогруппа замѣщается не водородомъ, но этоксильной группой:



Если же разлагать со спиртомъ сухія діазосоли, то преимущественно получаютъ феноловые эфиры. Реакція идетъ совершенно аналогично, если дѣйствовать на діазосоли вмѣсто спиртовъ фенолами, причѣмъ, выходы получаютъ гораздо лучше. Такимъ образомъ, мы можемъ получить чисто ароматическіе эфиры; напр. изъ анилина и фенола — фениловый эфиръ. Работа ведется слѣд. образомъ. Соотвѣтствующій діазорастворъ встряхиваютъ съ избыткомъ фенола; при этомъ діазосоль растворяется въ послѣднемъ,

по всей вѣроятности, съ образованіемъ свободнаго соединенія $C_6H_5N=N.O.C_6H_5$; если послѣдній нагрѣть и, въ заключеніе, перегнать, то получаютъ феноловый эфиръ $C_6H_5OC_6H_5$. (Выходъ хорошій). Аналогично образуются гомологичные феноловые эфиры, нафтоловые эфиры и т. д.

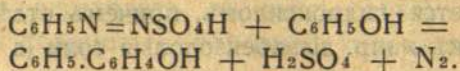
Если нагрѣвать соли діазонія съ водою, то діазогруппа легко замѣщается гидроксиломъ, причемъ отдѣляются азотъ и кислота. Такъ напр. діазобензоловыя соли (а тѣмъ самымъ и анилинъ, получаемый изъ нитробензола) даютъ обыкновенный феноль :



Реакція осуществляется безъ всякихъ затрудненій. Нѣтъ нужды изолировать діазосоединенія, но прямо нагрѣть (лучше до кипѣнія) растворъ, полученный при діазотированіи аминоваго 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 діазотированіе и тотчасъ же разложеніе образовавшагося діазосоединенія. Получившійся феноль отдѣляютъ отъ общей смѣси перегонкой водяными парами или взбалтываніемъ съ эфиромъ, а отъ смолистыхъ примѣсей освобождается раствореніемъ въ щелочахъ. Наболѣе пригодными діазосоединеніями (для превращенія таковыхъ въ фенолы) являются діазосульфаты, т. е. слѣдуетъ производить діазотированіе по возможности въ сѣрнокисломъ растворѣ и затѣмъ поступать по вышеописанному. Діазохлориды также весьма часто даютъ хорошіе результаты. Гораздо рѣже примѣняются діазобромиды и еще рѣже ціаниды. Діазоіодиды и діазонитраты уклоняются, какъ увидимъ ниже, отъ общаго правила.

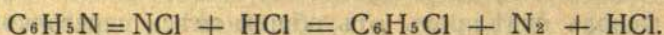
Замѣна амидогруппы гидроксиломъ осуществляется безъ всякихъ затрудненій при всѣхъ ароматическихъ соединеніяхъ; т. е. описанная выше реакція относится и къ замѣщеннымъ аминамъ, напр. амидокарбоновымъ кислотамъ, амидосульфокислотамъ, галоидзамѣщеннымъ аминамъ и др.

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 оксифениль; это происходитъ вслѣдствіе того, что еще не успѣвшее разложиться діазосоединеніе дѣйствуетъ на феноль:

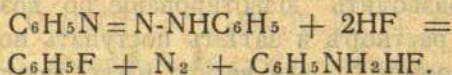


При діамінахъ (какъ было уже упомянуто), въ большинствѣ случаевъ, нельзя продіазотировать одновременно обѣ амидогруппы, поэтому приходится поступать слѣдующимъ образомъ. Одну амидогруппу защищаютъ отъ дѣйствія азотистой кислоты посредствомъ ацелированія, послѣ чего діазотируютъ вторую амидогруппу, замѣняютъ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

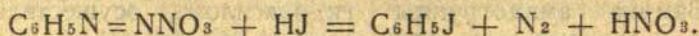
Если какую—либо соль діазонія нагрѣвать съ соотвѣтствующей галоидоводородной кислотой, то она распадается съ образованіемъ галоидбензола и выдѣленіемъ азота. Напр., діазобензолхлоридъ (хлористый бензолдіазоній) распадается на хлорбензолъ и азотъ:



При этомъ, однако, образуются побочные продукты. При полученіи хлор- и фторсоединеній можно добиться хорошихъ результатовъ, если дѣйствовать концентрированной галоидоводородной кислотой на діазоамидосоединенія:



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



Работа ведется слѣд. образомъ. Аминъ діазотируютъ въ солянокисломъ или сѣрнокисломъ растворѣ и затѣмъ обрабатываютъ іодистымъ калиемъ, приче́мъ изъ діазохлорида

или діазосульфата образуется діазоіодидъ; послѣдній, въ нѣкоторыхъ случаяхъ уже на холоду, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ при нагрѣваніи, реагируетъ по вышеприведенной реакціи. Такъ какъ реакція осуществляется безъ всякихъ затрудненій, то способъ этотъ является весьма удобнымъ для приготовления іодидовъ.

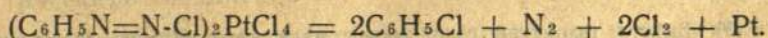
Изъ азотнокислыхъ діазоніевъ иногда образуются нитрофенолы, какъ побочные продукты. Въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ уклоненіемъ отъ общаго правила по той причинѣ, что хотя при кипяченіи раствора діазобензолнитрата и образуется сначала феноль, но освобождающаяся при реакціи азотная кислота дѣйствуетъ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

Ціанистый бензолдіазоній разлагается при нагрѣваніи на ціанбензолъ и азотъ:

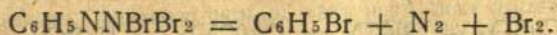


Практически подобное разложеніе выполняется слѣд. образомъ. Сначала готовятъ посредствомъ діазотирования солянокислаго раствора амидосоединенія растворъ хлористаго діазонія; затѣмъ его обрабатываютъ растворомъ ціанистаго калия и превращаютъ такимъ образомъ въ ціанидъ діазонія; при нагрѣваніи происходитъ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

Нѣкоторыя бромамидосоединенія даютъ при кипяченіи ихъ діазосоединеній съ водою соотвѣтствующіе бромбензолы, причемъ здѣсь діазогруппа замѣщается водородомъ. При нагрѣваніи двойныхъ платиновыхъ солей діазохлоридовъ съ сухой содой и поваренной солью получаютъ хлорзамѣщенные продукты:

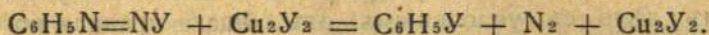


При перегонкѣ пербромидовъ съ содой или, еще лучше, при кипяченіи со спиртомъ получаютъ монобромзамѣщенные продукты соотвѣтствующихъ углеводородовъ:



Наилучшимъ способомъ приготовленія галоидныхъ и

ціанистыхъ соединеній считается таковой Зандмейера. Весьма важную роль при этомъ способѣ играютъ слѣдующія закисныя соединенія мѣди: хлористыя, бромистыя, іодистыя (*) и ціанистыя (**). Если нагрѣвать галоидъ или ціандіазосоединенія въ присутствіи соотвѣтствующихъ закисныхъ соединеній мѣди, то получаютъ галоидъ или ціанбензолы по слѣд. реакціонному уравненію, гдѣ У означаетъ: Cl, Br, J или CN:



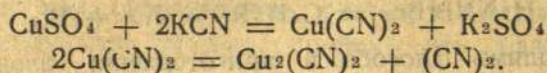
Практическая сторона дѣла такова. Готовятъ діазорастворъ (растворъ хлористаго или бромистаго діазонія въ солянокисломъ или бромистоводородокисломъ растворѣ) и постепенно приливаютъ къ нагрѣтому до кипѣнія раствору соли закисы мѣди (растворъ полухлористой мѣди въ соляной кислотѣ или полубромистой мѣди въ бромистоводородной кислотѣ), причемъ тотчасъ происходитъ распаденіе соли діазонія въ смыслѣ вышеприведеннаго уравненія. Какое участіе при этомъ принимаютъ соли закисы мѣди — еще не вполне выяснено. По всей вѣроятности діазосоединенія образуютъ сначала съ солями закисы мѣди двойныя соли общей формулы: $RN=NY.Cu_2Y_2$, которыя при нагрѣваніи безъ всякихъ отклоненій распадаются на галоидзамѣщенный продуктъ, азотъ и неизмѣнившееся галоидное соединеніе закисы мѣди:



Въ нѣкоторыхъ случаяхъ выгоднѣе поступать слѣдующимъ образомъ. Аминъ растворяютъ въ кислотѣ растворѣ соли закисы мѣди, нагрѣваютъ, и къ нагрѣтой жидкости приливаютъ изъ капельной воронки растворъ азотистокислаго натра; въ этомъ случаѣ происходитъ одновременно діазотированіе

(*) Въмѣсто галоидной соли закисы мѣди часто бываетъ достаточно примѣнять растворъ сѣрнокислой мѣди, обработанной соотвѣтствующей галоидоводородной кислотой.

(**) Ціанистая соль закисы мѣди получается согласно слѣд. реакціоннымъ формуламъ:



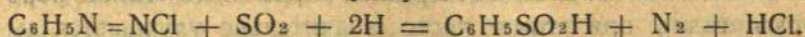
и замѣна діазогруппы. Вмѣсто соли закиси мѣди можно, какъ показали опыты Гаттермана, примѣнять мелкій порошок мѣди; при этомъ часто значительно улучшается выходъ (*). Мѣдь каталитически разлагаетъ на холоду галоидныя соли діазоніевъ, причемъ образуются галоидпроизводныя бензола. При легко летучихъ хлор- 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 получения ціанбензола посредствомъ обработки хлористаго діазонія ціанистымъ калиемъ и расщепленія ціанистаго діазонія, причемъ, однако, результаты получаются неудовлетворительныя. Зандмейеръ нашель, что если одновременно присутствуютъ соли закиси мѣди, то превращеніе идетъ гладко и получаютъ довольно хорошіе выходы. Работа производится слѣдующ. образомъ. Смѣшиваютъ растворъ мѣднаго купороса съ излишкомъ ціанистаго калия, нагрѣваютъ до 90° и въ горячую жидкость приливаютъ растворъ хлористаго діазонія. Послѣ окончанія выдѣленія азота нагрѣваютъ еще нѣкоторое (непродолжительное) время на водяной банѣ и отгоняютъ нитрилъ водянымъ паромъ. Въ данномъ случаѣ сначала образуются, по всей вѣроятности, какъ при аналогичныхъ галоидныхъ соединеніяхъ, двойныя соли ціанистаго діазонія съ ціанистой закисью 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.

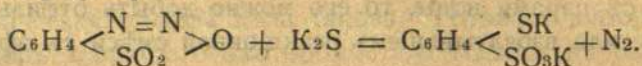
При обработкѣ растворовъ солей діазонія, насыщенныхъ сѣрнистой кислотой, мѣднымъ порошкомъ или закисью

(*) 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 гущи.

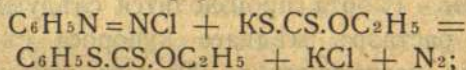
мѣди получаютъ сульфиновыя кислоты, напр. изъ діазобен-
золовыхъ солей — бензолсульфиновая кислота:



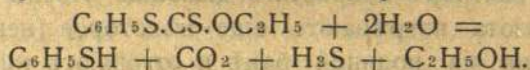
Прямая замѣна діазогруппы сульфгидрильной группой, по-
видимому, даетъ хорошіе результаты только въ единичныхъ
случаяхъ. Такъ напр. діазотированная сульфаниловая кис-
лота (діазобензолъ-р-сульфоокислотный ангидридъ) даетъ со
спиртовымъ растворомъ сѣрнистаго калия калиевую соль
тіофеноль-р-сульфоокислоты:



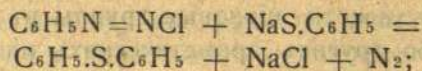
Слѣдующій способъ, хотя и болѣе сложный, приводитъ къ
гораздо лучшимъ результатамъ. При взаимодействіи соли
діазонія и ксантогеновокислой соли образуется ароматическій
эфиръ ксантогеновой кислоты. Напр. изъ хлористаго бен-
золдіазонія и этилксантогеновокислаго калия—этилксантоге-
новокислый феноловый эфиръ;



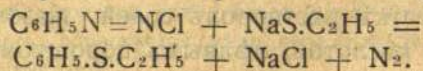
последній при обмыливаніи даетъ тіофеноль:



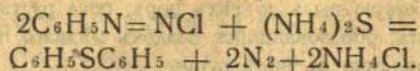
Ароматическіе сульфиды образуются слѣдующимъ образомъ.
Растворъ натріймеркаптида нагрѣвають до 60—70° и при-
бавляютъ по каплямъ діазотированный растворъ амина.
Напр. изъ діазобензолхлорида и тіофенолнатрія получается
фенилсульфидъ:



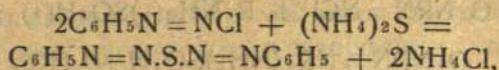
изъ діазобензолхлорида и этилмеркаптана—этилфенилсульфидъ:



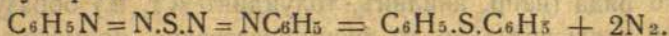
Простые ароматическіе сульфиды можно получать также при
помощи сѣрнистаго аммонія; напр.:



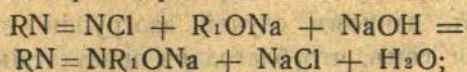
Для этого обрабатывают сильно охлажденный растворъ діазобензолхлорида сѣрнистымъ аммоніемъ, причемъ сначала, по всей вѣроятности, выдѣляется соотвѣтственный діазосульфидъ:



который затѣмъ при нагрѣваніи разлагается на азотъ и фенилсульфидъ:



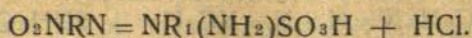
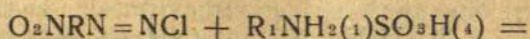
Перейдемъ теперь къ слѣдующему важному свойству діазосоединеній, а именно: къ ихъ способности образовывать сочетанныя соединенія, причемъ реакціи не сопровождаются выдѣленіемъ азота (*). Въ данномъ случаѣ приходится считаться съ различной реакціонной способностью, какъ соединеній діазонія, такъ и таковой азокомпонентовъ. Разбирая свойства соединеній діазонія, приходится сказать, что такыя значительно отличаются другъ отъ друга; въ то время, какъ нѣкоторыя изъ нихъ, напр. діазоніевыя соединенія отъ р-нитроанилина, сочетаются весьма энергично, другія, напр. діазонафтѣиновая кислота, настолько инертны, что для полного образованія сочетаннаго соединенія требуется нѣсколько часовъ (обыкновенно не долѣе 4 часовъ). Весьма также различна реакціонная способность азокомпонентовъ. Вообще комбинація можетъ длиться отъ $1/2$ до 24 часовъ. Фенолы и ихъ производныя сочетаются лучше всего въ болѣе или менѣ щелочныхъ растворахъ по слѣд. схемѣ:



амины сочетаются въ нейтральномъ или слабоуксусномъ или минеральнокислотномъ растворѣ, слѣд. съ прибавленіемъ

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

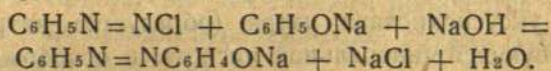
сода или уксуснокислаго натра, которые служат для удаления излишней минеральной кислоты, содержащейся в диазорастворѣ и образующейся при сочетаніи по схемѣ:



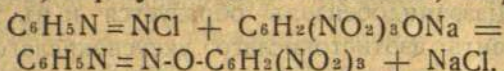
Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, въ особенности при аминахъ бензойнаго ряда (напр. анилинъ, толуидинъ и т. д.) образуются, если не исключительно, то преимущественно, промежуточные продукты, а именно: вмѣсто амидоазосоединеній — диазоамидосоединенія. При сочетанной реакціи азогруппа, въ общемъ, вступаетъ въ р-мѣсто 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), азогруппа направляется въ о-мѣсто, но (никогда) не въ m-мѣсто. Итакъ, азогруппа 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 азогруппа вступаетъ въ о-положеніе, а именно: исключительно въ 1, но не въ 3. Азогруппа 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 азогруппы въ 2, но не въ 4 объясняется тѣмъ, что, благодаря присутствію сульфогруппы въ 3 или 5 мѣстахъ, — мѣсто 4, такъ сказать, защищено.

Диазохлориды сочетаются съ большинствомъ феноловъ, образуя оксіязосоединенія, въ щелочномъ растворѣ. Растворъ diaзоніевой соли льютъ тонкой струей (при помѣшиваніи) въ растворъ фенола въ вычисленномъ количествѣ раствора ѣдкойщелочи. Къ раствору фенола прибавляютъ нѣкоторый излишекъ ѣдкаго калия или еще лучше соды, чѣмъ усиливается увѣренность въ томъ, что взаимодѣйствіе происходитъ въ щелочной жидкости. Сочетаніе осуществля-

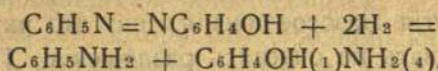
ется въ особенности легко съ резорциномъ и фенолами нафталинового ряда.



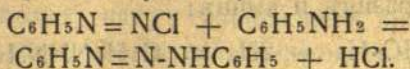
Фенолы, обладающіе сильно кислымъ характеромъ, какъ напр. пикриновая кислота или р-нитрофеноль (не даютъ оксіазосоединеній) образуютъ діазосоединенія; напр.:



Оксіазосоединенія 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, нерастворимы въ водѣ. При возстановленіи даютъ анилинъ и р-амидофеноль; напр. оксіазобензолъ распадается по слѣд. реакц. уравненію:

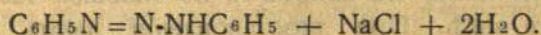
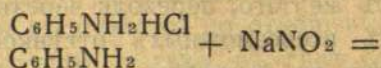


Въ нейтральномъ или уксуснокисломъ растворахъ діазосоединенія образуютъ съ первичными или вторичными основаніями діазоамидосоединенія. Такимъ образомъ, если подѣйствовать молекулой діазосоединенія на молекулу первичнаго амина или его гомолога, то, по общимъ правиламъ, одинъ водородный атомъ бензойнаго ядра долженъ бы былъ замѣститься діазоостаткомъ, но въ данномъ случаѣ замѣщается водородъ амидной группы и образуется соединеніе, содержащее два бензойныхъ остатка, соединенныхъ цѣпью, состоящей изъ трехъ азотныхъ атомовъ, называемое діазоамидобензоломъ (или -толуоломъ):

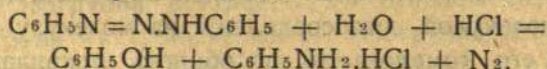


Такъ какъ діазосоединенія образуютъ діазоамидотѣла только со свободными аминами (берутся же соли таковыхъ) или въ

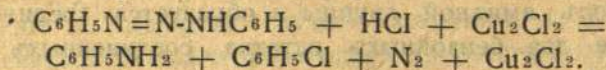
укуснокисломъ растворѣ, минеральныя же кислоты препятствуютъ комбинаціи, то безусловно необходима прибавка излишка укуснокислаго натра (образуется натровая соль соответствующей минеральной кислоты и освобождается безвредная укусная кислота). При діазотированіи слѣдуетъ тщательно избѣгать излишка нитрита; недостатокъ же послѣдняго уменьшаетъ выходъ діазоамидобензола, но не его чистоту. Діазоамидобензолъ образуется и въ томъ случаѣ, если прибавить азотистокислаго укуснокислаго натрія къ конц. раствору анилинхлоргидрата; или же обработать нитритомъ смѣсь, состоящую изъ двухъ молекулъ анилина и одной молекулы соляной кислоты:



Діазоамидосоединенія представляютъ собою кристаллическія тѣла, окрашенныя въ желтый цвѣтъ. Они гораздо постояннѣе, чѣмъ другія діазосоединенія, такъ что ихъ можно перекристаллизовывать не опасаясь разложенія. При быстромъ же нагрѣваніи вспыхиваютъ. Въ кислотахъ не растворяются. При кипяченіи съ соляной кислотой распадаются съ выдѣленіемъ азота на феноль и аминъ:



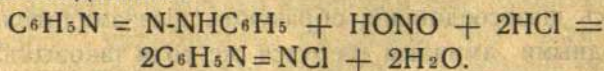
При нагрѣваніи съ хлористой мѣдью и соляной кислотой разлагаются по реакціи Зандмейера:



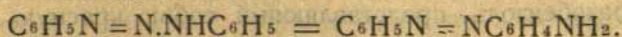
При возстановленіи укусной кислотой и цинковой пылью образуется гидразинъ и аминъ:



При дѣйствіи азотистой кислотой — распадаются, причемъ аминовый остатокъ діазотируется и получаютъ двѣ молекулы діазосоединенія:

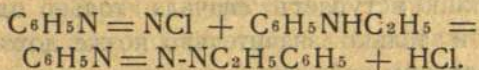


При слабомъ нагрѣваніи (40—60°) діазоамидосоединенія съ аминомъ въ присутствіи небольшого количества солянокислаго амина происходитъ перемѣщеніе группъ и образуются метамерныя амидоазотѣла:

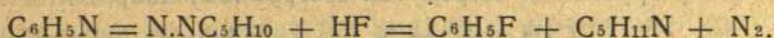


Въ спиртовомъ растворѣ перегруппировка происходитъ уже при обыкновенной температурѣ. Діазогруппа вступаетъ во второе бензойное ядро преимущественно въ р-мѣсто, или, если оно занято (труднѣе) въ о-мѣсто къ амидогруппѣ.

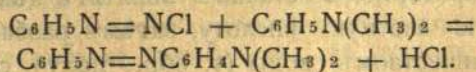
Діазосоединенія комбинируются и со вторичными аминами, причѣмъ также образуются діазоамидотѣла, которыя, при нагрѣваніи съ кислотами, распадаются на феноль, вторичный аминъ и азотъ.



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

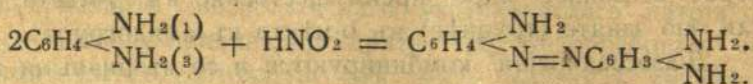


При сочетаніи діазобензолщелочныхъ солей или бензолдіазоніевыхъ солей съ третичными аминами уже не образуются діазоамидопроизводныя, но — замѣщенные продукты амидобензола. Если, напр. прибавить къ раствору діазобензолхлорида уксуснокислый растворъ диметиланилина и уксуснокислый натръ, то, спустя короткое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

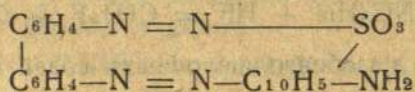


Точно также какъ третичные амины относятся и первичные амины нафталина: они образуютъ съ діазохлоридами амидо-

азосоединенія, которыя выдѣляются въ видѣ кристалловъ, окрашенныхъ въ темнокрасный, отливающий зеленымъ, цвѣтъ. Изъ діаминовъ сочетаются только метапроизводныя, причѣмъ образуются діамидоазотѣла. Напр. $C_6H_5N=NC_6H_3(NH_2)_2 =$ діамидоазобензолъ, представляющій собою красную кристаллическую массу. Триамидоазобензолъ образуется при дѣйствіи азотистой кислоты на водный растворъ метафенилендіаминхлоргидрата :



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



Остается еще добавить, что кислотныя производныя аминовъ и феноловъ лишены способности реагировать съ діазосоединеніями.

Азотнокислый діазобензолъ, $C_6H_5N=N-NO_2$.

Лит.: Bamberger, В. 30, 511.

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 затвердѣтъ въ густую кристаллическую массу. Полученные кристаллы азотнокислаго анилина промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и отжимаютъ между листами пропускной бумаги; затѣмъ отбираютъ приблиз. 5 гр. влажной соли, растираютъ въ мелкій порошокъ, вносятъ въ маленькую колбочку, приливаютъ такое количество воды, чтобы порошокъ соли былъ лишь слегка покрытъ ею, сильно охлаждаютъ погруженіемъ колбочки въ сосудъ, наполненный толченымъ льдомъ и пропускаютъ, при частомъ встряхиваніи колбочки, газообразную азотистую кислоту (*) до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ весь азотнокислый анилинъ. Обыкновенно получается прозрачный растворъ; если же воды было взято недостаточное количество, то выдѣляются кристаллы діазобензолнитрата, лѣгко отличаемые по виѣшнему виду отъ анилиновой соли. Температура при этой операціи внутри колбочки отнюдь не должна повышаться дальше, чѣмъ 5—8°. По окончаніи реакціи содержимое колбочки вливаютъ въ лабораторный стаканъ, содержащій тройной объемъ абсолютнаго спирта, послѣ чего прибавляютъ эфиръ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе игольчатыхъ кристалловъ бѣлаго цвѣта. Если къ азотнокислому анилину было прибавлено слишкомъ много воды, то, вмѣсто кристалловъ, выдѣляется густой водный растворъ діазобензолнитрата. Ошибка эта легко исправляется отдѣленіемъ воднаго слоя, вторичнымъ раствореніемъ послѣдняго въ абсолютномъ спиртѣ и вторичнымъ осажденіемъ эфиромъ. Выдѣлившіеся кристаллы діазобензолнитрата отфильтровываютъ и промываютъ эфиромъ; послѣ этого **какъ можно скорѣе, отнюдь**

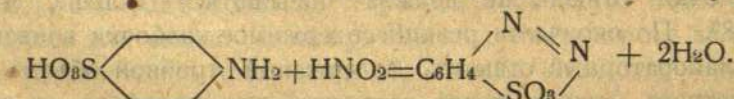
(*) Приборъ для добыванія азотистой кислоты состоитъ изъ двухъ колбъ. Въ первую колбу вносятъ куски трехоксида мышьяка и приливаютъ обыкновенной азотной кислоты. Выдѣляющіеся красные пары по отводной трубкѣ (прободающей пробки, и заканчивающейся глубоко во второй пустой колбѣ) поступаютъ во вторую колбу, гдѣ азотистая кислота освобождается отъ азотной и др. кислотъ, а оттуда, по второй отводной трубкѣ, въ мѣсто назначенія. Токъ газа азотистой кислоты регулируется нагрѣваніемъ или охлажденіемъ холодной водой первой колбы.

недопуская до высыхания (взрывчато!) (*), полученную чистую соль растворяют 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 взрываетъ. 2) При нагрѣваніи въ колбочкѣ взятой пробы раствора діазобензолнитрата наступаетъ бурное выдѣленіе азота и образуется буроваточерное маслянистое вещество, сильно пахнущее нитрофеноломъ.

Діазобензолсульфокислота.

Лит.: E. Fischer, A. 190, 76; Schmitt, A. 120, 144; Beilstein, IV. стр. 1534.



Высушиваютъ на водяной банѣ нѣкоторое количество сульфаниловой кислоты; затѣмъ отвѣшиваютъ таковой 15 гр., растворяютъ при нагрѣваніи въ небольшомъ избыткѣ раствора ѣдкаго натра, разбавляютъ этотъ растворъ водой настолько, чтобы при охлажденіи до 50° не наступало кристаллизаціи, и прибавляютъ нѣсколько большее количество азотистоокислаго 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 время начинаютъ выдѣляться бѣлые кристаллы діазосоединенія. Кристаллизацію ускоряютъ охлажденіемъ. Выдѣлившіеся кристаллы отфильтровываютъ и перекристаллизовываютъ изъ горячей (не выше 60°) воды.

(*) Высушенный діазобензолнитратъ представляетъ большую опасность вслѣдствіе своей взрывчатости.

Кристаллы діазобензолсульфокислоты слѣдуетъ сохранять въ слегка влажномъ состояніи; сухіе кристаллы при треніи иногда сильно взрываютъ (осторожность при храненіи!). Выходъ удовлетворительный.

Бензолъ изъ анилина.

Литер.: А. 137, 39.

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. азотистокислаго натрія въ 38 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 діазобензолхлорида. 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 діазобензола и 2) охлажденный же растворъ натровой соли закиси олова. Щелочной растворъ діазобензола (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

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

образовавшийся такимъ образомъ бензолъ; послѣдній собираютъ въ приемную колбочку, переливаютъ въ фракціонную колбочку и ректифицируютъ. Т. к. чистаго бензола 80,5°. Выходъ приблиз. 10—12 гр.

С в о й с т в а. Бензолъ представляетъ собою безцвѣтную, легкоподвижную, сильно преломляющую свѣтовые лучи жидкость съ характернымъ, пріятнымъ запахомъ. Уд. в. его при 15° равенъ 0,885. При 6° онъ застываетъ въ кристал. массу. Въ водѣ бензолъ нерастворимъ, но растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ; легко воспламеняется и горитъ свѣтлымъ, сильно коптящимъ пламенемъ. Онъ является прекраснымъ растворителемъ для смолъ, жировъ, маселъ, асфальта, различныхъ алкалоидовъ, гуттаперчи, каучука, J,S,P и др. Онъ широко примѣняется для производства искусственныхъ красокъ, для карбурированія свѣтильнаго газа, для чистки платьевъ и др.

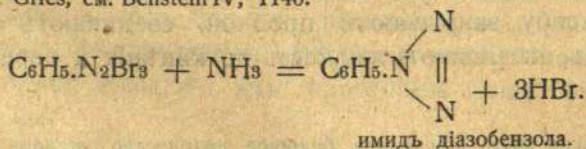
Діазобензолпербромидъ, $C_6H_5.N_2.Br.Br_2$.

Лит.: Sanders, Am. 13, 487; Michaelis, B. 22, 2230.

Въ лаборат. стаканѣ растворяютъ 10 к. см. анилина въ излишкѣ соляной кислоты и діазотируютъ по вышеописанному. Послѣ этого прибавляютъ растворъ 10 к. см. брома въ водной бромистоводородной кислотѣ или въ конц. растворѣ бромистаго калия. Выдѣлившееся масло темнаго краснаго 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).

Діазобензолиמידъ.

Лит.: Gries, см. Beilstein IV, 1140.



Въ лабор. стаканъ вносятъ 10 гр. пербромидъ, 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) — діазобензолимидъ.

Феноль изъ анилина.

Лит.: Würtz. C. R. 64, 749; Degener, Journ. Chem. pr. 17, 394; Kekulé, C. R. 64, 752; Dusart, 46, 859.

Въ лаборат. стаканчикъ наливаютъ 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 сѣрнокислаго анилина (*). Послѣ этого полученную жидкость сильно охлаждаютъ погруженіемъ сосуда въ ледяную воду и обрабатываютъ растворомъ 8 гр. азотистокислаго натра въ 50 к. см. воды (обработку продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока капля реакціонной жидкости не дастъ на іодкалійкрахмальной бумажкѣ синяго пятна), причемъ получаютъ растворъ діазобензолсульфата. Всю полученную жидкость переливаютъ въ круглую колбу, ставятъ послѣднюю на водяную баню и нагреваютъ въ продолженіе $\frac{1}{2}$ часа до 40—50°, причемъ діазосоединеніе распадается съ образованіемъ фенола; послѣдній отгоняютъ 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 помощью дѣлительной воронки, высушиваютъ послѣдній обезвоженной глауберовой солью, выпариваютъ эфиръ и очищаютъ оставшійся феноль перегонкой. Т. к. 183°. Выходъ около 8 гр. Какъ побочный продуктъ образуется оксидифениль, который не

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

летучъ съ парами воды и выкристаллизовывается при охлажденіи профильтрованной въ горячемъ состояніи дистиляціонной жидкости.

С в о й с т в а. Феноль представляет собою безцвѣтную, кристаллическую массу (въ видѣ иголь), съ рѣзкимъ характернымъ запахомъ и жгучимъ вкусомъ; на воздухѣ краснѣетъ; гигроскопиченъ, летучъ съ водянымъ паромъ. Т. пл. 42°. Одна часть его растворяется приблизительно въ 20 ч. воды, легко растворяется въ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, сѣроуглеродѣ, глицеринѣ, амміакѣ и ѣдкихъ щелочахъ; ядовитъ. Водный растворъ его хлорнымъ желѣзомъ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ. Бромная вода даетъ съ феноломъ желтовато-бѣлый осадокъ состава $C_6H_2Br_3ON$ или $C_6H_2Br_4O$. При обработкѣ фенола азотной кислотой получается о- и р-нитрофеноль или пикриновая кислота, что зависитъ отъ условій. Съ ангидридомъ угольной кислоты фенолатъ натрія даетъ салициловую кислоту, съ хлороформомъ — о- и р-оксисбензальдегидъ, съ хлористымъ бензоиломъ — феноловый эфиръ бензойной кислоты. Феноль имѣетъ примѣненіе въ медицинѣ какъ хорошее антисептическое средство. Въ технику для приготовленія красокъ и взрывчатыхъ веществъ.

Іодбензолъ изъ анилина, C_6H_5I .

Литер.: J. рг. 33, 154; В. 25, 3494; 25, 2632.

Въ лабор. стаканъ наливаютъ 150 к. см. воды, прибавляютъ 50 гр. конц. соляной кислоты и затѣмъ, при размѣшиваніи, 10 гр. свѣже перегнаннаго анилина. Жидкость охлаждаютъ погруженіемъ сосуда въ ледяную воду и обрабатываютъ растворомъ 8 гр. азотистокислаго натра въ 35 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока іодкалійкрахмальная бумажка не начнетъ синѣть отъ капли реакціонной жидкости. Полученный холодный діазорастворъ обрабатываютъ затѣмъ растворомъ 25 гр. іодистаго калия въ 50 к. см. воды и оставляютъ стоять въ продолженіе многихъ часовъ на холоду. Смѣсь въ заключеніе, умѣренно нагрѣваютъ на водяной банѣ до полного прекращенія выдѣленія азота (причемъ обра-

зуется іодбензолъ). Послѣ этого прибавляютъ раствора ѣдкаго натра (или калия) до сильно щелочной реакціи, переливаютъ общую смѣсь въ круглую колбу и перегоняютъ іодбензолъ парами воды. Помощью дѣлительной воронки отдѣляютъ іодбензолъ отъ воды, сушатъ хлористымъ кальціемъ и очищаютъ перегонкой. Т. к. 189—190°. Выходъ приблиз. 20 гр.

Хлорбензолъ изъ анилина, C_6H_5Cl .

Лит.: Erdmann. Anleitung zur Herstellung chemisch. Preparate.

Діазотируютъ 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 іодкалійкрахмальной бумажкѣ). Діазорастворъ нагрѣваютъ осторожно 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.

Бромбензолъ изъ анилина, C_6H_5Br .

Лит.: Erdmann. Anleitung. z. d.


Діазотируютъ растворъ 10 гр. анилина въ 90 к. см. воды + 12 гр. сѣрной кислоты помощью 8 гр. азотистокислаго натра, растворенныхъ въ 35 к. см. воды. Діазорастворъ обрабатываютъ смѣсью 13 гр. сѣрнокислой мѣди, 38,7 гр. бромистаго калия, 21,5 мѣднаго порошка и 10 к. см. воды, и поступаютъ по вышеописанному.

p-Хлортолуоль изъ толуидина, C_6H_4Cl

Лит.: Hühner, Majert, В. 6, 794; Gasiorowski, Wayss, В. 18, 1939.

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 натрій-нитрита. Образовавшійся хлортолуоль отгоняютъ парами воды и очищаютъ ректификаціей. Т. к. 160°.

р-Толунитрилъ изъ р-толуидина, CH_3  CN.

Лит.: В. 17, 1633 и 2650; 18, 1492 и 1496.

Работа должна производиться въ вытяжномъ шкафу 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 вытяжномъ шкафу (подъ сильной тягой) на водяную баню, закрываютъ пробкой, снабженной обратнымъ холодильникомъ, нагреваютъ до 70—80° и, поддерживая все время температуру въ указанныхъ 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 ціанистая закись мѣди. Полученную жидкость продолжают нагревать до прибл. 70°, въ каковомъ состояніи она понадобится при дальнѣйшей работѣ.

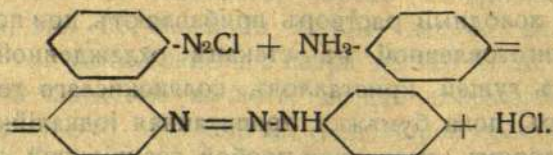
Въ лаборат. стаканчикъ нагреваютъ смѣсь 150 к. см. воды, 50 гр. конц. соляной кислоты и 20 гр. р-толуидина до

полнаго 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 іодкалійкрахмальнымъ клейстеромъ, смоченная пробой реакціонной жидкости, не обнаружитъ постоянной реакціи на свободную азотистую кислоту. Полученный такимъ образомъ діазотолуолхлоридъ прибавляютъ черезъ холодильную трубку, постепенно, но, сравнительно, быстро, къ (нагрѣтому) раствору ціанистой закиси мѣди, при размѣшиваніи жидкости и встряхиваніи колбы (не вынимая изъ вытяжного шкафа); послѣ чего продолжаютъ нагрѣваніе реакціонной смѣси еще прибл. $\frac{1}{4}$ часа. Во время реакціи выдѣляются пары синильной кислоты (!) и азотъ и образуется нитрилъ въ вилѣ желтоватобураго масла, загрязненнаго смолистыми побочными продуктами. Затѣмъ, перегоняють (обязательно въ вытяжномъ шкафу) образовавшійся толунитрилъ сильной струей водяного пара, причемъ переходятъ также синильная кислота и р-крезолъ. Толунитрилъ скопляется въ приѣмникѣ въ видѣ маслянистаго, иногда затвердѣвающего, вещества желтоватаго цвѣта. При недостаточно сильной струѣ пара затвердѣваніе можетъ произойти и въ холодильной трубкѣ. Общій дестиллятъ взбалтываютъ въ дѣлительной 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 отжимают между листами пропускной бумаги и тоже очищают перегонкой. Т. пл. 28°. Т. к. 218°. Выходъ около 15 гр.



Лит.: Fischer, В. 17, 641.



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 диазотированію, для чего къ жидкости прибавляютъ растворъ 8 гр. азотистокислаго натра въ приближ. 50 к. см. воды до тѣхъ поръ, пока взятая проба не дасть постоянного синяго окрашиванія на іодистокалиевокрахмальной бумажкѣ. Получается, слѣдовательно, холодный кислый растворъ диазобензолхлорида. Въ другомъ стаканчикѣ готовятъ 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 диазобензолхлорида; затѣмъ, къ общему раствору прибавляютъ, при размѣшиваніи, охлажденный растворъ

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

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

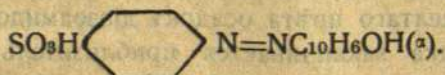
60 гр. уксуснокислаго натра въ возможно меньшемъ количествѣ воды; при этомъ постепенно выдѣляется кристаллическій чисто желтаго цвѣта осадокъ діазоамидобензола. Образование осадка заканчивается приблизительно черезъ $\frac{1}{2}$ часа; полноту осажденія провѣряють прибавкой къ извлеченной пробѣ новаго нѣкотораго количества уксуснокислаго натра. Если осадокъ обладаетъ не чисто желтымъ, но темно-желтымъ или бурымъ цвѣтами, то это указываетъ на то обстоятельство, что присутствуетъ излишекъ діазосоединенія или что температура жидкости была слишкомъ высока.

Можно производить опытъ и такъ. Въ колбѣ, емкостью приближ. 1 литръ, растворяють въ 300 к. см. воды 15 гр. солянокислаго анилина; прозрачный растворъ охлаждають ледяной водой; прибавляють, при размѣшиваніи, холодный растворъ 5,2 гр. азотистокислаго натра и 10 гр. уксуснокислаго натра; смѣсь оставляють стоять, при охлажденіи и повторномъ размѣшиваніи, въ продолженіе 1 часа. Выдѣляется желтый осадокъ діазоамидобензола.

Полученный по тому или другому способу осадокъ (т. е. сырой продуктъ, отфильтровываютъ, тщательно промываютъ холодной водой и, по возможности полнѣе, удаляютъ воду сильной прессовкой, просушиваютъ при обыкнов. температурѣ на фильтровальной бумагѣ и перекристаллизовываютъ изъ спирта или еще лучше изъ лигроина, кипящаго около 70—100°. При извѣстной концентраціи раствора и охлажденіи выдѣляются хорошо развитые кристаллы темно-желтаго цвѣта (при неправильной работѣ бурога) діазоамидобензола. Т. пл. 98°.

Свойства. Если діазоамидобензолъ нагрѣвать съ разбавленными кислотами, то происходитъ перегруппировка въ аминоказобензолъ.

р-Бензолсульфокислотный-азо (7) α-нафтоль,



(α-Нафтолоранжевый; Тропэолинъ 000, Нг. 1.)

Лит.: Liebermann, Jacobson, A. 211, 60.

Въ лабораторномъ стаканѣ, емкостью около 3-хъ литровъ, растворяють 25 гр. сульфаниловой кислоты и 7 гр. соды въ 1500 к. см. воды, прибавляють растворъ 10,5 гр. азотистокислаго натра въ 400 к. см. воды и затѣмъ, при сильномъ помѣшиваніи, — растворъ 14 гр. конц. сѣрной кислоты въ 400 к. см. воды. Полученную смѣсь льють 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 темно-красный цвѣтъ. Послѣ прибавки достаточнаго количества поваренной соли осѣдаетъ красный порошокъ щелочной соли р-сульфаниловокислотнаго азо-α-нафтола; его отфильтровываютъ и перекристаллизовываютъ изъ небольшого количества кипящей воды, причемъ получаютъ длинные игольчатые кристаллы. Выходъ почти совпадаетъ съ вычисленнымъ по теоріи.



Предметный указатель.

	Стр.
Азобензолъ	205
Азоксобензолъ	203
Азотнокислый диазобензолъ	296
Ализаринъ (α , β -диоксинатрахионъ)	124
Амидированіе	75
Амидоазобензолъ изъ диазоамидобензола	270
m-Амидобензальдегидъ	96
p-Амидобензолсульфокислота	66
Амидобензолъ	88
1-Амидо—6—8—диоксинафталинъ—3—сульфокислота	126
p-Амидофенетоль	95
m-Амидофеноль	97
Ангидридъ тетраодфталевоы кислоты	148
Анилинъ (амидобензолъ)	88
Антифебринъ	108
Ацетанилидъ (антифебринъ)	108
Бензальдегидъ	258
Бензамидъ	98
Бензгидроль	200
Бензидинъ	272
Бензиланилинъ	109
Бензилхлоридъ	146
Бензиль-моно-сульфокислота	61
Бензоннъ	244
Бензойная кислота	260
Бензойнокислый этиловый эфиръ	152
Бензолсульфамидъ	73
Бензолсульфиновая кислота	74
p-Бензолсульфокислотный-азо (7) α -нафтоль	310
Бензолсульфохлоридъ	72
Бензолъ изъ анилина	301
Бензофенооксимъ	178
Бензофенонъ	173
m-Бромбензойная кислота	147
Бромбензолъ изъ анилина	305
Бромидъ коричной кислоты	148

	Стр.
Гидразобензол	207
Гидроксированіе	111
Гидрохинонь	200
Дибромбензол	142
Дибромкоричная кислота (бромидь коричной кислоты)	148
Диметиланилинъ	106
o-Динитро-p-ацетинофеноль	42
m-Динитробензолъ	31
Динитрокарбазоль	42
α_1 - α_4 -Динитронафталинъ- β_2 -моносильфокислота	41
α_1 - α_4 -Динитронафталинъ- β -сульфокислота	68
Дифениламинъ	108
Дифенилметанъ	198
Діазоамидобензолъ	308
Діазобензолиמידъ	302
Діазобензолпербромидъ	302
Діазобензолсульфокислота	300
Діазотированіе	274
3,3'-Диамидокарбазоль	95
α , β -Діоксиантрахинонь	124
1—8 Діоксинафталинъ—3—6—дисильфокислота (хромотроповая кислота)	126
Жирыкислые эфиры терпеновыхъ спиртовъ	153
Юдбензолъ изъ анилина	304
Коричная кислота	184
Метил (и этил)- β -нафтиламинъ- β -моносильфокислота	110
Метилловый эфиръ галловой кислоты	154
Метилсалициловокислый метилловый эфиръ	158
Миндальная кислота	261
Моно - и дибромбензолъ	142
Моноэтил- (и диметил-) анилинъ	106
β -Нафталинъ-сульфокислота	64
α -Нафтиламинъ	93
β -Нафтиламинъ	94
α_1 -Нафтиламинъ- β_1 - α_2 -дисильфокислота	68
2-Нафтиламинъ-6- сульфокислота	97
1,8-Нафтилендіаминтрисильфокислота	96
β -Нафтолъ	121
1,2-Нафтохинонь - 1 - моноксимъ	49
m-Нитранилинъ	91
Нитрированіе толуола и ксилола	29

	Стр.
o, m и p-Нитробензойная кислота	37
Нитробензолъ	27
Нитрование	13
Нитрозирование	43
p-Нитрозо-p-ацетиламинодифениламинъ и его сульфокислота	50
Нитрозобензолъ	47
p-Нитрозодиметиланилинъ	48
Нитрозосоединение диметил-m-амидофенола	51
Нитрозосоединение дэтил-m-амидофенола	51
α-Нитронафталинъ	39
Нитропроизводныя diaзоксидовъ, полученныхъ изъ 1,2 и 2,1 - амино- нафтoлсульфокислоты	41
p-Нитротолуоль-o-сульфокислота	64
o и p-Нитрофенолъ	33
Обмывание	250
Перегруппировка	262
Перегруппировка Бекмана	270
Пикриновая кислота	36
Салоль (фениловый эфиръ салициловой кислоты)	153
Смѣшанные амины	98
Сульфаниловая кислота (p-амидобензолсульфокислота)	66
Сульфирование	51
Сульфоновыя кислоты	69
Сульфохлориды	69
Тетрамидодитолилфенилметанъ	248
Тюфенолъ	197
p-Толилальдегидъ	175
p-Толуиловая кислота	256
p-Толуиловая кислота	258
p-Толунитрилъ изъ p-толуидина	306
Толуолсульфохлоридъ	73
Три-йодъ - m-крезолъ	148
Тринитрофенолъ (пикриновая кислота)	36
Трифенилметанъ	174
Тропэолинъ 000, Nr1.	310
Фенилгидроксиламинъ	201
m-Фенилендиаминъ	92
Фенилйодидхлоридъ	149
Фениловый эфиръ салициловой кислоты	153
Фенилуксусная кислота (α-толуиловая кислота)	25

	Стр.
Феноль изъ анилина	303
Флуоресцеинъ	245
Хинизаринъ	246
Хинолинъ	249
Хлорбензолъ изъ анилина	305
Хлористый бензоиль	144
p-Хлортолуоль изъ толуидина	305
Хромотроповая кислота	126
Этилбензиланилинъ	109
Этилбензолъ	164
Этиль (и метил) - β -нафтиламинъ - β - моносульфокислота	110
Этилсалициловая кислота	159
Этилсалициловокислотный метиловый эфиръ	159



Книгоиздательство К. Г. Зихмана

Рига

Колодезная улица 5/7

Отдѣленіе: Москва

Кузнецкій переулочъ 3

ИЗЪ РУССКАГО ИЗДАНІЯ „БИБЛІОТЕКИ ГЕШЕНЪ“

Наше современное знаніе въ краткихъ, ясныхъ, общепонятныхъ отдѣльныхъ очеркахъ. Единственное авторизованное изданіе. Въ редакціи переводовъ отдѣльныхъ выпусковъ принимаютъ участіе слѣдующіе профессора и ученые: М. И. Боголѣповъ, академикъ П. И. Вальденъ, Ф. К. Волковъ, Л. Е. Габриловичъ, М. Д. Загряцковъ, Я. И. Михайленко, Я. Я. Никитинскій, М. А. Рейснеръ, Н. Самсоновъ и др.

Проф. Э. Германнъ, Введеніе въ электротехнику. Часть I: Физическія основы.

Проф. Э. Германнъ, Введеніе въ электротехнику. Часть II: Техника постоянного тока.

Вальтеръ и Реттингеръ, Термодинамика.

Д-ръ мед. А. Леганъ, Физиологическая химія. Часть I: Ассимиляція.

Проф. Ф. Юнкеръ, Высшій анализъ. Часть I: Дифференціальное исчисленіе.

Д-ръ мед. А. Леганъ, Физиологическая химія. Часть II: Диссимиляція.

П. Голль, Водяныя турбины. Часть I: Струйныя турбины.

Проф. В. Гауберъ, Сопротивленіе матеріаловъ.

Проф. И. Кэртингъ, Отопленіе и вентиляция. Часть I: Сущность и расчетъ оборудованія отопленія и вентиляции.

Проф. Э. Германнъ, Введеніе въ электротехнику. Часть III: Техника переменн. тока.

Проф. Ф. Юнкеръ, Высшій анализъ. Часть II: Интегральное исчисленіе.

Проф. Гейнъ и проф. Бауэръ, Металлографія. I: Общая часть.

П. Голль, Водяныя турбины. Часть II: Реактивн. турбины. Гидротехнич. сооруж.

Проф. Г. Шоттъ, Физическое моревѣдніе.

Проф. Г. Кауфманъ, Общая и физическая химія. Часть I.

Проф. И. Кэртингъ, Отопленіе и вентиляция. Часть II: Устройство отопит. и вентил. установокъ.

Проф. К. Д. Гартманъ, Стили. Часть I: Стили до эпохи Возрожденія.

Проф. К. Д. Гартманъ, Стили. Часть II: Стили отъ эпохи Возрожденія до настоящаго времени.

Ф. Бартъ, Паровыя машины. Часть I: Термодинамич. и паротехнич. основ. положенія.

Ф. Бартъ, Паровыя машины. Часть II: Устройство и работа паровыхъ машинъ.

Ф. Бартъ, Детали машинъ.

Проф. Гейнъ и проф. Бауэръ, Металлографія. II: Специальная часть.

Проф. Г. Вильде, Матеріалы машиностроенія и электротехники.

Проф. Г. Кауфманъ, Общая и физическая химія. Часть II.

Р. Гаренъ, Сборникъ задачъ по сопротивленію матеріаловъ съ рѣшеніями.

А. Киршке, Газовые двигатели. Часть I.

Р. Альбрехтъ, Электрическіе аккумуляторы.

Проф. Ф. Юнкеръ, Повторительный курсъ и сборникъ задачъ съ рѣшеніями по дифференціальному исчисленію.

Каждый выпускъ въ изящномъ переплетѣ 80 коп.