

*Многоуважаемому. Умному и трудолюбивому.  
Сибирякову на память о себе*

Ив. Каблуковъ,

Приватъ-доцентъ Московскаго Университета.

---

# ГЛИЦЕРИНЫ,

ИЛИ

ТРЕХЪ АТОМНЫЕ СПИРТЫ,

И

ИХЪ ПРОИЗВОДНЫЯ.



Москва.

Типографія В. В. Исленьева, Большая Кисловка, д. Архипова.

1887.

Дозволено цензурой. Москва, 30 марта 1887 года.

**ПАМЯТИ**

Александра Михайловича

**БУТЛЕРОВА.**

Настоящій трудъ представляетъ опытъ монографіи глицериновъ, или трехъатомныхъ спиртовъ, и ихъ производныхъ.

Первыя пять главъ посвящены описанію обыкновеннаго глицерина и его производныхъ.

Въ шестой главѣ описаны глицерины четвертаго и пятаго ряда.

Въ седьмой—я излагаю собственныя изслѣдованія надъ полученіемъ производныхъ одного изъ гексильныхъ глицериновъ, а также описываю другіе глицерины этого ряда.

Восьмая глава «о законности, управляющей порядкомъ налеганія атомовъ при реакціяхъ прямаго соединенія», повидимому, имѣетъ мало общаго съ предъидущими, но, на самомъ дѣлѣ, это не такъ: исходнымъ матеріаломъ для синтеза глицериновъ являются, болѣею частью, непредѣльныя соединенія, отъ которыхъ реакціей прямаго соединенія переходятъ къ тѣмъ или другимъ производнымъ глицерина, а изъ послѣднихъ получаютъ и самъ глицеринъ. Слѣдовательно, вопросъ о порядкѣ налеганія атомовъ при реакціяхъ прямаго соединенія тѣсно связанъ съ вопросомъ о строеніи производныхъ того или другаго изъ глицериновъ.

Москва. 18 $\frac{29}{III}$ 87.

## О Г Л А В Л Е Н І Е.

	<i>Стр.</i>
Глава I. Историческій очеркъ возрѣній на составъ жировъ и глицерина. — Scheele. — Chevreul. — Pelouze. — Berthelot. — Формула строения глицерина. — Синтезъ глицерина . . . . .	1
Глава II. Нахожденіе глицерина въ природѣ. — Добываніе глицерина. — Физическія свойства. — Броженіе глицерина. — Электролизъ глицерина. — Отношеніе къ кислотамъ, щелочамъ и др. тѣламъ.	14
Глава III. Глицеридалкоголяты калия, патрія, барія, кальція, свинца и др. металловъ. — Эфиры глицерина: глицериновый эфиръ, полиглицериновые алкоголи, глицидъ и его производныя, смѣшанные эфиры . . . . .	41
Глава IV. Общая формула для выраженія числа глицеридовъ для глицериновъ различнаго строения. — Сложныя эфиры неорганическихъ кислотъ. — Сложныя эфиры органическихъ кислотъ.	70
Глава V. Сѣрнистыя и азотистыя соединенія глицерина. — Продукты окисленія глицерина . . . . .	100
Глава VI. Глицериды четвертаго и пятаго ряда и ихъ производныя .	109
Глава VII. Глицериды шестаго ряда и ихъ производныя. — Глицеридъ изъ бутандиметилкарбинола. — Бутандиметилглицеридъ. — Глицеридъ изъ $\alpha$ -метил- $\beta$ -этилаллильного спирта. — Глицеридъ изъ аллилдиметилкарбинола. — Ароматическія глицериды . . . . .	118
Глава VIII. О законности, управляющей порядкомъ налеганія атомовъ при реакціяхъ прямаго соединенія . . . . .	138
<b>Положенія.</b>	

**Объясненіе сокращеній, находящихся въ цитатахъ.**

- A. Liebиг's Annalen der Chemie und Pharmacie.  
Spl. Supplementband.  
B. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.  
Bl. Bulletin de la société chimique de Paris.  
C. r. Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris.  
D. P. J. Dingler's polytechnisches Journal.  
Fr. Z. Fresenius. Zeitschrift für analytische Chemie.  
J. Jahresbericht der Chemie  
A. ch Annales de chimie et de physique.  
An. Ph. Poggendorf's Annalen der Physik.  
Beibl. Beilblätter.  
Soc. Journal of the chemical Society of London.  
Ж. Журналъ русскаго Физико-Химическаго Общества.

## Г Л А В А I.

Историческій очеркъ возрѣвій на составъ жировъ и глицерина.—Scheele. — Chevreul. Pclouze.—Berthelot.—Формула строенія глицерина.—Синтезъ глицерина.

Въ 1780 г. Scheele <sup>1)</sup> нашелъ, что при кипяченіи оливковаго масла (Baumöl) съ глетомъ, получается, кромѣ свищоваго пластыря, сладкая сиропообразная жидкость. Четыре года спустя, въ 1784 г. въ Crell's Chemische Annalen <sup>2)</sup> появилась статья подъ заглавіемъ «Hrn Scheele's Entdeckung eines besondern süssen und fluchtigen Bestandthiles in den ausgepresten Oehlen und thierischen Fettigkeiten», въ которой описывается способъ полученія этого сладкаго вещества (dieses süsse Wesen) изъ льнянаго, миндальнаго масла, а также свиного сала и коровьяго масла. Для полученія этой жидкости Scheele кипятилъ жиръ или масло съ глетомъ и водою, затѣмъ водный растворъ отдѣлялъ отъ образовавшагося пластыря и выпаривалъ до густоты сиропа. Полученная Scheele жидкость не бродила, и при дѣйствіи на нее азотной кислоты, получилась сахарная кислота (Zucker säure), «wobei jene Säure sehr phlogistisirt wird.» «Erscheint», читаемъ мы дальше, «aus diesen Erfahrungen zu folgen, das dieses süsse Wesen mit mehr phlogistischer Materie als der Zucker und Honig, verbunden ist».

Сладкая жидкость, полученная Scheele, стала извѣстна подъ названіемъ Scheele'sches Süß, Oel süß или Oelzucker, и долгое время ея отношеніе къ жирамъ было неизвѣстно, и относительно состава жировъ высказывались самыя смутныя и неопредѣленныя положенія. Наиболѣе вѣрный взглядъ на жиры имѣлъ Berthollet, который разсматривалъ «мыла, какъ такія соединенія, въ которыхъ основанія (des bases salifiables) нейтрализованы жирными веществами (par des

1) Lorenz Crell's Chemisches Journal, 1780. 4. 190.

2) Crell's Chemische Annalen 1784. I. 99—101.

matieres grasses), дѣйствіе которыхъ аналогично дѣйствию кислотъ». Fourcroy, <sup>1)</sup> занимавшійся изслѣдованіемъ трупнаго жира, приписывалъ образованіе мыла и пластыря, при омыленіи жировъ, окисляющему дѣйствию воздуха и ѣдкихъ щелочей. Въ 1815 году Brasennot, <sup>2)</sup> опровергаетъ взглядъ Fourcroy и предлагаетъ новую теорію. По его мнѣнію, когда какая либо кислота или щелочь дѣйствуетъ на жиръ, то элементы, изъ которыхъ состоитъ жиръ, т. е. водородъ, кислородъ и углеродъ, находившіеся въ состояніи равновѣсія, отдѣляются другъ отъ друга и затѣмъ соединяются въ новомъ порядкѣ, образуя жиръ (l'adipocire) и масло, легко плавящееся (huile très fusible) и растворимое въ спирту.

Въ томъ же 1815 году, когда были высказаны эти взгляды, уже появились нѣкоторыя изъ изслѣдованій М. Chevreul'я, надъ составомъ жировъ животнаго происхожденія. Результаты своихъ многолѣтнихъ работъ надъ жирами М. Chevreul изложилъ въ сочиненіи *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, появившемся въ 1823 г. Въ виду важности этого сочиненія для исторіи нашего предмета, а также въ виду того, что сочиненіе это является въ настоящее время довольно рѣдкимъ, мы изложимъ его поподробнѣе.

Все сочиненіе распадается на 5 книгъ.

Первый отдѣлъ начинается съ опредѣленія нѣкоторыхъ понятій, необходимаго, по мнѣнію автора, для ясности дальнѣйшаго изложенія. Авторъ опредѣляетъ понятія химическаго вида (l'espece), разновидности (variété), рода (genre) и непосредственныхъ органическихъ началъ (principes immediats organiques). Онъ опредѣляетъ видъ, для сложныхъ соединеній, какъ совокупность (colléction) тѣхъ тождественныхъ по природѣ, количеству и расположенію (arrangement) ихъ элементовъ, такъ какъ все различіе въ тѣлахъ нужно относить, по его мнѣнію, къ этимъ тремъ причинамъ. Затѣмъ, входя болѣе подробно въ анализъ этого опредѣленія, онъ указываетъ на такія соединенія, которыя, имѣя одинакій составъ, обладаютъ различными свойствами, и объясняетъ это различнымъ расположеніемъ ихъ элементарныхъ или сложныхъ атомовъ (particules). Изъ этого мы видимъ, что Шеврелю были знакомы явленія изомеріи, и объяснял онъ ихъ въ общемъ такъ же, какъ объясняютъ ихъ и въ настоящее время.

1) См. Berthelot. Chim. Org. II. 13.

2) Ibidem 13.

Жиры онъ опредѣляетъ, какъ тѣла, сгорающія большимъ пламенемъ, съ выдѣленіемъ при этомъ сажи, растворимыя въ спирту, нерастворимыя въ водѣ. Перечисливъ различные вида жировъ, которые онъ раздѣляетъ на масла, жиры, воскъ и т. п. <sup>1)</sup> по ихъ точкѣ плавленія, онъ въ слѣдующей главѣ описываетъ тотъ способъ анализа органическихъ соединенийъ, которымъ онъ пользовался при своихъ изслѣдованіяхъ.

Во второй книгѣ онъ описываетъ рядъ кислотъ, изслѣдованныхъ и полученныхъ имъ изъ разнаго рода жировъ. Къ этимъ кислотамъ относятся стеариновая, маргариновая, олеиновая, изовалярияновая, (найденная имъ впервые въ жирѣ дельфиновъ и названная поэтому l'acide delphinique ou phosénique), бутириновая, капроновая, каприновая, и особая кислота, названная имъ acide hircique, которая, какъ оказалось впоследствии, представляетъ смѣсь капроновой и каприновой кислотъ. При этомъ онъ описываетъ физическія и химическія свойства этихъ кислотъ, равно какъ и составъ и свойства многихъ солей. Описавъ далѣе холестеринъ, этиль и цетинъ, онъ переходитъ къ описанію состава, химическихъ и физическихъ свойствъ слѣдующихъ жировъ: стеарина, олеина, фоценина (phosépine), бутирина и гирцина, причемъ указываетъ на то, что ѣдкое кали превращаетъ эти жиры въ глицеринъ и соответствующія кислоты.

Третья книга посвящена описанію тѣхъ приемовъ, при помощи которыхъ были получены вышеописанныя вещества.

Чистый глицеринъ онъ получалъ, омыляя жиры воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, и затѣмъ, разложивъ образовавшіяся соли винной кислотой, выпаривалъ до-суха водный растворъ, и извлекалъ глицеринъ безводнымъ спиртомъ, отгоняя который, онъ получалъ глицеринъ въ видѣ густаго сиропа. Но такъ какъ полученный такимъ образомъ глицеринъ содержитъ нѣкоторое количество солей, то, для полученія совершенно чистаго глицерина, онъ нагрѣвалъ свиное сало съ равнымъ по вѣсу количествомъ чистаго массикота и водой до 100°, и извлекалъ глицеринъ спиртомъ (с. 209—210).

Сдѣлавъ въ четвертой книгѣ сравнительный обзоръ различнаго рода жировъ, въ пятой главѣ Chevreul, рядомъ опытовъ и анали-

---

<sup>1)</sup> Chevreul приводитъ слѣдующіе виды жирныхъ тѣлъ: huiles — тѣла жидкія при 10°—15°, beurres — плавящіяся выше 18°, graisses — плавятся выше beurres, suifs — плав. около 40°, наконецъ — cires — плавятся отъ 44°—64°. Указавъ далѣе на жиры растительные, онъ въ заключеніи этой главы говоритъ о невозможности, въ виду разнообразія жировъ, дать для нихъ какое либо научное опредѣленіе.

зовъ, доказываетъ во 1-хъ, что при омыленіи жировъ ѣдимъ кали не образуется ни уксусной, ни угольной кислоты; во 2-хъ, при омыленіи жиръ распадается на двѣ неравныя части: одна часть А, равная почти 0,92 частямъ жира, образована изъ кислорода, углерода и водорода, при чемъ послѣдніе находятся въ другомъ отношеніи, чѣмъ они находятся въ жирахъ, отношеніе же къ кислороду больше, чѣмъ въ жирахъ; другая часть В, также образованная изъ кислорода, углерода и водорода, присоединяетъ воду для того, чтобы образовать глицеринъ уд. в. 1,27 <sup>1)</sup>.

Вторая половина пятой книги посвящена описанію опытовъ, показавшихъ, что ѣдкій натръ, баритъ, стронціанъ, известь, окись цинка, желтая окись свинца, превращаютъ свиное сало въ стеариновую, маргариновую и олеиновую кислоты съ одной стороны, и глицеринъ съ другой, совершенно такъ же, какъ и ѣдкое кали. Количество продуктовъ омыленія всегда одно и то же, каково бы ни было основаніе, какимъ производится омыленіе. Опредѣливъ затѣмъ количество ѣдкаго кали, нужное для омыленія, Chevreaul заканчиваетъ главу изложеніемъ опытовъ надъ омыленіемъ жировъ углекислымъ кали и аммоніемъ.

Познакомивъ такимъ образомъ читателя съ богатымъ фактическимъ матеріаломъ, позволившимъ опредѣлить не только составъ жировъ, но и то количественное отношеніе, въ которомъ жирныя кислоты и глицеринъ получаются изъ жировъ, М. Chevreaul резюмируетъ въ шестой, послѣдней книгѣ, все содержаніе своего сочиненія, и заканчиваетъ его общими разсужденіями относительно состава жировъ. Сопоставивъ количества олеиновой и маргариновой, а также фоцеиновой (или валерьяновой) и бутириновой кислотъ, получаемыхъ при омыленіи стеарина и олеина съ одной стороны, и бутирина и фоценина съ другой—онъ высказываетъ слѣдующую гипотезу: 1) фоценинъ, который онъ описалъ, представляетъ смѣсь олеина и чистаго фоценина, который при омыленіи будетъ распадаться на фоцеиновую (валерьяновую) кислоту и глицеринъ; 2) бутиринъ, имъ описанный, представляетъ смѣсь слѣдующихъ 5 веществъ: а) стеарина, б) олеина, с) бутирина (чистаго), d) капроина (дающаго капронов. к.) и е) каприна (при омыленіи дающ. каприновую кислоту).

<sup>1)</sup> Приведемъ здѣсь анализъ глицерина, произведенный Chevreaul'емъ.

	Найдено.	Теорія.
Уд. в. глицерина 1,27 при 10°.	Углерода 40.07	39.13
	Водорода 8.92	8.69

«Les conjectures précédentes, говоритъ Chevreul, sont de nature à être confirmées par l'expérience, parce qu'il n'est pas absurde de penser qu'on trouvera un jour dans les êtres organisés des stearines, de l'oléine, etc., absolument pures, ou qu'on parviendra à obtenir ces substances à cet état par le moyen des procédés chimiques. Mais les conjectures suivantes», продолжаетъ онъ: «relatives à l'arrangement des éléments qui constituent plusieurs espèces de corps gras, sont, je l'avoue, des hypothèses, qu'on ne pourra guère démontrer complètement: malgré cela je les expose, dans la persuasion où je suis qu'elles sont susceptibles de suggérer de nouvelles recherches» <sup>1)</sup>).

Указавъ далѣе на то, что фощенинъ и бутиринъ сходны съ растительными эфирами и азотистымъ эфиромъ въ томъ отношеніи, что какъ тѣ, такъ и другіе; подѣ влияніемъ ѣдкихъ щелочей, даютъ соотвѣтствующія кислоты, онъ ставитъ вопросъ, нельзя ли, основываясь на этихъ аналогіяхъ, разсматривать фощенинъ и бутиринъ, какъ соединенія кислотъ и безводнаго глицерина (*glycérine anhydre*) или, скорѣе, такого вещества, образованнаго изъ кислорода, углерода и водорода, которое, присоединяя воду, образуетъ глицеринъ. Указавъ на аналогію между бутириномъ и фощениномъ съ одной стороны, и стеариномъ и олеиномъ съ другой, онъ распространяетъ это предположеніе на стеаринъ и олеинъ. Затѣмъ опровергаетъ возраженія, сдѣланныя имъ самимъ противъ этого предположенія въ одномъ изъ болѣе раннихъ мемуаровъ, въ 1814 г., и въ заключеніе своего сочиненія даетъ объясненія процесса омыленія по той и другой гипотезѣ относительно строенія жировъ.

По первой гипотезѣ, стеаринъ, олеинъ, фощенинъ и другіе жиры образованы изъ кислорода, углерода и водорода, взятыхъ въ такой пропорціи, что часть ихъ элементовъ представляетъ жирную или летучую кислоту, между тѣмъ какъ другая—вода представляетъ глицеринъ. При дѣйствіи щелочей, равновѣсіе, въ которомъ находились элементы, нарушается; щелочная сила вызываетъ кислотныя свойства (*la force alcaline détermine l'acidité*) въ одной части омыляемаго вещества, тогда какъ другая часть, присоединяя воду, образуетъ глицеринъ. По этой гипотезѣ, омыленіе представляетъ собой явленіе того же порядка, какъ раствореніе металла въ кислотѣ; различіе только въ природѣ той силы, которая развивается. При омыленіи, сила щелочи вызываетъ развитіе кислотной силы; при раствореніи метал-

<sup>1)</sup> l. c. p. 444.

ловъ, на оборотъ, сила кислоты вызываетъ развитіе щелочной силы (la force alcaline).

Вторая гипотеза принимаетъ, что жиры (стеаринъ, олеинъ, фацинъ и др.) представляютъ собой родъ солей, образованныхъ безводной кислотой (жирной или летучей) и безводнаго глицерина; по этой гипотезѣ, омыленіе есть только разложеніе жирной соли основаніемъ, которое занимаетъ мѣсто (prend la place) безводнаго глицерина, который, присоединяя воду, образуетъ обыкновенный глицеринъ. Самъ Шевреулъ склоняется болѣе къ послѣдней гипотезѣ.

Изъ всего вышесказаннаго видно, какъ много сдѣлалъ М. Шевреулъ своими изслѣдованіями надъ жирами. Онъ не только опредѣлилъ составъ жировъ и глицерина, (при чемъ надо замѣтить, что цифры произведеннаго имъ анализа глицерина <sup>1)</sup> близко подходятъ къ теоретическимъ), но и высказалъ взгляды относительно строенія жировъ, справедливость которыхъ пришлось доказать его соотечественнику М. Berthelot.

При чтеніи этого сочиненія невольно поражаешься тщательной постановкой всѣхъ опытовъ, и съ этимъ вмѣстѣ крайней осторожностью въ высказываніи различнаго рода предположеній и догадокъ, идущихъ дальше опытовъ.

Послѣ Шевреул'я Pelouze <sup>2)</sup> изслѣдовалъ какъ физическія свойства глицерина, такъ и отношеніе его къ галоидамъ, сѣрной кислотѣ, получилъ глицерино-сѣрную кислоту и т. д. Переходя къ вопросу о строеніи глицерина и жировъ, онъ, основываясь на аналогіи между жирами и алкоголями, и, раздѣляя взглядъ Либиха на строеніе эфира и алкоголя, принимаетъ, что безводный глицеринъ, которому онъ придаетъ формулу  $C_6 H_{14} O_3$ , находится въ такомъ же отношеніи къ глицерину, какъ сѣрный эфиръ къ этильному алкоголю. Наиболѣе простымъ, по его мнѣнію, является предположеніе, что глицеринъ,  $C_6 H_{14} O_3$ , есть основаніе, способное образовывать соли. «Главный выводъ», говоритъ онъ, «къ которому приводятъ составъ и свойства глицерино-сѣрной кислоты, есть тотъ, что въ нейтральныхъ жирныхъ тѣлахъ безводный глицеринъ находится дѣйствительно (wirklich) образованнымъ» <sup>3)</sup>. Такимъ образомъ онъ разсматриваетъ глицеринъ, какъ гидратъ окиси глицерина, а жиры—какъ соединеніе этой окиси съ кислотами.

1) См. выше.

2) А. XIX. 210—216. XX. 46—49.

3) А. XX. 49.

Такого же взгляда держался и Либихъ <sup>1)</sup>. Основываясь на этомъ, составъ стеарина они выражали формулой  $C_{68}H_{66}O_5$ ,  $C_3H_3O_2$ ,  $HO$ .

Берцеліусъ рассматривалъ глицеринъ, какъ окись гидрата липила и придавалъ ему формулу  $[(C_3H_2O)3HO]+HO$ ; жиры же онъ раздѣлялъ на два класса: пальмитинъ, для котораго онъ принималъ формулу  $C_{32}H_{31}O_3$ ,  $C_3H_2O$  былъ представителемъ жировъ перваго класса, типомъ же жировъ втораго класса могъ служить стеаринъ, составъ котораго изображался слѣдующей формулой  $C_{68}H_{66}O_5$ ,  $C_3H_2O, HO$ .

Не смотря на изслѣдованія Pelouze'a и на многочисленные анализы жировъ, произведенные другими изслѣдователями, составъ жировъ выражался очень разнообразными формулами, которыя не могли быть сравниваемы съ формулою сложныхъ эфировъ алкоголей <sup>2)</sup>, и глицеринъ не являлся аналогомъ спиртовъ. Попытки нѣкоторыхъ изслѣдователей получить синтетически жиры оставались безуспѣшны. Такъ, Pelouze и Gelis <sup>3)</sup> получили соединеніе, которое они назвали бутириномъ; но это тѣло, смотря по способу приготовленія, содержало въ своемъ составѣ или хлоръ, или сѣрную кислоту и, какъ показали дальнѣйшія изслѣдованія, представляло или бутиро-хлоргидринъ, или же бутиро-сульфуринъ глицерина (?). Только-синтезъ жировъ, произведенный Berthelot <sup>4)</sup> въ 1853 г., окончательно установилъ тотъ фактъ, что жиры суть соединенія, построенныя аналогично сложнымъ эфирамъ. Затѣмъ въ 1854 г. Williamson'омъ былъ полученъ тринитроглицеринъ, которому онъ придалъ формулу  $C_3H_3(NO_2)_3O_3$ . Основываясь на синтезѣ жировъ, произведенномъ Berthelot, а также на томъ, что тринитроглицеринъ, при дѣйствіи щелочей, распадается, подобно жирамъ, на глицеринъ и азотнокаліевую соль, Wurtz <sup>5)</sup>, дѣлая отчетъ въ Annales de Chimie et de Physique въ 1855 г., вывелъ слѣдующія заключенія:

1. «Тринитроглицеринъ есть жиръ (un corps gras), такъ какъ онъ распадается при дѣйствіи щелочи на азотную кислоту и глицеринъ».

2. «Тринитроглицеринъ и триацетинъ должны быть построены аналогично (doivent posséder une constitution analogue). Такимъ образомъ, если тринитроглицеринъ представляетъ собой глицеринъ, въ кото-

1) Liebig. Traité de chimie organique. I. 601.

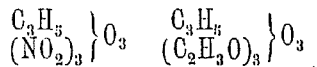
2) См. эти формулы у Berthelot. Chimie organ. II. 103—104.

3) Berthelot. Synthèse chimique. 183.

4) Литературу, см. J. 1853. s. 451 (см. также Berthelot Chimie org. T. II. pp. 15—16.

5) Leçons de chimie professées en 1860. p. 104.

ромъ три атома водорода замѣнены радикаломъ азотной кислоты, то и триацетинъ долженъ представлять собой глицеринъ, въ которомъ три атома водорода замѣнены ацетиломъ-радикаломъ уксусной кислоты. Итакъ, слѣдующія формулы выражаютъ строеніе этихъ тѣлъ



Эти формулы показываютъ, что глицеринъ есть трехъатомный спиртъ, т. е. представляетъ собой соединеніе, происшедшее отъ замѣненія радикаломъ глицериномъ  $(\text{C}_3\text{H}_5)^{\text{III}}$  трехъ атомовъ водорода въ трехъ частицахъ воды.

Показавъ такимъ образомъ, что глицеринъ есть трехъатомный спиртъ, Würtz попытался получить двухъатомные спирты, которые занимали бы промежуточное мѣсто между одноатомными спиртами и трехъатомнымъ. Попытка эта увѣчалась успѣхомъ и въ 1856 году Würtz открылъ методъ синтеза двухъатомныхъ алкоголей, которымъ онъ далъ названіе гликолей. Названіе это должно было указывать на ихъ близкое сходство съ глицериномъ.

Въ 1857 г. <sup>1)</sup> онъ получилъ глицеринъ способомъ аналогичнымъ способу полученія гликолей. При дѣйствіи на іодистый аллилъ бромомъ, онъ получилъ трибромгидринъ, который, при нагрѣваніи съ уксуснокислымъ серебромъ, былъ превращенъ въ триацетинъ, а изъ послѣдняго, при омыленіи его щелочью, былъ полученъ глицеринъ.

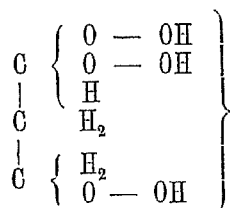
Посмотримъ теперь, какими формулами изображался составъ глицерина, послѣ того какъ была установлена его трехъатомность. Kolbe <sup>2)</sup>, указавъ на то, что воззрѣнія Берцеліуса на составъ жировъ не согласуются съ синтезомъ жировъ, произведеннымъ Berthelot, принимаетъ, что окись липила  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}_2$  есть трехъосновная окись, которая, подобно окиси желѣза или алюминія, требуетъ для своего нейтрализованія трехъ частицъ кислоты. Глицеринъ же представляетъ гидратъ окиси липила, и его составъ выражается слѣдующей формулой  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}_2 \cdot 3\text{HO}$ . Сравнивая далѣе составъ окиси липила  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}_2$  съ составомъ безводной пропионовой кислоты  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{C}_2\text{O}_2$ , Kolbe допускаетъ, что гидратъ окиси липила и пропионовая кислота оба содержатъ одинъ и тотъ же радикалъ  $(\text{C}_4\text{H}_5)\text{C}_2$ —пропионилъ. Въ пропионовой кислотѣ этотъ пропионилъ тѣсно соединенъ съ двумя

<sup>1)</sup> A. Ch. T. LI. p. 99.

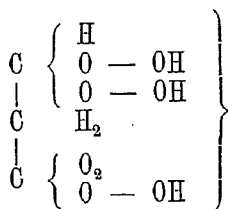
<sup>2)</sup> Lehrbuch der organ. Ch. V. I (1854—1859) s. 815.

атомами кислорода и образуетъ пропионсилъ  $(C_4H_5).C_2O_2$ , ближайшій радикалъ одноосновной пропионовой кислоты, въ окиси же липила всѣ три атома кислорода находятся въѣ радикала, и поэтому она является трехосновной. Глицеринъ, слѣдовательно, будетъ изображенъ слѣдующей формулой  $(C_4H_5)C_2, O_3$ . ЗНО, а пропионовая кислота  $(C_4H_5)C_2O_2, O.HO$ .

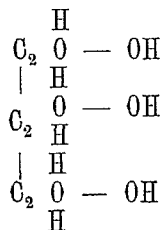
Соррегъ, въ 1858 г., въ своей статьѣ «Sur une nouvelle théorie chimique» <sup>1)</sup>, первый попытался распределить атомы внутри частицы глицерина, и изобразилъ строенія глицерина слѣдующей формулой:



а глицериновой кислоты



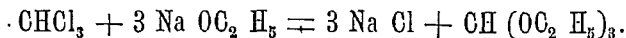
Статья Соррег'а вызвала замѣчанія со стороны А. М. Бутлерова <sup>2)</sup>, который указалъ на то, что формула глицерина можетъ быть иная, а именно:



<sup>1)</sup> А. ch. (3). LIII. 469—489.

<sup>2)</sup> А. СХ. 51—66.

Но прежде чѣмъ идти далѣе въ изложеніи взглядовъ на строеніе глицерина, мы укажемъ на нѣкоторыя попытки синтеза его гомологовъ. Когда мнѣніе о томъ, что глицеринъ есть трехъатомный спиртъ, сдѣлалось общепринятымъ, явились попытки получить его гомологи въ метильномъ и этильномъ ряду. Такъ Williamson и Kay <sup>1)</sup>, нагревая на водяной банѣ растворъ хлороформа въ эфирѣ съ этилатомъ натрія, получили орто - муравьинокислый этильный эфиръ (или же метенилтриэтилинъ):



Но соединеніе это, при кипяченіи съ растворомъ йодаго кали, не даетъ метиловаго глицерина (или же метинилглицерина  $\text{CH} (\text{OH})_3$ ), а распадается на спиртъ и муравьиную кислоту. Точно также при нагреваніи съ уксусной кислотой или уксуснымъ ангидридомъ, не даетъ триацетина  $\text{CH} (\text{OC}_2 \text{H}_3\text{O})_3$ , а превращается въ муравьинокислый и уксуснокислый этильный эфиръ <sup>2)</sup>.

Попытки получить глицеринъ въ этильномъ ряду были тоже безуспѣшны. Неудача этихъ попытокъ привела Эрленмейера къ тому заключенію, «что въ каждомъ атомѣ углерода многоатомныхъ спиртовъ существуетъ только одинъ эквивалентъ углерода, способный воспринимать пай воднаго остатка» <sup>3)</sup>.

Тотъ же взглядъ высказалъ Кекуле въ своемъ *Lehrbuch der organischen Chemie*. II. (243—244), хотя въ нѣсколько другой формѣ.

Составивъ слѣдующую таблицу многоатомныхъ спиртовъ:

Одно - атомный	$\text{CH}_4 \text{ O}$	Метильный спиртъ.
Двухъ »	$\text{C}_2 \text{ H}_6 \text{ O}_2$	Этиленовый гликоль.
Трехъ »	$\text{C}_3 \text{ H}_8 \text{ O}_3$	Глицеринъ.
Четырехъ »	$\text{C}_4 \text{ H}_{10} \text{ O}_4$	Эритритъ.
Пяти »	$\text{C}_5 \text{ H}_{12} \text{ O}_5$	»
Шести »	$\text{C}_6 \text{ H}_{14} \text{ O}_6$	Маннитъ.

онъ высказываетъ слѣдующую эмпирическую законность: «легко замѣтить, что всѣ, до сихъ поръ извѣстные, начальные члены гомологическихъ рядовъ многоатомныхъ спиртовъ содержатъ столько же

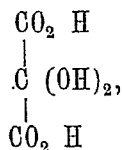
1) А. 92. 346.

2) Савицъ. А. В. 119. S. 182.

3) Zeit. VII Jahr. S. 18.

атомовъ углерода, сколько находится атомовъ типическаго кислорода въ частицѣ».

Мнѣніе о невозможности существованія такихъ соединеній, въ которыхъ одинъ атомъ углерода соединенъ съ нѣсколькими гидроксильными, высказанное такими авторитетами, какъ Кекуле и Эрленмейеръ, долгое время было общепризнаннымъ, но теперь послѣ изслѣдованій Петріева надъ полученіемъ діоксималоновой кислоты несомнѣнно показавшихъ, что строеніе ея должно быть выражено формулой



эта эмпирическая законность должна быть оставлена. Точно также изслѣдованія проф. И. И. Кацонникова<sup>1)</sup> надъ свѣтопреломляющей способностью хлоральгидрата, показали, что строеніе его  $\text{CCl}_3 \text{ CH} (\text{OH})_2$ . И такимъ образомъ эмпирическое правило Эрленмейера и Кекуле можетъ считаться вѣрнымъ только для тѣлъ въ газообразномъ состояніи. Весьма вѣроятно, что тѣла, содержащія два или больше гидроксильныхъ при одномъ углеродѣ не могутъ существовать въ газообразномъ состояніи; при переходѣ въ паръ, они выдѣляютъ воду; въ твердомъ же состояніи (и, можетъ быть, въ жидкомъ) такія тѣла возможны.

Поэтому то для вывода формулы строенія пропильнаго глицерина, нельзя пользоваться правиломъ Эрленмейера и Кекуле, а слѣдуетъ указать на другіе факты, которые подтверждаютъ общепринятую его формулу  $\text{CH}_2 (\text{OH}) \cdot \text{CH} (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 (\text{OH})$ .

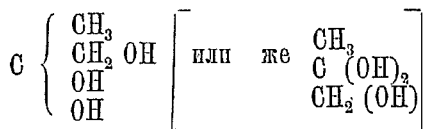
Вуфф<sup>2)</sup> на основаніи того, что монохлоргидринъ глицерина, при дѣйствіи на него амальгамы натрія, переходитъ въ пропиленгликоль  $\text{C H}_2 : \text{CH} (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 (\text{OH})$ , а дихлоргидринъ, при тѣхъ же условіяхъ, — даетъ изопропиловый спиртъ, выразилъ строеніе глицерина  $\text{CH}_2 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH} (\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 (\text{OH})$ .

Иною формулой выражаетъ строеніе глицерина Kolbe<sup>3)</sup>, который считаетъ достаточно выражающей всѣ реакціи глицерина формулу:

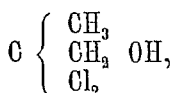
1) О свѣтопреломляющей способности химическихъ соединеній. Казань. 1804 годъ, ст. 145.

2) A. S. V. 247.

3) A. CL. 339.

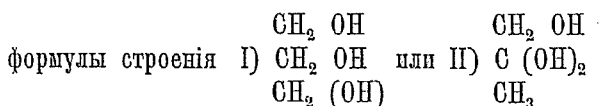


Относительно этой формулы въ Jahresbericht'ѣ (1869) замѣчено, что въ такомъ случаѣ строеніе дихлоргидрина будетъ выражено формулой



и изъ него при восстановленіи долженъ будетъ получиться нормальный пропиловый спиртъ; по показаніямъ же Buff'a въ этомъ случаѣ получается изопропиловый.

Eglemeyer 1) указалъ на то, что для глицерина возможны двѣ



если основываться только на фактѣ полученія изъ него іодистаго изопропила. Но такъ какъ Wichelhaus при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на глицериновую кислоту, получилъ  $\beta$  хлоропропионовую кислоту  $CH_2 Cl. CH_2. CO_2. H$ , то для глицериновой кислоты нужно принять формулу  $CH_2 (OH). CH. (OH). CO_2. H$ , а для глицерина слѣдовательно  $CH_2 (OH). CH. (OH). CH_2(OH)$ . На основаніи такого рода соображеній, а также полнаго синтеза глицерина, воспроизведеннаго Friedel'емъ и Silva, при чемъ исходнымъ матеріаломъ служилъ ацетонъ, большинство химиковъ, согласно съ Buff'омъ и Eglemeyer'омъ, изображаетъ строеніе глицерина формулой  $CH_2 (OH). CH (OH). CH_2(OH)$ . Менделѣевъ 2) въ 1872 г. находилъ такое строеніе мало вѣроятнымъ, потому что глицеринъ при окисленіи не даетъ кислоту  $CO_2. H. CH (OH). CO_2. H$ . Поэтому глицеринъ, по Менделѣеву, долженъ быть составленъ или какъ  $CH_3 C (OH)_2 . CH_2 (OH)$  или  $CH_2 (OH). CH_2. CH. (OH)_2$ .

Возраженіе проф. Д. И. Менделѣева противъ общепринятой фор-

1) А. СХХХІХ. 211.

2) Основы химіи. Второе изд. 1872. I. 579.

мулы глицерина въ настоящее время само собой падаетъ, такъ какъ Самраи и Bizzari<sup>1)</sup>, окисляя глицеринъ, при низкой температурѣ, въ щелочномъ растворѣ марганцовокислымъ калиемъ, получили рядомъ съ другими продуктами окисленія тартроновую кислоту. Этотъ фактъ, указывая на невозможность принятія для глицерина формулъ, предложенныхъ проф. Д. И. Менделѣевымъ, окончательно подтверждаетъ слѣдующую формулу глицерина  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$ .

Въ заключеніи этой главы мы приведемъ полный синтезъ глицерина, произведенный Friedel'емъ и Silva. Исходнымъ матеріаломъ для полученія глицерина служилъ ацетонъ. Превративъ его дѣйствіемъ водорода *in statu nascenti* въ изопропильный спиртъ, они, нагревая послѣдній съ хлористымъ цинкомъ, получили пропиленъ, который, при дѣйствіи хлора, перешелъ въ хлористый пропиленъ  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ . Нагревая послѣдній съ хлористымъ іодомъ въ запаянной трубкѣ при  $140^\circ$ , въ теченіи 16 часовъ, они получили трихлоргидинъ (съ т. к.  $150\text{--}160^\circ$ ), изъ котораго, при нагреваніи его, въ продолженіи 12 часовъ, съ водой получился глицеринъ. Тождество полученнаго ими глицерина съ обыкновеннымъ (пропильнымъ) глицериномъ, они доказали, получивъ изъ него, при дѣйствіи кислаго сѣрнокислаго натрія, акроленъ, а при дѣйствіи іодистаго фосфора, іодистый аллилъ.



1) В. XV. R. 1079.

## Г Л А В А I I.

Нахожденіе глицерина въ природѣ. Добываніе глицерина. Физическія свойства. Броженіе глицерина. Электролизъ глицерина. Отношеніе къ кислотамъ, щелочамъ и др. тѣламъ.

Н а х о ж д е н і е г л и ц е р и н а в ь п р и р о д ѣ. Глицеринъ является однимъ изъ самыхъ распространенныхъ органическихъ соединений; онъ встрѣчается, повидимому, въ каждомъ растеніи, входя въ составъ растительныхъ жировъ, которые представляютъ въ большей части случаевъ смѣсь триглицеридовъ трехъ кислотъ: пальмитиновой, стеариновой и олеиновой; рѣже встрѣчаются соединенія глицерина съ уксусной кислотой въ видѣ т р и а ц е т и н а (въ маслѣ сѣмянъ *Euphymus Euporaeus*), съ льняной кислотой ( $C_{16} H_{26} O_2$ ) и рициноловой ( $C_{18} H_{34} O_2$ ). Глицериды двухъ послѣднихъ кислотъ образуютъ высыхающія масла. Жиры являются отложенными въ значительномъ количествѣ болѣею частью въ сѣменахъ, рѣже въ мякоти плодовъ (*Olea Euporaea L.*, *Moringa oleifera Lam.*; *M. aptera Cärtn*) и въ корневицѣ (*Suregus esculentus L.*; *Aspidium filix mas*). Изъ маслянистыхъ сѣмянъ болѣе богатыми содержаніемъ жира являются сѣмена слѣдующихъ растеній: *Sinapis nigra* (болѣе 30% жира изъ глицеридовъ: стеариновой, олеиновой и эруковой), *Theobroma Cacao* (отъ 35—55% глицеридовъ, преимущественно стеариновой кислоты), *Brassica campestris* (до 40% глицеридовъ стеариновой, олеиновой и эруковой), *Ricinus communis* (отъ 40—45% глицеридовъ стеариновой и рициноловой кислотъ), *Amygdalus communis* (въ сладкомъ, до 30%, въ горькомъ до 50% жира, богатаго содержаніемъ олеина), *Gossypium spec.* (до 45% глицеридовъ пальмитиновой и олеиновой кислотъ), *Arachis hypogaea* (отъ 43% до 50% обыкновенныхъ глицеридовъ съ примѣсью глицеридовъ арахидиновой и гипогеевой кислотъ), *Bertholletia incana* (до 50% глицеридовъ пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотъ), *Paraveum somniferum* (до 55% жира, составл. преимущест. изъ глицерида льняной кислоты) <sup>1)</sup>.

1) Свѣдѣнія эти заимствованы изъ сочиненія проф. А. Фампицына. Обмѣнъ веществъ и превращеніе энергіи въ растеніяхъ, стр. 9—10.

Жиры животного происхожденія, большей частью, представляют смѣсь глицеридовъ пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислотъ, и отъ относительнаго количества послѣднихъ зависятъ физическія свойства жировъ.

Глицеринъ въ соединеніи съ фосфорной кислотой и жирными кислотами (лецитины) входитъ въ составъ желтка, сперматозоидовъ, лейкоцитовъ, дрожжей, споръ и т. п. Въ свободномъ видѣ онъ образуется также всегда, хотя въ небольшомъ количествѣ (около 3%), при винномъ броженіи сахара. Жиры какъ растительнаго, такъ и животнаго происхожденія служатъ для добыванія глицерина. Не останавливаясь на технической сторонѣ добыванія глицерина, мы вкратцѣ укажемъ на тѣ способы, какимъ производится омыленіе жировъ.

По способу Milly и Motard'a жиры подвергаютъ дѣйствию воды и извести (2%—4%) въ аутоклавахъ при 170°, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ. Продуктомъ реакціи является съ одной стороны глицеринъ, съ другой—жирныя кислоты, не вполне насыщенные известью.

Другой способъ состоитъ въ томъ, что жиры нагрѣваютъ постепенно до 150°—съ 2—3 процентной сѣрной кислотой и затѣмъ перегоняютъ съ водой.

Наконецъ жиры можно омылять однимъ водянымъ паромъ, только въ этомъ случаѣ температура должна быть повышена до 300°. Этотъ способъ примѣнимъ не ко всемъ жирамъ одинаково хорошо. Лучше всего онъ примѣняется къ пальмовому маслу.

Полученный этими способами и отдѣленный отъ жирныхъ кислотъ, водный растворъ глицерина сперва очищаютъ животнымъ углемъ, затѣмъ сгущаютъ въ вакуумѣ. Для дальнѣйшей очистки его перегоняютъ при 170—180°, пропуская черезъ него перегрѣтый паръ, или же охлаждають его до 0° и прибавляютъ туда кристаллы глицерина, отчего глицеринъ выкристаллизовывается, и полученные кристаллы отдѣляютъ на центробѣжной машинѣ отъ раствора. Перекристаллизовывая нѣсколько разъ, получаютъ совершенно чистый глицеринъ.

### Физическія свойства глицерина.

Чистый глицеринъ кипитъ при 290° подъ давленіемъ 760<sup>mm</sup> (Менделѣевъ, Gerlach), при 210,0° подъ давленіемъ 50<sup>mm</sup>, при 179,5° подъ давленіемъ 12,5<sup>mm</sup> (Bolas) <sup>1)</sup>. Хотя точка кипѣнія лежитъ до-

<sup>1)</sup> J. 1871. 398.

волью высоко, но онъ летучъ и при болѣе низкихъ температурахъ, напр. при  $100^{\circ}$  онъ испаряется въ довольно значительномъ количествѣ. Испаряемость глицерина (по наблюдениямъ Coultolenc'a) <sup>1)</sup> пропорциональна поверхности и быстро понижается съ температурой. При  $90^{\circ}$  въ продолженіи одного часа потеря въ вѣсѣ чистаго глицерина на каждый квадратный сантиметръ поверхности достигаетъ 0,00321 гр. Водный глицеринъ испаряется быстрѣе чистаго <sup>2)</sup>.

Нагрѣтый до  $150^{\circ}$ , глицеринъ вспыхиваетъ и горитъ голубоватымъ пламенемъ (Godeffroy) <sup>3)</sup>.

Долгое время считали глицеринъ неспособнымъ кристаллизоваться, такъ какъ онъ при  $-40^{\circ}$  не закристаллизовывался, а превращался въ камедобразную массу (Berthelot), но въ 1867 году, случайно, при перевозкѣ черезъ море, изъ Германіи въ Англію, глицеринъ въ первый разъ закристаллизовался <sup>4)</sup>. Crookes и Gladstone, изслѣдовавшіе полученные при этомъ кристаллы, нашли, что они плавятся при  $7,2^{\circ}$ . Въ 1876 г. Armstrong <sup>5)</sup>, изслѣдовавшій кристаллы глицерина, полученные отъ совместнаго дѣйствія холода и толчковъ при перевозкѣ по желѣзной дорогѣ, нашелъ, что они плавятся при  $15,5^{\circ}$ . По Darmstaedter'у <sup>6)</sup>, точка плавленія глицер. лежитъ при  $-10^{\circ}$ .

Въ 1875 г. Henninger, <sup>7)</sup> имѣя въ рукахъ небольшое количество кристалловъ глицерина, полученныхъ случайно на одной фабрикѣ, произвелъ нѣсколько опытовъ для опредѣленія условій кристаллизаціи глицерина. Чистый глицеринъ (очищенный двойной перегонкой въ пустотѣ) можетъ быть охлажденъ до  $-20^{\circ}$ , и оставаться при этой температурѣ, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, не кристаллизуясь, при чемъ онъ настолько дѣлается густымъ, что не выливается изъ сосуда, если послѣдній перевернуть. Если внести въ такой глицеринъ нѣсколько кристалловъ его, то начинается кристаллизація, но настолько медленная, что послѣ нѣсколькихъ часовъ она еще не заканчивается, даже если взято не болѣе 10 гр. глицерина. Кристаллизація идетъ быстрѣе, если глицеринъ охладить только ледяной водой, но и при этихъ

1) Ж. XIV. (2) 188.

2) Болѣе подробную таблицу испаряемости см. изслѣдованія König'a, Wagner's Jahrg. 1868. 343.

3) В. VII. 1566.

4) Jahrg. 1867. 573.

5) В. IX. 280.

6) Ibidem. 361.

7) Bul. Soc. ch. (2) 23. (1875). 434.

условіяхъ она продолжается нѣсколько часовъ. Образующіеся при этомъ блестящіе прозрачные кристаллы глицерина, долго остаются взвѣшенными въ густой жидкости. Точка плавл. ихъ 17—18°. По Berthelot, она также равна 17.

Разнорѣчіе въ показаніяхъ различныхъ наблюдателей относительно точки плавленія глицерина можетъ быть объяснено тѣмъ, что глицеринъ гигроскопиченъ, и отъ количества поглощенной воды будетъ зависѣть пониженіе точки плавленія глицерина; по этому-то наиболѣе вѣроятной является наивысшая точка плавленія (22°—22,6°), данная Graut'омъ, <sup>1)</sup> имѣвшимъ въ рукахъ массу кристал. глицерина.

Кристаллы глицерина, по Roos'y, принадлежатъ къ моноклинической, по Lang'у, къ ромбической системѣ.

Теплота плавленія глицерина равна—3,900 калор. на молекулярное колич. (Berthelot).

Удѣльный вѣсъ чистаго глицерина равенъ 1,2653 при 15°, отнесенный къ водѣ при той же температурѣ (Gerlach), Пр. Менделѣевъ нашель  $d_{15} = 1,26358$  (къ водѣ при 4°), если перечислить на воду при 15°, то  $d_{15} = 1,26468$ .

Удѣльный вѣсъ водныхъ растворовъ глицерина былъ предметомъ изслѣдованія многихъ химиковъ. Были попытки даже опредѣлять по удѣльному вѣсу процентное содержаніе глицерина въ растворѣ. Съ этой цѣлью Vogel <sup>2)</sup> предложилъ слѣдующую формулу для вычисленія процентнаго содержанія воды въ глицеринѣ по его удѣльному вѣсу

$$x = \frac{100 \text{ в. } (a-c)}{c(a-b)}.$$

$x$ —процент. содерж. глицерина,  $b$ —уд. вѣсъ воды,  $a$ —чистаго глицерина,  $c$ —удѣлн. в. даннаго раствора глицерина.

Основываясь на этой формулѣ, и опредѣливъ удѣльный вѣсъ раствора, содержащ. 98% глицер., равнымъ 1,260, Vogel вычислилъ для уд. вѣса чистаго глицерина  $d = 1,266$ , и съ помощью формулы

$$x = \frac{100 (c - 1,266)}{(1,000 - 1,266) \cdot c}$$

составилъ таблицу удѣльныхъ вѣсовъ водныхъ растворовъ глицерина

1) Ber. über d. Entwicklung d. Chem.-Industrie, 3. Hft. S.

2) Wagner's Jahres 1868. 341—348.

Schweikert, принявъ для уд. в. глицерина  $d = 1,267$ , исправилъ нѣсколько эту таблицу (1).

Fr. Plate 2) ввелъ слѣдующее упрощеніе въ формулу Vogel'я. Если мы смѣшиваемъ  $x$  частей одной жидкости, уд. вѣса  $b$ , съ  $(100 - x)$  частями' другой жидкости удѣльн. вѣса  $a$ , то удѣльный вѣсъ происшедшей смѣси  $c$ , можетъ быть вычисленъ по формулѣ

$$c = \frac{x \cdot b + (100 - x) \cdot a}{100}, \text{ если } x \text{—процентное содержаніе по объему и}$$

$$c = \frac{100}{\frac{x}{b} + \frac{100 - x}{a}}, \text{ если } x \text{—процентное содержаніе по вѣсу.}$$

Какъ формула Vogel'я, такъ и формула Fr. Plate могли бы служить для своей цѣли только въ томъ случаѣ, если бы при смѣшеніи глицерина съ водою не происходило сжатія.

Болѣе же тщательныя опредѣленія удѣльнаго вѣса, произведенныя самимъ Schweikert'омъ 3), Fabian'омъ 4), Metz'омъ 5), Lenz'омъ 6), Strohmeyer'омъ 7) и Gerlach'омъ 7), показали, что при смѣшеніи глицерина съ водою происходитъ довольно значительно сжатіе, и слѣдовательно указанныя формулы не могутъ служить для опредѣленія содержанія глицерина. Отсылая желающихъ познакомиться съ удѣльнымъ вѣсомъ растворовъ глицерина къ таблицамъ, даннымъ цитированными выше изслѣдователями, мы приведемъ здѣсь нѣсколько чиселъ, показывающихъ величину этого сжатія, и вычисленныхъ нами на основаніи таблицъ Strohmeyer'a, по формулѣ:

$$K = p \delta \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + \delta \frac{100}{D} - 100 \dots I.$$

$K$ —сжатіе;  $p$ —процентное содерж. воды;  $\delta$ —удѣльн. в. раствора,  $d$ —воды и  $D$ —уд. в. глицерина.

Процентное содержаніе

глицер. въ растворѣ . . .	90	80	73	72	70	60	59	58
Величина сжатія . . .	0,507	0,904	0,965	1,041	1,018	0,763	0,825	1,032

1) Fres. Z. VIII. (1869). 512. 2) Wagner's Jahr. 1868. 348.

3) D. P. J. CCX. 318 (1873).

4) D. P. J. 155. S. 345.

5) D. P. 197. S. 460. J. 1860. S. 1210.

6) Fr. Z. XIX. 303.

7) Fr. Z. XXIV. 108 см. Sitz. Wien. An. 1884. 137.

Процентное содержаніе

глицер. въ растворѣ . . .	57	56	55	54	53	52	51	50
Величина сжатія . . . . .	0,862	0,925	0,981	0,981	1,011	1,069	1,035	1,091

Изъ этихъ чиселъ видно, что величина сжатія измѣняется, и первый максимум сжатія получается при смѣшеніи 72 ч. глиц. съ 28 ч. воды (формула  $C_3 H_8 O_3 \cdot 2H_2O$  треб. 71,87% глицерина), второй максимум—при смѣшеніи 58 ч. глиц. съ 42 ч. воды, и третій—при смѣшеніи равныхъ частей глицерина и воды. ( $C_3 H_8 O_3 \cdot 5H_2O$  требуетъ 50,54% глицер. и 49,45%  $H_2O$ ).

Мы дополнимъ нашу таблицу данными, вычисленными на основаніи таблицы Gerlach'a.

Процентное содерж. глицер. . .	50	40	30	20	10
Величина сжатія . . . . .	1,134	0,958	0,739	0,502	0,383

Начиная съ 50%, чѣмъ менѣе глицерина въ растворѣ, тѣмъ сжатіе меньше.

Это <sup>1)</sup>, изслѣдовавшій теплоемкость и расширеніе глицерина, нашель, что максимум сжатія наступаетъ при смѣшеніи 57 ч. глицерина съ 43 ч. воды.

Gerlach <sup>2)</sup>, наблюдавшій повышеніе температуры при смѣшеніи глицерина съ водой, нашель, что наибольшее повышеніе (на 5°) наступаетъ, когда смѣшиваютъ 58 ч. глицерина съ 42 ч. воды, и наибольшее сжатіе, достигающее до 1,1 % первонач. объема, происходитъ при смѣшеніи 57 ч. глицерина и 43 ч. воды. На основаніи же приведенной Strohmeg'омъ таблицы одинъ изъ максимумовъ сжатія, какъ мы указали, приходится при смѣшеніи 58 ч. глицерина съ 42 ч. воды.

Lenz <sup>3)</sup>, а затѣмъ Strohmeg <sup>3)</sup>, пользуясь большимъ рефрактометромъ Abbe, опредѣлили показатель преломленія луча D для водныхъ растворовъ глицерина различнаго удѣльнаго вѣса.

Въ виду разногласія показаній относительно величины удѣльныхъ вѣсовъ водныхъ растворовъ глицерина, Strohmeg вновь составилъ таблицу удѣльныхъ вѣсовъ. Изъ химически чистаго глицерина онъ получилъ растворы съ различнымъ процентнымъ содержаніемъ:

1) Beibl. An. Ph. VII. 350. (\*) Fr. Z. XIX. 297.

2) L. c.

3) L. c.

Процентное со- держ. глицер.	Удѣльн. вѣсъ при 17, 5° С.	(отнес. къ водѣ при той же температур.)
100	1.262	
90	1.236	
80	1.210	
70	1.182	
60	1.151	
50	1.128	

На основаніи полученныхъ имъ результатовъ относительно коэффи-  
ціента преломленія различныхъ растворовъ глицерина, онъ нашелъ,  
что зависимость между коэффициентомъ преломленія, и удѣльнымъ  
вѣсомъ раствора можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:

$$n_{[D]} = 0,75875 + 0,56569 \delta \dots \dots \dots \text{II.}$$

Изъ этого же уравненія можно вывести другое, которое будетъ  
показывать зависимость между концентраціей раствора и коэффи-  
циентомъ преломленія.

Изъ вышеприведенной формулы (I), выражающей величину сжатія

$$K = p \delta \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) + \delta \frac{100}{D} - 100,$$

не трудно вывести, принимая  $d = 1$ , что

$$C = 100 - p = \frac{100 \cdot D \cdot (\delta - 1) - D \cdot K}{(D - 1) \cdot \delta}, \dots \dots \text{III}$$

откуда

$$\delta = \frac{D (100 + K)}{D (100 - C) + C}, \dots \dots \dots \text{IV}$$

замѣняя въ формулѣ II  $\delta$  его значеніемъ, получаемъ

$$n_{[D]} = 0,75875 + \frac{0,56569 (100 + K) \cdot D}{D (100 - C) + C} \dots \dots \text{V.}$$

Strohmer затѣмъ приводитъ таблицу удѣльныхъ вѣсовъ, и коэф-  
фициентовъ преломленія, вычисленныхъ съ помощью формулы V. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Таблица эта помѣщена въ Sitzungsber. Wien. Acad. 1884. LXXXIX. S. 135 и пе-  
речатана въ Fres. Zeits. 24. (1885) 107.

Свѣтопреломляющую способность чистаго глицерина изучалъ J. В. Listing, <sup>1)</sup> который нашелъ показатели преломленія глицерина, при 15°, для слѣд. Фраунгоферовыхъ линій:

A	B	C	D	E	F
1,466151	1,467739	1,468770	1,471092	1,474053	1,476556
		G	H		
		1,481286	1,485320.		

Молекулярная свѣтопреломляющая способность глицерина равна 33,8 (Landolt).

Объ измѣненіи коэффиціента преломленія глицерина отъ давленія см. у G. Quincke <sup>2)</sup>.

Расширеніе отъ тепла глицерина и его водныхъ растворовъ изучали Gerlach <sup>3)</sup> и Емо <sup>4)</sup>. Gerlach прямо даетъ таблицы объемовъ чистаго глицерина и его водныхъ растворовъ отъ 0° до 290°, принимая объемъ при 0° равнымъ 10000. Емо, выражая зависимость величины расширенія отъ температуры формулой

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \dots VI$$

даетъ слѣдующія величины для значеній  $\alpha$  и  $\beta$ .

Въ таблицѣ I  $\alpha$ —выражаетъ процентное содержаніе глицерина,  $\alpha$  и  $\beta$ —константы формулы VI.

**ТАБЛИЦА I.**

x.	$\alpha \cdot 10^7$ .	$\beta \cdot 10^{10}$ .
100	4853	4895
90	4693	7859
80	4693	8813
70	4588	9989
60	4402	12030
50	3864	15910
40	3320	20320
30	2509	25840
20	1860	30390
10	1214	33410

<sup>1)</sup> J. 1869. 174.

<sup>2)</sup> J. 1883. 235.

<sup>3)</sup> Fr. Z. XXIV. 111.

<sup>4)</sup> Weibl. An. Ph. 7. 349—350.

За этой таблицей мы приведемъ слѣдующую, составленную нами для того чтобы показать, во первыхъ, насколько вѣрна формула Емо, и, во вторыхъ, насколько примѣнима для расширенія глицерина формула, предложенная проф. Д. И. Менделѣевымъ для выраженія законности расширенія жидкостей <sup>1)</sup>.

Въ первомъ столбцѣ таблицы II-й поставлена температура, во второмъ—число для объема, данное Gerlach'омъ, въ третьемъ—число, вычисленное по формулѣ VI, на основаніи данныхъ Емо, въ четвертомъ—

число, вычисленное по формулѣ  $V_t = \frac{10000}{1-kt}$ , при чемъ k принято равнымъ 0,0005033, и въ пятомъ—среднее значеніе, для k отъ 0°

до t°, вычисленное по формулѣ  $k = \frac{V_t - 1}{t \cdot V_t}$ .

ТАБЛИЦА II.

t°.	V по таблицѣ Gerlach'a.	V по формулѣ Емо.	V по формулѣ Д. И. Мен- делѣева.	Среднее зна- ченіе k отъ 0° до t°
0°	10000	10000		
10°	10045	10049	10051	
20°	10090	10097		
40°	10190	10202	10205	
60°	10295	10309	10311	
80°	10410	10420	10419	
100°	10530	10534	10530	0.0005033
120°	10655	10653	10643	0.0005123
140°	10790	10775	10758	0.0005230
160°	10930	10853	10876	0.0005318
180°	11080	11032	10996	0.0005415
200°	11245	11166	11120	0.0005536
220°	11415	11274	11245	0.0005634
240°	11585	11467	11374	0.0005701
260°	11755	11593	11506	0.0005745
280°	11925	11743	11640	0.0005765
290°	12010	11819		0.0005771

<sup>1)</sup> Ж. XVI. 1.

Изъ этой таблицы видно, что объемы, вычисленные по формулѣ Емо, до 100°—нѣсколько больше объемовъ наблюд. Gerlach'омъ, при температурахъ же вышнихъ 100°, объемы, вычисл. по формулѣ Емо, меньше наблюдаемыхъ. Формула же проф. Менделѣева (если примемъ  $k=0,0005033$ ) до 160°—могутъ служить для вычисления объемовъ такъ же, какъ формула Емо. Выше же 160°, ни формула Емо, ни формула проф. Менделѣева не могутъ служить для этой цѣли. Изъ пятого столбца видно, что модуль расширения возрастаетъ съ температурой. Это обстоятельство, можно предположить, обуславливается тѣмъ, что въ составъ частицы глицерина входятъ три гидроксильна.

Температуру кипѣнія водныхъ растворовъ глицерина наблюдалъ Gerlach <sup>1)</sup>. Мы приведемъ здѣсь нѣсколько чиселъ изъ его таблицы:

Процент. сод. глицерина.	Точка кипѣ- нія.	Процент. сод. глицерина.	Точка кипѣ- нія.
10	100.9	60	109
20	101.8	70	113
30	102.8	80	121
40	104	90	138
50	105	95	164

Для вычисления температуры кипѣнія водныхъ растворовъ Gerlach предложилъ слѣдующую эмпирическую формулу

$$x=100+\frac{n}{0,00526316 n+19}$$

$n$ —число частей глицерина, прибавленныхъ къ 100 частямъ воды.

Gerlach же опредѣлилъ упругость пара водныхъ растворовъ глицерина при 100°. Не приводя ея, укажемъ, что она помѣщена въ Fr. Z. XXIV. 110, а также въ Chemische Industrie VII. 277—287.

Температуру замерзанія водныхъ растворовъ опредѣлилъ Fabian <sup>2)</sup>. Приводимъ нѣсколько чиселъ изъ его таблицы:

Процент. сод. глицерина.	Уд. В.	Темпер. замерз.	Процент. сод. глицерина.	Уд. В.	Темпер. замерз.
10	1.023	—1°	50	1,127	—31 до 34°
20	1.051	—2,5°	60—94		ниже—35°
30	1.075	—6°			
40	1.105	—17°			

1) Fr. Z. XXIV. 110. см. т. В. XVII. R. 523.

2) D. P. J. 155 S 345.

Raoult <sup>1)</sup> нашелъ коэффициентъ пониженія температуры плавленія для водныхъ растворовъ глицерина  $A=0,186$ , отсюда молекулярное пониженіе  $A \cdot M=17,1$ . (Коэффициентъ пониженія—пониженіе, производимое 1 гр. глицерина въ 100 гр. воды).

Теплопроводность глицерина= $12,64$  (если теплопроводность воздуха= $1$ ) (Christiansen) <sup>2)</sup>.

Коэффициентъ вязкости глицерина, по Schöttner'y, <sup>3)</sup> быстро падаетъ отъ 42 при 3° Ц. до 8 съ небольшимъ при 20° Ц.

Постоянное капиллярности глицерина,  $a^2$ , по Менделѣву, <sup>4)</sup> равно 10,765 при 15°.

Транспирацію водныхъ растворовъ глицерина и измѣненіе ея съ температурой изучалъ Graham. Не приводя цифръ, полученныхъ имъ, укажемъ, что они помѣщены въ А. СХХIV. S. 107.

Чтобы закончить описаніе физическихъ свойствъ глицерина и его растворовъ, приведемъ тѣ термохимическія данныя, которыя получены различными наблюдателями.

Теплота горѣнія 1 молекулы глицерина равна  $+392,425$  к. (Дугининъ) <sup>5)</sup>, откуда теплота образованія

$$\begin{aligned} (C_3, \text{ (алмазъ) } H_8, O_3) &= 165,500 \text{ к. (глиц. жидк.)} \\ &= 169,400 \text{ к. (глиц. тверд.)} \end{aligned}$$

Совершенно другіе (и невѣроятные) результаты получилъ W. Ramsay, (сжигавшій глицеринъ при помощи хлорн. кали), по которому теплота горѣнія 1 грамма глицерина равна 5,133, откуда теплота образованія 1 грамма глицерина равна  $-1,364$  к. (!?).

Удѣльная теплоемкость глицерина и его растворовъ была опредѣлена Berthelot и Емо <sup>6)</sup> Berthelot нашелъ:

	Удѣльная теплоемкость	Молекулярн. теплоемкость	Температуры, между которыми опредѣл. теплоемк.
Глицеринъ	0,591	54,4	14°—100°
	0,646	59,4	16°—179°
	0,665	61,1	20°—195°
1% раст. глицерина	1,008	—	—

<sup>1)</sup> J. 1884.

<sup>2)</sup> J. 1881. 1100.

<sup>3)</sup> Sitzungsb. der. K. Ac. in Wien. 1860.

<sup>4)</sup> Химическій журналъ Сололова и Энгельгардта. 1860. 135—170.

<sup>5)</sup> С. R. 1880. 367.

<sup>6)</sup> Beibf. An. Ph. VI. 663.

Ето, изслѣдовавшій болѣе подробно теплоемкость водныхъ растворовъ, выразилъ зависимость между теплоемкостью и плотностью при 0° и 741<sup>mm</sup> д. слѣдующимъ уравненіемъ

$$c=1,4818+0,3689 d-0,488 d^2$$

Мы приведемъ нѣкоторыя числа изъ таблицы Ето.

р.	d.	c.	р.	d.	c.
0	0,99987	1,003	60	1,1597	0,767
10	1, 0244	0,973	70	1,1872	0,726
20	1, 0504	0,935	80	1,2160	0,678
30	1, 0769	0,894	90	1,2424	0,634
40	1, 1048	0,852	100	1,2688	0,576
50	1, 1317	0,813			

(р.—проценти, содерж. глицерина, d.—плотность при 0°, c.—теплоемкость).

Теплота растворенія 1 ч. глицерина въ 100—120 ч. воды (по Berthelot) равна +1,510.

Favre и Silbermann въ 1860 г. измѣрили количество тепла, выдѣляемаго при смѣшеніи глицерина съ водой, и поглощаемаго при смѣшеніи спирта съ глицериномъ. Результаты ихъ изслѣдованій, сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

Вода и глицеринъ.		Спиртъ и глицеринъ.	
e	W	e	W
1	+145,41	1/2	—151,37
1	+106,41	1/2	—100,67
2	+165,62	1	—142,91
2	+121,18	1	—113,51
2	+ 96,36	1	— 84,24
2	+ 83,09	1	— 58,22
4	+ 93,55	1	— 47,00
4	+ 67,10	1	— 40,30
4	+ 47,10	1	— 32,77
4	+ 40,52		
8	+ 57,09		

e—число эквивал. воды или спирта. W—количество тепла, выдѣляющаго при каждомъ новомъ прибавленіи.

Глицеринъ смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ водой и спиртомъ, но нерастворимъ въ эфирѣ, хлороформѣ и жирныхъ маслахъ.

По своей растворяющей способности онъ является среднимъ между водой и спиртомъ. Онъ растворяетъ множество тѣлъ, и нѣкоторыя изъ нихъ въ значительномъ количествѣ.

Въ немъ растворяются ѣдкія щелочи, окиси барія, кальція, стронція (объ этомъ см. далѣе), мѣди <sup>1)</sup>, свинца, желѣза, сѣрноокислые кали, сѣрноокислый натръ, мѣдный купоросъ, азотноокислый натръ, іодистый натръ, и многія другія соли, алкалоиды, даже гипсъ растворяется въ значительномъ количествѣ.

Количество извести, растворяющейся въ водныхъ растворахъ глицерина различной концентраціи, опредѣлялъ Berthelot <sup>2)</sup>.

Растворимость хлористаго свинца была изучена М. Piesse'омъ, а Asselin <sup>3)</sup> опредѣлилъ растворимость магниевой и кальціевой солей жирныхъ кислотъ, а также гипса.

Surin составилъ таблицу растворимости множества тѣлъ. Таблица эта помѣщена въ Dict. Wurtz'a I. 159. См. также Fremy. Encyclopedie Chimique. VI. 2-е fasc. p. 228.

Не растворяются въ спиртѣ: хлороформъ, эфиръ, летучія масла, камфора, бензинъ и жирныя кислоты.

Переходя теперь къ описанію реакцій глицерина и его производныхъ, мы начнемъ это описаніе съ свойства глицерина подвергаться броженію, и затѣмъ, описавъ тѣ измѣненія, какимъ подвергается глицеринъ отъ дѣйствія электрическаго тока, а также различныхъ реактивовъ, постараемся дать общую картину его производныхъ.

Броженіе глицерина наблюдалось еще Redtenbacher'омъ <sup>4)</sup>, который нашелъ, что разбавленный водой и поставленный въ теплое мѣсто (при 20°—30°) глицеринъ при прибавленіи пивныхъ дрожжей начинаетъ выдѣлять угольную кислоту, и превращается главнымъ образомъ въ пропионовую кислоту, причемъ образуется также немного уксусной. Это наблюдение Redtenbacher'a не было подтверждено послѣдующими наблюденіями, такъ какъ Ross <sup>5)</sup>, а также Armstrong и Brown <sup>6)</sup>, повторивши опытъ Redtenbacher'a, пришли только къ отрицательнымъ результатамъ. Въ 1856 г. Berthelot <sup>6)</sup> нашелъ, что глицеринъ, смѣшанный съ водой, углекислой известью и казенномъ или какимъ

<sup>1)</sup> Julius Löwe Fr. Z. IX. 21.

<sup>2)</sup> J. 1856 A. Ch. (3) XLVI. 173.

<sup>3)</sup> C. R. 76. 884 (1873).

<sup>4)</sup> A. LVII. S. 174.

<sup>5)</sup> B. IX. S. 509.

<sup>6)</sup> Ch. org. II. 22.

либо другимъ азотистымъ веществомъ животнаго происхожденія, и оставленный при температурѣ 40°, въ продолженіи нѣсколькихъ недѣль, начинаетъ бродить и продуктомъ броженія являются этильный алкоголь, (въ количествѣ, никогда не превышающемъ десятой доли взятаго глицерина), бутириновая и, вѣроятно, молочная кислота. Затѣмъ броженіе глицерина наблюдали Вешамп 1), и, въ послѣднее время, Fitz. Первый оставлялъ смѣсь разбавленнаго водой глицерина, кусковъ баранины и мѣла стоять при температурѣ 35°—40°, въ продолженіи нѣсколькихъ мѣсяцевъ. При этомъ наблюдалось выдѣленіе углекислоты и водорода. Кромѣ этого, продуктами броженія были— этильный алкоголь, уксусная, кротоновая, бутириновая, валерьяновая и капроновая кислоты. Fitz 2) же, изслѣдовавшій броженіе глицерина, нашель, что при этомъ получается этильный и бутильный алкоголь, нормальная бутириновая и капроновая кислоты. Броженіе же обусловливается развитіемъ двухъ видовъ Schizomycetes. Оба вида легко культивируются, и каждый изъ нихъ разлагаетъ глицеринъ въ различномъ направленіи. При развитіи *Bacillus subtilis* (Cohn) глицеринъ распадается преимущественно на этильный алкоголь, при развитіи же *Butyl-Bacillus* продуктомъ броженія является нормальный бутильный алкоголь (тотъ же спиртъ получается и при броженіи глицерина подъ вліяніемъ бактерій, развивающихся въ винноамміачной соли) 3). Freund нашель, кромѣ того, между продуктами броженія глицерина, триметилегликоль, а Schulze 4)—форонъ. Наконецъ Гоппе Зейлеръ 5) получалъ продуктами броженія глицерина, которое шло въ продолженіи 2-хъ лѣтъ (въ присутствіи гнилаго фибрина и избытка углекислой извести) этильный, гексильный, пропильный и бутильный спиртъ, и жирныя кислоты, изъ которыхъ около  $\frac{2}{3}$  состояли изъ капроновой кислоты. Такъ какъ Fitz, при броженіи глицерина, а Гертеръ—при дѣйствіи на него щелочей, наблюдали образованіе молочной кислоты, то является возможнымъ предположеніе, что образованію различныхъ жирныхъ кислотъ и спиртовъ изъ глицерина предшествуетъ образованіе молочной кислоты, которая уже служитъ источникомъ синтетическихъ реакцій. Гоппе Зейлеръ полагаетъ, что молоч-

1) J. 1869. S. 308.

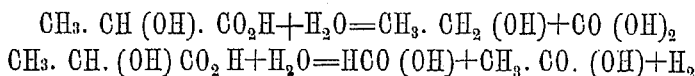
2) B. IX. 1348. X. 2226.

3) Vigna. Ж. XV. (2) 458.

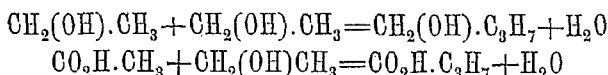
4) B. XV. 64.

5) Ж. XII. II 151.

ная кислота можетъ при извѣстныхъ условіяхъ распадаться, фиксируя воду, слѣдующими двумя способами:



Такимъ образомъ получаютъ углекислота, водородъ, этильный спиртъ, муравьиная и уксусная кислоты. Дальнѣйшіе синтезы могутъ происходить такъ:



### Дѣйствіе электричества.

Дѣйствіе электрическаго тока на глицеринъ впервые изучалъ Van Deen <sup>1)</sup>. Онъ нашель, что при этомъ образуется вещество оптически недѣятельное, способное бродить и возстановлять амміачный растворъ окиси мѣди. Вещество это Van Deen разсматривалъ, какъ сахаръ. Нирpert <sup>1)</sup> Kirchner, <sup>1)</sup> Meissner, <sup>1)</sup> Heynsius, <sup>1)</sup> Perls <sup>1)</sup> и Werther <sup>1)</sup> занялись провѣркой наблюденія Van Deen'a. Kirchner и Meissner нашли, что при электролизѣ глицерина получается вещество, сильно редуцирующее, но неспособное бродить. Heynsius приписываетъ редуцирующее дѣйствіе продукту окисленія, которое по своимъ свойствамъ соотвѣтствуетъ глюколевой кислотѣ. Werther же наблюдалъ, что при электролизѣ глицерина рядомъ съ жидкимъ альдегидоподобнымъ тѣломъ образуется не летучее вещество, которое точно такъ же, какъ и первое, возстановляетъ окись мѣди и серебра.

Болѣе опредѣленные результаты получилъ А. Renard, <sup>2)</sup> который подвергалъ электролизу (въ продолженіи 48 часовъ) глицеринъ смѣшанный съ  $\frac{2}{3}$  своего объема 10% сѣрной кислоты; при этомъ на положительномъ полюсѣ выдѣлялась смѣсь газовъ (2, 9%  $\text{CO}_2$ , 32, 8%  $\text{CO}$  и 64, 3%  $\text{O}$ ), а въ жидкости были найдены: триоксиметиленъ (100 к. с. дистилата дали около 0,5 гр. триоксиметилена), муравьиная, уксусная и глицериновая кислоты и, кромѣ того, въ небольшомъ количествѣ, спирообразное вещество, имѣвшее составъ глюкозъ.

<sup>1)</sup> J. 1863. 502.

<sup>2)</sup> A. ch. (5) 16. 289. См. т. Ж. XII. (2) 289.

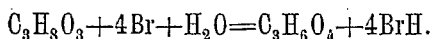
А. Renard считает вѣроятнымъ, что это — полимеръ триоксиметилена. Вещество это было выдѣлено въ видѣ густаго бурожелтаго сиропа. При 80°—100° оно совершенно чернѣетъ, теряя воду и распространяя запахъ карамели. Спиртовый растворъ его даетъ съ баритомъ клочковатый осадокъ состава  $(\text{BaO})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_4$ . При нагреваніи съ слабой азотной кислотой глюкоза даетъ щавелевую кислоту; восстанавливаетъ серебро въ видѣ зеркала; восстанавливаетъ щелочной растворъ окиси мѣди; сильно бурѣетъ при нагреваніи съ растворомъ ѣдкаго натра; не бродитъ съ пивными дрожжами, легко растворимо въ водѣ и спиртѣ, осаждается амміачнымъ угусунонслымъ свинцомъ. При очень долгомъ электролизѣ глицерина всѣ вышеописанные продукты разрушаются и получается много щавелевой кислоты.

Bartoli и Parasogli <sup>1)</sup> также наблюдали образованіе глюкозоподобнаго вещества (метиленитана Бутлерова?), только въ небольшомъ количествѣ, при электролизѣ глицерина (съ угольными и платиновыми электродами). Главными продуктами электролиза въ этомъ случаѣ были: акроленъ, триоксиметиленъ, муравьиная и глицериновая кислоты.

Прибавимъ къ этому, что триоксиметиленъ получается при электролизѣ не только глицерина, но и другихъ спиртовъ одноатомныхъ и многоатомныхъ (А. Renard).

### Дѣйствіе галоидовъ и галоидоводородныхъ кислотъ.

Хлоръ и бромъ дѣйствуютъ на глицеринъ окислительно: при пропусканіи хлора въ водный глицеринъ получается глицериновая кислота и какое-то плохоизслѣдованное хлоросодержащее тѣло, растворимое въ эфирѣ <sup>2)</sup>. При нагреваніи же 1 эквивал. глицерина съ 4-мя эквивал. брома получается тоже глицериновая кислота, угольная и не большое количество бромформа. <sup>3)</sup> Образованіе глицериновой кислоты Barth объясняетъ слѣдующимъ уравненіемъ:



Если же дѣйствовать бромомъ на сухой глицеринъ, то главнымъ продуктомъ реакціи будетъ бромосодержащее масло, которое, по всей

<sup>1)</sup> J. 1883. S. 224.

<sup>2)</sup> Hlasiweiz, Haberman A. CLV. 131.

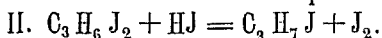
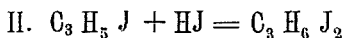
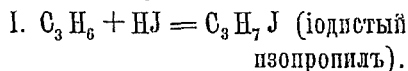
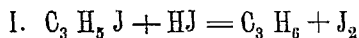
<sup>3)</sup> Barth. A. CXXIV. 341.

вѣроятности, представляетъ смѣсь дибромгидрина и бромоексусной кислоты, такъ какъ, при нагреваніи его съ водой, получается много глицоловой кислоты. Какъ побочный продуктъ дѣйствія брома на глицеринъ, является акролеинъ и, можетъ быть, бромформъ. Такимъ образомъ, бромъ на сухой глицеринъ, дѣйствуетъ еще болѣе окислительно, чѣмъ на водный.

При дѣйствіи на глицеринъ бромистоводородной и хлористоводородной кислотъ, равно какъ пятихлористаго и пятибромистаго фосфора образуются соответственные моно-, ди- и три-галондгидрины. Совершенно иначе дѣло идетъ съ іодистоводородной кислотой. Дѣйствіе на глицеринъ іодистаго фосфора и іодистоводородной кислоты было изучено сперва Berthelot и de Luca <sup>1)</sup>, затѣмъ же Erlenmeyer'омъ <sup>2)</sup>. Первые, при дѣйствіи на глицеринъ  $\text{PbJ}_2$ , получили іодистый аллилъ, второй же показалъ, что, при дѣйствіи на глицеринъ іодистоводородной кислоты, если будетъ избытокъ глицерина, то образуется іодистый аллилъ, при избыткѣ же іодистоводородной кислоты, получается іодистый изопропилъ и пропиленъ. Реакцію образованія іодистаго изопропила Erlenmeyer объясняетъ слѣдующимъ образомъ. Онъ принимаетъ, что сперва образуется іодистый аллилъ, а затѣмъ уже, при дѣйствіи на іодистый аллилъ іодистоводородной кислоты, образуется іодистый изопропилъ. Для поясненія онъ приводитъ слѣдующія уравненія:

Первая стадія.

Вторая стадія.



Своими опытами Erlenmeyer показалъ, что дѣйствительно реакція въ первой стадіи идетъ по уравненіямъ (I) и (II): съ одной стороны получается пропиленъ, съ другой—тѣло состава  $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{J}_2$ . Точно также подтверждается опытомъ и I уравненіе второй стадіи.

Образованіе же іодистаго аллила, Кекуле <sup>3)</sup> объясняетъ тѣмъ, что, при дѣйствіи на глицеринъ іодистоводородной кислоты, сперва образуется триіодгидринъ  $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{J}_3$ , который затѣмъ распадается на іоди-

1) A. Ch. LXIII. 258.

2) A. CXXXIX. 211.

3) Lehrbuch der Org. Ch. II. 22.

стый аллиль и  $J_2$ . Ненгу <sup>1)</sup> иначе объясняетъ эту реакцію. Онъ указываетъ на то, что, при полученіи іодистаго аллила, всегда слышенъ запахъ акролеина; кромѣ того, въ водной жидкости, получающейся при этомъ, всегда можно доказать присутствіе аллильнаго спирта. Основываясь на этомъ, Ненгу принимаетъ, что сперва происходитъ не полная этерификація глицерина, получается диіодгидринъ  $C_3 H_5 J_2 (OH)$ , который распадается на іодъ и аллильный спиртъ, а за тѣмъ уже образовавшійся аллильный спиртъ отъ дѣйствія іода и фосфора превращается въ іодистый аллиль.

Трудно судить, чье объясненіе (Кекуле или Ненгу) болѣе вѣрно, такъ какъ присутствіе незначительнаго количества аллильнаго спирта можетъ быть объяснено тѣмъ, что вода разлагаетъ іодистый аллиль на іодистоводородную кислоту и спиртъ.

### Дѣйствіе одноосновныхъ кислотъ на глицеринъ.

Работы Berthelot показали, что глицеринъ относится къ кислотамъ такъ же, какъ и одноатомные спирты. Одноосновная кислота, въ присутствіи избытка глицерина, образуетъ преимущественно моноглицеридъ. На холоду реакція идетъ очень медленно, при  $100^\circ$  быстрѣе, максимум же скорости наступаетъ при  $200^\circ$ . Для полученія триглицеридовъ—нужно нагревать глицеринъ съ большимъ избыткомъ кислоты при  $200^\circ$ .

Ходъ этерификаціи глицерина изучался сперва Berthelot, за тѣмъ проф. Н. А. Меншуткинымъ <sup>3)</sup>. Результаты ихъ опытовъ приведены въ слѣдующей таблицѣ:

(Въ скобкахъ поставлены числа, данныя Berthelot).

Число частиц кислоты	Средняя на- чальная скорость.	Средній предѣлъ.
А.		
1	51,85	70,08 (69,3)
2	40,9	55,55 (56,3)
3	36,26	46,00 (45,4)
4	—	39,73
5	—	31,12

<sup>1)</sup> В. XIV. 403.

<sup>2)</sup> См. Berthelot. Chimie organique. Т. II.

<sup>3)</sup> Ж. XII. 317.

Для того, чтобы рѣзче указать различіе между ходомъ этерификаціи одноатомныхъ спиртовъ, гликолей и глицерина приводимъ слѣдующую таблицу:

	Атомность спирта, число частицъ ук- сусной кис- лоты.	Скорости.		Предѣлы.	
		ук- вис-	}		
			Абсолют- ная.		Относи- тельная.
Этиловый спиртъ . . .	1		46,81	70,31	66,57
Этиленовый гликоль . .	2		42,64	79,58	53,94
Глицеринъ . . . . .	3		36,26	78,82	46,00 (45,4).

«Табличка показываетъ, что по мѣрѣ увеличенія атомности спирта начальныя абсолютныя скорости падаютъ, относительныя начальныя скорости же остаются близкими». Также уменьшаются и предѣлы съ нарастаніемъ атомности спирта (Меншуткинъ).

При дѣйствіи одной частицы уксусной кислоты на одну частицу гликоля и глицерина начальная скорость, равно какъ и предѣлы тѣ же самыя, какъ и при одноатомныхъ спиртахъ, какъ видно изъ слѣдующей таблицы.

	Начальная скорость.	Предѣлы.
Метиловый спиртъ . . . . .	55,59	69,89
Гликоль . . . . .	51,88	69,86 (68,8)
Глицеринъ . . . . .	51,85	70,08 (69,3).

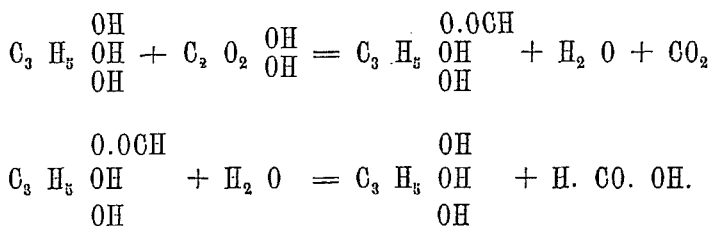
При послѣдовательномъ дѣйствіи уксусной кислоты на глицеринъ, дѣйствіе это постепенно и значительно уменьшается. «При дѣйствіи 1-й частицы уксусной кислоты, на глицеринъ, соотвѣтственно предѣлу въ 70%, изъ 60 вѣсовыхъ частей уксусной кислоты въ эфиръ переходить 42 части ея. При дѣйствіи двухъ частицъ уксусной кислоты, соотвѣтственно предѣлу 55,54% изъ 120 вѣсовыхъ частей уксусной кислоты, вступившихъ въ реакцію, перешли въ эфиръ 66,6 частей. Наконецъ при дѣйствіи 3-хъ частицъ уксусной кислоты изъ 180 вѣсовыхъ частей уксусной кислоты, присутствующихъ при реакціи, только 8,28 вѣсовыхъ частей переведены въ эфиръ. Такимъ образомъ при дѣйствіи на 1 частицу глицерина,

Изъ 1-й частицы уксусной кисл.	42,0	вѣс. части	перевед.	въ эфиръ
» 2-й	»	»	»	»
» 3-й	»	»	»	»
Сумма .		82,8.	(Меншуткинъ).	

При дѣйствиі на глицеринъ многоосновныхъ кислотъ, каковы винная, сѣрная, фосфорная и др., кромѣ среднихъ эфировъ, образуются вещества смѣшаннаго характера—эфирокислоты, примѣромъ которыхъ могутъ служить глицериносѣрная,  $\text{SO}_2 (\text{OH})-\text{OC}_3 \text{H}_5 (\text{OH})_2$ , глицериновишняя, глицеринофосфорная и др. кислоты <sup>1)</sup>.

Особенно интересно отношеніе глицерина къ щавелевой кислотѣ, указанное Berthelot <sup>1)</sup> и разъясненное изслѣдованіями Login'a <sup>2)</sup>, изучившаго эту реакцію и въ отношеніи къ другимъ многоатомнымъ спиртамъ.

При нагреваніи глицерина съ равнымъ ему вѣсомъ щавелевой кислоты до  $100^\circ-110^\circ$  выдѣляется углекислота, и перегонкой можно отдѣлить отъ глицерина муравьиную кислоту. Login предполагаетъ, что, при дѣйствиі на глицеринъ щавелевой кислоты, образуется моноформинъ глицерина, углекислота и вода, затѣмъ моноформинъ отъ дѣйствія воды омыляется, при чемъ получается муравьиная кислота и глицеринъ, который снова превращается въ моноформинъ и т. д.

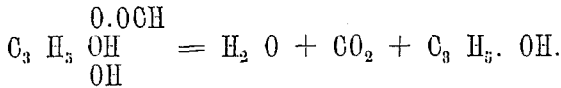


Login показалъ далѣе, что моноформинъ глицерина, нагрѣтый до  $135^\circ$ , разлагается съ выдѣленіемъ окиси углерода.

Henninger и Tollens <sup>3)</sup>, изучавшіе также дѣйствіе щавелевой кислоты на глицеринъ, пришли къ слѣдующимъ результатамъ: при нагреваніи смѣси глицерина и щавелевой кислоты сперва происходитъ выдѣленіе углекислоты и окиси углерода. Самое обильное выдѣленіе углекислоты происходитъ при температурѣ жидкости ниже  $130^\circ$ . При повышеніи же температуры выдѣленіе газовъ уменьшается. При  $205^\circ-210^\circ$ , выдѣленіе газовъ опять увеличивается и начинаетъ переходить смѣсь воды, моноаллипила,  $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH})_2 (\text{OC}_3 \text{H}_5)$ , аллильного алгоголя, муравьиноаллилогого эфира и глицеринового

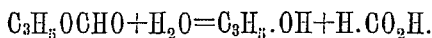
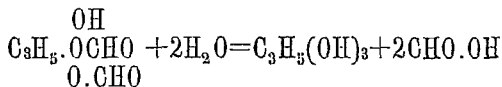
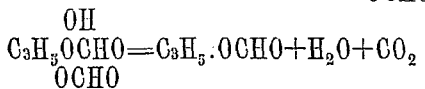
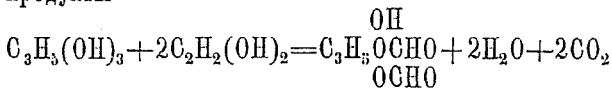
<sup>1)</sup> Боле подробно см. далѣе. <sup>2)</sup> Chimie organique. I. p. 9. <sup>3)</sup> A. CLVI. 135. см. так. J. 1873. 326.

эфира. Основываясь на этих фактахъ, Tollens и Henninger объясняютъ образованіе аллильного спирта слѣдующимъ образомъ: сперва при дѣйствіи на глицеринъ щавелевой кислоты образуется моноформинъ, который при дѣйствіи высокой температуры распадается на аллильный спиртъ, углекислоту и воду:



Присутствіе же въ продуктахъ перегонки моноаллилина, муравьино-аллилового эфира, аллильного спирта объясняется уже дѣйствіемъ образовавшагося аллильного спирта на муравьиную кислоту и глицеринъ.

Нѣсколько иначе можно объяснить реакцію полученія этихъ продуктовъ, основываясь на изслѣдованіи van Romburgh'a, <sup>1)</sup> который нашелъ, что, при нагреваніи смѣси глицерина и щавелевой кислоты до 140°, получается главнымъ образомъ диформинъ глицерина C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)(OCHO)<sub>2</sub>, кипящій при 163°—166° (подъ давленіемъ 20<sup>mm</sup>—30<sup>mm</sup>). Диформинъ разлагается водой на муравьиную кислоту и глицеринъ. При нагреваніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ онъ разлагается на углекислоту и муравьиноаллильный эфиръ; нагрѣтый до 220° съ 5 ч. глицерина, онъ выдѣляетъ сперва угольную кислоту, затѣмъ окисъ углерода, при чемъ образуется аллиловый спиртъ. На основаніи всего этого можно принять, что при дѣйствіи щавелевой кислоты на глицеринъ сперва образуется диформинъ глицерина (можетъ быть, смѣсь его съ моноформиномъ), а затѣмъ уже отъ разложенія его образуются другіе продукты.

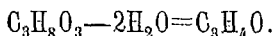


Присутствіе же между продуктами реакціи моноаллилина, наблюдаемое только въ томъ случаѣ, если къ щавелевой кислотѣ была при-

1) В. XIV. 2827.

бавлена или соляная кислота, или хлористый аммоній,—объясняется тѣмъ, что образовавшійся монохлоргидринъ дѣйствуетъ на аллильный спиртъ и даетъ моноаллилинъ. (Tollens).

Дѣйствіе кислаго сѣрнокислаго кали на глицеринъ впервые изучалъ Redtenbacher <sup>1)</sup>. Онъ нашелъ, что при перегонкѣ глицерина съ кислымъ сѣрнокислымъ кали, или же съ фосфорнымъ ангидридомъ, отъ глицерина отнимаются двѣ частицы воды и получается акроленъ:

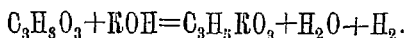


### Дѣйствіе щелочей и окисей на глицеринъ.

Глицеринъ относится къ щелочамъ и окисямъ, какъ слабая кислота, и образуетъ съ ними солеобразныя соединенія, разлагаемыя водой. Соединенія эти, которымъ мы вмѣстѣ съ Destrem-омъ дадимъ названіе глицерилалкоголятовъ, будутъ описаны далѣе; здѣсь мы рассмотримъ, какъ измѣняется глицеринъ при нагрѣваніи съ ѣдкими щелочами и другими окисями.

Еще Дюма и Стасъ <sup>2)</sup> изучали дѣйствіе щелочей на глицеринъ: они полагали, что подъ вліяніемъ щелочей глицеринъ  $C_3H_7O_3$  потеряетъ  $H_4$  и присоединитъ  $O_2$ , причемъ получится кислота  $C_6H_{12}O_8$  (глицериновая), на самомъ же дѣлѣ получилась уксусная и муравьиная кислоты, и выдѣлялся водородъ. Кромѣ того, при этой реакціи, по наблюденію Redtenbacher'a, образуется акриловая кислота.

Послѣдующія изслѣдованія показали, что ѣдкія щелочи дѣйствуютъ на глицеринъ не только возстановляющимъ образомъ, но и окисляющимъ. Именно, при сплавленіи глицерина съ ѣдкимъ кали, выдѣляется водородъ и образуются муравьиная, уксусная, бутириновая и молочная кислота <sup>3)</sup>. Бутириновая кислота образуется, вѣроятно, какъ вторичный продуктъ дѣйствія ѣдкаго кали на молочную кислоту, какъ можно судить по опытамъ Гоше Зейлера, получившаго при сплавленіи ѣдкаго кали съ молочной кислотой—бутириновую. Образованіе же молочной кислоты изъ глицерина можетъ быть выражено слѣдующимъ уравненіемъ:



<sup>1)</sup> А. XLVI. 113. (1843). <sup>2)</sup> А. XXXV (1840). 158. <sup>3)</sup> Herter. В. XI. 1167. Ж. XI (2) 163.

При сухой перегонкѣ моносатрійглицерилалкоголята, а также глицерина съ ѣдкимъ натромъ, получается пропиленгликоль ( $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_2$ ), углеводороды и кислоты <sup>1)</sup>. Выходъ пропиленгликоля настолько великъ, что этотъ способъ служитъ для его добыванія.

Fernbach <sup>2)</sup>, изслѣдовавшій побочные продукты, получаемые при сухой перегонкѣ моносатрійглицерилалкоголята, нашелъ, что они состояли изъ водной жидкости и масла. Въ водной жидкости находились спирты метильный, этильный, пропильный и изопропильный. Масло же представляло смѣсь многихъ веществъ, изъ которыхъ былъ выдѣленъ гексилень. Хлоридъ, полученный при соединеніи этого гексилена съ  $\text{HCl}$ , кип.  $115^\circ$ .

Возстановляющее дѣйствіе глицерина на окись серебра наблюдалъ сперва Palmieri <sup>3)</sup>, который предложилъ глицеринъ, какъ средство для серебрения. Kiliani же <sup>4)</sup>, болѣе подробно изслѣдовавшій эту реакцію, нашелъ, что при нагрѣваніи до  $60^\circ$  глицерина съ окисью серебра въ присутствіи ѣдкаго калл, въ продолженіи 4-хъ часовъ вся окись <sup>5)</sup> серебра возстановляется, и продуктомъ окисленія глицерина получается гликолевая кислота.

Не такъ далеко идетъ окисленіе, если дѣйствовать на глицеринъ ѣдкимъ баритомъ и окисью ртутью. Въ этомъ случаѣ получается глицериновая кислота <sup>6)</sup> (E. Börnstein).

### Дѣйствіе амміака и солей аммонія на глицеринъ.

Водный амміакъ, равно какъ и алкогольный растворъ его, при нагрѣваніи съ глицериномъ, не дѣйствуютъ на послѣдній (Ludwig Storch) <sup>6)</sup>. При нагрѣваніи же глицерина съ солями аммонія получается рядъ азотистыхъ основаній: такъ, Этаръ нашелъ, что при медленной перегонкѣ глицерина, смѣшаннаго съ  $\frac{1}{6}$  частью нашатыря, получается гидрооксиликолинъ  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ . Выходъ этого алкалоида нѣсколько увеличивается, если во время перегонки пропускать амміакъ. Кромѣ этого, при дѣйствіи нашатыря, при высокой температурѣ, получается особое основаніе  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ , которое A. Etard назвалъ гликолиномъ.

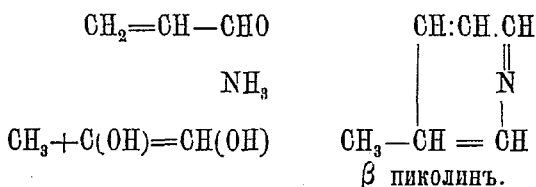
B. Tollens и A. Loe <sup>7)</sup> при перегонкѣ глицерина съ 2% нашатыря, при высокой температурѣ, получили глицериновый эфиръ (см. далѣе).

1) Вѣзюгубекъ. В. XII. 1872. Ж. XII. (2) 217. 2) Ж. XIII. (2) 282. 3) В. XV. 2276. 4) В. XVI. 2414.

\*) Было вз. 10 гр. глиц. и окись сер. изъ 60 гр.  $\text{AgNO}_3$ .

5) В. XVIII. 3357. Болѣе подробно объ этой реакціи см. далѣе. 6) В. XIX. 2459. 7) В. XIV (1881). 1947.

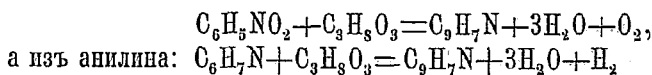
Дѣйствіе на глицеринъ другихъ солей аммонія изучалъ Ludwig Storch и сообщилъ объ этомъ въ небольшой статьѣ, носящей характеръ предварительнаго сообщенія. При перегонкѣ глицерина съ сѣрнокислымъ или фосфорнокислымъ аммоніемъ получается рядъ пиридиновыхъ и оксигидропиридиновыхъ оснований. Въ болѣе чистомъ видѣ удалось выдѣлить  $\beta$ -пиколинъ и лутидинъ. Образование  $\beta$ -пиколина, по мнѣнію L. Storch'a, можно объяснить слѣдующимъ образомъ. Изъ глицерина, подѣ влияніемъ водоотнимающихъ средствъ, образуется акролеинъ и рядомъ съ нимъ тѣло строенія  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH}(\text{OH})$ . Оба эти соединенія въ присутствіи амміака, подѣ влияніемъ конденсирующихъ веществъ, образуютъ  $\beta$ -пиколинъ:



При нагрѣваніи глицерина съ щавелевокислымъ аммоніемъ, получается цианъ, синеродистый, углекислый и муравьинокислый аммоній.

Работа L. Storch'a была вызвана изслѣдованіями Skraup'a надъ синтезомъ хинолина и его гомологовъ. Skraup <sup>1)</sup>, основываясь на опытѣ Ггаебе, получившаго при нагрѣваніи нитроализарина съ глицериномъ ализариновую синь ( $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{NO}_4$ ) (производное антрахинолина), попытался произвести синтезъ хинолина въ бензоловомъ ряду. И дѣйствительно при нагрѣваніи смѣси нитробензола, глицерина и сѣрной кислоты получилось небольшое количество хинолина; больше образовалось при нагрѣваніи смѣси сѣрной кислоты, глицерина и анилина (до 1% послѣдняго). Лучшій же выходъ получается при нагрѣваніи смѣси глицерина, нитробензола, анилина и сѣрной кислоты.

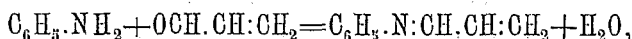
Образованіе хинолина изъ нитробензола и глицерина Skraup выразилъ слѣдующимъ уравненіемъ:



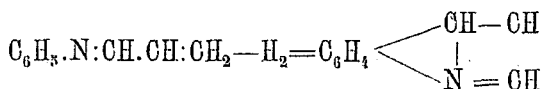
Послѣдующія же изслѣдованія показали, что синтезъ хинолина совершается не прямо изъ глицерина, а изъ акролеина, образующагося

1) Ber. Wien. Ac. 81. 593. Ж. XIII. (2) 25. 83. 434. Ж. XIV. (2) 34.

изъ перваго подѣ влияніемъ сѣрной кислоты. Акролеинъ съ анилинъ образуетъ сперва акролеинъ-анилидъ

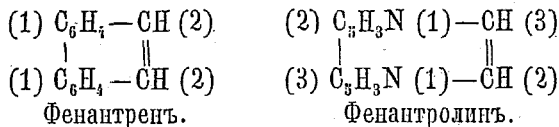


а послѣдній уже, при нагрѣваніи, (или отъ окисляющаго дѣйствія нитробензола) переходитъ въ хинолинъ:

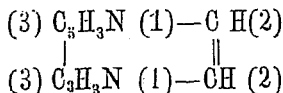


Skraup примѣнилъ эту реакцію для полученія аналоговъ и гомологовъ хинолина. Такъ изъ ортонитротолуола и ортотолуидина былъ полученъ ортотолухинолинъ  $C_{10}H_9N$ , изъ паранитротолуола и паратолуидина — паратолухинолинъ. Затѣмъ были получены аналогичнымъ путемъ метатолухинолинъ и три изомерныхъ оксихинолина  $C_9H_7NO$  <sup>1)</sup>. Изъ  $\alpha$ -нитронафталина и  $\alpha$ -нафтиламина получается  $\alpha$ -нафтохинолинъ  $C_{13}H_9N$ . Бѣлое кристаллич. тѣло, плавящееся при  $50^\circ$ , кип. около  $351^\circ$ . Заменявъ  $\alpha$ -нафтиламинъ  $\beta$ -нафтиламиномъ, а  $\alpha$ -нитронафталинъ — нитробензоломъ, Skraup <sup>2)</sup> получилъ  $\beta$ -нафтохинолинъ.

Примѣненіе этой реакціи къ діамидобензоламъ привело Skraup'a и G. Vortmann'a <sup>3)</sup> къ полученію еще болѣе сложныхъ основаній. Нагрѣвая *m*-диамидбензолъ и *m*-динитробензолъ съ глицериномъ, они получили основаніе, состава  $C_{12}H_8N_2$ , перегоняющееся безъ разложенія выше  $360^\circ$ , которому они дали названіе фенантролинъ, вслѣдствіе сходства его строенія съ фенантrenomъ. Они разсматриваютъ его, какъ бензолъ, къ которому примкнули двѣ пиридиныя группы.



*P*-фенилендиаминъ съ нитробензоломъ и глицериномъ образуетъ изомеръ фенантролина, псевдофенантролинъ <sup>4)</sup>.



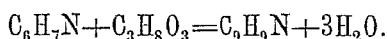
<sup>1)</sup> Ж. XV. (2) 412. <sup>2)</sup> В. XVI. 2306. <sup>3)</sup> Ж. XVI. (2) 75. <sup>4)</sup> См. Skraup и G. Vortmann. В. XVI. 2518.

Затѣмъ былъ полученъ метилфенантролинъ изъ динитротолуола <sup>1)</sup>. Если нагревать глицеринъ съ смѣсью нитро—и амидо бензойныхъ кислотъ, то получается хинолинбензкарбоновыя кислоты: такъ были получены мета—, орто—и пара— хинолинбензкарбоновыя кислоты  $C_{10}H_7NO_2$  <sup>2)</sup>, изъ соответствующихъ нитро и амидобензойныхъ кислотъ.

Такимъ образомъ можно думать, что методъ Skraup'a будетъ применимъ почти ко всѣмъ нитро и амидо соединеніямъ ароматическаго ряда, и поведетъ къ полученію весьма важныхъ и интересныхъ соединеній.

Чтобы покончить съ дѣйствіемъ азотистыхъ органическихъ соединеній на глицеринъ, намъ остается сказать о работѣ O. Fischer'a и L. Germann'a (синтезъ скатола) и работѣ Zanoni (синтезъ  $\beta$ —пиколина).

Первые <sup>3)</sup> нашли, что при нагреваніи анилина и хлористаго цинка съ глицериномъ до  $240^\circ$  получается скатолъ п, какъ примѣся, индолъ и метилкетолъ. Кромѣ того при этомъ образуется (въ очень небольшомъ количествѣ) тѣло съ запахомъ хинолина. Fischer и Germann предполагаютъ, что тѣло это—есть изомеръ скатола, дигидрохинолинъ. Скатолъ образуется по слѣдующему уравненію:



И здѣсь, можно предполагать, сперва образуется акролеинъ, который уже затѣмъ вступаетъ въ реакцію съ анилиномъ.

Zanoni <sup>4)</sup> при нагреваніи ацетамида, глицерина и фосфорнаго ангидрида получилъ  $\beta$ —пиколинъ.

При нагреваніи глицерина съ фенолами и сѣрной кислотой Reichl <sup>5)</sup> получилъ цѣлый рядъ красящихъ тѣлъ, которымъ онъ далъ названіе глицерениновъ. Составъ глицерениновъ, а, слѣдовательно, и строеніе не вполне опредѣлено. Самъ Reichl даже не обозначаетъ ихъ формулами. Въ Jahrestbericht von Fittica (1880) придаютъ имъ слѣдующія формулы: фенолглицеренину  $C_9H_{10}O_2$ , глицеренину изъ жидкаго крезола  $(C_3H_5O)(C_7H_7O)$  (?), тимоглицеренину  $(C_3H_5O)(C_{10}H_{13}O)$  (?), гидрхинонглицеренину  $(C_3H_5O)(C_6H_3)(OH)_2$  (?) пирогаллолглицеренину  $(C_3H_5O)(C_6H_2(OH)_3)$  (?). Щелочные растворы

<sup>1)</sup> См. Zd. Skraup и Fischer. В. XVII. К. 492. Тамъ же, о синтезѣ фенантролина изъ  $\beta$ —амидохинолина. <sup>2)</sup> См. А. Schlosser и Zd. H. Skraup. Ж. XIV. (2) 176. <sup>3)</sup> В. XVI. 710. <sup>4)</sup> В. XV. 528. <sup>5)</sup> J. 1880. 621.

ихъ или фіолетоваго, или краснаго цвѣта. Шелкъ и шерсть они окрашиваютъ въ желтый, красный или зеленый цвѣтъ.

Дѣйствию на глицеринъ хлористаго кальція и различныхъ окислителей мы опишемъ далѣе (см. глицериновый эфиръ, и продукты окисленія глицерина).

Въ заключеніи укажемъ, что глицеринъ, при перегонкѣ надъ цинковой пылью, превращается въ пропиленъ (M. M. Claus и Kerstein).

---

### Г Л А В А III.

Глицерилалкоголяты калия, натрия, бария, кальция, свинца и др. металловъ. Эфиры глицерина: глицериновый эфиръ, полуглицериновые спирты, глицидъ и его производные, смѣшанные эфиры.

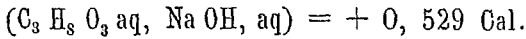
Глицеринъ, содержащій въ своемъ составѣ три гидроксильныя группы, обладаетъ болѣе сильными кислотными свойствами, чѣмъ одноатомные и двухъатомные спирты. Онъ способенъ образовывать съ щелочными металлами глицерилалкоголяты<sup>1)</sup>, не только при дѣйствіи на соответствующіе этилаты, но кислотныя свойства его настолько сильны, что онъ вступаетъ во взаимодѣйствіе съ ѣдкими щелочами, уже въ водномъ растворѣ. Berthelot<sup>2)</sup> нашелъ, что, при смѣшеніи полунормальнаго раствора глицерина съ такимъ же растворомъ ѣдкаго натра, происходитъ выдѣленіе  $+ 0, 372 \text{ Cal}$ . Изъ этого можно заключить, что при этихъ условіяхъ часть глицерина образуетъ глицерилалкоголяты. При разведеніи этого раствора пятернымъ объемомъ воды, происходитъ поглощеніе тепла:  $- 0, 384 \text{ Cal}$ . Следовательно, такое количество воды почти нацѣло разлагаетъ образовавшійся алкогольъ.

Очевидно, что при смѣшеніи раствора глицерина съ ѣдкимъ натромъ, часть глицерина переходитъ въ глицерилалкоголяты, часть ѣдкаго натра нейтрализуется, и количество образовавшагося глицерилалкоголята будетъ зависѣть отъ количества глицерина, ѣдкаго натра и воды: чѣмъ больше будетъ воды, тѣмъ менѣе образуется алкогольъ; чѣмъ больше будетъ глицерина, тѣмъ больше ѣдкаго натра будетъ нейтрализовано. Поэтому то прибавленіе къ раствору глицерилалкоголята новаго количества глицерина или ѣдкаго натра будетъ сопровождаться выдѣленіемъ тепла, и, чѣмъ крѣпче растворъ, тѣмъ теплота нейтрализаціи будетъ больше. И дѣйствитель-

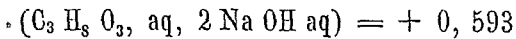
---

<sup>1)</sup> Мы будемъ употреблять номенклатуру, предложенную для алкогольатовъ Destrem'омъ (A. Ch. (5) 27). <sup>2)</sup> Essai de mécanique chimique. II. p. 256.

но, Berthelot нашелъ, что теплота нейтрализаціи увеличивается съ концентраціей раствора. Онъ смѣшалъ въ эквивалентномъ отношеніи растворъ, содержащій 100 гр. глицерина на литръ воды, съ нормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра, и нашелъ, что въ этомъ случаѣ теплота нейтрализаціи равна + 0, 529.



Прибавленіе втораго эквивалента глицерина (въ такой же степени разведенія) влечетъ выдѣленіе + 0, 131 Cal. Дальнѣйшее прибавленіе глицерина сопровождается выдѣленіемъ + 0, 078 (для половины эквивалента). Избытокъ щелочи оказываетъ такое же вліяніе на теплоту выдѣленія: растворъ глицерина, смѣшанный съ двойнымъ объемомъ ѣдкаго натра выдѣляетъ + 0, 593



вмѣсто + 0, 529.

Резюмируя всѣ эти факты, Berthelot приходитъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1. При дѣйствіи глицерина на щелочи, происходитъ выдѣленіе тепла; количество тепла, выдѣляющагося при нейтрализованіи полунормальныхъ растворахъ, не превышаетъ  $\frac{1}{40}$  теплоты нейтрализаціи тѣхъ же основанийъ крѣпкими кислотами.

2. Это количество тепла увеличивается, при прибавленіи новыхъ количествъ глицерина или основанія, но это увеличеніе не идетъ пропорціонально количеству прибавляемаго глицерина или основанія.

3. Количество выдѣляемаго тепла уменьшается по мѣрѣ того, какъ увеличивается количество воды въ растворѣ, и въ растворахъ, содержащихъ 1200 H<sub>2</sub>O на 1 эквивалентъ глицерина, оно равно 0.

Такимъ образомъ, основываясь на термохимическихъ данныхъ, глицеринъ можно отнести къ разряду слабыхъ кислотъ. Кислые свойства его обнаруживаются и въ отношеніи его къ раствору буры и борной кислоты. Оказывается, что при смѣшеніи концентрированнаго раствора глицерина съ бурой, растворъ буры принимаетъ кислую реакцію: окрашиваетъ лакмусовую бумагу и дѣйствуетъ на углекислый баритъ и известь. При прибавленіи избытка воды жидкость дѣлается щелочной. Такое отношеніе глицерина къ раствору буры показываетъ, что глицеринъ вытѣсняетъ борную кислоту изъ ея со-

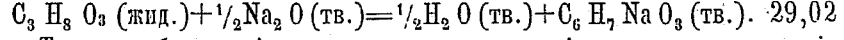
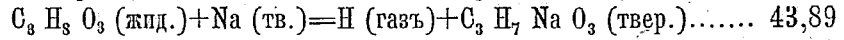
лей <sup>1)</sup>, отъ чего растворъ и принимаетъ кислую реакцію. При прибавленіи же избытка воды, образовавшійся ранѣе глицерилалкоголятъ распадается опять на глицеринъ и щелочь.

Глицерилалкоголяты натрія и калия могутъ образоваться при прямомъ дѣйствіи послѣднихъ на глицеринъ; при этомъ замѣчается образованіе незначительнаго количества акролеина, и реакція вскорѣ останавливается, такъ какъ металлъ быстро покрывается слоемъ твердаго алкоголята.

Въ 1872 Е. Letts <sup>2)</sup> показалъ, что при приливаніи глицерина къ спиртовому раствору этилата натрія получается бѣлый осадокъ состава  $C_3 H_7 Na O_3 \cdot C_2 H_6 O$ , который, при нагреваніи до  $100^\circ$ , превращается въ глицерилалкоголятъ,  $C_3 H_5 (O Na) (OH)_2$ .

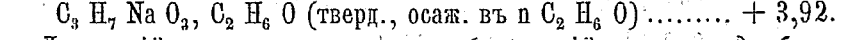
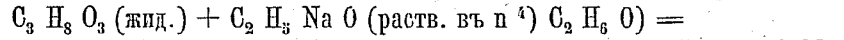
De Forstrand <sup>3)</sup>, изучившій термическія явленія, происходяшія при этой реакціи, подтверждаетъ наблюденія Letts'a. Полученный при приливаніи глицерина бѣлый осадокъ, состава  $C_3 H_7 Na O_3 \cdot C_2 H_6 O$ , теряетъ 1 частицу спирта, при нагреваніи до  $120^\circ$ , въ струѣ водорода. На основаніи термохимическихъ данныхъ, Forstrand находитъ, что строеніе этого осадка должно быть выражено формулой  $C_3 H_7 Na O_3 \cdot C_2 H_6 O$ , а не  $C_2 H_5 Na O \cdot C_3 H_8 O_3$ . Теплота образованія его изъ этильнаго спирта и глицерилалкоголята равна  $+4,58$ .

Теплота реакціи образованія глицерилалкоголята изъ натрія и глицерина, по даннымъ de Forstrand'a равна  $+43,89$ .



Теплота образованія глицерилалкоголята натрія изъ этилата натрія и глицерина будетъ отрицательная и равна  $-0,63$ .

Образованіе глицерилалкоголята при этой реакціи возможно только оттого, что образовавшійся глицерилалкоголятъ способенъ соединяться съ 1 частицей алкоголя, отъ чего реакція дѣлается экзотермической.



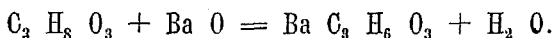
Динатрійглицерилалкоголятъ (динатрійглицератъ) былъ полученъ Löebisch'емъ и Looss'омъ <sup>5)</sup> при прибавленіи къ спиртовому раствору моонатрійглицерилалкоголята такого же раствора этилата натрія,

<sup>1)</sup> Это подтверд. опытами А. Senier и А. J. G. Lowe. J. 1878. 524. <sup>2)</sup> В. V. 159.  
<sup>3)</sup> С. R. 1886. II. 597.  
<sup>4)</sup> п — число очень большое.  
<sup>5)</sup> В. XV. 380. Ж. XIV. (2). 212.

и нагрѣваніи въ струѣ водорода, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, съ обратноставленнымъ холодильникомъ. Затѣмъ весь спиртъ отгонялся при 180°. Динатрійглицерилалкоголятъ представляетъ бѣлый порошокъ, плавящійся при 220°, и разлагающійся съ выдѣленіемъ газовъ при 270°.

Глицеринъ способенъ давать алкоголяты съ известью и баритомъ. Р. Carles <sup>1)</sup> замѣтилъ, что при взбалтываніи глицерина съ известью образуется особое соединеніе (Glycerinkalk), легко растворимое въ водѣ, трудно въ глицеринѣ.

Способъ полученія и свойства глицерилалкоголятовъ кальція и барія были болѣе подробно изучены Destrem'омъ <sup>2)</sup>. Глицерилалкоголятъ барія получается при нагрѣваніи 100 ч. барита и 67,1 ч. тщательно обезвоженнаго глицерина. Нагрѣваніе производится въ большой чашкѣ, на песчаной банѣ, причемъ, когда температура подымается до 70° и начнется реакція (что обнаруживается разжиженіемъ массы и обильнымъ выдѣленіемъ водяныхъ паровъ), чашка тотчасъ снимается съ огня. Въ противномъ случаѣ, реакція сдѣлается очень бурной и продуктъ пропадаетъ. Если же вести реакцію въ запаянной трубкѣ, то обыкновенно, лишь только температура достигнетъ 125°, какъ тотчасъ происходитъ взрывъ. При осторожномъ же нагрѣваніи въ чашкѣ, происходитъ реакція по уравненію:



Вода уходитъ въ видѣ пара, и получается бѣлый порошокъ, который, по высушиваніи въ безвоздушномъ пространствѣ, имѣетъ составъ  $C_3 H_6 Ba O_3$ . Въ сухомъ воздухѣ онъ желтѣетъ, во влажномъ расплывается, при чемъ образуется глицеринъ и гидратъ барита. Холодная вода разлагаетъ глицерилалкоголятъ не сразу, горячая быстро.

Глицерилалкоголятъ кальція получается при нагрѣваніи 230 ч. глицерина съ 100 ч. извести до 100°, при чемъ соблюдаются тѣже предосторожности, какъ для баритоваго соединенія. Реакція здѣсь, впрочемъ, не такъ бурна. По своему отношенію къ воздуху онъ подобенъ баритовому соединенію. Оба эти глицерилалкоголята, подобно всѣмъ другимъ алкоголятамъ, растворимы въ алкогольѣ, изъ котораго они происходятъ, при низкой температурѣ болѣе, чѣмъ при высокой.

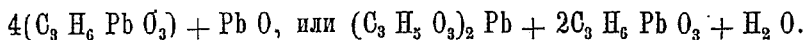
Для глицерина извѣстны еще глицерилалкоголяты свинца, полученные Моравскимъ <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> J. 1874. 338. <sup>2)</sup> A. Ch. (5) XXVII. 1—73. См. т. Ж. XV. (2) 240—243. <sup>3)</sup> J. рг. (2) XXII. 401—418. см. также Ж. XIV (2) 44.

Если смѣшать 22 гр. свинцоваго сахара, раствор. въ 250 гр. воды съ 20 гр. глицерина и 15 гр. ѣдкаго кали, то по прошествіи 1—2 дней изъ смѣси выдѣляется кристаллическій алкогольъ состава  $C_3H_6PbO_3$ .

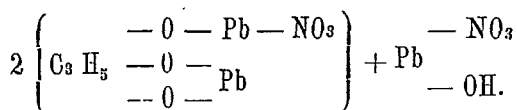
Другой глицерилалкоголять, состава  $(C_3H_5O_3)_2 Pb_3$  (Sesquiplumboglycerid) получается, въ видѣ твердой массы, если къ горячему раствору уксуснокислаго свинца, смѣшанному съ половиннымъ количествомъ глицерина, приливать растворъ окиси свинца въ ѣдкомъ кали до прекращенія образованія осадка. Оба алкогольята при кипяченіи съ водой, разлагаются, и выдѣляютъ окись свинца.

Третій камедобразный глицерилалкоголять получается только при точномъ соблюденіи опредѣленныхъ количественныхъ отношеній между уксуснокислымъ свинцомъ, глицериномъ и алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали. 45 гр. свинцоваго сахара были растворены въ 300 куб. сант., затѣмъ къ раствору прибавлено 15 гр. окиси свинца, растворъ прокипяченъ, и профильтрованъ, и къ нему придито 15 гр. глицерина и алкогольный растворъ 15 гр. ѣдкаго кали. По выпариваніи, изъ раствора выдѣлился осадокъ, составъ котораго (по высушиваніи) выражается формулой  $C_{12}H_{24}Pb_3O_{13}$ . Строеніе этого соединенія можетъ быть или



Th. Morawski называетъ это соединеніе Pentaplumbotetraglycerid.

Своеобразное соединеніе получается при смѣшеніи воднаго раствора азотнокислаго свинца и глицерина съ амміакомъ, или при кипяченіи этого раствора съ окисью свинца. По охлажденіи выдѣляется въ видѣ корки соединеніе, которому Morawski придаетъ такой составъ:



Интересно превращеніе, которому подвергается это соединеніе (Plumbonitratoglycerid) при кипяченіи съ большимъ количествомъ воды. Оно почти все при этомъ растворяется, и, при охлажденіи отфильтрованнаго раствора, выдѣляются большія кристаллы, въ видѣ призмъ, отвѣчающіе формулѣ  $Pb_5N_3H_3O_{15}$ .

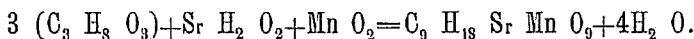
Къ глицерил-алкоголятамъ, можно отнести соединенія, полученныя Р. Schottländer'омъ, <sup>1)</sup> при дѣйствіи марганцовокислаго кали на

<sup>1)</sup> А. СЛВ. (1870) 230—247.



зованіемъ углекислаго и щавелевокислаго натрія, окиси марганца, и различныхъ газообразныхъ продуктовъ.

Гидратъ перекиси марганца растворяется въ растворѣ ѣдкаго барита и извести въ глицеринѣ, при чемъ растворъ принимаетъ оранжевый цвѣтъ, но никакого соединенія не выдѣляется въ твердомъ видѣ. При дѣйствіи же глицериноваго раствора окиси стронція на перекись марганца, послѣдняя хотя не растворяется, но принимаетъ желтый цвѣтъ. Промытое спиртомъ и высушенное соединеніе это, состава  $(C_3 H_5 O_3)_3 Sr Mn H_3 O_9$ , представляетъ кристаллическій, желтый порошокъ, не растворимый въ спирту, разлагающійся водой на перекись марганца, гидратъ окиси стронція и глицеринъ. Реакція его образованія, равно какъ и разложенія водой, можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ:



Соединенію этому Schottländer даетъ названіе Triglycerin-Strontium Manganit.

Puls <sup>1)</sup> получилъ растворимыя соединенія глицерина, которыя рядомъ съ калиемъ содержали въ своемъ составѣ желѣзо, мѣдь или висмутъ. Но ни одно изъ этихъ соединеній не получено въ чистомъ видѣ.

### Продукты разложенія глицерилалкоголятовъ.

Наиболѣе изучены продукты разложенія глицерилалкоголятовъ натрія, барія и кальція.

Глицерилалкоголятъ натрія, при нагрѣваніи до 245°, начинаетъ разлагаться и при этомъ получается акролеинъ, пропиленгликоль,  $CH_3.CN(OH)(CH_2OH)$ , метильный, этильный и пропильный спиртъ, гексилень и т. п. Löebisch и Looss <sup>2)</sup>, предполагая получить изъ мононатрійглицерилалкоголята и окиси углерода діоксибутириновую кислоту, по уравненію  $C_3H_7O_3Na + CO = C_4H_7O_4Na$ , пропускали окись углерода черезъ трубку, въ которой нагрѣвался до 180° глицерилалкоголятъ натрія. При этомъ главнымъ продуктомъ реакція былъ изопропилгликоль  $CH_3.CN.OH.CH_2OH$ , затѣмъ метильный спиртъ, угольная, муравьиная и нормальная бутириновая кислота.

<sup>1)</sup> J. pr. (2) XV. 101. <sup>2)</sup> В. XV. 380. Ж. XV. (2) 211.

Получаются, слѣдовательно, тѣ же продукты, какъ и при сухой перегонкѣ глицерилалкоголята натрія (см. выше).

Разложение глицерилалкоголята барія должно вести съ большой осторожностью, ибо, при быстромъ нагрѣваніи, сразу выдѣляется большое количество газовъ, алкоголятъ же накаливается. Для того, чтобы умѣрить реакцію, Destrem <sup>1)</sup> смѣшивалъ глицерилалкоголятъ барія съ большимъ количествомъ кварцеваго песку или же мелкоистолченаго стекла. Продуктами сухой перегонки являлись углекислый баритъ, пропиленъ (1,5%), метанъ (4,9%) и водородъ (93,6%).

Продукты сухой перегонки глицерилалкоголята кальція болѣе многочисленны и разнообразны.

Этотъ глицерилалкоголятъ, хотя разлагается не такъ бурно, какъ баритовое соединеніе, все-таки требуетъ осторожнаго нагрѣванія. При этомъ получается углекислая известь, множество жидкихъ продуктовъ, и газообразныхъ. Газы состоятъ изъ 2,2% болотнаго газа и 97,8% водорода. Не описывая подробно способа собиранія жидкихъ продуктовъ сухой перегонки, а также способа отдѣленія ихъ другъ отъ друга, мы перечислимъ только ихъ, опишемъ же болѣе подробно, получаемый при этомъ, непредѣльный гексилный спиртъ  $C_6H_{12}O$ .

Изъ продуктовъ разложенія глицерилалкоголята кальція Destrem'у удалось выдѣлить обыкновенный альдегидъ, ацетонъ, пропионъ ( $C_3H_7O$ ) кетонъ  $C_6H_{12}O$  (т. к. 123°—125°) и жидкость, кипящую при 140°—145°. Изъ порціи, выше кипящей, были выдѣлены окись мезитила (т. к. 131°) и форокъ (205°—210°). Кромѣ того, были получены метильный, этильный и непредѣльный гексилный спиртъ  $C_6H_{12}O$ .

Спиртъ этотъ представляетъ безцвѣтную, подвижную жидкость съ запахомъ, напоминающимъ алиловый спиртъ и мяту. Смѣшивается съ 15 част. воды при 10°. Т. кип. 137° подъ давл. 765mm. Уд. в.  $D_{10}=0,891$  при 10°. При пропусканіи черезъ охлажденный спиртъ струи сухаго хлора, послѣдній быстро поглощается. Если остановить пропусканіе хлора, какъ только начнется выдѣленіе хлористаго водорода, то получается дихлоргидринъ гексилнаго глицерина,  $C_6H_{12}Cl_2O$ . Это—безцвѣтное масло, уд. в. 1,4 при 12°, кип. при 205°—210°, несмѣшивающееся съ водой, при стояніи бурѣющее.

При нагрѣваніи этого дихлоргидрина съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго кали въ запаянныхъ трубкахъ при 100°, одна частица HCl от-

1) А. Сн. (5) XXVII. 1—73.

щепляется и получается  $C_6H_{11}OCl$ , жидкость, кип. при  $185^{\circ}$ — $187^{\circ}$  и легко растворяющаяся въ сѣрной кислотѣ.

При прибавленіи къ охлажденному спирту брома, получается дибромгидринъ гексильнаго глицерина  $C_6H_{12}Br_2O$ , кипящ. при  $252^{\circ}$ — $255^{\circ}$ , уд. в. 1,99 при  $15^{\circ}$ . Къ крѣпкому раствору ѣдкаго кали относится подобно дихлоргидрину.

Destrem описываетъ далѣе галоидгидрины непредѣльнаго спирта, смѣшанные эфирь, тіоэфиръ и эфиръ (полученный при нагрѣваніи іодгидрина съ окисью ртути или съ алкоголемъ натрія). Не описывая ихъ способа полученія, мы приведемъ только ихъ физическія свойства:

	Т.	к.	Удѣл. вѣсъ.
$C_6H_{11}.Cl$	—	$70^{\circ}$ — $71^{\circ}$	
$C_6H_{11}.Br$	—	$99^{\circ}$ — $100^{\circ}$	
$C_6H_{11}.J$	—	$130^{\circ}$ — $132^{\circ}$	1,35 при $12^{\circ}$
$C_6H_{11}(OC_2H_5O)$		$144^{\circ}$ — $145^{\circ}$	1,42 при $10^{\circ}$
$C_6H_{11}(OC_7H_5O)$		$275^{\circ}$ — $280^{\circ}$ Т. пл. $165^{\circ}$	
$(C_6H_{11})_2O$	—	$116^{\circ}$ — $118^{\circ}$	
$(C_6H_{11})_2S$	—	$168^{\circ}$ — $170^{\circ}$	

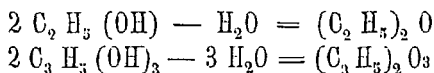
Destrem получилъ также хлордибромгидринъ глицерина  $C_6H_{11}ClBr_2$ , прибавляя по каплямъ бромъ къ хлоргидрину непредѣльнаго спирта, растворенному въ трехлористомъ фосфорѣ. Хлордибромгидринъ густая, маслообразная жидкость, кипящ. при  $210^{\circ}$ — $220^{\circ}$ .

При окисленіи непредѣльнаго спирта хромовой смѣсью ( $3ч. K_2Cr_2O_7$ ,  $4ч. H_2O$  и  $1ч. H_2SO_4$ ) замѣчается образованіе вещества со свойствами альдегидовъ (судя по кристаллич. соединенію съ двусѣрнист. натромъ) и кислота состава  $C_6H_{10}O_2$ , представляющая безцвѣтную жидкость, съ запахомъ, напоминающимъ бутириновую кислоту. При сплавленіи съ ѣдкимъ кали она разлагается на уксусную и бутириновую кислоту. На основаніи этого Destrem причисляетъ ее къ кислотамъ акриловаго ряда. На основаніи же физическихъ свойствъ, а также и ея реакцій, онъ предполагаетъ, что она не что иное, какъ пиротеребиновая кислота  $C_6H_{10}O_2$ . Трудно судить, на сколько вѣрно послѣднее предположеніе Destrem'a, такъ какъ кислота, полученная имъ, въ высшей степени кратко описана. Не дано ни т. кипѣнія, ни ея удѣльнаго вѣса. Сказано только, что она даетъ некристаллическія соли.

Мы довольно долго остановились на описаніи, какъ самаго непредѣльнаго гексилнаго спирта, получ. Destrem'омъ, такъ и его производныхъ, потому что, во первыхъ, онъ по своимъ свойствамъ подходитъ довольно близко къ буталилметилкарбинолу (Crow), служившему намъ исходнымъ матеріаломъ для полученія гексилнаго глицерина, во вторыхъ, въ качествѣ непредѣльнаго спирта, онъ можетъ служить для полученія новаго гексилнаго глицерина. Трудно сказать, каково строеніе этого спирта, но изъ того, что при его окисленіи получается кислота  $C_6 H_{10} O_2$  (если только вѣрно наблюд. Destrem'a), можно заключить, что онъ непредѣльный первичный спиртъ.

### Эфиры глицерина.

Мы начнемъ описаніе эфировъ глицерина съ вещества, которое, по составу, является полнымъ ангидридомъ глицерина, и находится къ нему въ такомъ же отношеніи, въ какомъ находится сѣрный эфиръ къ этильному алкоголю:

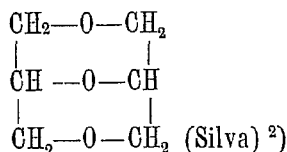


Вещество это, извѣстное подъ именемъ глицериноваго эфира, было получено въ первый разъ Berthelot и Luca <sup>1)</sup>, плохо изслѣдовавшими его свойства и не имѣвшими его въ чистомъ видѣ. Затѣмъ Linnemann и Zotta <sup>2)</sup> получили его, рядомъ съ акролеиномъ, пропионовымъ альдегидомъ, ацетономъ и феноломъ, при перегонкѣ глицерина надъ хлористымъ кальціемъ. Gegerfeldt <sup>3)</sup>, а за нимъ Tollens <sup>4)</sup>, извлекли глицериновый эфиръ изъ остатковъ при добываніи аллилового спирта. Наибольшій выходъ глицериноваго эфира получается при перегонкѣ глицерина, смѣшаннаго съ 2% нашатыря <sup>5)</sup>, при высокой температурѣ.

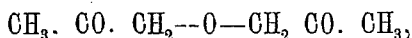
Глицериновый эфиръ представляетъ густую жидкость, кипящую при  $171^\circ - 172^\circ$ ; уд. в. 1,1453 при  $0^\circ$ . Смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ водой, растворяется въ алкоголь и эфирѣ. При

1) См. *Chimie organ.* II. 158. 2) *A. Sup.* VIII. 254. 3) *B.* IV. 919. 4) *B.* V. 68. 5) *B.* XIV. 1947.

нагрѣваніи съ водой до 100° онъ превращается обратно въ глицеринъ. Не соединяется съ бромомъ. Возстановляетъ амміачный растворъ серебра, соли, золота, платины, мѣди и висмута. Возстановленіе это можно приписать глицерину, образующемуся при этой реакціи, такъ какъ самъ глицериновый эфиръ не возстановляетъ (или очень мало) солей мѣди, и приобретаетъ эту способность только послѣ нагрѣванія съ разведенной соляной кислотой (В. Tolleus und A. Loe <sup>1)</sup>). При дѣйствіи іодистоводороднаго газа на эфиръ, охлажденный до 0°, получается глицеринъ и іодистый изопропилъ. Всѣ эти факты дѣлаютъ довольно вѣроятною слѣдующую формулу строенія глицериноваго эфира:



Принимая эту формулу, можно легко объяснить, какъ реакціи распада эфира, такъ и его возстановляющую способность. Если же мы примемъ формулу, предложенную В. Tollens'омъ и Loe <sup>3)</sup>, по которой глицериновый эфиръ есть эфиръ кетоалкоголя (ацетоля):



то мы не будемъ въ состояніи объяснить, какимъ образомъ при дѣйствіи воды на этотъ эфиръ получается глицеринъ. Образование же іодоформа, наблюдаемое при дѣйствіи на глицериновый эфиръ ѣдкаго кали и іода, и приводимое въ подтвержденіе послѣдней формулы, легко объясняется и формулой Silva, такъ какъ можно принять, что сперва отъ дѣйствія ѣдкаго натра изъ глицерина получится этиловый алкоголь (см. выше), а затѣмъ этотъ послѣдній превратится въ іодоформъ.

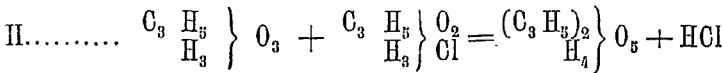
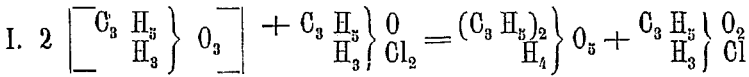
На ряду съ полнымъ ангидридомъ глицерина, глицериновымъ эфиромъ, могутъ стоять не полные ангидриды, происходящіе отъ выдѣ-

1) В. XIV. 1946. 2) Ж. XIV. (2) 210. 3) Loco cit.



ринъ (получится диглицериновый спиртъ), или на диглицериновый спиртъ (образуется триглицериновый спиртъ).

Реакціи эти Lougeço пояснилъ уравненіями;

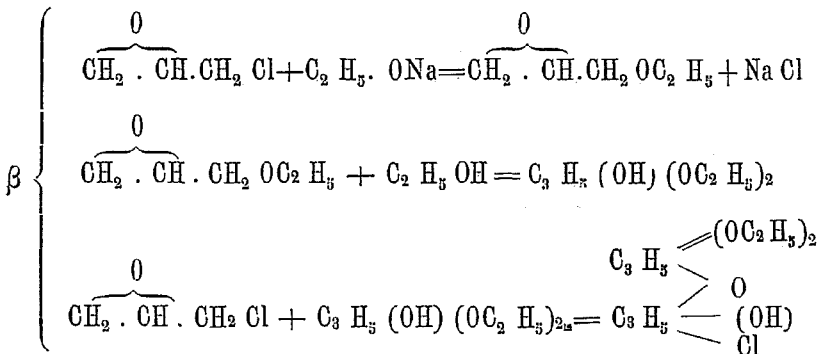


Уравненія эти мы написали въ томъ видѣ, какъ они даны Lougeço, для того, чтобъ показать, какими типическими формулами выражался составъ полиглицериновыхъ спиртовъ. Формулы же (α) строения полиглицериновыхъ спиртовъ, приведенныя нами выше, основаны на томъ, что они получаются изъ монохлоргидрина и глицерина совершенно такъ же, какъ сѣрный эфиръ изъ іодистаго-этила и этилата натрія. Полиглицериновые спирты получаются также при нагрѣваніи глицерина съ эпихлоргидриномъ (Lougeço, Reboul) <sup>1)</sup>.

Полиглицериновые спирты представляютъ густыя жидкости, мало-растворимыя въ холодной водѣ и нерастворимыя въ эфирѣ. Въ качествѣ многоатомныхъ спиртовъ, они способны образовать галоидгидрины, сложные и смѣшанные эфиры.

Галоидгидриновъ извѣстно нѣсколько; они получаются, какъ побочный продуктъ, при добываніи полиглицериновыхъ спиртовъ, и заключаются въ низшихъ фракціяхъ.

Смѣшанные эфиры полиглицериновыхъ спиртовъ получаются при нагрѣваніи (до 200°) съ эпихлоргидриномъ или этилата натрія, или смѣшанныхъ эфировъ глицерина:



Діэтилинхлоргидринъ диглицериноваго спирта.

<sup>1)</sup> А. СХІХ. 233—237.

Пояснивъ уравненіями ( $\beta$ ) реакціи образованія этихъ соединеній, мы не будемъ останавливаться на описаніи способа полученія каждаго изъ нихъ, а соединимъ всѣ извѣстные галондгидрины и этилины поглицериновыхъ спиртовъ, въ слѣдующей таблицѣ:

Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.	Удѣльный вѣсъ.
Триэтилдиглицериновый эфиръ <sup>1)</sup>	$(C_3H_5)_2O \begin{matrix} (OC_2H_5)_3 \\ (OH) \end{matrix}$	290°	1,00 при 14°
Диглицериндихлоргидринъ.	$(C_3H_5)_2O \begin{matrix} (OH)_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$	230°—235°	
Диглицеринмоноклоргидринъ.	$(C_3H_5)_2O \begin{matrix} (OH)^3 \\ Cl \end{matrix}$	270°	
Диглицериндиэтилхлоргидринъ.	$(C_3H_5)_2O \begin{matrix} (OC_2H_5)_2 \\ (OH) \\ Cl \end{matrix}$	285°	1,11 при 17°
Диглицеринацетотрихлоргидринъ <sup>2)</sup> .	$(C_3H_5)_2O_2 \begin{matrix} (OC_2H_5O) \\ Cl_3 \end{matrix}$	190° подъ дав. 20 <sup>mm</sup>	
Триглицеринтетраэтильнъ.	$(C_3H_5)_3O_2 \begin{matrix} (OH) \\ (OC_2H_5)_4 \end{matrix}$	250°—260° при 10 <sup>mm</sup>	1,022 при 74°
Триглицеринацетотетрахлоргидринъ.	$(C_3H_5)_3O_2 \begin{matrix} (OC_2H_5O) \\ Cl_4 \end{matrix}$	260° при 20 <sup>mm</sup>	

Моно — и дихлоргидринъ диглицериноваго спирта, при нагрѣваніи съ твердымъ ѣдкимъ кали до 100°, образуютъ тѣло, состава  $C_6H_{12}O_4$ , которому Lougencо далъ названіе *metaglycérine* или *ruglycside*. Основываясь на способѣ полученія, можно предположить, что это тѣло находится въ такомъ же отношеніи къ диглицериновому спирту, въ какомъ глицидъ — къ глицерину.

1) Эфиръ этотъ при дѣйствиіи  $Ph\ Cl_3$  образуетъ жидкость, кип. при 275°—280°

состава  $\left[ (C_3H_5)_2O \begin{matrix} (OC_2H_5)_3 \\ Cl \end{matrix} \right] (?)$

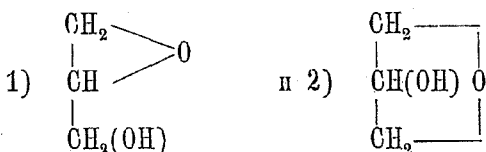
2) Получается при нагрѣваніи хлористаго ацетила съ этихлоргидриномъ. (Truchot. A. CXL, 245).

Къ производнымъ диглицериновыхъ спиртовъ, можетъ быть, относятся и тѣ плохо изслѣдованные бромгидрины и іодгидрины, которые получилъ М. Berthelot, какъ побочные продукты при добываніи бромистыхъ и іодистыхъ производныхъ глицерина. Сюда относятся— 1) тѣло, состава  $C_6 H_9 Br O_2$  (hémibromhydrine), 2) тѣло состава  $C_{18} H_{27} O_7 Br$  (bromhydrine hexaglycérique), и 3) іодгидринъ —  $C_6 H_{11} IO_3$  <sup>1)</sup>.

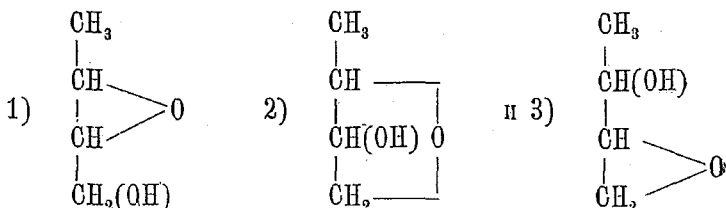
Заканчивая описаніе полиглицериновыхъ спиртовъ и ихъ производныхъ, прибавимъ, что Loureço, въ заключеніи своей обширной статьи, указалъ на то, что реакціи образованія полиглицериновыхъ спиртовъ вполнѣ аналогичны реакціямъ образованія различныхъ фосфорныхъ кислотъ.

### Глицидъ и его производныя.

Глицеринъ, въ составъ частицы котораго входятъ три гидроксила, можно разсматривать, какъ три частицы спирта, соединенныя между собой (Berthelot). Вслѣдствіе этого, атомы водорода въ гидроксилахъ могутъ замѣщаться не только различными алкогольными остатками, но и алкогольнымъ остаткомъ, находящимся въ той же частицѣ, и въ такомъ случаѣ получится тѣло, которое будетъ представлять собой окись одноатомнаго непредѣльнаго спирта. Число подобныхъ окисей, смотря по строенію глицерина, равно или двумъ, или тремъ; такъ, изъ обыкновеннаго глицерина, по теоріи, можно получить двѣ изомерныхъ окиси:



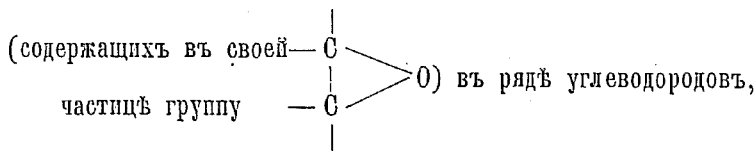
изъ бутенилглицерина  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ —три:



<sup>1)</sup> Chimie org. II. pp. 134—135. 137.

Три изомерныхъ окиси могутъ быть получены изъ всѣхъ глицериновъ, въ которыхъ гидроксилы лежатъ несимметрично. Въ настоящее время извѣстны только такія окиси непредѣльныхъ спиртовъ, въ которыхъ сосѣдніе (если позволено будетъ такое выраженіе), углеродные атомы соединены еще посредствомъ кислороднаго атома.

Такое соединеніе, для обыкновеннаго глицерина, было получено Gegerfeldt'омъ и названо по номенклатурѣ, предложенной Reboul'емъ, глицидомъ. Если сохранить ту номенклатуру, которую употребляютъ для обозначенія подобныхъ соединеній



то глициду нужно дать названіе окиси аллильнаго спирта, потому что, по своему строенію, онъ стоитъ къ послѣднему въ томъ же отношеніи, въ какомъ окись пропиленна находится къ пропилену.

Но въ виду того, что подобныя названія будутъ удлинять и безъ того длинную химическую номенклатуру, удобнѣе всѣмъ окисямъ непредѣльныхъ спиртовъ—дать названіе глицидовъ и прибавлять названіе глицерина, изъ котораго они произошли.

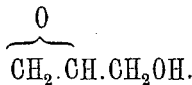
Въ нѣкоторыхъ же случаяхъ первая номенклатура, не смотря на свою длину, можетъ оказаться удобнѣе напр., при глицеринахъ высшихъ рядовъ, гдѣ число изомеровъ очень велико, и номенклатура является поэтому очень запутанной. Для поясненія приведемъ слѣдующій примѣръ: глицидъ гексильнаго глицерина, полученный нами (см. далѣе) изъ ацетохлоргидрина этого глицерина, можно назвать, основываясь на способѣ его полученія, окисью буталлилметилкарбинола, глицеринъ же, ему соответствующій, гидратомъ этой окиси, и тогда само названіе будетъ указывать на строеніе глицерина.

Глицидъ (окись аллильнаго спирта) былъ полученъ сперва Gegerfeldt'омъ <sup>1)</sup>, затѣмъ Hanriot. Нагрѣвая эпихлоргидринъ съ уксуснокислымъ кали, Gegerfeldt получилъ сперва уксусный эфиръ глицидна, а изъ послѣдняго, при омыленіи его въ эфирномъ растворѣ ѳднимъ натромъ, получился глицидъ. Тотъ же глицидъ былъ полу-

<sup>1)</sup> В. XXIII. (1875). 160.

чень Hanriot <sup>1)</sup> при дѣйствіи безводнаго барита на растворъ монохлоргидрина глицерина въ безводномъ эфирѣ.

Глицидъ—подвижная жидкость, кипящая при 161°—163°, (Gegerfeldt) 157°—160° (Hanriot), растворяется во всѣхъ отношеніяхъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Быстро соединяется съ водою, образуя глицерина (Hanriot). Gegerfeldt же указываетъ на то, что это соединеніе происходитъ при нагрѣваніи воднаго раствора, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ на водяной банѣ. Соединяясь съ глицериномъ, глицидъ образуетъ полиглицериновые спирты; съ соляной кислотой быстро соединяется, при чемъ происходитъ значительное выдѣленіе тепла. Онъ также соединяется съ уксусной кислотой. Съ азотной кислотой образуетъ мононитроглицеринъ. Основываясь на формулѣ строенія эпихлоргидрина, изъ котораго онъ получается, а также на его свойствахъ, глицидъ можно разсматривать, какъ окись аллильного спирта и изобразить его строеніе формулою



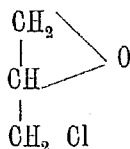
Такимъ образомъ онъ представляетъ одноатомный спиртъ и, какъ таковой, можетъ образовать рядъ галондгидриновъ, смѣшанныхъ и сложныхъ эфировъ. Изъ его галондгидриновъ наиболѣе изученъ—эпихлоргидринъ, являющійся большей частью исходнымъ продуктомъ полученія всѣхъ остальныхъ производныхъ глицида. Мы остановимся нѣсколько подольше на описаніи тѣхъ фактовъ, на основаніи которыхъ выводится формула строенія эпихлоргидрина.

Эпихлоргидринъ былъ полученъ Berthelot и Luca <sup>2)</sup> при нагрѣваніи дихлоргидрина съ газообразнымъ хлористымъ водородомъ, или дымящей соляной кислотой; онъ находится также въ продуктахъ реакціи Ph Cl<sub>2</sub> на глицеринъ. Reboul <sup>3)</sup>, изслѣдовавшій болѣе подробно эпихлоргидринъ и его производныя, получалъ его при дѣйствіи ѣдкаго кали на дихлоргидринъ глицерина. Tolleus и Munder <sup>4)</sup> показали, что точно такъ же его можно получить изъ несимметрическаго дихлоргидрина <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Ch. (3) XVII. 62. См. т. Ж. XII. (2) 42. <sup>2)</sup> Chimie org. II. 120. <sup>3)</sup> A. Spl. I. 221. A. Ch. (3) LX. 5—71. <sup>4)</sup> B. 1871. S. 681. <sup>5)</sup> Болѣе подробно о способѣ полученія см. Claus. B. X. 556. Prevost. J. pr. (2) XII. 160.

Reboul, разсматривавшій эпихлоргидринъ, какъ галондгидринъ двухъ-атомнаго спирта-глицида, показалъ, что онъ соединяется съ водой, галондоводородными кислотами и спиртомъ, при чемъ получаются галондрины, смѣшанные и сложные эфиры глицерина. Reboul пытался получить глицидъ, но неудачно: при дѣйстви воднаго раствора ѣдкаго кали на эпихлоргинъ, получался глицеринъ, при нагрѣваніи же его съ окисью ртути или свинца, въ запаянныхъ трубкахъ, происходилъ взрывъ.

Erlenmeyer <sup>1)</sup> указалъ на то, что гораздо проще разсматривать глицидъ, не какъ двухъатомный спиртъ, а какъ соединеніе, стоящее къ глицерину въ томъ же отношеніи, въ какомъ метафосфорная кислота находится къ обыкновенной фосфорной кислотѣ. Въ 1866 г., Erlenmeyer <sup>2)</sup> изобразилъ строеніе эпихлоргидрина формулой



и такимъ образомъ разсматривалъ эпихлоргидринъ, какъ окись хлористаго аллила. Darmstaedter <sup>3)</sup>, принявъ формулу Erlenmeyer'a, приводитъ въ доказательство ея слѣдующіе факты: 1) образованіе эпихлоргидрина изъ дихлоргидрина вполне аналогично образованію окиси этилена изъ хлоргидрина гликоля; 2) соединяясь съ соляной кислотой, эпихлоргидринъ образуетъ дихлоргидринъ, совершенно подобно тому, какъ окись этилена при такой же реакціи образуетъ монохлоргидринъ гликоля; 3) къ водѣ, къ кислотамъ, къ укусуному ангидриду эпихлоргидринъ относится совершенно такъ же, какъ окись этилена; 4) эпихлоргидринъ, подобно окиси этилена, вытѣсняетъ изъ хлорнаго желѣза и хлористаго магнія окиси соотвѣтствующихъ металловъ, при чемъ самъ превращается въ дихлоргидринъ глицеринъ. Всѣ эти факты заставляютъ принять для эпихлоргидрина формулу предложенную Erlenmeyer'омъ, и разсматривать его, какъ окись хлористаго аллила.

Эпихлоргидринъ представляетъ подвижную жидкость съ характернымъ запахомъ, кип. при 117° подъ давлен. 755,5 мм, при 116,56° (съ попр.). Уд. вѣсъ его  $d_{00}=1,2040$ ;  $d_{500}=1,1633$ . (Darmstaedter). Уд. в.  $d_{00}=1,20313$  (къ водѣ при 4°) (Thorpe). Расширеніе эпи-

1) Zeits. fur. Ch. 1860. 739. 2) A. CXXXIX. 222. 3) A. CXL. VIII. 123.

хлоргидрина отъ 0° до 116° изучалъ Thorpe <sup>1)</sup>. Приведа только нѣкоторыя данныя изъ таблицы Thorpe, мы прибавимъ къ этому средня значенія модуля расширенія  $k$ , вычисленные нами на основаніи этихъ данныхъ:

$t^{\circ}$	0°	40°	80°	110°	
$V$	= 100000	1,04248	1,08950	1,12929	(1,12614)
$k = \frac{V_t - 1}{t \cdot V_t}$	=	0,001019	0,001027	0,001040	

Въ скобкахъ поставлено число, вычисленное по формулѣ

$$V = \frac{100000}{1 - 110 \cdot 0,001019}.$$

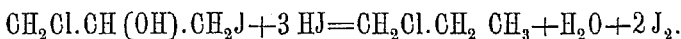
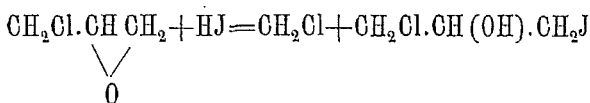
Изъ приведенной таблицы видно, что среднее значеніе модуля  $k$  и здѣсь, какъ у глицерина, не остается постояннымъ, но постепенно увеличивается, хотя меньше, чѣмъ у глицерина. Величина отступленій у эпихлоргидрина отъ идеальной формы расширенія не такъ велика, какъ у глицерина. Причина этого лежитъ, вѣроятно, во первыхъ въ томъ, что частица эпихлоргидрина менѣе сложна (состоитъ изъ 11 атомовъ), чѣмъ частица глицерина (изъ 14 атомовъ), во вторыхъ, въ составъ ея не входитъ ни одного гидроксила.

Эпихлоргидринъ, при нагрѣваніи съ полъобъемомъ воды до 100°, въ продолженіи 36 часовъ, превращается въ моноклоргидринъ, при чемъ образуется небольшое количество дихлоргидрина и глицерина. Образованіе послѣднихъ можно объяснить тѣмъ, что вода не только соединяется съ эпихлоргидриномъ, но и омыляетъ (въ небольшомъ количествѣ) послѣдній, а получающаяся при этомъ соляная кислота соединяется съ эпихлоргидриномъ и даетъ дихлоргидринъ.

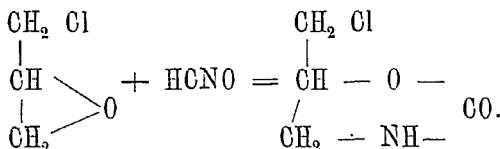
При дѣйствиіи дымящей соляной кислоты эпихлоргидринъ присоединяетъ хлористый водородъ, и получается  $\alpha$ -дихлоргидринъ. <sup>2)</sup> Еще энергичнѣе дѣйствуютъ бромистоводородная и іодистоводородная кислоты; при этомъ получаютъ бромхлоргидринъ и хлоріодгидринъ (Reboul). Если же насытить эпихлоргидринъ газообразнымъ іодистымъ водородомъ при 0°, то происходитъ повышеніе температуры, выдѣ-

1) Soc. 37. 207. 2) О порядкѣ присоединенія атомовъ при этой и подобныхъ реакціяхъ см. послѣднюю главу.

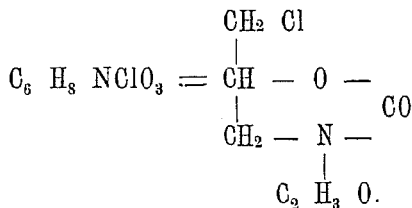
леніе свободнаго іода и образованіе хлористаго нормальнаго пропила, рядомъ съ небольшимъ количествомъ іодистаго пропила (Silva) <sup>1)</sup>:



Соединяясь съ HCN, эпихлоргидринъ образуетъ нитрилъ хлороксибутириновой кислоты. При нагрѣваніи эпихлоргидрина съ воднымъ растворомъ ціановокислаго кали, получается кристаллич. тѣло, плав. при 106°, легко растворимое въ спиртѣ, плохо — въ водѣ. Тѣло это <sup>2)</sup> Alonzo L. Thomsen разсматриваетъ, какъ продуктъ присоединенія ціановой кислоты къ эпихлоргидрину:

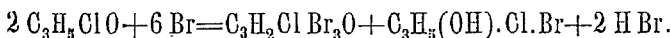


Составъ тѣла подтверждается анализомъ, а нахождение въ немъ имидной группы является очень вѣроятнымъ, такъ какъ при нагрѣваніи до 180° съ укуснымъ ангидридомъ, оно образуетъ тѣло состава



Эпихлоргидринъ при дѣйствіи пятихлористаго фосфора превращается въ трихлоргидринъ, — пятибромистаго фосфора — въ дибромхлоргидринъ.

Бромъ дѣйствуетъ на эпихлоргидринъ по слѣдующему уравненію:



Съ одной стороны получается трибромхлорацетонъ, съ другой — хлорбромгидринъ (?) глицерина. Реакцію эту изучали E. Grimaud и

<sup>1)</sup> В. XIV. 2270. <sup>2)</sup> В. XI. 2136.

Adam <sup>1)</sup>, которые къ нагрѣтому на водяной банѣ эпихлоргидрину прибавляли по каплямъ бромъ. Трибромхлорацетонъ они выдѣлили въ кристаллическомъ видѣ, въ фильтратѣ же отъ кристалловъ они предполагаютъ присутствіе хлорбромгидрина.

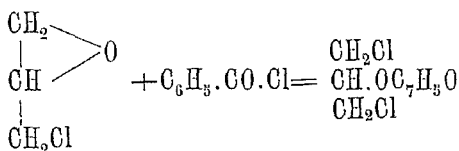
Съ хлорноватистой кислотой эпихлоргидринъ соединяется и образуетъ пропилафицитдихлоргидринъ  $C_3H_6Cl_2O_2$ . (Carius) <sup>2)</sup>.

При нагрѣваніи съ органическими кислотами эпихлоргидринъ присоединяетъ частицу кислоты и превращается въ сложный эфиръ монохлоргидрина, такъ съ уксусной кислотой онъ даетъ ацетохлоргидринъ глицерина (Rebou).

Дѣйствіе на эпихлоргидринъ уксуснаго ангидрида изучали Truchot и Franchimont <sup>3)</sup>. Первый нашелъ, что при нагрѣваніи до  $180^\circ$  этихъ двухъ веществъ въ запаян. труб. получается хлордиацетинъ глицерина. Franchimont же, нагрѣвая эпихлоргидринъ съ уксуснымъ ангидридомъ, въ молекулярныхъ количествахъ, при такихъ же условіяхъ, какъ Truchot, получилъ триацетинъ глицерина и ацетодихлоргидринъ. То же вещество, которое Truchot принялъ за хлордиацетинъ, оказалось, послѣ 13 перегонокъ, смѣсью триацетина и ацетодихлоргидрина. Побочнымъ продуктомъ при этой реакціи является хлористый ацетилъ.

Совершенно подобно уксусному дѣйствуетъ и бензойный ангидридъ, (Romberg) <sup>4)</sup>. Онъ легко растворяется въ эпихлоргидринѣ, съ значительнымъ поглощеніемъ тепла, и послѣ нагрѣванія такого раствора въ воздушной банѣ, въ продолженіи 6—7 часовъ, жидкость густѣетъ; при стояніи на холоду содержимое трубокъ застываетъ въ кристаллическую массу, пропитанную густою жидкостью. Кристаллизацией изъ спирта былъ выдѣленъ изъ этой массы трибензоинъ. Реакцію его образованія Romberg объясняетъ слѣдующимъ образомъ: сначала бензойный ангидридъ образуетъ съ эпихлоргидриномъ монохлордибензоинъ  $C_3H_5(OC_7H_5O)_2Cl$ , который при довольно высокой температурѣ реакціи разлагается на хлористый бензоилъ и бензойный эфиръ глицерида,  $C_3H_5.O.(C_7H_5O)$ , а этотъ послѣдній, соединяясь съ бензойнымъ ангидридомъ, даетъ трибензоинъ. Или же, бензойный ангидридъ прямо вступаетъ въ обмѣнное разложеніе съ эпихлоргидриномъ, образуя тѣ же продукты. Въ обоихъ случаяхъ слѣдуетъ ожидать образованія, рядомъ съ трибензоиномъ и монохлордибензоиномъ, дихлормонобензоина, согласно уравненію:

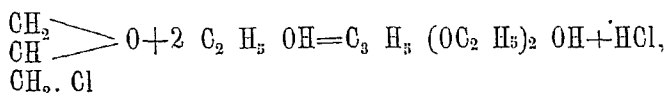
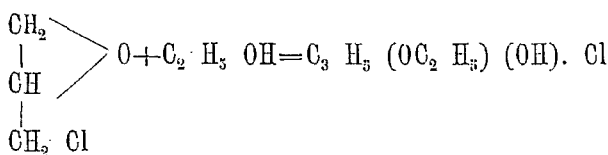
1) Ж. ХП. (2) 263. 2) А. СХХХІV. 73. 3) Rec. trav. chim I. 43—45. 4) Ibidem. p. 46. см. Тамже Ж. XV. (2) 459. В. XVI. 394.



Эти вещества, повидимому, входят въ составъ вышеозначенной густой жидкости, какъ можно судить по опредѣленіямъ хлора, но отдѣлить ихъ другъ отъ друга Romburgh'у не удалось.

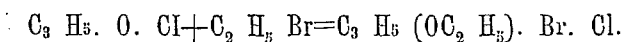
Точно такимъ же образомъ можно объяснить реакцію получения триацетина, при дѣйствіи уксуснаго ангидрида на эпихлоргидринъ, тѣмъ болѣе, что образованіе ацетодихлоргидрина, при нагрѣваніи до 100° хлористаго ацетила съ эпихлоргидриномъ, наблюдалъ еще Trichot.

При нагрѣваніи съ этильнымъ спиртомъ эпихлоргидринъ, присоединяя частицу спирта, образуетъ главнымъ образомъ этилхлоргидринъ глицерина, но, какъ побочные продукты, при этомъ получаютъ дихлоргидринъ и диэтильнъ глицерина:



Съ изоамильнымъ спиртомъ реакція идетъ въ томъ же направленіи: получается изоамилхлоргидринъ и немного дихлоргидрина.

Дѣйствіе на эпихлоргидринъ бромистаго этила вполне аналогично дѣйствію бромистаго водорода. При нагрѣваніи смѣси его съ эпихлоргидриномъ до 200°, происходитъ присоединеніе бромистаго этила, и получается хлорбромэтильнъ:



Нагрѣваніе эпихлоргидрина со спиртовымъ растворомъ этилята натрія ведетъ, какъ мы видѣли, къ образованію эфировъ полиглицериновыхъ спиртовъ.

Хлоръ въ эпихлоргидринѣ можетъ вступать въ обмѣнное разложе-  
 ніе; такъ, при дѣйствіи КСу, получается эпициангидринъ  $\overbrace{\text{СН}_2 \text{ СН}}$ .

$\text{CH}_2 \text{CN}$  — нитрилъ эпихлоридинкарбоновой кислоты, при дѣйстви хлоромравейнаго эфира и амальгамынатрія—этильный эфиръ эпихлоридинкарбоновой кислоты (объ этихъ соединеніяхъ см. далѣе), при нагрѣваніи съ уксунокислымъ кали—уксусный эфиръ глицида (Gegerfeldt).

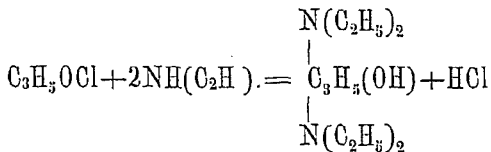
Уксунокислый натрій относится къ эпихлоридрину нѣсколько иначе: при кипяченіи смѣси спиртоваго раствора этихъ тѣлъ получаютъ полиглициды ( $\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$ )<sub>3</sub> съ точ. кип.  $240^\circ$ — $260^\circ$ , и главнымъ образомъ диглицидъ.

При дѣйстви раствора амміака въ абсолютномъ спиртѣ на эпихлоридринъ получается бѣлое камедобразное вещество,  $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{NO}_2 \text{Cl}$ —гемихлоридраидъ (Reboul). Это же вещество получается, если пропускать сухой амміакъ въ эпихлоридринъ (см. далѣе).

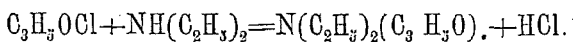
Къ третичнымъ аминамъ эпихлоридринъ относится, подобно іодистому этилу. Такъ Reboul <sup>1)</sup> нашель, что при нагрѣваніи на водяной банѣ смѣси эпихлоридрина и триметиламина, получается, въ видѣ густаго сиропа, тѣло состава ( $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}$ ) ( $\text{C}_2 \text{H}_5$ )<sub>3</sub> N.Cl. Соединяясь съ  $\text{PtCl}_4$ , оно образуетъ кристаллическую соль ( $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O} \cdot (\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{N} \cdot \text{Cl}$ )<sub>2</sub>  $\text{PtCl}_4$ . Отъ дѣйствія окиси серебра, оно превращается въ густой сиропъ, обладающій сильно щелочными свойствами.

Если смѣшать эпихлоридринъ съ этиламиномъ, то масса до того сильно разогрѣвается, что можетъ произойти взрывъ, если тщательно не охлаждать ее. Продуктомъ реакціи является гидроксаллилдидиэтилдиаминъ,  $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH}) (\text{C}_2 \text{H}_5)_2 \text{N}_2$  въ видѣ густаго, растворимаго въ водѣ масла, кипящаго при  $185^\circ$ .

Съ диэтиламиномъ реакція идетъ аналогично: получается гидроксаллилдитетрэтилдиаминъ,  $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH}) (\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}_2$ :



и кромѣ него—оксаллилдидиэтилдиаминъ:



Слѣдовательно, диэтиламинъ не только замѣщаетъ хлоръ, но и присоединяется къ эпихлоридрину.

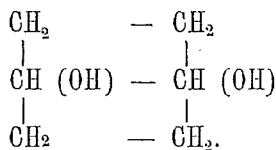
<sup>1)</sup> J. 1881. 510.

Гидрохлоридтетраэтилдиамина—по своей способности соединяться съ 2 ч.  $C_2H_5J$ , 2 ч.  $C_2H_5Br$  и 1 част.  $C_2H_4Br_2$ —является третичнымъ дпиаминомъ (Reboul <sup>1)</sup>).

Дѣйствіе на эпихлоргидринъ ароматическихъ аминовъ—началъ изучать J. von Hoermann <sup>2)</sup>, который сообщилъ, что при этомъ получаются красящія вещества. Такъ какъ объ этой работѣ есть только предварительное сообщеніе, въ которомъ не приведено ни одного анализа, то мы не будемъ на ней останавливаться.

Чтобы покончить съ описаніемъ эпихлоргидрина, намъ остается сказать о дѣйствіи на него—металлическаго натрія и о реакціи іодистаго аллила и цинка.

Если оставить эпихлоргидринъ съ натріемъ въ тепломъ мѣстѣ, то образуется послѣ довольно долгаго времени тѣло состава  $C_6H_{10}O_2$ . Тѣло это представляетъ масло, дающее съ хлористымъ натріемъ кристаллическое соединеніе  $C_6H_{10}O_2 + 2 Na Cl$ . (Reboul). При дѣйствіи натрія на эфирный растворъ эпихлоргидрина получается масло, кип.  $218^\circ—220^\circ$ . При фракціонировкѣ оно было раздѣлено на фракціи: I)  $218^\circ—220^\circ$  II)  $220^\circ—221^\circ$ . Обѣ фракціи имѣли одинаковый составъ съ аллильнымъ спиртомъ; строеніе полученнаго тѣла Hübner и Müller изображаютъ формулой <sup>3)</sup>.



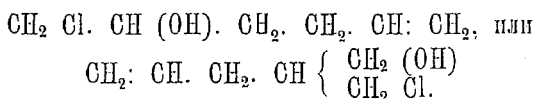
Трудно сказать, насколько вѣрна эта формула, тѣмъ болѣе, что, очевидно, Hübner и Müller не имѣли въ рукахъ чистаго вещества.

Конденсація эпихлоргидрина происходитъ подѣ влияніемъ не только металлическаго натрія, но и алкогольнаго раствора ѣдкаго кали. При этомъ получается тѣло, кипящее при  $186^\circ$ , раств. въ водѣ и другихъ растворителяхъ, уд. в. 0,9629 при  $20^\circ C$ .; плотность пара 4,55. Съ хлористымъ ацетиломъ вступаетъ въ реакцію съ выдѣленіемъ HCl; анализъ этого послѣдняго указалъ на одноатомность спирта, которому В. М. Петріевъ и Околовичъ <sup>4)</sup>, получившіе его, придали слѣдующую формулу:  $C_6H_{10}O_2$ . При окисленіи этого

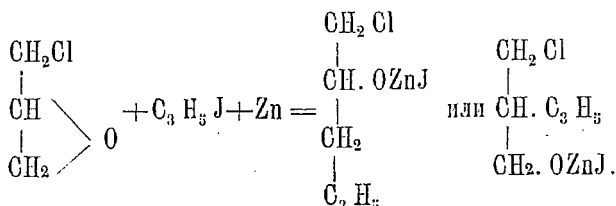
1) В. XVII. 45. Ж. XVII. (2) 34. 2) В. XV. 1541. 3) А. CLIX. 186, см. т. J. 1870. 4) Ж. XV. (2) 378.

спирта получилась жидкая кислота, вѣроятно, трехъосновная. Ближе спиртъ не изслѣдованъ.

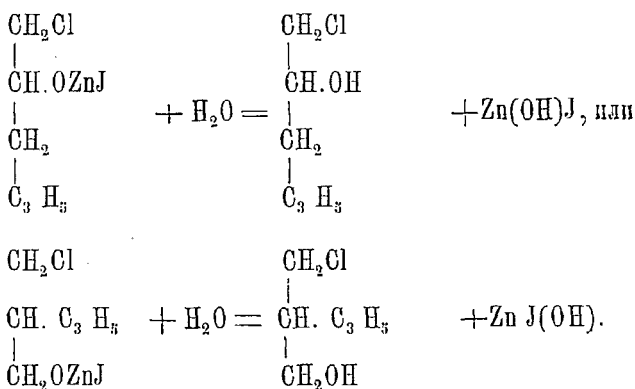
Мих. Лопаткинъ, въ лаб. проф. А. М. Зайцева, изслѣдовалъ продуктъ реакціи іодистаго аллила и цинка на эпихлоргидринъ. <sup>1)</sup> Продуктомъ этой реакціи является непредѣльный хлороспиртъ  $C_6H_{11}ClO$ , который при окисленіи даетъ хлороксивалерьяновую к.,  $C_5H_9ClO_3$ . На основаніи этого полученный спиртъ можно разсматривать, какъ непредѣльный хлорозамѣщенный, или



Реакція же его образованія совершается по слѣдующимъ уравненіямъ:



а послѣ разложенія продукта водой:



Какой изомеръ представляетъ полученный спиртъ—вопросъ пока открытый.

<sup>1)</sup> Ж. XV. 514. XVI. 740.

Эпибромгидринъ получается при дѣйстви на дибромгидринъ алкогольнаго раствора ѣдкаго кали (Reboul). Образованіе его замѣчается также при перегонкѣ продукта присоединенія Br къ ацетону  $C_3H_6Br_2O$ . (Linemann) <sup>1)</sup>. Кипитъ онъ при  $138^{\circ}$ — $140^{\circ}$ . Удѣльный в. 1,615 при  $14^{\circ}$ .

Соединяясь съ дымящей соляной кислотой, онъ даетъ тотъ же хлорбромгидринъ, который получается при дѣйстви на эпихлоргидринъ бромистоводородной кислоты. Отсюда строеніе хлорбромгидрина  $CH_2 Br. CH(OH). CH_2 Cl$ .

Эпиподгидринъ полученъ Reboul'емъ — реакціей обмѣннаго разложенія изъ эпихлоргидрина и сухаго KJ, при  $100^{\circ}$ . Кип. при  $160^{\circ}$ — $180^{\circ}$ . Къ галондороднымъ кислотамъ относится такъ же какъ эпибромгидринъ.

Изъ смѣшанныхъ эфировъ глицида извѣстенъ  $\overbrace{CH_2. CH}^O$  эпипэтилицъ  $CH_2 OS_2 H_3$ , тѣло, полученное при дѣйстви ѣдкаго кали на этилхлоргидринъ (Reboul). Приятно пахнущая жидкость, кип.  $128^{\circ}$ — $129^{\circ}$ . Соединяясь съ HCl, HBr и HI, образуетъ этилгалондгидрины, пятихлористый фосфоръ превращаетъ его въ этилдихлоргидринъ.

Сложныя эфиры глицида можно получить обмѣннымъ разложеніемъ калийныхъ или серебряныхъ солей жирныхъ кислотъ и эпихлоргидрина. Такъ, напр., полученъ уксусный эфиръ глицида, кип. при  $168^{\circ}$ — $169^{\circ}$  (Gegerfeldt) <sup>2)</sup>. Кромѣ уксуснаго извѣстенъ еще глицидный эфиръ пировиноградной кислоты, получаемый весьма различными способами. Такъ, Schlagdenhauffen <sup>3)</sup>, при перегонкѣ винной кислоты и глицерина, получилъ кристаллическое тѣло, плав. при  $78^{\circ}$ , кипящ. около  $240^{\circ}$ , состава  $C_6 H_{10} O_3$ , которому онъ далъ названіе ruginine. Böttinger <sup>4)</sup> между продуктами сухой перегонки глицериновой кислоты нашелъ тѣло, по своимъ свойствамъ и составу близко подходящее къ ruginine'у. Тѣло это, способное давать соли, онъ назвалъ Glucivinsäure. Наконецъ, въ 1885 г., глицидный эфиръ пировиноградной кислоты былъ полученъ, съ одной стороны Kosta Jowanowitsch'емъ <sup>5)</sup> при перегонкѣ смѣси винной кислоты и глицерина, съ другой—Ferdinand'омъ Erhart'омъ <sup>6)</sup> при перегонкѣ глицериновой кислоты и глицерина.

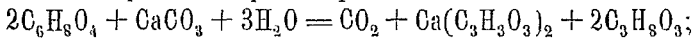
1) А. СХХV. 310. 2) L. с. 3) С. R. 74. 672. 4) В. XIV. 316. 5) Sitz. Wien. Ak. XCII. 222 см. т. В. XVIII. R. 608. 6) Ibidem. 356.

Первый нагревалъ смѣсь 8 частей винной кислоты и 10 ч. глицерина до 140°, и, по окончаніи выдѣленія газовъ, подвергалъ ее перегонкѣ изъ реторты.

Изъ части, переходившей 200°—260°, былъ выдѣленъ кристалли-

ческій продуктъ, состава  $\overbrace{\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2}^{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

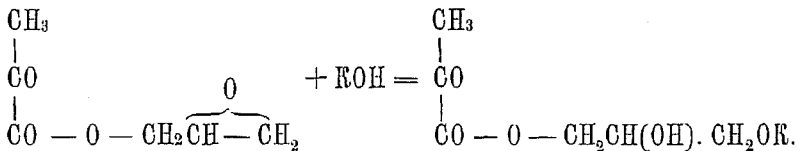
Въ доказательство такого строенія можно привести слѣдующее: 1) при кипяченіи съ водой и углекислымъ кальціемъ, тѣло это распадается на глицеринъ и пировинограднокислый кальцій:



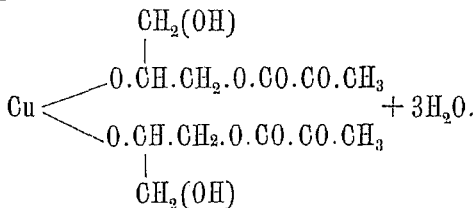
2) при нагреваніи его съ водой и амальгамой натрія, получается молочнокислый натрій.

Эфиръ, полученный Jowanowitsh'емъ, представляетъ кристаллическое тѣло <sup>1)</sup>, плавящееся при 78° (безъ поправки).

Ferdinand Erhart, получалъ то же тѣло при перегонкѣ смѣси глицериновой кислоты и глицерина, взятыхъ въ молекулярныхъ количествахъ. Кристаллич. тѣло, полученное имъ, плав. при 82°, кипитъ (безъ разложенія) при 240°—241°. Оно способно соединяться съ ѣдкими щелочами, давая солеобразныя соединенія (алкоголяты):



Съ гидратами окисей кальція, мѣди и серебра образуются подобныя же соединенія. Строеніе и составъ соединенія мѣди, Erhard изображаетъ формулой:



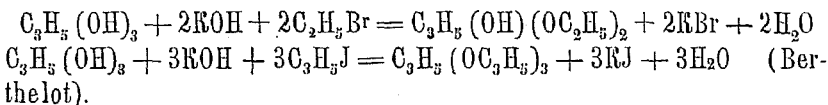
На основаніи своихъ изслѣдованій, Erhard приходитъ къ тому выводу, что полученная Böttinger'омъ Glycuvinsäure, и pyruvine Schagdenhauffer'a есть ни что иное, какъ глицидный эфиръ пировиноградной кислоты.

<sup>1)</sup> Результаты кристаллографическихъ изслѣден. см. 1. с.

Образованіе же послѣдняго, при перегонкѣ винной кислоты и глицерина—объясняется тѣмъ, что сперва винная кислота отъ дѣйствія глицерина распадается на глицериновую кислоту и  $\text{CO}_2$  (подобно тому, какъ щавелевая кислота, при такой же реакціи, даетъ муравьиную и угольную кислоты), а затѣмъ уже глицериновая кислота и глицеринъ превращаются въ глицидный эфиръ пировиноградной кислоты.

### Смѣшанные эфиры глицерина.

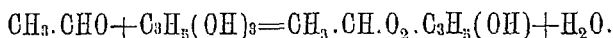
Смѣшанные эфиры глицерина, какъ мы уже видѣли, могутъ образоваться при прямомъ дѣйствіи спиртовъ на эпигалондгидрины, затѣмъ они получаютъ при нагреваніи алкоголятовъ натрія съ галондгидринами глицерина, и наконецъ, при дѣйствіи на глицеринъ ѣдкого кали и бромистыхъ и іодистыхъ алкиловъ, напр. бромистаго этила, іодистаго аллила.



Не останавливаясь на описаніи способа полученія каждаго изъ эфировъ, мы сопоставимъ ихъ въ слѣдующей таблицѣ:

Названіе.	Ф о р м у л а.	Удѣльный вѣсъ.	Точка кипѣнія.
Метилглицериновый эфиръ (метилнъ).	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$	1,10 при $70^\circ$	$215^\circ$
Этилглицериновый эфиръ (этилнъ).	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$		$225^\circ\text{—}230^\circ$
Диэтилглицериновый эфиръ (диэтилнъ).	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,92	$191^\circ$
Триэтилглицериновый эфиръ (триэтилнъ).	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	0,98	$185^\circ$
Изоамилглицериновый эфиръ.	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$	0,907 при $9^\circ$	$260^\circ\text{—}262^\circ$
Днизоамилглицериновый эфиръ.	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$	0,92	$272^\circ\text{—}274^\circ$
Этилизоамилглицериновый эфиръ.	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_5\text{H}_{11})$	1,1160( $0^\circ$ )	$238^\circ\text{—}240^\circ$
Моноаллилинъ.	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{OC}_3\text{H}_7)$	1,1013( $25^\circ$ )	$240^\circ$
Триаллилинъ.	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$		$232^\circ$

Въ смѣшаннымъ же эфирамъ глицерина можно отнести такъ называемые глицерали, полученные Гарницкимъ и Меншуткинымъ, при нагреваніи до 180°, въ запаянныхъ трубкахъ, молекулярныхъ количествъ глицерина и альдегидовъ:



Такъ были получены:

	Точ. кип.	Уд. вѣсъ.
ацетоглицераль $\text{С}_3\text{Н}_5(\text{ОН}).\text{О}_2.\text{СН}.\text{СН}_3$	184°—188°	1,081 при 0°
бензоглицераль $\text{С}_3\text{Н}_5(\text{ОН}).\text{О}_2\text{СНС}_6\text{Н}_5$	190°—200° при 20 <sup>мм</sup>	
валероглицераль $\text{С}_3\text{Н}_5(\text{ОН}).\text{О}_2\text{СНС}_4\text{Н}_9$	224°—228°	1,027 при 0°

---

### Г Л А В А III.

Общая формула для выражения числа глицеридовъ для глицериновъ различного строенія.—  
Сложные эфиры неорганическихъ кислотъ.—Сложные эфиры органическихъ кислотъ.

Глицерины, какъ спирты трехъатомные, могутъ образовать три ряда сложныхъ эфировъ, черезъ замѣщеніе кислотнымъ радикаломъ водорода въ одномъ, въ двухъ и въ трехъ гидроксилахъ. Кислотные радикалы, входящіе въ составъ ди- и три-глицеридовъ, могутъ быть или одинаковы, или различны.

По Berthelot <sup>1)</sup> число всѣхъ возможныхъ глицеридовъ для  $n$  кислотъ выражается слѣдующей формулой:

$$N = n + \frac{n(n+1)}{1 \cdot 2} + \frac{n(n+1)(n+2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots I$$

( $N$ —число возможныхъ глицеридовъ, а  $n$ —число кислотъ, образующихъ глицериды).

Первый членъ формулы (I) обозначаетъ число моноглицеридовъ, второй—диглицеридовъ, третій триглицеридовъ. Принимая число известныхъ кислотъ за 1000, какъ дѣлаетъ это Berthelot, мы получимъ для  $N$  довольно значительную цифру въ 167668500. Но число это должно быть еще больше, если принять во вниманіе всѣ случаи изомеріи глицеридовъ, возможные по теоріи строенія.

Общее выраженіе для числа изомерныхъ глицеридовъ можно легко вывести, основываясь на вышеприведенной формулѣ (I).

Формулу эту можно представить въ слѣдующемъ видѣ:

$$N = n + \left[ n + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} \right] + \left[ n + n(n-1) + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right] \dots II$$

<sup>1)</sup> Chimie organique, fondée sur la synthèse II. p. 33.

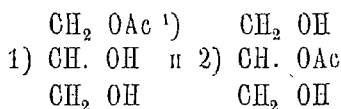
$n$ —выражаетъ число моно, ди и три глицеридовъ съ одинаковыми кислотными радикалами,

$\frac{n \cdot (n - 1)}{1 \cdot 2}$  —будетъ выражать число диглицеридовъ съ различными кислотными радикалами;

$n \cdot (n - 1)$  — число триглицеридовъ съ такими кислотными радикалами, изъ которыхъ только 2 одинаковыхъ, наконецъ

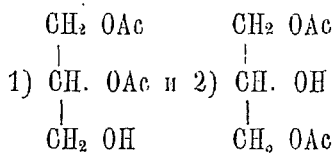
$\frac{n \cdot (n - 1) \cdot (n - 2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$  —число триглицеридовъ съ тремя различными кислотными радикалами.

Моноглицеридовъ для каждой кислоты можетъ быть два:



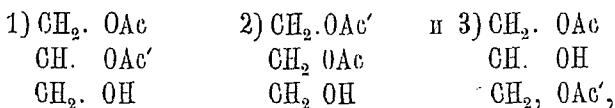
отсюда для  $n$  кислотъ число моноглицеридовъ будетъ равно  $2n$

Диглицеридовъ съ одинаковыми кислотными радикалами, тоже возможны два изомера для каждой кислоты:



и число такихъ диглицеридовъ для  $n$  кислотъ будетъ равно  $2n$

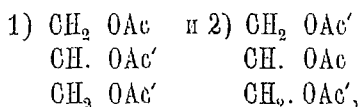
Диглицеридовъ съ двумя различными кислотными радикалами для каждой пары кислотъ возможны три изомера:



следовательно число всѣхъ такихъ изомерныхъ диглицеридовъ для  $n$  кислотъ будетъ  $\frac{3 \cdot n \cdot (n - 1)}{1 \cdot 2}$

Для триглицерида съ одинаковыми кислотными радикалами изомерія невозможна, и поэтому число такихъ триглицеридовъ для  $n$  кислотъ будетъ равно  $n$ , для каждого же изъ триглицеридовъ, въ которыхъ два одинаковыхъ кислотныхъ радикаловъ, число изомеровъ будетъ равно двумъ:

1) Ac—въ этой и слѣдующихъ формулахъ означаетъ какой либо кислотный радикалъ.



а слѣдовательно съ  $n$  кислотами можетъ образоваться  $2n(n-1)$  такихъ триглицеридовъ.

Наконецъ для каждаго изъ триглицеридовъ съ тремя различными кислотными радикалами возможны три изомера, а слѣдовательно число такихъ триглицеридовъ будетъ  $\frac{3 \cdot n \cdot (n-1) \cdot (n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$

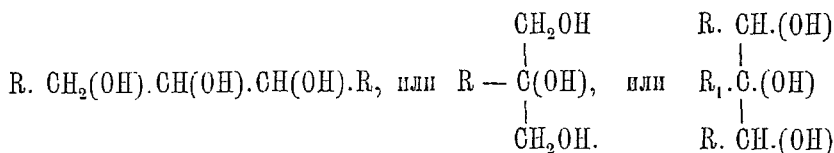
Соединяя всѣ полученные выраженія въ одно, мы получимъ слѣдующую формулу, выражающую число всѣхъ возможныхъ глицеридовъ для  $n$  кислотъ

$$N = 2n + \left[ 2n + \frac{3 \cdot n \cdot (n-1)}{1 \cdot 2} \right] + \left[ n + 2n(n-1) + \frac{3 \cdot n \cdot (n-1) \cdot (n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \right] \dots \text{III.}$$

$$N = 2n + \frac{n(3n+1)}{2} + \frac{n^2(n+1)}{2} = \frac{n^3 + 4n^2 + 5n}{2} \dots \text{IV}^{\circ}$$

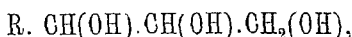
Первый членъ (IV<sup>o</sup>) формулы представляетъ число изомерныхъ моноглицеридовъ, второй — диглицеридовъ, третій — триглицеридовъ. Полагая  $n=3$ ,  $N=39$ ;  $n=100$ ,  $N=520250$ ;  $n=1000$ ,  $N=502002500$ .

Формула нами выведенная можетъ служить только для вычисленія числа возможныхъ глицеридовъ для пропенилъ глицерина (или обыкновеннаго глицерина) или же для глицериновъ формулы



(R<sub>1</sub> означаетъ какой либо углеводородый радикалъ).

Для каждаго глицерина легко можно вывести такую же общую формулу, лишь бы только было извѣстно строеніе глицерина, такъ для глицерина, строенія



(R—какой либо углеводородной радикалъ, если  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , то мы имѣемъ феноглицеринъ, или стицеринъ) формула, выражающая число всѣхъ изомерныхъ глицеридовъ для  $n$  кислотъ легко выводится изъ формулы (II):

$$N = n + \left[ n + \frac{n(n-1)}{2} \right] + \left[ n + n(n-1) + \frac{n(n-1)(n-2)}{2 \cdot 3} \right]$$

Для каждаго изъ моноглицеридовъ возможны три изомера:

- 1) R. CH. (OAc). CH. (OH). CH<sub>2</sub>. (OH).
- 2) R. CH. (OH). CH. (OAc). CH<sub>2</sub>. (OH).
- 3) R. CH. (OH). CH. (OH). CH<sub>2</sub>. (OAc).

и поэтому число n замѣнится 3n; для каждаго изъ диглицеридовъ съ одинаковыми кислотными радикалами тоже возможны 3 изомера:

- 1) R. CH. (OAc). CH. (OAc). CH<sub>2</sub> (OH).
- 2) R. CH. (OH). CH. (OAc). CH<sub>2</sub> (OAc).
- 3) R. CH. (OAc). CH. (OH). CH<sub>2</sub> (OAc).

отсюда число подобныхъ диглицеридовъ для n кислотъ будетъ равно 3n.

Для каждаго изъ диглицеридовъ съ различными кислотными радикалами возможны шесть изомеровъ:

- 1) R. CH. OAc. CH. OAc'. CH<sub>2</sub>. OH.
- 2) R. CH. OAc'. CH. OAc. CH<sub>2</sub>. (OH).
- 3) R. CH. OAc. CH. (OH). CH<sub>2</sub>. OAc'.
- 4) R. CH. OAc'. CH. OH. CH<sub>2</sub>. OAc.
- 5) R. CH. (OH). CH. (OAc). CH<sub>2</sub>. (OAc').
- 6) R. CH. (OH). CH. (OAc'). CH<sub>2</sub>. (OAc).

и поэтому число  $\frac{n(n-1)}{2}$  замѣнится  $\frac{6n(n-1)}{2} = 3n(n-1)$

Число триглицеридовъ съ одинаковыми кислотными радикалами, очевидно, равно n; для каждаго же изъ триглицеридовъ, въ которыхъ два кислотныхъ радикала одинаковы, возможны три изомера:

- 1) R. CH. OAc. CH. OAc. CH<sub>2</sub>. OAc'.
- 2) R. CH. OAc. CH. OAc'. CH<sub>2</sub>. OAc.
- 3) R. CH. OAc'. CH. OAc. CH<sub>2</sub>. OAc.

отсюда число изомеровъ подобныхъ триглицеридовъ для n кислотъ равно 3n(n-1). Наконецъ, для каждаго изъ триглицеридовъ, въ которомъ всѣ кислотные радикалы различны, возможны 6 изомеровъ:

- 1) R. CH. OAc'. CH. OAc''. CH<sub>2</sub>. OAc'''.
- 2) R. CH. OAc''. CH. OAc'. CH<sub>2</sub>. OAc'''.
- 3) R. CH. OAc'. CH. OAc'''. CH<sub>2</sub>. OAc''.
- 4) R. CH. OAc''. CH. OAc'''. CH<sub>2</sub>. OAc'.
- 5) R. CH. OAc'''. CH. OAc''. CH<sub>2</sub>. OAc'.
- 6) R. CH. OAc'''. CH. OAc'. CH<sub>2</sub>. OAc''.

и такимъ образомъ  $\frac{n(n-1)(n-2)}{2 \cdot 3}$  замѣнится  $\frac{6n(n-1)(n-2)}{2 \cdot 3}$  или

n(n-1)(n-2).

Соединяя нами выведенныя выраженія въ одно, мы получимъ слѣдующую формулу, для числа всѣхъ возможныхъ глицеридовъ глицерина общей формулы  $R.CH.(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ :

$$N_r = 3n + [3n + 3n(n-1)] + [n + 3n(n-1) + n(n-1)(n-2)];$$

$$N_r = 3n + 3n^2 + n^3 \quad Y.$$

$3n$  — выражаетъ число изомерныхъ моноглицеридовъ,  $3n^2$  — число диглицеридовъ и  $n^3$  — число триглицеридовъ. Если  $n = 3$ , то  $N_r = 63$ ;  $n = 100$ ,  $N_r = 1030300$ ;  $n = 1000$ ;  $N_r = 1003003000$ .

Не трудно видѣть, что формула  $Y$  можетъ служить для вычисленія числа изомерныхъ глицеридовъ не только для глицериновъ общей формулы  $R.CH_2(OH).CH(OH)CH_2OH$ , но и для другихъ первичнодвувторичныхъ глицериновъ, напримѣръ для гексепилглицерина, строенія  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ .

Таже формула будетъ служить для глицериновъ общей формулы  $R.CH.(OH).CH.(OH).CH.(OH.R_1)$ , точно также какъ и для третично-вторично-первичныхъ глицериновъ, напр. для гексилнаго глицерина, полученнаго П. П. Орловымъ,  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(OH).(CH_3)_2$ .

Итакъ съ помощью формулъ  $IV$  и  $V$ , можно вычислять число изомерныхъ глицеридовъ глицериновъ всевозможнаго строенія. Формула же  $I$ , выведенная Berthelot, можетъ служить для вычисленія числа глицеридовъ, образованныхъ глицеринами формулы  $R.C.(CH_2OH)_3$ .

Такихъ глицериновъ, трипервичныхъ, еще не получено; простѣйшимъ

изъ нихъ будетъ трикарбинолъ метанъ  $CH \begin{cases} \swarrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \\ \swarrow CH_2OH \end{cases}$ , слѣдующимъ

за нимъ будетъ  $CH_3.C \begin{cases} \swarrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \\ \swarrow CH_2OH \end{cases}$ . Въ виду равноцѣнности всѣхъ кар-

биноловъ, для глицериновъ такого строенія невозможно изомерныхъ глицеридовъ, и поэтому формула  $(I)$  можетъ служить для выраженія числа глицеридовъ.

Прежде чѣмъ перейти къ описанію сложныхъ эфировъ, образованныхъ кислородъ содержащими кислотами, мы опишемъ извѣстныя галоидгидрины глицерина. Число возможныхъ галоидгидриновъ по формулѣ  $IV$  равно 39, извѣстно же ихъ много меньше.

Галоидгидрины получаютъ или при дѣйствіи на глицеринъ соответствующихъ галоидоводородныхъ кислотъ, или галоидныхъ соединений фосфора. Такимъ путемъ не могутъ быть получены іодгидрины. (См. стр. 30).

Монохлоргидриновъ глицерина, по теоріи, можетъ быть два. Оба они извѣстны и получаютъ одновременно, если глицеринъ насытитъ сухимъ хлористоводороднымъ газомъ при слабомъ нагрѣваніи и затѣмъ нагрѣвать, въ продолженіи 100 часовъ, въ запаянныхъ трубкахъ, на водяной банѣ. (Harriot).

Раздѣляютъ ихъ фракціонировкой подѣ уменьшеннымъ давленіемъ:  $\alpha$  — монохлоргидринъ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ .  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$  переходитъ при  $139^\circ$  подѣ давлен.  $18^{\text{mm}}$ — $20^{\text{mm}}$ ,  $\beta$ —монохлоргидринъ, получающійся въ очень небольшомъ количествѣ, кипитъ при  $146^\circ$  подѣ тѣмъ давленіемъ;  $\alpha$ —монохлоргидринъ получается также при нагрѣваніи эпихлоргидрина съ водой, въ продолженіи одного дня.  $\beta$ —монохлоргидринъ можетъ быть полученъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ аллильному спирту (Henry) <sup>2)</sup>.

Дихлоргидриновъ извѣстно тоже два:  $\alpha$ —дихлоргидринъ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ .  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ .  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , или вторичный, и  $\beta$ —дихлоргидринъ  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$ .  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ .  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  — первичный.

$\alpha$  — дихлоргидринъ получается при дѣйствіи пятихлористаго фосфора или хлористой сѣры <sup>3)</sup> на глицеринъ, или же при нагрѣваніи смѣси уксусной кислоты и глицерина, насыщенной хлористымъ водородомъ.

Tollens, Hübner и Müller <sup>4)</sup> полагали, что при этомъ получается смѣсь двухъ изомерныхъ дихлоргидриновъ, но изслѣдованія проф. В. В. Марковникова <sup>5)</sup> показали, что при этой реакціи получается  $\alpha$ —дихлоргидринъ и ацетохлоргидринъ.

$\beta$ —дихлоргидринъ получается при дѣйствіи или хлора на аллильный спиртъ, или же хлорноватистой кислоты на хлористый аллиль.

Трихлоргидринъ — можетъ быть полученъ изъ эпихлоргидрина и хлоргидриновъ, при дѣйствіи на нихъ пятихлористаго фосфора.

Бромгидриновъ глицериновъ извѣстно 4: 1)  $\alpha$ —монобромгидринъ, 2)  $\alpha$ —дибромгидринъ, 3)  $\beta$ —дибромгидринъ и 4) трибромгидринъ.

Получаются они совершенно такъ же, какъ хлоргидрины, изъ глицерина и соответствующихъ бромистыхъ соединенийъ.

Иодгидрины могутъ быть получены изъ хлоргидриновъ обмѣннымъ разложеніемъ съ КJ. Извѣстно только, <sup>6)</sup> 1)  $\alpha$ —иодгидринъ,  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ .

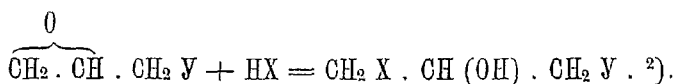
1) A. ch. (5) XVII. 62. См. т. Ж. XII. (2). 42. 0 полученіи галогидриновъ, см. т. Berthelot. Chim. organique. II. 116—127.

2) В. 1870. 351. 3) Carius. A. CXXII. 73. 4) J. 1870. 5) A. 208. 389. 6) Henry. В. 1870. S. 351.

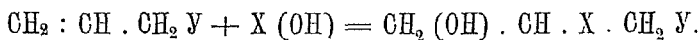
СН (ОН). СН<sub>2</sub> I, 2) α—диодгидринъ 1) и 3) β — диодгидринъ. Последній получается при прямомъ дѣйствиі іода на аллильный спиртъ.

Кромѣ этихъ галоидгидриновъ извѣстны галоидгидрины, происшедшіе черезъ замѣщеніе гидроксильныхъ въ глицеринѣ различными галоидами. Не описывая отдѣльно способъ полученія каждаго изъ нихъ, укажемъ только на общіе способы ихъ полученія.

I. При дѣйствиі на эпигалоидгидринъ галоидоводородной кислоты, при чемъ галоиды въ этихъ соединеніяхъ различны, получается галоидгидринъ глицерина, СН<sub>2</sub> X. СН (ОН). СН<sub>2</sub> Y:



II. При дѣйствиі хлорноватистой или бромноватистой кислотъ на аллильный производный, получаютъ галоидгидрины СН<sub>2</sub> ОН. СН X . СН<sub>2</sub> Y (?) (Henry).



III. Пятихлористый и пятибромистый фосфоръ, реагируя на эпигалоидгидрины—даютъ дихлорбромгидринъ и дибромхлоргидринъ. Эти же галоидгидрины получаютъ при прямомъ присоединеніи хлора къ бромистому аллилу и брома къ хлористому аллилу.

IV. Хлористый іодъ дѣйствуетъ въ водномъ растворѣ на хлористый, или бромистый аллилъ, и при этомъ образуются такіе галоидгидрины, у которыхъ іодъ находится у средняго углероднаго атома 3).

Мы сопоставимъ всё извѣстные галоидгидрины въ слѣдующей таблицѣ, присоединивъ къ ней таблицу смѣшанныхъ эфировъ галоидгидриновъ, получаемыхъ или при нагрѣваніи эпигалоидгидриновъ со спиртами, или при соединеніи смѣшанныхъ эфировъ аллильного спирта съ галоидами.

1) Claus. CLXVIII. 24. 2) О порядкѣ присоединенія атомовъ при этой и слѣд. реакціяхъ см. послѣдн. главу. 3) Henry B. 1870. S. 351.

Галоидгидрины глицерина.

Название.	Формула.	Точка кипѣнія.	Удельный вѣсъ.
α-монохлоргидринъ.	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$	$\left\{ \begin{array}{l} 227^\circ \text{ (Berthelot)} \\ 213^\circ \text{ (Hanriot)} \\ 139^\circ \text{ при } 18^{m m} \end{array} \right.$	1,338 при 0°
β-монохлоргидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}.\text{Cl}.\text{CH}_2(\text{OH})$	146° при 18 <sup>m m</sup>	1,328 при 0°
α-дихлоргидринъ.	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$	176°—177°	1,398 при 16°
β-дихлоргидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}.\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$	182°	1,3799 при 0°
трихлоргидринъ.	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}.\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl}$	158°	1,41 при 0°
α-монобромгидринъ.	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$	180° при 18 <sup>m m</sup>	
α-дибромгидринъ.	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Br}$	219°	2,11 при 18°
β-дибромгидринъ.	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2(\text{OH})$	212°—214°	
трибромгидринъ.	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$	219—221°. Т.пл. 16°	2,407 при 10°
α-иодгидринъ.	$\text{CH}_2\text{I}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{OH}$		2,03 при 13°
α-диодгидринъ.	$\text{CH}_2\text{I}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{I}$		2,4 при 15°
β-диодгидринъ.	$\text{CH}_2\text{I}.\text{CHI}.\text{CH}_2\text{OH}$	Т.пл. 45°	
α-хлорβ-бромпропильный спиртъ.	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Br}$	197°	1,740 при 12°
α-хлор-β-бромпропильный спиртъ.	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{OH}(\text{?})$	197° (Henry)	1,764 при 9°
β-хлор-α-бромпропильный спиртъ.	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}.\text{BrCH}_2.\text{OH}$	197°	1,759 при 11°
α-хлорβ-иодпропильный спиртъ.	$\text{CH}_2\text{I}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2\text{Cl}$	226°	2,06 при 10°
	$\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHI}.\text{CH}_2\text{Cl}$		
	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHON}.\text{CH}_2\text{I}$		
дихлорбромгидрины.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}.\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Br} \end{array} \right.$	$\left. \right\} 176^\circ$	
хлордибромгидрины.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}.\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2.\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right.$	около 200° 195°	2,085 при 9°.

Смѣшанные эфиры галогидгидриновъ.

Названіе.	Формула.	Точка кипѣнія.	Удѣльный вѣсъ.
Этилхлоргидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ .	183°--185°	1,117 при 11°
Диэтилхлоргидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	184°	1,005 при 17°
Изоамилхлоргидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	235°	1,0 при 20°
Диэтилбромгидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$	195°—205°	1,258 при 8°
Метилдибромгидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	185°	
Этилдибромгидринъ.	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	193°—195°	
Этилхлоробромгидринъ.	$\text{C}_3\text{H}_7(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{Br} \cdot \text{Cl}$	186°—188°	
Метилхлоридгидринъ.	$\text{C}_3\text{H}_7(\text{OCH}_3)\text{J} \cdot \text{Cl}$	195°—196°	

Эфиры азотной кислоты.

Изъ пяти возможныхъ по теоріи азотнокислыхъ эфировъ глицерина извѣстно только 2: одинъ мононитроглицеринъ (названіе неправильное, данное Haugiot) и тринитроглицеринъ—полный эфиръ глицерина.

Мононитроглицеринъ  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_2 \cdot (\text{ONO}_2)$ , полученный Haugiot <sup>1)</sup>, при приливаніи глицерида къ азотной кислотѣ, растворенной въ 10 ч. воды, представляетъ желтоватую жидкость, легко растворимую въ водѣ и спиртѣ, трудно—въ эфирѣ. При нагреваніи мононитроглицеринъ выдѣляетъ сперва бѣлые пары, какъ глицеринъ, потомъ вспыхиваетъ и горитъ малосвѣтящимся пламенемъ. Отъ удара мононитроглицеринъ, повидимому, не взрываетъ.

Ненгу <sup>2)</sup> получалъ изъ монохлоргидрина и дихлоргидриновъ тѣмъ же способомъ, какимъ получается тринитроглицеринъ, динитрохлоргидринъ (монохлординитринъ) и два изомерныхъ дихлорнитроглицерина.

Монохлординитринъ  $\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{ONO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ , получающійся также изъ этилхлоргидрина, при дѣйствіи на послѣдній азотной кислоты, представляетъ густое масло, уд. в. 1,5112 при 9°.

1) A. Ch. (5) XVII. 62. 2) B. 1870. 347. A. CLVI. 169.

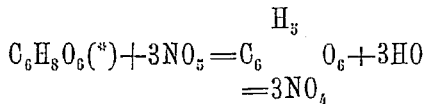
Дихлорнитринъ  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}(\text{ONO}_2)\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , кипитъ при  $160\text{--}180^\circ$ , уд. в. 1,465 при  $0^\circ$ . Изомерный ему,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , кипитъ при  $180^\circ$ , уд. 1,3 при  $7^\circ$ .

Хлорбромнитринъ  $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}(\text{ONO}_2)$ —густое масло уд. в. 1,7904 при  $9^\circ$ .

Всѣ эти эфиры отъ удара и при нагрѣваніи—не взрываютъ.

Нитроглицеринъ (глицеринъ, glycerin) былъ полученъ въ первый разъ Sobrero <sup>1)</sup> который замѣтилъ, что при приливаніи смѣси 2 объемовъ сѣрн. кислот.  $66^\circ$  по В. и 1 объема азотной к.  $43^\circ$  къ сиропообразному глицерину, послѣдній быстро окисляется. Если же вносить глицеринъ по немногу въ смѣсь названныхъ кислотъ, то происходитъ мирная реакція, и при разбавленіи затѣмъ водой, выдѣляется масло, растворимое въ спиртѣ, но не растворимое въ водѣ. Масло это, по Sobrero, не имѣетъ запаха, обладаетъ ѣдкимъ ароматич. вкусомъ. При нагрѣваніи сильно взрываетъ.

Williamson <sup>2)</sup>, изслѣдовалъ составъ этого тѣла, и нашелъ, что объемное отношеніе получающихся при разложеніи его углекислоты и азота равно 2:1; на основаніи этого, онъ пишетъ слѣдующее уравненіе образованія нитроглицерина и азотной кислоты:



и рассматриваетъ нитроглицеринъ какъ тринитринъ, или полный азотнокислый эфиръ глицерина. Подтвержденіемъ этого, по Williamson'у, служитъ распаденіе нитроглицерина, при дѣйствіи ѣдкаго кали, на глицеринъ и азотнокислый калий.

Послѣдующія же изслѣдованія показали, что распаденіе идетъ такъ гладко, какъ предполагалъ Williamson.

Hesse и Schwab <sup>1)</sup> нашли, что при омыленіи нитроглицерина алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали получается небольшое количество азотистокислаго кали. Болѣе обстоятельному изслѣдованію подвергъ эту реакцію омыленія Mathen Hay <sup>2)</sup>, который нашелъ, что при этомъ образуется смѣсь азотистокислаго и азотнокислаго калия, глицеринъ же окисляется, и получается смѣсь кислотъ, въ видѣ густой сиропообразной жидкости. Эту то смѣсь кислотъ, прежніе изслѣдователи (Williamson и Railton), не анализируя, принимали за глицеринъ.

<sup>1)</sup> А. 64 (1847). 398. Вып. изъ С. Р. XXIV. <sup>2)</sup> А. 92. (1854). 305.

(\*) C=6; O=8.

<sup>3)</sup> В. 1878. 192. <sup>4)</sup> Moniteur Scientifique. 1885 Avril. 429—437.

Mathen Hay производилъ омыленіе алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали (1 ч. на 10 ч. спирта). Когда прибавляютъ такой растворъ къ раствору нитроглицерина въ спиртѣ, то жидкость принимаетъ мало по малу темно-красный цвѣтъ, при чемъ происходитъ такое разогрѣваніе, что алкоголь закипаетъ, и слышится запахъ альдегида. Подъ конецъ реакціи жидкость раздѣляется на два слоя: нижній (очень небольшой) темно-краснаго цвѣта, и верхній — оранжеваго. Для удаленія алкоголя, жидкость нагрѣвалась на водяной банѣ, при чемъ, по мѣрѣ удаленія алкоголя, прибавлялась вода. Въ полученной жидкости Mathen Hay прямо опредѣлялъ титрованьемъ количество азотистой кислоты. Въ среднемъ изъ одиннадцати анализовъ оказалось, что при разложеніи нитроглицерина ѣдкимъ кали получается 34,78% азотистаго ангидрида.

Анализы эти доказали, что количество получаемой азотистой кислоты—постоянно, и близко подходитъ къ тому теоретическому количеству (33,48%), которое требуется, если принять, что при разложеніи нитроглицерина 2 частицы азотной кислоты восстанавливаются и образуются 2 ч. азотистой кислоты. Hay указываетъ далѣе, что нитроглицеринъ нельзя разсматривать, ни какъ эфиръ азотистой кислоты (*dinitrite de glycéryle*), ни какъ эфиръ азотистой и азотной кислоты (*mono-nitrate dinitrite de glycéryle*). Еслибы нитроглицеринъ былъ эфиромъ азотистой кислоты и глицерина, то при его распаденіи должно получаться больше азотистаго ангидрида (50%, 66). Количество же азота, заключающагося въ нитроглицеринѣ, не позволяетъ принять его за эфиръ азотистой и азотной кислоты.

Кромѣ азотистокислаго и азотнокислаго кали, между продуктами разложенія Hay нашелъ уксуснокислое, щавелевокислое и муравьинокислое кали. Количество двухъ послѣднихъ было незначительно. Кромѣ того было замѣчено образованіе небольшого количества амміака, и двухъ особыхъ веществъ, анализъ которыхъ не произведенъ. Одно изъ нихъ похоже на камедь темнокраснаго цвѣта, нерастворимо въ кислотахъ, растворимо въ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочахъ. Другое—замѣчательно по своей способности образовывать съ большимъ количествомъ абсолютнаго алкоголя желе. Hay получилъ его въ большемъ количествѣ разлагая 15 гр. нитроглицерина. Въ водѣ оно растворимо, точно также вполне растворимо въ кипящемъ спиртѣ. Но если оставить этотъ растворъ охладиться, то, даже при маломъ количествѣ остатка (1 ч. на 20—30 ч. спирта) растворъ застываетъ, принимая частію видъ желе, не выливающаго изъ трубки. Тѣло это—Hay ближе не изслѣдовалъ.

Глицерина между продуктами разложения онъ не нашелъ (или же находилъ слѣды его).

Продукты разложения нитроглицерина будутъ тѣ же при разложении его воднымъ растворомъ ѣдкаго кали, только въ этомъ случаѣ, вслѣдствіе нерастворимости нитроглицерина, разложение идетъ очень медленно: нужно 2-хъ часовое нагрѣваніе на водяной банѣ, чтобы разложить 1 граммъ нитроглицерина въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали. Количество азотистой кислоты получается то же, щавелевой кислоты получается нѣсколько больше.

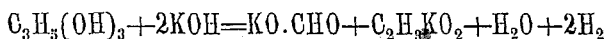
Исслѣдованія Нау показали, что разложение нитроглицерина не идетъ по тому уравненію, какое предложили Williamson и Railton.

Нау предлагаетъ двоякаго рода объясненіе тѣхъ реакцій, которыя совершаются при дѣйствіи ѣдкаго кали на нитроглицеринъ:

I. Сперва нитроглицеринъ распадается подъ вліяніемъ ѣдкаго кали на глицеринъ и азотную кислоту, которые, будучи *in statu nascendi*, дѣйствуютъ другъ на друга, и глицеринъ окисляется на счетъ кислоты азотной, а послѣдняя восстанавливается въ азотистую.

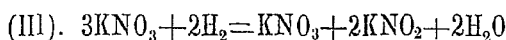
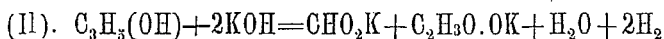
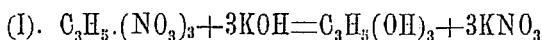
II. Другое объясненіе, болѣе вѣроятное и до нѣкоторой степени подтвержденное опытами, состоитъ въ слѣдующемъ:

Извѣстно, что глицеринъ при дѣйствіи на него ѣдкаго кали распадается, при чемъ выдѣляется водородъ и образуются уксуснокислое и муравьинокислое кали.

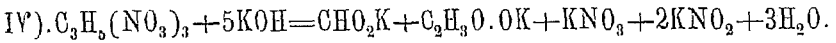


Можно допустить, что такого рода реакція произойдетъ даже въ разведенныхъ растворахъ, если глицеринъ будетъ *in statu nascendi*, особенно, если рядомъ съ нимъ образуется такой окислитель, какъ азотная кислота, которая тотчасъ же будетъ окислять выдѣляющійся водородъ. Количество же послѣдняго, какъ разъ такое, которое нужно для восстановления двухъ частицъ азотной кислоты.

Различныя фазы реакціи распада нитроглицерина могутъ, слѣдовательно, быть выражены слѣдующими уравненіями:



или, соединяя всѣ фазы въ одно уравненіе,



По уравненію (IV') слѣдуетъ, что для полнаго разложенія нитроглицерина требуется на 1 молекулу его 5 молекулъ ѣдкаго кали, а не 3.

По уравненію Williamson'a и Railton'a 1 часть глицерина требуетъ для своего омыленія 0,741 ч. ѣдкаго кали, по уравненію же (IV') Nau, это отношеніе равно 1:1,235. Опыты, произведенные Nau, съ цѣлью опредѣлить количественное отношеніе между нитроглицериномъ и ѣдкимъ кали, нужнымъ для полнаго его разложенія, показываютъ, что нитроглицеринъ только тогда разлагается весь, когда ѣдкаго кали будетъ взято въ количествѣ 5 молекулъ на 1 молекулу нитроглицеринъ. Если же будетъ взято меньшее количество, хотя и болѣе 3-хъ молекулъ, часть нитроглицерина останется неразложеннымъ: Приводимъ таблицу Mathen Nau:

Вѣсъ нитроглицерина. въ граммахъ	Вѣсъ ѣдкаго кали	Количество полученнаго азотистаго ангидрида.		Реакція жидкости содержащей продукты разложенія
		Вычисленное по уравненію IV.	Найдено	
1	0,80	21,68	23,23	Средняя
1	1,00	27,11	28,68	»
1	1,24	33,48	34,68	слабощелочная
1	1, 5	33,48	34,68	Щелочная

Эти цифры сильно подтверждаютъ данное Nau уравненіе (IV') реакціи ѣдкаго кали на нитроглицеринъ.

Амміакъ дѣйствуетъ на нитроглицеринъ точно такъ же, какъ и ѣдкое кали, только дѣйствіе его сравнительно очень медленно. Нужно нагрѣвать нитроглицеринъ съ алкогольнымъ растворомъ амміака, по крайней мѣрѣ, въ продолженіи получаса, чтобы произошло разложеніе. Количество полученнаго при этомъ азотистаго ангидрида (34,5%) тоже самое, какъ и при разложеніи ѣдкимъ кали.

Углекислыя соли калия и аммонія дѣйствуютъ совершенно такъ же, какъ и ѣдкія щелочи; подобное же дѣйствіе оказываетъ фосфорно-кислый натрій (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>).

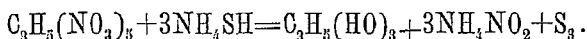
Алкоголь при нагрѣваніи съ нитроглицериномъ не производитъ на него никакого разлагающаго дѣйствія; при нагрѣваніи же съ водою, въ продолженіи 3-хъ часовъ, происходитъ разложеніе до 73,48% нитроглицерина.

Mathen Nau опровергаетъ показанія de Vrij относительно разлагающаго дѣйствія сѣроводорода на нитроглицеринъ. При пропусканіи

сѣроводорода въ 10—процентный алкольный и эфирный растворъ нитроглицерина, — не выдѣлялось и слѣдовъ сѣры. Точно также не выдѣлялось сѣры, и при пропускании въ горячій растворъ нитроглицерина. Несогласіе своихъ наблюдений съ наблюдениями de Vrij, наблюдавшаго при этихъ условіяхъ выдѣленіе сѣры, Mathen Hay объясняетъ предположеніемъ, что de Vrij имѣлъ не совсѣмъ чистый нитроглицеринъ.

Соляная кислота и сѣрная кислота (1 об. сѣрной на 2 об. воды) при нагрѣваніи разлагаютъ, но не вполнѣ, нитроглицеринъ. По Mills'у іодистоводородная кислота (уд. в. 1,5) разлагаетъ нитроглицеринъ на окись азота и глицеринъ.

С. L. Влохаш <sup>1)</sup> получилъ глицеринъ изъ нитроглицерина при взбалтываніи алкольного раствора сульфидрата калия съ растворомъ нитроглицерина въ метильномъ спирту. Точно также дѣйствуетъ водный растворъ сѣрнистаго калия и сѣрнистаго аммонія, при чемъ наблюдается образованіе азотистокислаго аммонія:



Въ виду широкаго техническаго примѣненія нитроглицерина рецептовъ для его приготовленія существуетъ много. Мы не будемъ перечислять ихъ, опишемъ только способъ приготовленія, которымъ пользовался Mathen Hay.

Mathen Hay видоизмѣнялъ условія и количественное отношеніе между азотной и сѣрной кислотой и глицериномъ, и при этомъ опредѣлялъ количественный выходъ. Цифры, полученныя Hay, интересны въ томъ отношеніи, что онѣ даютъ новое подтвержденіе общепринятой формулы нитроглицерина  $C_3H_5(NO_3)_3$ .

При приготовленіи нитроглицерина употреблялся всегда чистый глицеринъ, высушенный при 120°, удѣл. в. 1,260 при 14°. Азотная кислота бралась, или уд. в. 1,422 (въ таблицѣ она обозн. концентрированная) или уд. в. 1,494 (дымящая), сѣрная к. или уд. в. 1,884 (концентрир.) или уд. в. 1,984 (дымящая). Въ нѣкоторыхъ случаяхъ къ азотной кислотѣ прибавлялось нѣсколько мочевины. Сѣрная и азотная кислоты предварительно смѣшивались, при охлажденіи ниже 0°. Въ охлажденную смѣсь вносился по немногу глицеринъ, при постоянномъ перемѣшиваніи, при чемъ наблюдалось, чтобы температура не поднималась выше 10°.

<sup>1)</sup> J. 1883. 858.

Затѣмъ, послѣ нѣкотораго покоя, смѣсь выливали въ воду, причемъ нитроглицеринъ выдѣлялся въ видѣ тяжелаго масла, которое по промываніи высушивалось при 70° и взвѣшивалось. Вѣсъ высушеннаго нитроглицерина, увеличенный вѣсомъ раствореннаго въ водѣ нитроглицерина (при чемъ принималось, что 1 час. нитроглицерина раствор. въ 800 ч. воды), представлялъ вѣсъ полученнаго нитроглицерина. Промытый нитроглицеринъ былъ всегда уд. в. 1,601—1,604, смотря по температурѣ. Результаты своихъ опытовъ Mathen Hay сопоставилъ въ слѣдующей таблицѣ:

Булы, обозн. различные продукты.	Вѣсъ глицерина въ граммахъ.	Вѣсъ азотной кислоты въ граммахъ.		Вѣсъ сѣрн. кислоты въ граммахъ.		Время въ минутахъ отъ конца сжиганія до появления въ воду.	Вѣсъ полученнаго нитроглицерина.	
		Концентрированной.	Дымящей.	Концентрированной.	Дымящей.		Абсолютный граммы.	Процентное отношеніе ко взятому глицерину.
A	12,4		30	75		10		
B	6,1	Мочевинны 2 гр.	15	30		8		
C	10,4		30	30		5	1,7	16,3
D	8,8	25		50		5	9,486	107,8
E	10,2	30		60		5	16,71	163,8
F	10,8	30		90		5	18,79	175,6
G	10,6	30		90		60	19,11	180,2
H	9,4		20	20	20	30	19,06	202,7
I	10,2		20	10	30	30	18,80	184,3
J	9,6	30		30		30	2,89	30,1
K	10,3		30	90		30	23,40	227,1
L	10,5		30	30	30	30	24,50	233,3
M	10,25		30	20	40	50	23,75	231,7
N	10,0		30	60		30	23,40	234,0

Изъ этой таблицы видно, что на выходъ нитроглицерина вліяетъ очень сильно количественное отношеніе между азотной и сѣрной кислотой. Наибольшій выходъ достигаетъ 234% относительно взятаго глицерина. По теоріи, изъ 100 ч. глицерина должно получиться 246 частей нитроглицерина  $C_3H_5(NO_2)_3O_3$ . Еслибы нитроглицеринъ былъ азотистокислый эфиръ глицерина  $C_3H_5(NO_2)_3$ , то изъ 100 ч. глицерина получилось бы 194 ч. нитроглицерина. Если бы нитроглицеринъ былъ эфиръ азотистой и азотной кислотъ, (mononitrate dinitrite)  $C_3H_5(NO_2)_2(NO_3)$ , то теоретическій выходъ нитроглицерина былъ бы 211% взятаго глицерина. Такимъ образомъ мы видимъ, что количественное отношеніе получаемаго при наилуч-

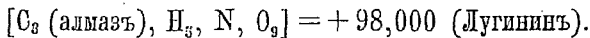
шихъ условіяхъ нитроглицерина къ глицерину служить подтвержденіемъ того, что нитроглицеринъ есть полный азотнокислый эфиръ глицерина.

Чистый нитроглицеринъ представляетъ безцвѣтную, густую жидкость, сохраняющуюся на воздухѣ безъ измѣненія неопредѣленно долгое время (Mathen Hay, Berthelot). Небольшая примѣсь воды или свободной кислоты вызываетъ быстрое разложеніе, кончающееся нерѣдко взрывомъ.

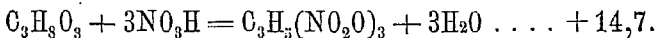
При 12° онъ затвердѣваетъ (Berthelot).

При ударѣ онъ взрываетъ. Нагрѣтый осторожно до 100°, онъ улетучивается, и такимъ образомъ онъ весь можетъ быть перегнанъ, но, если быстро повысить температуру до 200°, то онъ загорается, и разлагается съ сильнымъ взрывомъ. Если его зажечь, не нагрѣвая, то онъ горитъ желтымъ пламенемъ, и не взрываетъ, если его немного, при большихъ же количествахъ—происходитъ взрывъ.

Теплота образованія нитроглицерина изъ элементовъ равна — 98,000 cal.

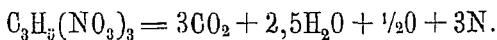


Теплота образованія изъ глицерина и азотной кислоты была найдена Berthelot 1).



Основываясь на теплотѣ образованія нитроглицерина, можно легко вычислить, какъ теплоту разложенія его (при взрывѣ), такъ и объемъ образовавшихся газовъ.

Нитроглицеринъ разлагается при взрывѣ по уравненію:



По Лугинину	$[C_3 \text{ (алм.)}, H_3, N, O_9] = +98,000$
Съ другой стороны	$3(C, O_2) = 3 \times 94,000 = 282,000$
	$2,5(H_2, O) = 2,5 \cdot 69,000 = 172,500$
	$454,500$

Теплота разложенія при постоянномъ давленіи при 15° равна 454,500—98,000=356,500.

1) Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie. 1883 p. 24.

Если разложенеіе происходитъ при постоянномъ объемѣ, то теплота разложенеія будетъ еще болѣе; ибо, когда нитроглицериць разлагается подѣ постояннымъ давленіемъ, то образующіеся при этомъ газы расширяются, и на работу расширенія поглощается извѣстное количество тепла. Это количество тепла легко можетъ быть вычислено по формулѣ:

$$Q_{tv} = Q_{tp} + (N^1 - N) (0,54 + 0,002 t) . . . I^1)$$

$Q_{tp}$  — означаетъ теплоту разложенеія при постоянномъ давленіи.

$Q_{tv}$  — при постоянномъ объемѣ,  $N^1$  — число молекулъ (въ газообразномъ сост.) послѣ разложенеія,  $N$  — число частиць до разложенеія,  $t$  — температ., считая отъ  $0^\circ$ .

Въ случаѣ разложенеія молекулы нитроглицерина,  $N^1 = 7,25$ ,  $N = 0$ ,  $t = 15^\circ$ , откуда

$$Q_{tv} = Q_{tp} + 7,25 \cdot 0,54 + 7,25 \cdot 0,002 \cdot 15 = Q_{tp} + 4,130 = 360,630.$$

Итакъ, теплота разложенеія при постоянномъ объемѣ 227 гр.  $C_3H_5(NO_3)_3$  равна 360,630 к.; 1 гр., слѣдовательно, 1,590 кал.

Это число близко подходитъ къ числу (1,600 кал.), найденному Sarrau и Vieille'емъ изъ непосредственныхъ наблюденій надъ взрывомъ нитроглицерина въ закрытыхъ сосудахъ.

На основаніи этихъ данныхъ, можно легко вычислить, какъ объемъ газовъ, образующихся при разложенеіи нитроглицерина, такъ температуру и давленіе. Не входя въ подробности вычисленій <sup>2)</sup>, приведемъ только результаты.

По Berthelot, газы, образующіеся при разложенеіи 1 молек. глицерина (въ граммахъ), занимаютъ  $106,7 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  литровъ, если принять образующуюся воду въ жидкомъ видѣ, и  $161,8 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  литр., если вода газообразна.

При разложенеіи одного килограмма нитроглицерина—

$$467 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \text{ лит. (вода жидк.),}$$

$$713 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \text{ лит. (вода газообр.).}$$

Sarrau и Vieille нашли, что при разложенеіи одного килограм. нитрогл. объемъ газовъ равенъ 465 литр. при  $0^\circ$ .

1) Выводъ этой формулы см. Berthelot. Essai de Mécanique Chimique T. I. p. 114—117.

2) Ихъ можно найти въ цит. соч. Berthelot. I. с. pp. 199—200.

Наконецъ для 1-го литра нитроглицерина будемъ имѣть

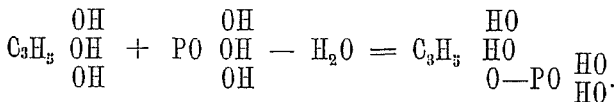
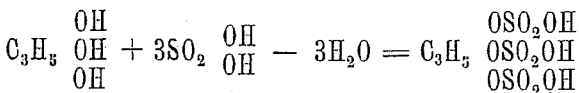
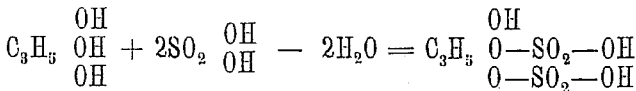
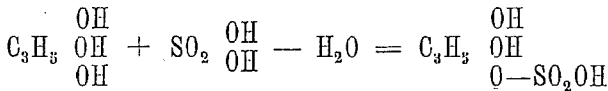
$$747 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \text{ литр. (вода въ жидк. в.)}$$

$$1141 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \text{ литр. (вода въ газообр.)}$$

Температура, по теоріи, при разложеніи нитроглицерина при постоянномъ давленіи равна  $6980^{\circ}$ , а давленіе при этой температурѣ равно 19580 килограм. на 1 квадрат. сантиметръ.

### Эфиры сѣрной, фосфорной, мышьяковистой и борной кислоты.

Сѣрная и фосфорная кислота, содержащая въ своемъ составѣ нѣсколько гидроксильныхъ, способны давать съ глицериномъ рядъ сложныхъ эфировъ, имѣющихъ смѣшанный характеръ спиртовъ и кислотъ, — эфирно-спирто-кислотъ.

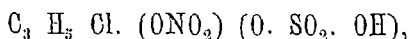


Для сѣрной кислоты извѣстны всѣ три, возможныхъ по теоріи, глицерино-сѣрныхъ кислоты.

Первая изъ нихъ глицерино-сѣрная  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{---O---SO}_2(\text{OH})$ , была получена еще Pelouze'омъ, при раствореніи одной части глицерина въ двухъ частяхъ сѣрной кислоты. Pelouze сперва получилъ кальціеву соль ея, а затѣмъ разложивши эту соль щавелевой кислотой, получилъ кислоту въ водномъ разведенномъ растворѣ, при сгущеніи котораго кислота разлагалась на глицеринъ и сѣрную кислоту. Всѣ полученныя соли легко растворимы въ водѣ и разлагаются при нагреваніи ихъ водныхъ растворовъ на глицеринъ и соль сѣрной кислоты. Извѣстны соли барія, кальція, свинца и серебра.

Для глицериносѣрной кислоты, какъ для эфироспирто-кислоты, могутъ быть получены галогидриды, смѣшанные и сложные эфиры.

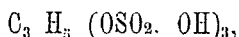
Извѣстно только одно соединеніе, которое можно разсматривать какъ ея галогидринъ—это хлоргидрино-глицериносѣрная кислота  $C_3 H_5 Cl (OH) \cdot SO_2 (OH)$  — полученная Орпенгейм'омъ <sup>1)</sup> при дѣйствіи сѣрной кислоты на эпихлоргидринъ, въ видѣ густаго сиропа; при раствореніи ея въ дымящей азотной кислотѣ получается хлоргидринитроглицериносѣрная кислота,



образующаяся также при дѣйствіи смѣси сѣрной и азотной кислотъ на эпихлоргинъ. Кислота эта получается въ видѣ густой, тягучей жидкости, нерастворимой въ водѣ.

Глицеринодисѣрная кислота  $C_3 H_5 \begin{matrix} OH \\ OSO_2 \cdot OH \\ OSO_2 \cdot OH \end{matrix}$  получается

при разложеніи водой глицериноtrisѣрной кислоты



а послѣдняя была получена Claesson'омъ при дѣйствіи на глицеринъ перваго хлорангидрида сѣрной кислоты  $SO_2 \cdot OH \cdot Cl$ . Обѣ эти кислоты могутъ быть получены въ видѣ кристалловъ, очень гигроскопическихъ, и растворяющихся въ водѣ, съ большимъ выдѣленіемъ тепла. При нагреваніи ихъ водныхъ растворовъ онѣ вполнѣ разлагаются на глицеринъ и сѣрную кислоту. Соли ихъ аморфны.

Изъ эфировъ фосфорной кислоты извѣстенъ только одинъ — глицеринофосфорная кислота  $(C_3 H_5 (OH)_2 O \cdot OP \cdot (OH)_2)$ , полученная Pelouze'омъ, при смѣшеніи глицерина съ фосфорной кислотой или ея ангидридомъ. Реакція совершается съ выдѣленіемъ тепла. Продуктъ реакціи растворяютъ въ водѣ, затѣмъ насыщаютъ углекислымъ баритомъ, и фильтруютъ; въ фильтратѣ находится глицеринъ и глицерино-фосфорнокислый барій, который осаждаютъ спиртомъ; разлагая баріеву соль-эквивалентнымъ количествомъ сѣрной кислоты, получаютъ свободную глицерино-фосфорную кислоту.

Глицерино-фосфорная кислота представляетъ собой съ одной сто-

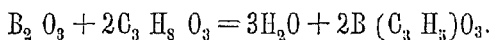
<sup>1)</sup> В. Ш. 736.



Въ недавнее время дѣйствіе мышьяковистаго ангидрида на глицеринъ изслѣдовалъ Н. Jackson <sup>1)</sup>, и результаты его изслѣдованій служатъ подтвержденіемъ взглядовъ Schiff'a.

Опредѣляя количество воды, выдѣляющейся при смѣшеніи безводнаго глицерина съ сухимъ мышьяковистымъ ангидридомъ, а также максимальное количество послѣдняго, соединяющееся съ глицериномъ при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ до 250°, Н. Jackson приходитъ къ тому выводу, что двѣ частицы глицерина, вступая въ реакцію съ одной частицей мышьяковистаго ангидрида,—образуютъ соединеніе C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> As O<sub>3</sub>. Это безцвѣтное, прозрачное, стекловидное вещество, легко разлагаемое водой на глицеринъ и мышьяковистый ангидридъ, легко растворимо въ алкогольъ и глицеринъ, размягчается при 100°, при 200° вполне жидко и въ сухомъ видѣ постоянно еще при 200°, выше же начинаетъ разлагаться.

Эфиръ борной кислоты былъ полученъ Schiff'омъ и Veschi <sup>2)</sup> при нагрѣваніи борнаго ангидрида съ глицериномъ:



Желтое стеклообразное тѣло, очень гигроскопическое; водой разлагается.

### Эфиры органическихъ кислотъ.

Кромѣ глицеридовъ (сложныхъ эфировъ глицерина), входящихъ въ составъ жировъ, извѣстно большое число глицеридовъ, полученныхъ синтетически. Не входя въ описаніе способа полученія каждаго изъ нихъ, мы остановимся только на разсмотрѣніи общихъ способовъ полученія.

Мы уже видѣли (стр. 31), что глицеринъ приведенный въ соприкосновеніе съ жирной кислотой, превращается мало по малу въ глицеридъ. Превращеніе это совершается очень медленно при обыкновенной температурѣ, при 200°—идетъ быстро, и при этомъ, смотря по количественному отношенію кислоты и глицерина, получается, моно—ди—и три—глицеридъ.

При избыткѣ глицерина получается преимущественно моноглицеридъ какъ напр., моностеаринъ, монопальмитинъ и др. (Berthelot).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ пропусканіе HCl въ нагрѣтую смѣсь кислоты и глицерина ведетъ къ образованію моноглицеридовъ; такъ былъ полученъ моносалицилинъ C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> (OC<sub>7</sub>H<sub>4</sub>(OH)O) (Göttig).

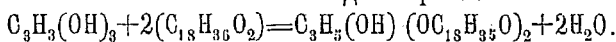
<sup>1)</sup> Ж. XVII 130. <sup>2)</sup> Jour. pr. Ch. (1866) 184.

Триглицериды получаютъ, если глицеринъ или его моно—и ди—глицеридъ нагрѣвать съ большимъ избыткомъ кислоты при 240°—250° (въ запаянныхъ трубкахъ). Такъ были получены тристеаринъ, триацетинъ и др. (Berthelot <sup>1</sup>).

Триацетинъ можно получить также, если смѣсь безводнаго глицерина и кристаллической уксусной кислоты подвергнуть слабому кипяченію съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ (H. Schmidt <sup>2</sup>).

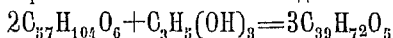
Что касается до ди-глицеридовъ, то образованіе ихъ совершается при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ: ихъ можно получить и изъ моноглицеридовъ, и изъ три-глицеридовъ, нагрѣвая (при 200°) первые съ кислотами, вторые съ глицериномъ:

Дистеаринъ.



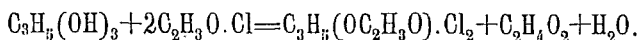
Триолеинъ.

Диолеинъ.



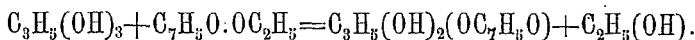
Глицериды смѣшанные (содержащіе въ своемъ составѣ различные кислотные радикалы) получаютъ при одновременномъ дѣйствіи двухъ или трехъ кислотъ на глицеринъ; такъ ацетохлоргидринъ получается при пропусканіи HCl въ растворъ глицерина въ уксусной кислотѣ, бутиросульфуринъ — при дѣйствіи сѣрной кислоты на смѣсь бутирновой кислоты и глицерина.

Хлорангидриды кислотъ, реагируя съ глицериномъ, производятъ смѣшанные глицериды (Berthelot):



Подобнаго рода глицериды, какъ мы видѣли (стр. 61), могутъ образоваться и при прямомъ соединеніи эпихлоргидрина съ кислотами.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ глицериды образуются при обмѣнномъ разложеніи между эфирами и глицериномъ; такъ были получены моноолеинъ и монобензоинъ (Berthelot):



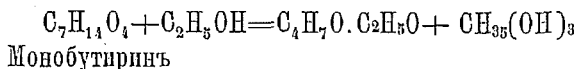
Наконецъ глицериды получаютъ при нагрѣваніи галоидгеновъ съ серебряными солями жирныхъ кислотъ.

Всѣ глицерины распадаются подъ вліяніемъ щелочей на глицеринъ и соответствующую кислоту. Это распаденіе совершается не только

<sup>1</sup>) Литературу объ этомъ см. Berthelot. *Chimie org.* II p. p. 15. <sup>2</sup>) Ж. XIII. (2) 23.

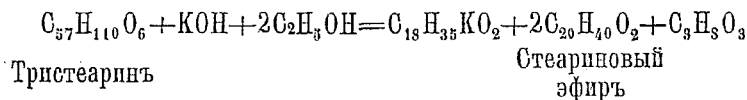
подъ вліяніемъ свободныхъ щелочей и ихъ углекислыхъ солей, но и подъ вліяніемъ воды, хотя въ послѣднемъ случаѣ омыленіе при обыкновенной температурѣ идетъ очень медленно, при дѣйствіи же перегрѣтаго пара быстро. Омыленіе совершается также при нагрѣваніи глицеридовъ до 100° съ дымящей соляной кислотой. Оно происходитъ также при дѣйствіи нѣкоторыхъ ферментовъ.

При нагрѣваніи глицеридовъ со спиртомъ происходитъ тоже омыленіе, но выделяющаяся кислота образуетъ со спиртомъ сложный эфиръ.

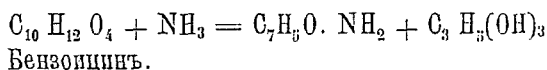


Въ большинствѣ случаевъ реакція эта совершается быстрѣе въ присутствіи соляной кислоты.

Образованіе сложныхъ эфировъ жирныхъ кислотъ наблюдается также при омыленіи глицеридовъ алкогольнымъ растворомъ ѣдкаго кали, если послѣдній взять въ такомъ количествѣ, которое не достаточно для полного омыленія глицерида.



При дѣйствіи амміака глицериды распадаются, при чемъ образуется глицеринъ и амидъ соответствующей кислоты:



Глицериды представляютъ или густыя жидкости, или же кристаллическія тѣла, растворимыя въ спирту и эфирѣ и мн. другихъ растворителей.

Berthelot <sup>1)</sup> указалъ на то, что удѣльный вѣсъ глицерида можетъ быть вычисленъ приблизительно на основаніи удѣльнаго вѣса глицерина и соответствующей кислоты.

Если мы вмѣсто удѣльнаго вѣса возьмемъ удѣльный объемъ, то соотношеніе между удѣльными объемами глицерида, глицерина и кислоты выразится формулой:

$$V = v + v' - v'' \pm \alpha$$

<sup>1)</sup> Ch. organ. II. 59—61.

V	удѣльный объемъ	глицерида
v	»	» глицерина
v'	»	» кислоты
v''	»	» воды.

Чтобы показать, насколько вѣрна эта формула, приведемъ нѣсколько примѣровъ, заимствуя ихъ у Berthelot.

Удѣльный объемъ	моноацетина (D=1,20).	112,0
»	» глицерина . . . . .	71,9
»	» уксусной кислоты . . . . .	56,5
		<hr/>
		128,4
»	» воды. . . . .	18,0
		<hr/>
		110,4
		110,4
Удѣльный объемъ	диацетина (D=1,184 при 16°).	149,0
»	» глицерина. . . . .	71,9
»	» 2 ч. уксусной кислоты . . . . .	113,0
		<hr/>
		184,9
»	» 2 ч. воды . . . . .	36,0
		<hr/>
		148,9
		148,9
Удѣльный объемъ	триацетина (D=1,174).	186,0
»	» глицерина. . . . .	71,9
»	» 3 ч. уксусной кислоты . . . . .	169,5
		<hr/>
		241,4
»	» 3 ч. воды. . . . .	54,0
		<hr/>
		187,4
		187,4

Основываясь на подобнаго же рода соотношеніи между теплотой образованія сложнаго эфира съ одной стороны, и теплотой образованія кислоты и спирта съ другой, Berthelot вычислилъ теплоту образованія нѣкоторыхъ жировъ.

По Berthelot, теплота образованія (изъ элементовъ) эфира приблизительно равна суммѣ теплотъ образованія спирта и кислоты, уменьшенной на 2,000 cal. для каждаго эквивалента спирта, входящаго въ соединеніе, и на теплоту образованія выделяющейся воды. На основаніи этого получаютъ слѣдующія числа для теплотъ образованія:

- Трилауринъ ( $C_{39}, H_{74}, O_6$ ) = + 173 бол. кал. (въ жидк. в.)  
 Тримиристинъ ( $C_{45}, H_{86}, O_6$ ) = + 479,3 бол. кал. (въ тв. видѣ).  
 Трполеинъ ( $C_{57}, H_{104}, O_6$ ) = + 562,1 бол. кал. (въ тв. видѣ).

Не входя въ описаніе каждаго изъ извѣстныхъ глицеридовъ, мы соединимъ всѣ глицериды одноосновныхъ кислотъ въ слѣдующей таблицѣ:

Название.	Формула.	Точка кипѣнія.	Удѣльный вѣсъ.
Моноформиль.	$C_3H_5(OH)_2(ОСНО)$		
Диформиль.	$C_3H_5(OH)(ОСНО)_2$	163°—168° (20 <sup>m</sup> )	1,304 (15°)
Моноацетиль (ж.).	$C_3H_5(OH)_2(ОС_2H_3O)$		1,20
Ацетохлоргидриль.	$C_3H_5.Cl.(OH)(ОС_2H_3O)$ 1)	250°	
	$C_3H_5.Cl.OH.(ОС_2H_3O)$ 2)	230°	1,27 (9°)
Ацетодихлоргидриль.	$C_3H_5.Cl_2.(ОС_2H_3O)$	205°	1,283 (11°)
Ацетобромгидриль.	$C_3H_5.Br.OH.(ОС_2H_3O)$	175° (100 <sup>m</sup> )	
Ацетохлорбромгидриль.	$C_3H_5.Cl.Br.(ОС_2H_3O)$	228°	
Диацетиль.	$C_3H_5.(OH)(ОС_2H_3O)_2$ 3)	280°	1,184(16,5)
	$C_3H_5(OH).(ОС_2H_3O)_2$ 4)	250°—253°	1,148 (13°)
Хлордиацетиль.	$C_3H_5.Cl(ОС_2H_3O)_2$	ок. 245°	
Триацетиль.	$C_3H_5(ОС_2H_3O)_3$	268°	1,174 (8°)
Монобутириль (ж.).	$C_3H_5(OH)_2(ОС_4H_7O)_2$		1,088 (17°)
Бутиродихлоргидриль.	$C_3H_5.Cl_2.(ОС_4H_7O)$	226° (735 <sup>m</sup> )	1,194 (11°)
Дпбутириль.	$C_3H_5(OH)(ОС_4H_7O)_2$	ок. 320°	1,081 (17°)
Трибутириль (ж.).	$C_3H_5(ОС_4H_7O)_3$		1,056 (8°)
Изовалериль (ж.),	$C_3H_5(ОС_5H_9O)(OH)_2$		1,1 (16°)
Изовалеродихлоргидриль	$C_3H_5.Cl_2.(ОС_5H_9O)$	245°	1,149 (11°)

1) Изъ этилхлоргидрина и уксусной кислоты. (Также изъ глицерина и хлористаго ацетата).

2) Изъ уксуснаго эфира аллильного спирта и хлорноватистой кислоты.

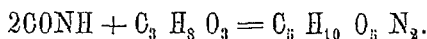
3) Изъ глицерина и уксусной кислоты (Berthelot).

4) При нагреваніи до 160° этилхлоргидрина съ серебряной солью уксусной кислоты (Laufer).

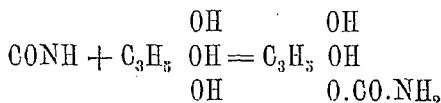
Название.	Формула.	Точка плавл.	Удельный вѣсъ.
Дипивалеринъ (ж.).	$C_3H_5 \cdot OH \cdot (OC_5H_9O)_2$		1,059(16°)
Трипивалеринъ (ж.).	$C_3H_5(OC_5H_9O)_3$		
Тризауринъ.	$C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$	45°	
Тримпристинъ.	$C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$	55°	
Монопальмитинъ.	$C_3H_5(OH)_2(OC_{16}H_{31}O)$ .	58°	
Дипальмитинъ.	$C_3H_5(OH)(OC_{16}H_{31}O)_2$	59°	
Дипальмитохлоргидринъ.	$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_2 \cdot Cl$	44°	
Трипальмитинъ.	$C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$	66,5°	
Моностеаринъ.	$C_3H_5(OH)_2(OC_{18}H_{35}O)$	61°	
Стеарохлоргидринъ.	$C_3H_5(OH) \cdot Cl \cdot (OC_{18}H_{35}O)$	28°	
Дистеаринъ.	$C_3H_5(OH)(OC_{18}H_{35}O)_2$	58°	
Тристеаринъ.	$C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$	71°	
Моноарахинъ (тв.).	$C_3H_5(OH)_2(OC_{20}H_{39}O)$ .	затв. 55	0,9245 (жид. 65°)
Дпарахинъ.	$C_3H_5(OH)(OC_{20}H_{39}O)_2$	75°	
Трпарахинъ (тв.).	$C_3H_5(OC_{20}H_{39}O)_3$		
Моноолеинъ (ж.).	$C_3H_5(OH)_2(OC_{18}H_{33}O)$		0,947 (21°)
Дполенъ.	$C_3H_5(OH)(OC_{18}H_{33}O)_2$		0,921 (21°)
Триолеинъ (ж.).	$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$		
Тригаладинъ.	$C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$	32°	
Монобензондинъ (ж.).	$C_3H_5(OH)_2(OC_7H_5O)$ .		1,228 (16°)
Трибензондинъ.	$C_3H_5(OC_7H_5O)_3$	74°.	
Моносалцилинъ (ж.).	$C_3H_5(OH)_2(OC_7H_4(OH)O)$		1,1366

Чтобы покончить съ описаніемъ эфировъ глицерина, намъ остается сказать объ аллофановомъ эфирѣ, глицеринъ-ксантогеновой кислотѣ, эфирахъ многоосновныхъ органическихъ кислотахъ и о дифениловомъ эфирѣ глицерина.

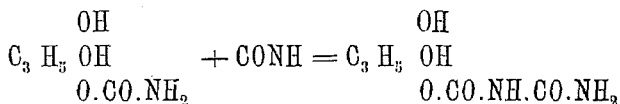
Аллофановый эфиръ глицерина,  $C_3H_{10}N_2O_5$ , былъ полученъ Adolf'омъ Schiff'омъ, по общему способу добыванія аллофановыхъ эфировъ, при пропусканіи паровъ циановой кислоты въ глицеринъ:



Реакцію образованія аллофановаго эфира можно объяснить слѣдующимъ образомъ: сперва при дѣйствіи циановой кислоты на глицеринъ получается карбаминовокислый эфиръ,



а затѣмъ циановая кислота, присоединяясь къ послѣднему, образуетъ аллофановый эфиръ:



Аллофановый эфиръ получается въ видѣ кристаллическихъ прозрачныхъ бородавокъ, плавящихся при  $160^\circ$ . При дальнѣйшемъ нагреваніи онъ разлагается, при чемъ выдѣляется углекислый аммоній.

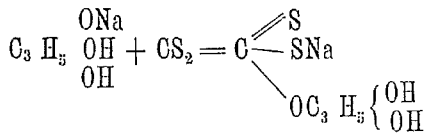
Въ водѣ онъ медленно растворяется, въ кипящемъ алкогольѣ быстро. При нагреваніи съ баритовой водой онъ распадается на глицеринъ и мочевины.

Глицеринъксантогеновокислый натрій былъ полученъ W. Loebisch'емъ и A. Looss'омъ <sup>2)</sup> при нагреваніи сперва до  $45^\circ$ , затѣмъ до  $50^\circ-60^\circ$  (24—48 часовъ) глицерилалкоголята натрія съ 10—15 частями сѣрнистаго углерода, въ видѣ желтой массы, плавящейся (подъ  $CS_2$ ) при  $30^\circ$ . Въ небольшомъ количествѣ воды онъ растворяется, но растворъ этотъ быстро мутится. Уксусная кислота

1) A. CXIV. 157—159. 2) Sitz. Wien. Ak. LXXXIV. 261—270. см. т. В. XIV. 2239.

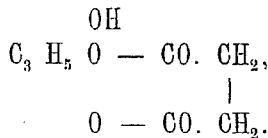
его разлагаетъ, при чемъ выдѣляется сѣра и слышится запахъ сѣрнистаго водорода. Водный растворъ его даетъ съ уксуснокислымъ свинцомъ пурпуровокрасный осадокъ, съ азотнокислымъ серебромъ темнокоричневый, съ хлорной ртутью—блѣдножелтый. Черезъ сутки эти осадки чернѣютъ. Съ мѣднымъ купоросомъ получается черный аморфный осадокъ, нерастворимый ни въ водѣ, ни въ разведенныхъ кислотахъ, ни въ спиртѣ. Составъ этого осадка соответствуетъ формулѣ  $C_8 H_{14} O_6 Cu_2 S_4$ .

Реакцію образованія ксантогеновокислаго натрія Loebisch и Looss выражаютъ уравненіемъ:

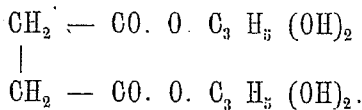


Изъ эфировъ многоосновныхъ кислотъ извѣстны эфиры янтарной, винной и лимонной кислоты.

Янтарная кислота, какъ кислота двухъосновная, можетъ давать кислые эфиры глицерина, (такихъ эфировъ можетъ быть три ряда), и средніе эфиры, при чемъ послѣдніе могутъ быть двухъ родовъ: одни получаются при замѣщеніи атомовъ водорода въ двухъ гидроксилахъ глицерина остаткомъ янтарной кислоты и будутъ заключать одинъ гидроксилъ:



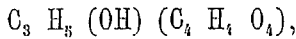
другіе — при замѣщеніи двухъ атомовъ водорода въ карбоксиллахъ янтарной кислоты двумя остатками глицерина и будутъ представлять эфирочетырехъ-атомный спиртъ:



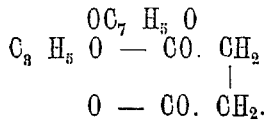
Кислый эфиръ янтарной кислоты (глицерино-янтарная кис-

лота) былъ полученъ Van Bemmelen'омъ, <sup>1)</sup> при нагреваніи до 160° смѣси янтарной кислоты и глицерина до тѣхъ поръ, пока масса не сдѣлается однородной. Получается въ видѣ густаго сиропа, раствор. въ водѣ, и съ окисями дающ. соли. Точный составъ этого тѣла не опредѣленъ.

Если нагревать смѣсь глицерина и янтарной кислоты до 200°—220°, то получается средній эфиръ, сукцининъ, <sup>2)</sup> (Succinin)



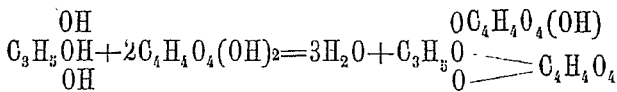
въ видѣ темной массы, нерастворимой ни въ водѣ, ни въ спиртѣ, ни въ эфирѣ. При нагреваніи съ щелочами разлагается на глицеринъ и янтарную кислоту. При нагреваніи его съ бензойной кислотой получается бензосукцининъ:



Анализъ этого соединенія далъ приблизительные результаты.

Съ винной кислотой глицеринъ также даетъ рядъ эфирокислотъ. Первая моноглицериновинная кислота  $C_3 H_5 (OH)_2 (O.C_4 H_5 O_5)$  была получена еще Берделіусомъ при 40-часовомъ нагреваніи до 100° равныхъ частей винной кислоты и глицерина. Она образуетъ растворимыя въ водѣ соли барія, кальція, магнія, цинка, серебра и др.

Глицеринодивинная  $C_3 H_5 (OH).(C_4 H_5 O_5)_2$  и глицеринотривинная  $C_3 H_5 (OC_4 H_5 O_5)_3$  кислоты были получены Desplats <sup>3)</sup> при нагреваніи глицерина и винной кислоты до 100°. При этомъ получается также эпиглицеринодивинная кислота.



Эпиглицеринодивинная к.

Эфиры лимонной кислоты (глицеринолимонная

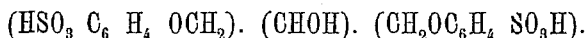
1) J. 1858. 434. 2) J. 1856. 602. 3) J. 1859. 500.

кислота и др). были получены Lougenço. Свойства ихъ и составъ не вполне опредѣлены и поэтому мы не будемъ описывать ихъ, а закончимъ эту главу описаніемъ симметрич. дифенилового эфира глицерина, полученнаго въ недавнее время Adelbert'омъ Rössing'омъ <sup>1)</sup>, при нагрѣваніи симмет. дихлоргидрина съ феполкалиемъ.

Дифениловый эфиръ  $(C_6H_5OCH_2)_2$ . СН. ОН. кристаллизуется изъ спирта въ видѣ блестящихъ листочковъ, плавящ. при  $80^\circ-81^\circ$ , нерастворимыхъ въ водѣ, легко растворимыхъ въ эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ и горячемъ спиртѣ.

Съ хлористымъ ацетиломъ онъ образуетъ дифенилацетинъ,  $(C_6H_5OCH_2)$ .  $(CH_3O.COCH_2)(CH_2OC_6H_5)$  пл. при  $70^\circ-71^\circ$ , съ хлористымъ бензолемъ—дифенилбензоинъ,  $(C_6H_5OCH_2)_2CH(OC_7H_7O)$ , пл. при  $66^\circ-67^\circ$ .

При раствореніи дифенилового эфира въ грѣпкой сѣрной кислотѣ получается m—дисульфоновая кислота дифенилового эфира (m—disulfonsäure des s—Diphenylglycerinäthers).

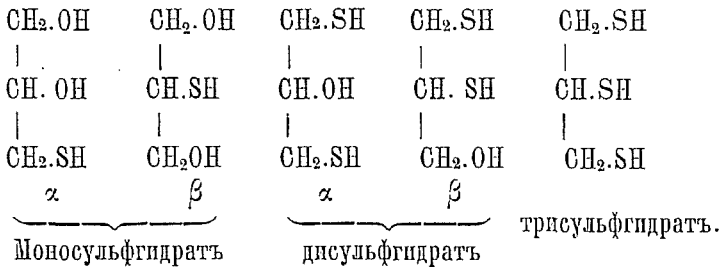


1) В. XIX. 63.

## Г Л А В А V.

Сърнстыя п азотистыя соединенія глицерина. Продукты окисленія глицерина.

Для глицерина, какъ для трехъатомнаго спирта, могутъ существовать три ряда соединеній, аналогичныхъ меркаптанамъ, моно-, ди-и три сульфидраты глицерина. Если принять въ расчетъ случаи изомеріи, то сульфидратовъ по теоріи можетъ быть 5:



Соединенія подобнаго состава были получены Carius'омъ <sup>1)</sup> при нагрѣваніи соотвѣтствующихъ хлоргидриновъ со спиртовымъ растворомъ сульфидрата калия. Такъ были получены:

Моносульфидратъ глицерина,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2.\text{SH}$ , въ видѣ густой тягучей жидкости, уд. вѣса 1,295 (14°,4),

дисульфидратъ глицерина,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{SH})_2$ , уд. в. 1,342 (14°,4) и

трисульфидратъ глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{SH})_3$ , уд. в. 1,391 (14°,4).

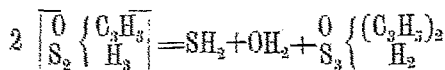
Всѣ эти сульфидраты мало растворяются въ водѣ и эфирѣ, легко растворимы въ абсолютномъ спиртѣ. Изъ алкогольнаго раствора они осаждаются солями тяжелыхъ металловъ, въ видѣ разнаго цвѣта осадковъ. Составъ этихъ осадковъ можетъ быть выраженъ слѣдующими формулами:

<sup>1)</sup> А. СХХІІ. 71. СХХІV. 221.

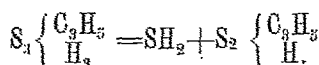
для моносульфидрата  $M'' \cdot (S \cdot (OH)_2 \cdot C_3H_7)_2$   
 для дисульфидрата  $M'' \cdot (S \cdot (OH) \cdot C_3H_7)$   
 для трисульфидрата  $M''' \cdot (S_3 \cdot C_3H_7)_2$

Для эпихлоргидрина известно сѣрнистое соединеніе, состава  $\overset{O}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{O}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{C}\text{H}_2 \cdot \text{S}\text{H}$ , получающееся изъ него точно такимъ же путемъ, какимъ добыты сульфидраты изъ хлоргидриновъ. Сульфидраты, при нагрѣваніи до  $100^\circ - 140^\circ$ , теряютъ воду и сѣрнистый водородъ и переходятъ въ соединенія, подобныя полиглицериновымъ спиртамъ. Carius, получившій ихъ, изобразилъ реакцію ихъ образованія слѣдующими типическими формулами:

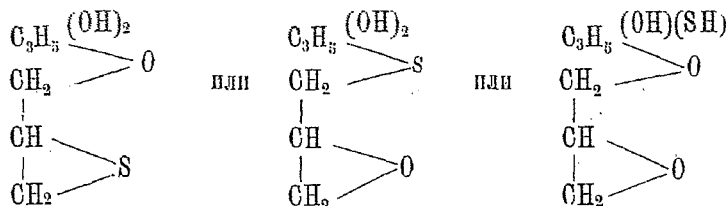
Изъ дисульфидрата:



Изъ трисульфидрата:

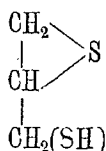
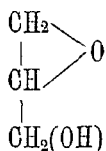


Формулы строенія этихъ тѣлъ не извѣстны, такъ какъ, основываясь на реакціи образованія ихъ, имъ можно придать самыя разнообразныя формулы строенія; такъ строеніе тѣла, полученнаго изъ моносульфидрата и имѣющаго составъ  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot (\text{OH})_2$ , можно изобразить.



Строеніе тѣла, полученнаго изъ дисульфидрата, тоже является неустановленнымъ.

Изъ трисульфидрата получается сѣрнистое соединеніе, вполне соответствующее глициду:



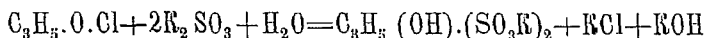
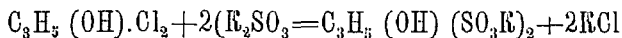
Всѣ эти соединения по своему виду похожи на бѣлки.

Всѣмъ тремъ глицеринсульфгидратамъ соотвѣтствуютъ кислоты:

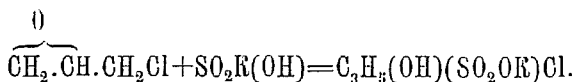
Моносульфоглицериновая кислота  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{SO}_2(\text{OH})$ , получается изъ моносульфгидрата при окисленіи его азотной кислотой. Образуетъ соли формулы  $\text{M}_2''(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_2$ .

Ди—и трисульфгидраты при окисленіи не даютъ соотвѣтствующихъ кислотъ, а распадаются, при чемъ между продуктами распадаенія можно найти  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  и моносульфоглицериновую кислоту.

Ди—и трисульфоглицериновые кислоты получаютъ обыкновеннымъ разложеніемъ изъ хлоргидриновъ (а также эпихлоргидрина) и сѣрнистокислаго калия (Paschke) <sup>1)</sup>.



При дѣйствіи на эпихлоргидринъ кислаго сѣрнистокислаго калия получается хлоргидринсульфоглицериновая кислота (Darmstaedter <sup>2)</sup>).



Реакція образованія этой кислоты, которую Darmstaedter назвалъ хлорметилизэтионовой, вполне аналогична реакціи полученія изэтионовой кислоты изъ окиси этилена и кислаго сѣрнистокислаго калия.

#### Азотистыя соединенія глицерина.

Глицеринъ можетъ давать три ряда аминовъ, моно,—ди—и триамины. Глицеринаминъ  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{NH}_2$  образуется, по увѣренію

<sup>1)</sup> J. 1869. S. 375. <sup>2)</sup> Вл. сб. XI. 311.

Berthelot и Luca <sup>1)</sup>, при пропускании аммиака в спиртовой раствор дибромгидрина. Легкоподвижная жидкость, растворимая в воде и эфире. С соляной кислотой и хлористой платиной образует кристаллическую соль состава  $(C_3H_5NO_2 \cdot HCl)(PtCl_4)$ . Claus и Nahmacher при нагревании дихлоргидрина с алкогольным раствором аммиака получили смесь глицериндиамина  $C_3H_5(OH)(NH_2)_2$  и глицидамина  $C_3H_5 \cdot O \cdot NH_2$ . Следовательно, аммиак при действии на дихлоргидрин не только замещает один из атомов хлора, но и отщепляет, подобно едкому кали, одну частицу соляной кислоты.

Триамин глицерина  $C_3H_5(NH_2)_3$ , если только верно указание Brackebusch'a, получается при восстановлении тринитросоединения глицерина. Brackebusch <sup>2)</sup> говорит, что при действии на трибромгидрин азотистокислого серебра получают две жидкости, кип. одна около  $90^\circ$ , другая—при  $190^\circ$ — $200^\circ$ . Последняя представляет желтоватое тяжелое масло, которое Brackebusch принял за тринитросоединение глицерина. Для него была получена действием спиртового раствора едкого кали—трехкальеая соль; при действии железа и уксусной кислоты он был превращен в триамидоглицерин, который и был анализирован в виде двойной платиновой соли. Числовых данных анализа Brackebusch не приводит.

Beilstein <sup>3)</sup> высказывает предположение, что Brackebusch имел в руках азотистокислый эфир глицерина, (нечистый) полученный иным путем Orme Masson'ом <sup>4)</sup>, при пропускании азотистого ангидрида в охлажденный глицерин.

Азотистокислый эфир (Masson'a)  $C_3H_5(NO_2)_3$  представляет желтую жидк. кип. в струе водорода, при  $150^\circ$ — $154^\circ$ . Удѣл. в.  $1,291(10^\circ)$ ; с  $K_2CO_3$  он разлагается с образованием азотистокислого кали.

При нагревании с большим количеством воды распадается на глицерин,  $NO$ , и  $HNO_3$ , если же воды не много, то получается глицериновая и щавелевая кислота.

На ряду с амидными соединениями глицерина можно поставить фенилглицерамин, полученный Perroz <sup>5)</sup> при нагревании глицерина с хлористоводородным анилином, и глицеринданилин,  $C_3H_5(OH)(HN \cdot C_6H_5)_2$ , образующийся при нагревании до  $120^\circ$ — $130^\circ$  одной частицы дихлоргидрина с 4 ч. анилина (Schiff) <sup>6)</sup>.

Хлоргидрины глицерина относятся к третичным основаниям точ-

<sup>1)</sup> Chim. organ. II. 156. <sup>2)</sup> В. VI. 1289. <sup>3)</sup> Handb. II-e издан. 318. <sup>4)</sup> В. XVI. 1697. <sup>5)</sup> А. CLXXVI. 227. <sup>6)</sup> В. XII. 456.

но такъ же, какъ хлористые алкиды; такъ монохлоргидринъ, соединяясь съ триметиламиномъ, образуетъ хлористый триметилглицераммоній  $C_3H_5(OH)_2N(CH_3).Cl$ . (Meyer, Hanriot).

### Продукты окисленія глицерина.

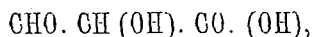
Глицеринъ, какъ спиртъ трехъатомный и притомъ двупервично-вторичный, можетъ дать при окисленіи одинъ гликолеальдегидъ, одинъ диальдегидъ, одинъ кетонгликоль, альдегидокислоту, кетонкислоту, кетональдегидъ, кетондиальдегидъ и т. д. Изъ этихъ возможныхъ по теоріи продуктовъ окисленія глицерина извѣстно только три: 1) глицериновая кислота,  $CO_2H.CH(OH).CO_2H$ , 2) тартроновая  $CO_2H.CH(OH).CO_2H$  и 3) карбацетоксиловая  $CH_2OH.CO.CO(OH)$ , (если только вѣрна ея формула строения, предложенная Wichelhaus'омъ).

Альдегида глицерина до сихъ поръ, несмотря на всѣ старанія, не получено; наиболѣе же изученной является глицериновая кислота, полученная одновременно Debus'омъ <sup>1)</sup> и Соколовымъ <sup>2)</sup> при окисленіи глицерина азотной кислотой.

Послѣдующія изслѣдованія Heintz'a <sup>3)</sup> показали, что при окисленіи глицерина азотной кислоты кромѣ глицериновой кислоты получается виноградная, гликолевая, глѳоксилевая и щавелевая кислота.

Винная кислота, по мнѣнію Heintz'a, получается вслѣдствіе присутствія въ глицеринъ небольшого количества четырехъатомнаго, предѣльнаго спирта, эритрита.

Пржибытекъ, <sup>4)</sup> основываясь на томъ, что при окисленіи глицерина по способу Debus'a замѣчается постоянное образованіе значительныхъ количествъ синильной кислоты, и кромѣ того образуется глѳоксилевая кислота, дѣлаеть предположеніе, «что въ извѣстной стадіи окисленія глицеринъ распадается, образуя отчасти глѳоксаль, отчасти синильную кислоту, и что образованіе виноградной изъ глицерина при данныхъ условіяхъ сводится къ синтезу винной изъ  $COH.COH$  и 2  $HCN$  въ жидкости». «Или же», говоритъ онъ дальше, «можно предполагать, что въ началѣ глицеринъ окислится въ вещество состава



промежуточное между глицериновой и тартроновой кислотой, а эта альдегидокислота, при дѣйствіи синильной, переходитъ въ винную».

1) А. СVI: 79—95. (1858). 2) Ibidem. 95. 3) А. СLII. 325. 4) Ж. XII. 214.

При дальнѣйшемъ изслѣдованіи Пржибытекъ <sup>1)</sup> нашелъ, что при окисленіи глицерина азотной кислотой при обыкновенной температурѣ получается, кромѣ глицериновой кислоты, виноградная, мезовинная и тартроновая, и затѣмъ кислота состава маннитовой  $C_6H_{12}O_7$  и кислота состава сахарной  $C_6H_{10}O_8$ . Образование послѣднихъ, по Пржибытку, объясняется такъ: сперва при окисленіи глицерина образуется альдегидъ глицериновой кислоты, затѣмъ двѣ частицы этого альдегида вступаютъ въ сочетаніе аналогично тому, какъ 2 частицы уксуснаго альдегида соединяются для образованія альдоля, и въ результатѣ получается вещество состава глюкозы:

$CH_2OHCH(OH).CHO + CH_2(OH).CH(OH).CHO = CH_2(OH)(CH(OH))_4CHO$   
 продуктомъ же окисленія этого вещества и являются полученныя кислоты.

Образованіе тартроновой кислоты является постояннымъ при окисленіи глицерина марганцовокислымъ кали въ щелочномъ растворѣ. (Camroni и Bizzari) <sup>2)</sup>. Другими продуктами окисленія при такихъ условіяхъ являются: угольный ангидридъ, щавелевая, муравьиная и уксусная кислоты.

Глицериновая кислота можетъ быть получена также при окисленіи глицерина окисью ртути въ щелочномъ растворѣ <sup>3)</sup>. Для этого вносятъ въ кипящій водный растворъ глицерина окись ртути и гидратъ барія, до тѣхъ поръ пока окись ртути измѣняется. Затѣмъ растворъ фильтруютъ, осаждаютъ  $CO_2$  избытокъ барита, и фильтратъ сгущаютъ на водяной банѣ. Получающійся остатокъ промываютъ спиртомъ для удаленія глицерина, и затѣмъ разлагаютъ опредѣленнымъ количествомъ сѣрной кислоты. Такимъ образомъ получаютъ растворъ почти совершенно чистой глицериновой кислоты. Способъ этотъ имѣетъ преимущество въ томъ отношеніи, что при немъ, во-первыхъ—выходы глицериновой кислоты довольно значительны (45% глицерина превращаются въ глицериновую кислоту), во-вторыхъ—добываніе глицериновой кислоты совершается въ короткое время.

Глицериновой кислотѣ, на основаніи способа добыванія и ея свойствъ, придаютъ слѣдующую формулу строенія  $CH_2(OH)CH(OH).CO_2H$ . Формула эта подтверждается синтезомъ ея изъ монохлоральдегида и синильной кислоты, произведеннымъ Frank'омъ <sup>4)</sup>. Монохлоральдегидъ

1) Ж. XIII. 54. 329. 2) Ж. XIII. (2) 171. XIV. (2) 330.

3) E. Börnstein. В. XVIII. 3357.

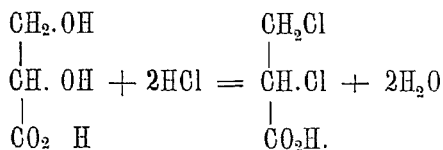
4) Ж. XIV (2) 410.

дѣйствіемъ синильной кислоты былъ превращенъ въ хлорэтилендициангидратъ  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CN}$ , послѣдній дѣйствіемъ разведенной соляной кислоты, въ монохлормолочную  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , которая при обработкѣ окисью серебра дала соотвѣтствующую оксикислоту, глицериновую.

Глицериновая кислота представляетъ густую жидкость, растворимую въ водѣ и спиртѣ, не растворимую въ эфирѣ. Она оптически не дѣятельна; если же въ водный растворъ ея амміачной соли прибавить *Penicillium glaucum* (и питательн. смѣси) и оставить стоять въ продолженіи нѣсколькихъ недѣль, то растворъ начинаетъ вращать плоскость поляризаціи влѣво (J. Lewkowitsch <sup>1)</sup>).

Броженіе глицериновоокислаго кальція подѣ влияніемъ *Spaltpilze* наблюдалъ Albert Fitz <sup>2)</sup>, который нашелъ, что продуктами такого броженія являются главнымъ образомъ муравьиная и уксусная кислота, и немного этильнаго спирта и янтарной кислоты.

При нагреваніи въ запаянныхъ трубкахъ глицериновой кислоты насыщенной при 0° хлористымъ водородомъ Вериго и Меликовъ <sup>3)</sup> получили монохлормолочную и бихлорпропіоновую кислоту, тождественную съ  $\beta$ —дихлорпропіоновой кислотой:



Ислѣдованіемъ дѣйствія пятихлористаго фосфора на глицериновую кислоту занимались Wichelhaus, Вериго, Танатаръ и др. Wichelhaus <sup>4)</sup> при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на глицериновую кислоту, получилъ  $\beta$  — хлорпропіоновую кислоту. При дѣйствіи на нее окиси серебра, уже на холоду отдѣляется нѣсколько хлористаго серебра, но растворъ послѣ долгаго обработыванія все еще содержалъ хлоръ, и только нагреваніемъ съ избыткомъ окиси серебра можно совершенно отдѣлить жидкость отъ хлора. При этомъ сосудъ покрывался металлическимъ зеркаломъ, и получалось много металлическаго серебра. Такимъ образомъ рядомъ съ замѣщеніемъ хлора происходитъ окисленіе и получается кислота состава  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ . Эта кислота метамерна съ малоновой, отъ которой отличается тѣмъ, что она одноосновна. На

1) В. XVI. 2720. 2) XVI. 845. 3) В. XII. 178. См. т. Ж. XIII. 226. 4) А. СXLIII. 3.

основаніи ея образования изъ  $\beta$ -хлорпропіоновой кислоты Wichelhaus далъ ей формулу  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  и назвалъ карбацетоксиловой кислотой.

Карбацетоксиловая кислота, полученная разложениемъ серебряной соли съводородомъ представляетъ густой желтоватый сиропъ, растворимый легко въ водѣ. При возстановленіи она переходитъ въ глицериновую кислоту.

По изслѣдованіямъ Вериго и Окулича <sup>1)</sup> оказалось, что хлорангидридъ, полученный при дѣйствіи пятихлористаго фосфора на глицериновую кислоту, при разложеніи водой даетъ  $\beta$ -дихлорпропіоновую кислоту. Далѣе, Вериго и Вернеръ показали, что при разложеніи хлорангидрида спиртомъ получается эфиръ дихлорпропіоновой кислоты, который при омыленіи гидратомъ барія, перешелъ въ баритовую соль монохлоракрилевои кислоты, тождественной по своимъ свойствамъ съ  $\beta$ -хлорпропіоновои кислотой Wichelhaus'a.

На основаніи всего вышесказаннаго, можно заключить, что при дѣйствіи на глицериновую кислоту пятихлористаго фосфора образуется хлорангидридъ  $\beta$ -дихлорпропіоновои кислоты,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COCl}$ , изъ котораго при омыленіи его щелочами въ присутствіи воды получается хлоракрилевои кислота.

При дѣйствіи на глицериновую кислоту іодистаго фосфора, или концентр. іодистоводородной кислоты получается  $\beta$ -іодопропіоновои кислота <sup>2)</sup>.

Дѣйствіе ѣдкаго кали на глицериновую кислоту изучалъ Debus <sup>3)</sup>, который нашелъ, что при этомъ получается щавелевои, молочнаи, уксуснаи и муравьинои кислоты.

Послѣдніи кислоты (уксуснаи и муравьинои) получаютъ также при сухой перегонкѣ глицериновои кислоты, рядомъ съ пировиноградной и глициднымъ эфиромъ послѣдней (Glycivinsäure) (стр. 66) и особой сиропообразной кислоты состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (Böttinger).

При перегонкѣ глицериновои кислоты съ кислымъ сѣрнистымъ кали получается исключительно пировинограднаи.

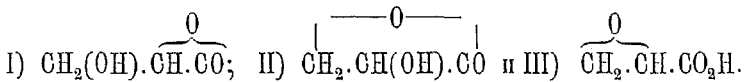
Реакція эта была изучена Erlenmeyer'омъ <sup>4)</sup> съ цѣлью подтвердить высказанную имъ гипотезу, заключающуюся въ слѣдующемъ: всѣ вторичные спирты, въ которыхъ двухъатомнаи группа  $\text{CH}(\text{OH})$  соединена съ однимъ атомомъ углерода (двойною связью) — въ моментъ своего

1) Ж. V. 136. 2) Beilstein. A. СХХ. 226. 3) А. СІХ. 227—231.

4) В. XIV. 320. см. т. Ж. XIV. 17.

образованія переходятъ въ альдегиды; всѣ же третичные спирты, въ которыхъ два сродства группы С(ОН) насыщены двумя единицами сродства одного углероднаго атома, переходятъ въ кетоны; этимъ предположеніемъ объясняется какъ полученіе акролеина изъ глицерина, такъ и пировиноградной кислоты изъ глицериновой; послѣдняя, теряя воду, даетъ  $\alpha$ -гидроксакриловую кислоту,  $\text{СН}_2 : \text{С(ОН).СО}_2\text{Н}$ , которая въ моментъ образованія переходитъ въ пировиноградную  $\text{СН}_2.\text{СО.СО}_2\text{Н}$ .

Глицериновая кислота можетъ образовать три ряда ангидридовъ:



Первые два являются какъ бы сложными эфирами (внутренними), послѣдній—окисью акриловой кислоты.

Ангидридъ состава  $\text{С}_3\text{Н}_4\text{O}_3$  (имѣющей или I или II формулу строения) былъ полученъ Соколовымъ при долговременномъ стояніи глицериновой кислоты. Онъ кристалличенъ. 1 ч. его растворяется въ 648, 8 ч. кипящей воды, въ эфирѣ не растворяется. При нагреваніи до  $250^\circ$  разлагается съ выдѣленіемъ кислыхъ паровъ, съ запахомъ винной кислоты. Только при продолжительномъ кипяченіи съ водой онъ переходитъ въ глицериновую кислоту; переходъ этотъ совершается быстрѣе, если нагревать съ известковымъ молокомъ.

Ангидридъ строения  $\overset{\text{O}}{\text{СН}_2.\text{НС.СО}_2\text{Н}}$ , былъ полученъ Меликовымъ, <sup>1)</sup> при дѣйствіи алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на хлоромолочную кислоту, и названъ оксакриловой кислотой.

Э т л ь н ы й э ф и р ь г л и ц е р и н о в о й к и с л о т ы,  $\text{С}_3\text{H}_5\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ , полученный Непгу, кип.  $230^\circ\text{—}240^\circ$  уд. в. 1,193 ( $6^\circ$ ) Смѣсь сѣрной и азотной кислотъ превращаетъ его въ азотнокислый эфиръ глицериновой кислоты  $\text{С}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)(\text{ONO}_2)(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ .

Заканчивая описаніе производныхъ глицериновой кислоты, а вмѣстѣ съ тѣмъ и производныхъ пропенилглицерина, мы укажемъ на соединеніе, которое является трихлорзамѣщенной кислотой, изомерной съ глицериновой. Это—изотрихлорглицериновая кислота  $\text{СCl}_3.\text{С(ОН)}_2.\text{СО}_2\text{Н}$ , полученная Klaisen'омъ и P. J. Antweiler'омъ при разложеніи соляной кислотой нитрила  $\text{С.Сl}_3.\text{СО.СN}$ .

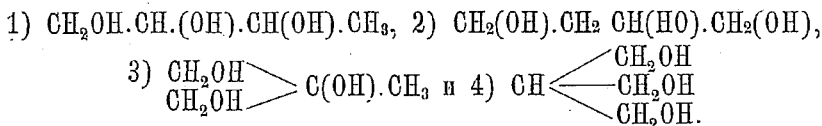
1) Ж. ХИ.

## Г Л А В А V I.

Глицерины четвертаго и пятаго ряда и ихъ производныя.

### Глицерины четвертаго ряда и ихъ производныя.

Число возможныхъ по теоріи строенія глицериновъ четвертаго ряда равно четыремъ:



Первый—извѣстенъ подъ именемъ бутенилглицерина,—второй, которому для отличія можно дать названіе псевдобутенилглицерина, и четвертый—трикарбинолметанъ—неизвѣстны. Формулу третьяго—изобутенилглицерина—можно, вѣроятно, придать глицерину, полученному Pignier <sup>2)</sup> изъ хлористаго изобутила.

Число изомеровъ для глицериновъ четвертаго ряда, конечно, сильно увеличивается, если возможны соединенія, въ которыхъ два гидроксильна находятся у одного атома углерода.

Мы начнемъ описаніе съ бутенилглицерина, полученнаго Lieben и Zeisel'емъ.

При возстановленіи кротоноваго альдегида  $\text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COH}$ , получается нормальный масляный альдегидъ, бутиловый и кротоновый спиртъ.

Реакція возстановленія велась слѣдующимъ образомъ: 1 ч. кротоноваго альдегида растворялась въ 15 частяхъ 50% уксусн. к. и обрабатывалась тремя частями мелкихъ желѣзныхъ опилокъ, и смѣсь оставлялась 8 дней при обыкн. температур., и затѣмъ жидкость кипя-

<sup>1)</sup> Ж. XIII. 282. В. XIV. 514. <sup>2)</sup> Bul. P. XLII. (1884). 289.

тилась нѣсколько часовъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. При перегонѣ переходило масло, состоящее изъ нормального маслянаго альдегида, бутиловаго и кротониловаго спирта.

Оставшееся, послѣ удаленія маслянаго альдегида, масло представляло смѣсь бутиловаго и кротониловаго спирта.

Для полученія изъ него бутенилглицерина и выдѣленія бутиловаго спирта, къ нему прибавляли бромъ, который исчезалъ въ немъ, безъ образованія НВг, и затѣмъ кипятили съ 20 ч. воды 30 часовъ, съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, послѣ чего отгоняли  $\frac{2}{3}$  жидкости. Въ дестиллятѣ получался бутиловый спиртъ съ примѣсью какого то альдегида, а въ остаткѣ бромистый водородъ и бутенилглицеринъ. Для удаленія НВг остатокъ этотъ кипятили съ окисью свинца, по охлажденіи отцѣживали и выпаривали на водной банѣ. Получающаяся при этомъ желтоватую, очень густую жидкость растворяли въ абсолютномъ спиртѣ и перегоняли подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Бутенилглицеринъ перегоняется при  $172^{\circ}$ — $175^{\circ}$  подъ давленіемъ  $27^{\text{мм}}$ . Онъ представляетъ очень густую жидкость сладкаго вкуса, превращающуюся въ стекловидную массу въ смѣси твердой углекислоты и эфира.

Основываясь на формулѣ строенія кротониловаго спирта, строеніе его можно выразить  $\text{СН}_3 \cdot \text{СН} \cdot \text{ОН} \cdot \text{СН} \cdot (\text{ОН}) \cdot \text{СН}_2(\text{ОН})$ —двувторично-первичный глицеринъ. Точка кипѣнія ниже пронильнаго глицерина <sup>1)</sup>.

Трицетинъ бутенилглицерина, полученный при нагрѣваніи послѣдняго въ продолженіи 20 часовъ при  $150^{\circ}$  съ укусурымъ ангидридомъ въ запаянной трубкѣ, представлялъ безцвѣтную густоватую жидкость, не смѣшивающуюся съ водой, перегоняющуюся при  $153^{\circ}$ — $155^{\circ}$  подъ давленіемъ  $27^{\text{мм}}$ . Онъ перегоняется также безъ разложенія и подъ обыкновеннымъ давленіемъ. При  $740,2^{\text{мм}}$  давл. онъ кипитъ при  $261,8^{\circ}$ .

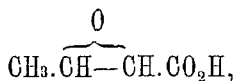
Liében и Zeisel изслѣдовали отношеніе бутенилглицерина къ іодистому водороду и шавелевой кислотѣ.

При нагрѣваніи при  $100^{\circ}$  въ запаянной трубкѣ съ іодистымъ водородомъ бутенилглицеринъ переходитъ въ іодистый вторичный бутиль, при дѣйствіи же фосфора на смѣсь бутенилглицерина и іода (въ атмосферѣ  $\text{CO}_2$ ) получается іодистый кротониль,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{I}$ , кипящій при  $131^{\circ}$ — $133^{\circ}$ .

1) Обыкновенный глицеринъ кипитъ при  $179,5^{\circ}$  подъ давл.  $12,5^{\text{мм}}$ .

Изъ этого видно, что бутенилглицеринъ относится къ іодистому водороду и іоду совершенно подобно тому, какъ относится къ нимъ обыкновенный глицеринъ. Точно также и къ шавелевой кислотѣ бутенилглицеринъ относится подобно обыкновенному глицерину: при нагрѣваніи бутенилглицерина съ шавелевой кислотой, содержащей  $\frac{1}{2}\%$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\frac{1}{2}\%$   $\text{NaCl}$  до  $250^\circ$ , при тѣхъ же условіяхъ, при какихъ Tollens получилъ аллиловый спиртъ изъ обыкновеннаго глицерина, получается, повидимому, кротониловый спиртъ.

Къ производнымъ бутенилглицерина, стоящимъ къ нему въ томъ же отношеніи, въ какомъ находится глицериновая кислота къ глицерину, можно отнести  $\beta$ -метилглицериновую кислоту  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ , полученную Меликовымъ <sup>1)</sup> изъ  $\beta$ -метилглицидной



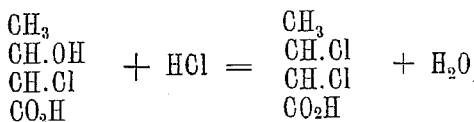
при нагрѣваніи послѣдней съ водой, въ продолженіи 5—8 часовъ при  $100^\circ$ .

$\beta$ -метилглицериновая кислота—тѣло кристаллич. плавящ. при  $80^\circ$ .

Изъ производныхъ ея, Меликовымъ получены—бромоксимаcляная кислота, при соединеніи  $\beta$ -метилглицидной кислоты съ дымящей бромистоводородной кислотой и хлороксимаcляная, 1)  $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}.\text{Cl}.\text{CO}_2\text{H}$  и 2)  $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{Cl}.\text{CH}.\text{OH}.\text{CO}_2\text{H}$ .

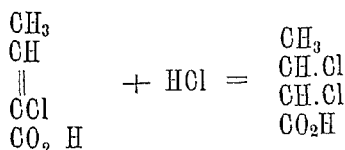
Первая изъ этихъ кислотъ получается при дѣйствіи на кротоновую кислоту раствора хлорноватистой <sup>2)</sup> кислоты, вторая—при смѣшеніи  $\beta$ -метилглицидной кислоты съ насыщенной хлористо водородной кислоты.

При нагрѣваніи  $\alpha$ -хлоръ- $\beta$ -оксимаcляной или  $\alpha$ -монахлоркротоновой кислоты съ хлористоводородной кислотой, насыщенной при  $0^\circ$  въ продолженіи 40 часовъ до  $100^\circ$  — получается  $\alpha\beta$  бихлоромасляная кислота



<sup>1)</sup> Ж. XVI. 254, а также диссертация «О производныхъ изомерныхъ кротоновыхъ кислотъ». Одесса. 1885.

<sup>2)</sup> Ж. XVIII. 297.

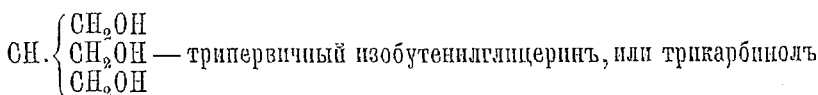


Къ производнымъ  $\beta$  метилглицериновой кислоты можно причислить амидо-оксималяную кислоту, полученную Меликовымъ, при нагреваніи  $\beta$  метилглицидной кислоты съ воднымъ растворомъ амміака въ продолженіи 2—3-хъ часовъ при 100°.

Изомеръ бутенилглицерина полученъ Grunier <sup>1)</sup> изъ іодистаго изобутила. О свойствахъ и полученіи его извѣстно немного. Дѣйствуя на іодистый изобутиль хлоромъ, Grunier получилъ рядъ хлорзамѣщенныхъ триметилметана,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$ . Соединенія состава  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$  нагревались въ запаянныхъ трубкахъ съ 15—20 част. воды, при 170°. Большая часть растворялась въ водѣ, нерастворенная же часть состояла изъ  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_5$  и  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_6$ .

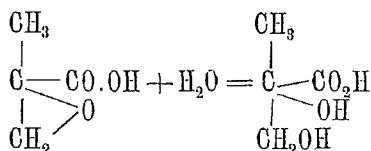
Содержимое трубокъ отфильтровывалось отъ маслянистыхъ капель, насыщалось углекислымъ серебромъ, фильтровалось снова, затѣмъ въ фильтратъ пропускался сѣроводородъ для удаленія слѣдовъ серебра. Послѣ выпариванія фильтрата въ разрѣженн. пространствѣ получалась сиропообразная жидкость, нѣсколько кислая. Послѣ нейтрализованія известью, ее извлекали спиртомъ. Полученное по отгонкѣ спирта вещество представляло густую, слабо окрашенную въ желтый цвѣтъ, жидкость, которая, послѣ долгаго стоянія, начала закристаллизовываться. Вкусъ ея сладковато-горькій. Растворима въ водѣ и алкогольѣ, нерастворима въ эфирѣ. Подъ давленіемъ 30<sup>mm</sup>, она кипитъ около 240°, откуда Grunier заключаетъ, что подъ обыкновеннымъ давленіемъ она будетъ кипѣть при 320°—330°. Удалить слѣды извести Grunier не удалось, и анализируя такой глицеринъ, онъ нашелъ, что количество углерода близко къ тому количеству, которое требуется формулой  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{OH})_3$ . Цифръ анализа не приведено. При нагреваніи глицерина съ уксусной кислотой получилась смѣсь ацетиновъ, которые, при дальнѣйшемъ дѣйствіи уксуснаго ангидрида, были превращены въ триацетинъ  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ .

Для этого глицерина возможны двѣ формулы строенія:



метанъ и  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  — дупервично-третичный изобутенилглицеринъ. Последняя формула вѣроятнѣе.

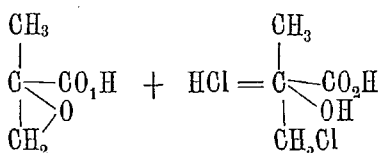
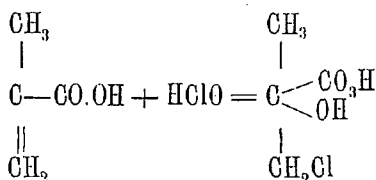
Глицериновая кислота, соответствующая изобутенилглицерину, получена Меликовымъ изъ  $\alpha$ -метилглицидной кислоты, при нагреваніи последней съ водой, въ продолженіи получаса, при  $100^\circ$ .



$\alpha$ -метилглицериновая кислота кристаллизуется въ призмахъ, легко растворимыхъ въ водѣ, плавящихся при  $100^\circ$ .

Изъ производныхъ ея, кромѣ солей, Меликовымъ описаны:

1) хлороксиизомазная, получающаяся при соединеніи или хлорноватистой кислоты съ метакриловой кислотой, или же хлористаго водорода съ  $\alpha$ -метилглицидной кислотой



2) бромоксиизомазная  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , полученная дѣйствиємъ бромистаго водорода на  $\alpha$ -метилглицидную кислоту, и 3) амидооксимазная кислота.

Кромѣ этихъ кислотъ Меликовъ описалъ  $\alpha$ -метилглицидную кислоту, каційная соль которой получается при дѣйствии алкогольнаго раствора ѣдкаго кали на хлороксиизомазную кислоту.

Глицерина, соответствующаго формулѣ 2, неизвѣстно. Кислота же

ему соответствующая известна. Она получена Napier<sup>1)</sup> из моноциангидрина  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}.\text{OH}.\text{CH}_2\text{CN}$ . При окислении его азотной кислотой, получается кислота состава  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHON}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , которую Napier назвал бутилглицериновой. Бутилглицериновая кислота дает соли плохо кристаллизующіяся, легко теряет воду и дает продукты уплотненія. При окислении ея крепкой азотной кислотой, яблочной кислоты не получается, а образуется щавелевая кислота. Хамелеонъ въ щелочномъ растворѣ образуетъ уксусную и щавелевую кислоту. Меликовъ<sup>2)</sup> получилъ кислоту, имѣющую большое сходство по свойствамъ солей съ бутилглицериновой кислотой, дѣйствуя водой на бутилглицидную (окись-этиленъ-уксусную) кислоту, полученную изъ жидкой хлорокисмасляной кислоты.

### Глицерины пятого ряда и ихъ производныя.

Въ пятомъ ряду известенъ съ достовѣрностью только одинъ глицеринъ—это пентенилглицеринъ, полученный Lieben<sup>омъ</sup> и Zeisel<sup>емъ</sup>, существованіе же вещества, полученнаго Bauer<sup>омъ</sup><sup>3)</sup> и известного подъ именемъ изоамильнаго глицерина, является сомнительнымъ.

Получено оно было слѣдующимъ образомъ: при дѣйствіи ѣдкаго кали на дибромюръ изоамилена изъ амильнаго алкоголя броженія, получается обромленный изоамиленъ, который, соединяясь съ бромомъ, образовалъ обромленный бромистый амиленъ. При нагреваніи же послѣдняго въ спиртовомъ растворѣ съ уксуснокислымъ серебромъ, получается уксуснокислый эфиръ обромленнаго амиленгликоля, который при нагреваніи съ ѣдкимъ кали, по увѣренію Bauer'a, разлагается на уксуснокислый калий и обромленный амиленгликоль. Затѣмъ, при нагреваніи съ ѣдкимъ кали въ эфирномъ растворѣ, это соединеніе прямо превращается въ изоамильный глицеринъ  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})_3$ .

По описанію Bauer'a изоамильный глицеринъ представляетъ густую, растворимую въ водѣ, жидкость сладкаго вкуса. Въ подтвержденіе своей работы Bauer не приводитъ никакихъ аналитическихъ доказательствъ. Для сравненія изоамилглицерина съ своимъ бутильнымъ глицериномъ, Fremy нагревалъ обромленный бромистый амиленъ

1) A. ch. 17. 62. 2) См. дисс. «Объ изомерныхъ протоновыхъ кислотахъ», стр. 53.  
3) J. 1861. 661. 4) Fremy. Encyclopédie Chimique. T. VI. Chimie organique. 2-e. fascicule. Alcools et Phenols. par M. Prunier. p. 275.

съ водой, въ запаянныхъ трубкахъ при 180°. Послѣ удаленія бромистаго водорода окисью серебра, и высушиванія въ пустотѣ получилась густая, сиропообразная жидкость, почти безцвѣтная, сладковатаго вкуса, начавшая понемногу закристаллизовываться. Это тѣло Grunier считаетъ тождественнымъ съ тѣмъ, которое получилъ Вауеръ.

Благодаря изслѣдованіямъ Вышнеградскаго, Флавицкаго и Эльтекова, извѣстно, что амиленъ, который служилъ Вауеру исходнымъ матеріаломъ для полученія его глицерина, представляетъ собой смѣсь четырехъ изомерныхъ амиленовъ: 1) изопропилэтилена  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$  2) несимметрическаго  $\alpha$ —метилэтилэтилена  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} : \text{CH}_2$  3) триметилэтилена (Вышнеградскій),  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  и 4)  $\text{C}_3\text{H}_7$  —  $\text{CH} : \text{CH}_2$  или симметрич. этилметилэтилена  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , и потому очевидно, что то, что Вауер принялъ за изоамильный глицеринъ, не представляетъ собой химическаго индивидуума, а есть смѣсь нѣсколькихъ тѣлъ неизвѣстнаго состава.

Глицериновыхъ кислотъ, соотвѣтствующихъ изоамилглицерину неизвѣстно. Извѣстно только одно бромистое производное кислоты состава  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Это бромистое соединеніе диметилакриловой кислоты,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , полученное Д. Устиновымъ при прибавленіи брома къ эфирному раствору диметилакриловой кислоты. Кристаллич. тѣло, плав. при 105°—106°.

Пентенилглицеринъ былъ полученъ Lieben'омъ и Zeisel'емъ <sup>1)</sup> изъ тиглиноваго спирта.

При нагреваніи смѣси уксуснаго и пропионоваго альдегида въ молекулярныхъ количествахъ съ равнымъ объемомъ 27,7—процентнаго раствора уксуснокислаго натрія, въ продолженіи 24—30 часовъ при 100°, получается тиглиновый альдегидъ или  $\alpha$ — $\beta$ —диметилъакролеинъ  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COH}$ .

При восстановленіи его (при дѣйствіи 50-процентной уксусной кислоты на желѣзныя стружки при обыкновенной температурѣ), онъ переходитъ въ амильный спиртъ, метилэтилэтолъ, или же

метилэтилкарбинкарбинолъ  $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$  и непре-

<sup>1)</sup> В. XIX. R. 394.

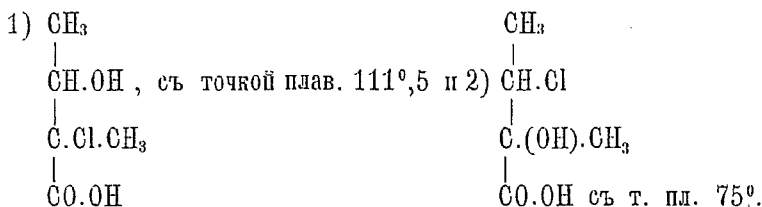
дѣльный, тиглиновый спирт  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2(\text{OH})$ . Смѣсь амилового и тиглинового спирта, кипящая отъ  $125^\circ$ — $135^\circ$ , нагревалась съ водой и бромомъ, и затѣмъ фракціонировалась, при чемъ, метилэтилоль отгонялся, а пентенилглицеринъ,  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$  находился въ остаткѣ.

Пентенилглицеринъ—густая, растворимая въ водѣ жидкость, кипящая при  $157,3^\circ$ — $159,3^\circ$  подъ давлениемъ  $23$ — $24^{\text{мм}}$ , при  $163,4^\circ$ — $165,4^\circ$ ; подъ  $30^{\text{мм}}$  давления.

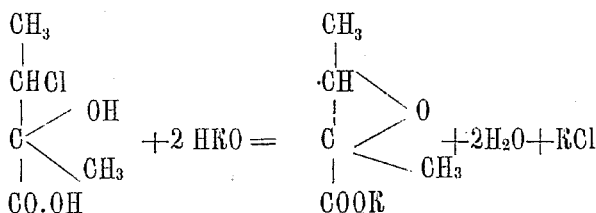
Пентенилтриацетинъ.  $\text{C}_3\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  густая, нерастворимая въ водѣ жидкость, кипящая при  $270^\circ$ , нѣсколько разлагаясь.

Другихъ производныхъ пентенилглицерина Lieben и Zeisel не описываютъ. Къ производнымъ пентенилглицерина можетъ быть отнесена  $\alpha$ — $\beta$ —диметилглицериновая кислота, полученная (П. Меликовымъ) <sup>1)</sup>, стоящая въ такомъ же отношеніи къ пентенилглицерину, въ какомъ находится обыкновенная глицериновая кислота къ глицерину.

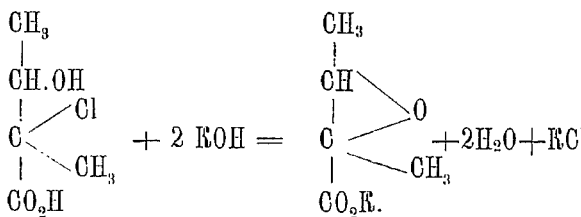
При соединеніи хлорноватистой кислоты съ тиглиновой образуются двѣ изомерныя хлороксиламерьяновыя кислоты,



Смѣсь этихъ кислотъ, или каждая порознь при дѣйстви алкогольнаго раствора ѣдкаго кали, выдѣляетъ хлористый калий и образуетъ калийную соль окситиглиновой или  $\alpha$ — $\beta$ —метилглицидной кислоты

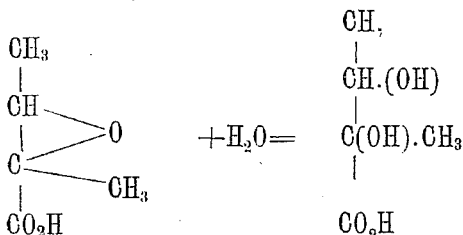


1) Ж. ХУШ. 296.



Свободная  $\alpha$ — $\beta$ —метилглицидная кислота получена Мелиновымъ изъ воднаго раствора калийной соли разложеніемъ сѣрной кислотой и извлеченіемъ эфиромъ. По выпариваніи эфира, она выдѣляется въ видѣ тонкихъ, гибкихъ, игольчатыхъ кристалловъ, плавящихся при  $62^\circ$ .

Съ водой она соединяется довольно медленно, образуя  $\alpha$ — $\beta$ —диметилглицериновую кислоту



Для полной гидратаціи требуется нагрѣваніе въ продолженіе 8—9 часовъ при  $99^\circ \text{C}$ . Точно также медленно идетъ присоединеніе частицы воды къ калийной соли  $\alpha$ — $\beta$ —диметилглицидной кислоты. Для полного превращенія ея въ соответствующую  $\alpha$ — $\beta$ —диметилглицериновую соль требуется 14-часовое нагрѣваніе при  $96^\circ \text{C}$ .

$\alpha$ — $\beta$ —диметилглицериновая кислота получается въ видѣ прозрачныхъ, довольно крупныхъ призмъ, плавящихся при  $107^\circ$ . Кислота эта легко растворима въ водѣ, а также въ эфирѣ.

Описавъ ее, Мелиновъ <sup>1)</sup> обращаетъ вниманіе на то, что первый членъ гомологичнаго ряда—глицериновая кислота—совершенно нерастворима, вторые члены,  $\alpha$  и  $\beta$  метилглицериновые кислоты трудно растворимы,  $\alpha$ — $\beta$ —диметилглицериновая кислота растворяется въ эфирѣ уже въ значительномъ количествѣ: такимъ образомъ, съ увеличеніемъ молекулярнаго вѣса глицериновыхъ кислотъ растворимость ихъ въ эфирѣ возрастаетъ.

1) Ibidem. 296.

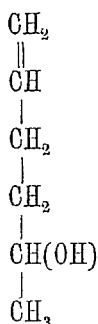
## Г Л А В А VII.

Глицерины шестаго ряда и ихъ производныя. Глицеринъ изъ буталлиметилкарбинола. Буталлиметилпириконовъ. Глицеринъ изъ  $\alpha$ -метил  $\beta$ -этилаллилагоспирта. Глицеринъ изъ аллидиметилкарбинола. Глицерины ароматическіе.

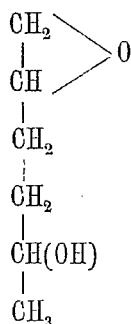
Изомеровъ для глицериновъ шестаго ряда (гексенилглицериновъ) возможно очень много (болѣе 20), и потому номенклатура ихъ является очень трудной; для того, чтобы указать на строеніе глицерина, приходится говорить, изъ какого непредѣльнаго спирта онъ полученъ. Въ виду этого мы позволимъ указать на номенклатуру, предложенную нами на стр. 56. Если мы назовемъ глициды глицериновъ — окисями соответствующихъ непредѣльныхъ спиртовъ, то глицерины будутъ гидратами этихъ окисей. Зная строеніе непредѣльнаго спирта, мы тѣмъ самымъ знаемъ строеніе его окиси, а слѣдовательно и гидрата окиси. Выгода такой номенклатуры заключается въ томъ, что самое названіе вполне опредѣляетъ строеніе глицерина.

Принявъ ее, мы можемъ извѣстнымъ въ настоящее время глицеринамъ шестаго ряда дать слѣдующія названія:

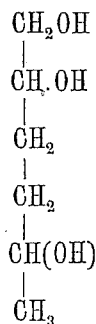
Для глицерина проф. В. В. Марковникова и Ив. Каблукова:



Буталлиметилкарбинолъ.

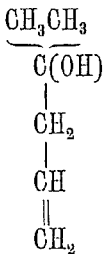


Окись буталлиметилкарбинола.

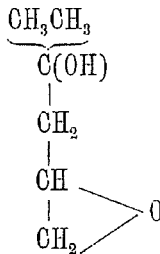


Гидратъ окиси буталлиметилкарбинола.

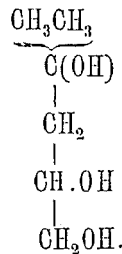
Для глицерина П. П. Орлова:



Аллилдиметилкарбиноль.

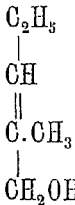


Окись аллилдиметилкарбинола.

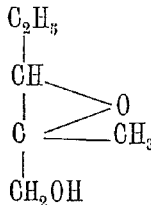


Гидратъ окиси аллилдиметилкарбинола.

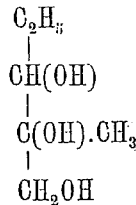
Для глицерина Ad. Lieben'a и S. Zeisel'я:



$\alpha$ -метил- $\beta$ -этилаллильный спиртъ.



Окись  $\alpha$ -метил- $\beta$ -этилаллильного спирта.



Гидратъ окиси  $\alpha$ -метил- $\beta$ -этилаллильного спирта.

### Глицеринъ изъ буталлилметилкарбинола.

Первый глицеринъ шестаго ряда былъ полученъ Вл. Вас. Марковниковымъ и мною еще въ то время (1880), когда другихъ гомологовъ глицерина въ жирномъ ряду не было извѣстно. Уже послѣ напечатанія предварительныхъ сообщений о полученіи триацетина <sup>1)</sup> и самого глицерина <sup>2)</sup> была опубликована работа Lieben'a и Zeisel'я, получившихъ бутенилглицеринъ.

Исходной точкой для полученія гексильнаго глицерина служилъ буталлилметилкарбиноль, полученный восстановленіемъ <sup>3)</sup> аллилацетона, по способу Stow <sup>3)</sup>. При восстановленіи аллилацетона выходъ чистаго буталлилметилкарбинола достигалъ 74% теоретическаго. Какъ побочный продуктъ, при этомъ получался буталлилметилпинаконъ (см. ниже). Буталлилметилкарбиноль нагрѣвался съ избыткомъ уксуснаго ангидрида до

1) Ж. XII (2) 23. 2) В. XIII. S. 1842. 3) Soc. 1878. 53.

слабаго кипѣнія, съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, въ теченіи сутокъ и затѣмъ смѣсь промывалась растворомъ соды. Полученный такимъ образомъ уксусный эфиръ при перегонкѣ съ дефлегматоромъ кипѣлъ большей частью  $154^{\circ}$ — $157^{\circ}$ . Чистый эфиръ (чистота его доказана анализомъ) кипитъ  $157^{\circ}$ — $158^{\circ}$  (съ поправкой). По Crow, онъ кипитъ  $147^{\circ}$ — $149^{\circ}$ , Würtz же даетъ точку кипѣнія для уксуснаго эфира гидрата диаллила около  $155^{\circ}$ .

Съ бромомъ уксусный эфиръ буталлиметилкарбинола соединяется весьма энергично, безъ выдѣленія HBr.

Для полученія ацетодибромгидрина гексильнаго глицерина эфиръ разбавлялся кристаллической уксусной кислотой, къ раствору прибавлялся при охлажденіи бромъ до окрашиванія жидкости, затѣмъ приливалось немного уксуснаго ангидрида и нагрѣвалось съ избыткомъ уксуснокислаго серебра въ запаянной колбѣ до  $120^{\circ}$ . Послѣ шестидесятишестичасоваго нагрѣванія проба не показывала присутствія галоида. Тогда содержимое колбы отфильтровывалось отъ бромистаго серебра, большая часть уксусной кислоты отгонялась и остатокъ промывался растворомъ соды. При перегонкѣ высушеннаго триацетина самыя большія фракціи были между  $270^{\circ}$ — $280^{\circ}$  и  $280^{\circ}$ — $285^{\circ}$ . Дальнѣйшая фракціонировка производилась подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Триацетинъ гексильнаго глицерина  $C_6H_{11}(OC_2H_5O)_3$  <sup>1)</sup>, есть густая, почти безцвѣтная жидкость, кипящая подъ атмосфернымъ давленіемъ при  $280^{\circ}$ — $285^{\circ}$ , нѣсколько разлагаясь, подъ давленіемъ около  $100^{mm}$  при  $192^{\circ}$ — $196^{\circ}$ .

Удѣльный вѣсъ (по отношенію къ водѣ при  $0^{\circ}$ ),  $d_{0^{\circ}}=1,1087$ ,  $d_{55^{\circ}}=1,0579$ . Средній коэффициентъ расширенія между  $0^{\circ}$  и  $55^{\circ}$  равенъ 0,000873.

Для превращенія триацетина въ глицеринъ, триацетинъ нагрѣвался съ избыткомъ окиси свинца и водой, въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Нагрѣваніе продолжалось до тѣхъ поръ, пока триацетинъ весь растворялся и въ холодильникѣ не появлялось капель масла. Затѣмъ въ профильтрованную жидкость пропускался сѣродородъ для выдѣленія свинца. Обыкновенно, при выпариваніи отфильтрованного отъ PbS воднаго раствора глицерина, жидкость подъ конецъ мутнѣетъ и требуетъ нѣсколько разъ повторной обработки сѣродородомъ до тѣхъ поръ, пока растворъ глицерина сдѣлается свободнымъ отъ свинца. Послѣ того глицеринъ выпаривался на водяной

1) Анализъ его, а также способъ полученія см. Ж. ХИ. 353.

банѣ и сушился продолжительное время надъ сѣрной кислотой въ разрѣженномъ пространствѣ, и затѣмъ фракціонировался подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Чистый глицеринъ есть густая, безцвѣтная жидкость, кипящая при  $181^{\circ}$  подъ давленіемъ  $10^{\text{мм}}$ . Онъ растворимъ въ водѣ и спиртѣ; въ эфирѣ не растворяется, но растворимъ въ смѣси спирта и эфира. Удѣльный вѣсъ 1,1012 при  $0^{\circ}$ . Вкусъ его сладковатый.

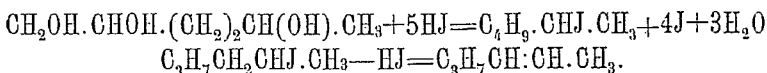
Такъ какъ формула буталилметилкарбишала, или диаллилгидрата, песоминъно  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  :  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , то строеніе полученнаго глицерина будетъ:



Это—гексилъный первичнодвувторичный глицеринъ.

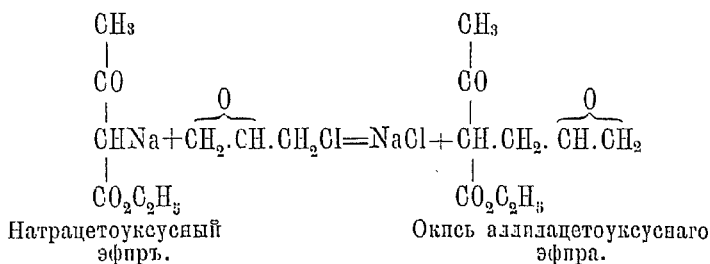
Для изученія его отношенія къ іодистоводородной кислотѣ, 1,5 гр. глицерина было растворено въ небольшомъ количествѣ воды и прибавленъ равный объемъ дымящей, насыщенной при  $0^{\circ}$  іодистоводородной кислоты. Смѣсь нагрѣвалась въ запаянной трубкѣ съ краснымъ фосфоромъ, сначала на водяной банѣ, а затѣмъ при  $120^{\circ}$ . При открываніи трубки не было замѣчено никакого давленія. Содержимое трубки слито въ реторту и перегнано: въ пріемникѣ дестиллятъ раздѣлился на два слоя: верхній—водный, и нижній—маслообразный. Нижній слой послѣ промывки щелочью и сушки надъ хлористымъ кальціемъ перегонялся; при перегонкѣ большая часть перешла при  $69^{\circ}$ — $72^{\circ}$ , затѣмъ термометръ непрерывно поднимался и подъ конецъ показывалъ  $200^{\circ}$  въ то время, какъ дестиллятъ окрашивался іодомъ. При вторичной перегонкѣ первой фракціи углеводородъ почти сплозна переходилъ при  $69^{\circ}$ . Это, очевидно, гексиленъ тождественный съ полученнымъ изъ мацита и дульцита. Эрленмейеръ и Ванглинъ даютъ ему точку кипѣнія  $68^{\circ}$ — $70^{\circ}$ . Количество высококипящаго іодюра было слишкомъ недостаточно для дальнѣйшаго изслѣдованія.

Образованіе гексилена, метилпропилэтилена, происходитъ слѣдующимъ образомъ:

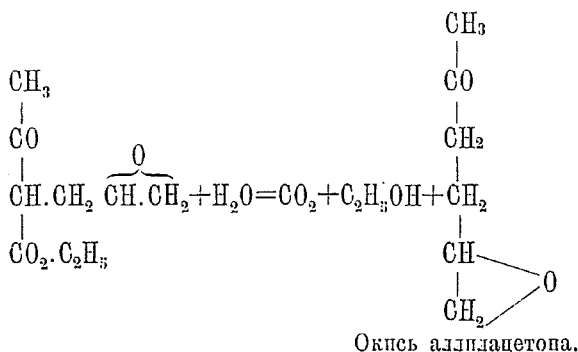


Вышеописанный способъ полученія глицерина, хотя и привелъ къ желаннымъ результатамъ, слишкомъ дологъ, и потому я, съ цѣлью изучить ближе производныя глицерина, началъ изучать дѣйствіе эпихлоргидрина на патрацетоугусусный эфиръ.

При этомъ я исходилъ изъ того соображенія, что при дѣйстви на натрацетоуксусный эфиръ эпихлоргидрина можно ожидать образованіе продукта, стоящаго по своему строенію въ томъ же отношеніи къ аллилацетоуксусному эфиру, въ какомъ глицидъ — къ амилльному спирту:



При омыленіи этого эфира можно было ожидать распаденія по уравненію:



Получающаяся окись аллилацетона, соединяясь съ водой, даетъ кетонъ гексилнаго глицерина,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$  а изъ кетона, при восстановленіи его, можно получить глицеринъ.

Мои изслѣдованія, правда, не вполнѣ законченныя, подтвердили изложенныя соображенія, но выходъ кетона до того малъ, что получать этимъ путемъ глицеринъ не представлялось возможнымъ по дороговизнѣ матеріала.

Приготовленіе кетона гексилнаго глицерина. Металлическій натрій растворялся въ алкогольѣ (10 ч.) и къ нему сперва прибавлялся ацетоуксусный эфиръ (въ молекул. колич.), затѣмъ по охлажденіи эпихлоргидринъ (въ молекул. колич.). При прибавленіи эпихлоргидрина происходило выдѣленіе тепла; для окончанія реакціи смѣсь

нагрѣвалась на водяной банѣ въ продолженіи 14 часовъ, но и послѣ этого жидкость была слабощелочной. Продуктъ реакціи былъ отдѣленъ отъ образовавшагося хлористаго натрія, и подвергнутъ перегонкѣ въ разрѣженномъ пространствѣ для удаленія этильнаго спирта. Перегонка производилась въ разрѣженномъ пространствѣ для того, чтобы какъ можно меньше нагрѣвать образовавшуюся окись аллилацетоуксуснаго эфира, которая отъ нагрѣванія могла разложиться. Послѣ отгонки спирта, для растворенія хлористаго натрія было прибавлено немного воды, при чемъ образовалось два слоя, нижній—маслянистый, верхній—водный. Нижній былъ поставленъ сушиться надъ сплавленнымъ поташемъ. Водный же растворъ былъ взболтанъ съ эфиромъ; эфирная вытяжка была высушена и оставшееся послѣ отгонки эфира масло прибавлено къ первой порціи.

Такъ какъ высушенное масло при перегонкѣ разлагалось, то изъ него не выдѣлялась въ чистомъ видѣ окись аллилацетоуксуснаго эфира, а все оно подвергалось омыленію крѣпкимъ растворомъ гидрата барія. Омыленіе производилось тѣмъ же способомъ, какимъ омылялся аллилацетоуксусный эфиръ. Количество ѣдкаго барита было взято нѣсколько больше теоретическаго (1 мол.) и достаточно было двухъ-часоваго нагрѣванія въ колбѣ, соединенной съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, для того, чтобы омыленіе кончилось. По окончаніи нагрѣванія для удаленія избытка ѣдкаго барита пропускалась углекислота, жидкость отфильтровывалась отъ  $\text{BaCO}_3$ , и водный растворъ выпаривался на водяной банѣ до степени густаго сиропа. При прибавленіи къ сиропу абсолютнаго спирта, часть его растворялась въ спирту, а часть выдѣлялась въ видѣ порошка (баритовая соль окиси аллилуксусной кислоты).

Послѣ отгонки спирта изъ спиртовой вытяжки, сиропъ подвергался фракціонировкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ, и часть, переходившая при  $170^\circ$ — $180^\circ$  подъ давленіемъ  $15^{\text{mm}}$ , оказалась по своему составу близко подходящей къ кетону гексильнаго глицерина  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{OH})_2$ .

### А н а л и з ъ.

		Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ :	Найдено:
Вещество . . . .	0,3930	С . . . . 54,54	53,65
$\text{CO}_2$ . . . .	0,7732	Н . . . . 9,09	8,68
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	0,3070	О . . . . 36,36	

Изъ цифръ анализа видно, что получаемый продуктъ по своему составу близко подходитъ къ кетону гексимляного глицерина. Болѣе обстоятельно онъ не могъ быть изслѣдованъ по недостатку матеріала.

Для изученія же производныхъ глицерина я обратился къ монохлоргидрину, монохлоргидринацетину и глициду гексимляного глицерина.

Приготовление монохлоргидрина глицерина. Монохлоргидринъ глицерина приготовлялся присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ буталлилметилкарбинолу или по способу Эльтекова <sup>1)</sup>, или же по способу R. Lauch'a <sup>2)</sup>.

Водный растворъ хлорноватистой кислоты, приготовленный совершенно такъ, какъ описалъ Эльтековъ, прибавлялся малыми порціями къ буталлилметилкарбинолу, охлажденному холодной водой со льдомъ. Послѣ каждаго прибавленія колба взбалтывалась до тѣхъ поръ, пока вся хлорноватистая кислота не исчезала, о чемъ судилось по исчезновенію ея запаха. Когда хлорноватистой кислоты былъ прибавленъ небольшой избытокъ, то для уничтоженія избытка ея прибавлялся кислый сѣрнистокислый натрій, и затѣмъ въ растворъ пропускался сѣководородъ для выдѣленія ртути, которая находилась въ водномъ растворѣ хлорноватистой кислоты. По удаленіи ртути къ раствору прибавляли плавленнаго поташу и взбалтывали съ эфиромъ. Эфирная вытяжка сушилась надъ сплавленнымъ поташомъ, и по отгонкѣ эфира получался монохлоргидринъ глицерина въ видѣ густой слегка желтоватой жидкости.

Такъ какъ этимъ способомъ монохлоргидрина получается мало, и анализъ различныхъ фракцій показалъ, что большая часть буталлилметилкарбинола не входитъ въ реакцію, то для полученія монохлоргидрина былъ примененъ способъ R. Lauch'a: 10 гр. буталлилметилкарбинола было прибавлено къ 200 куб. с. насыщеннаго раствора борной кислоты, затѣмъ къ этому раствору прибавлено 50,6 куб. сант. раствора бѣлизной извести, содержащаго въ 1 куб. сант. 0,011232 гр.  $\text{HClO}$  <sup>3)</sup> и все это поставлено въ темное мѣсто; на другой день было прибавлено еще 136 куб. с. раствора, содержащаго 0,03447 гр.  $\text{HClO}$  въ 1 куб. сант., и опять поставлено на сутки въ темное мѣсто. При прибавленіи раствора бѣлизной извести выдѣлился бѣлый осадокъ борнокислой извести. На другой день къ раствору былъ прибавленъ равный объемъ эфира,

1) Ж. XIV. 355. 2) В. XVIII. 2287. см. т. Ж. XVIII. (2) 96.

3) Количество  $\text{HClO}$  опредѣлялось титрованьемъ.

и эфирная вытяжка была высушена надъ сплавленнымъ поташемъ и эфиръ отогнанъ. Изъ 10 гр. буталлилметилкарбинола получилось 5,5 гр. сыраго монохлоргидрина глицерина.

Дальнѣйшая очистка производилась фракціонировкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Часть, переходившая при вторичной перегонкѣ, при 155°—158° подъ давленіемъ 30<sup>mm</sup>, была анализирована.

Анализъ.

	I.	II.	III.	Для C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ClO вычислено.
Вещество . . . . .	0,1648	0,3550	0,2194	
Ag Cl . . . . .	0,1559	0,3365	0,2040	
Процентное содержаніе Cl .	23,39	23,44	22,99	23,27.

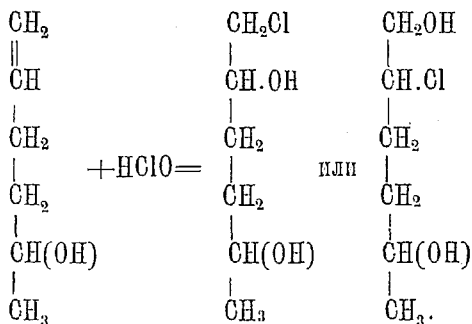
I и II — монохлоргидринъ, полученный по способу Lauch'a, III — по способу Эльтекова.

Монохлоргидринъ представляетъ густую жидкость, въ началѣ безцвѣтную, при стояннн же быстро темнѣющую.

При перегонкѣ подъ обыкновеннымъ давленіемъ переходитъ при 180°, причемъ вполне разлагается на HCl и глицидъ.

Подъ давленіемъ 10<sup>mm</sup>—12<sup>mm</sup> онъ кипитъ при 125°, подъ давленіемъ 30<sup>mm</sup>—при 155°—158°.

Формула строения его не извѣста, такъ какъ, основываясь на способѣ полученія, можно ожидать образованія двухъ изомеровъ, которые, вѣроятно, настолько близки по своимъ свойствамъ (по точкѣ кипѣннн), что не могутъ быть раздѣлены фракціонировкой:



При дѣйствии на него крѣпкаго воднаго раствора ѣдкаго кали, получалось очень немного глицида и поэтому я, для полученія послѣдняго, исходилъ изъ монохлоргидринацетина глицерина.

Приготовленіе монохлоргидринацетина глице-

рина. Къ охлажденному уксуному эфиру буталлилметилкарбинола прибавлялся небольшими порціями водный растворъ хлорноватистой кислоты до небольшого избытка. Затѣмъ прибавлялся почти равный объемъ сѣрнаго эфира для извлеченія монохлоргидринацетина глицерина и пропускался сѣроводородъ для удаленія ртути, заключавшейся въ растворѣ хлорноватистой кислоты.

Эфирная вытяжка сушилась надъ сплавленнымъ поташомъ, и полученный послѣ отгонки эфира монохлоргидринацетинъ глицерина фракционировался подъ уменьшеннымъ давленіемъ. При первой перегонкѣ подъ давленіемъ 50<sup>mm</sup>, большая часть перешла при 170°—180°; при второй перегонкѣ до 172° перешло очень немного, главная фракція перешла при 172°—176°. Анализъ этой фракціи далъ слѣдующіе результаты:

	I.	II.	III.
Вещество . . . . .	0,4278	0,2878	0,3900
Ag Cl . . . . .	0,3086	0,2103	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,7052
H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	0,2684

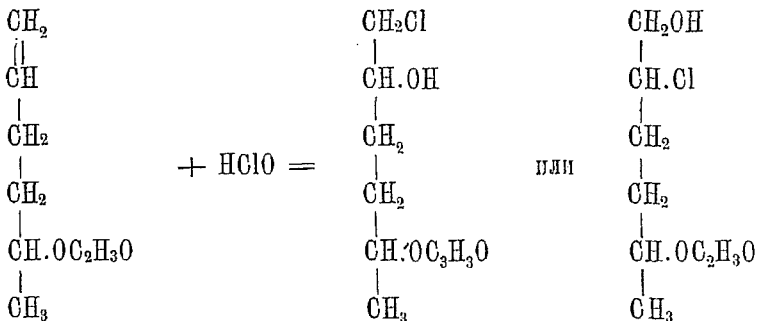
Вычислено для формулы  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl(OH)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).

Найдено

			I.	II.	III.
C <sub>s</sub> . . . . .	96	49,36	—	—	49,31
H <sub>15</sub> . . . . .	15	7,71	—	—	7,65
Cl . . . . .	35,5	18,25	17,85	18,07	
O <sub>3</sub> . . . . .	48	24,68			
	<u>194,5</u>	<u>100,00.</u>			

Монохлоргидринацетинъ—густая безцвѣтная жидкость, быстро темнѣющая на воздухѣ.

Удѣльный вѣсъ ея не опредѣлялся, такъ какъ, судя по способу ея получения, нельзя быть увѣреннымъ въ томъ, что имѣешь дѣло съ однимъ веществомъ, а не съ двумя изомерами.



Приготовление глицерид гексильнаго спирта (окиси буталлимметилкарбинола). Для приготовления глицерид служилъ сырой (неочищенный фракціонировкой) монохлоргидринацетинъ глицерина. Къ искусному эфиру буталлимметилкарбинола прибавлялась при охлажденіи небольшими порціями хлорноватистая кислота, избытокъ ея разрушался кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ, затѣмъ прибавлялся поташъ для выдѣленія монохлоргидринацетина изъ жидкости, которая взбалтывалась съ эфиромъ. Эфирная вытяжка сушилась надъ сплавленнымъ поташомъ, и полученный послѣ отгонки монохлоргидринацетинъ глицерина вносился небольшими порціями въ реторту и къ нему прибавлялось двойное эквивалентное количество ѣдкаго кали, истертаго въ порошокъ. Ёдкое кали прибавлялось небольшими порціями, такъ какъ при каждомъ прибавленіи жидкость вскипала; послѣ того какъ все ёдкое кали было внесено, смѣсь подогрѣвалась, при чемъ перегонялась свѣтлая, прозрачная легкоподвижная жидкость, подъ конецъ же перегонки переходила густая, слегка окрашенная (въ желтый цвѣтъ) жидкость. Послѣ сушки надъ сплавленнымъ поташомъ дестиллятъ опять перегонялся; при этомъ главная фракція переходила при 175°—185°. При слѣдующихъ фракціонировкахъ изъ нея былъ выдѣленъ глицидъ, кипѣвшій при 178°—181°.

При полученіи глицеридъ всегда замѣчается образованіе вышекипящаго вещества (181°—200°) ближе неизслѣдованнаго. Количество этого вещества увеличивается, если омыленіе производить не твердымъ ёдкимъ кали, а крѣпкимъ воднымъ растворомъ его.

Полученный глицидъ, не смотря на многочисленныя фракціонировки, содержаъ очень небольшое количество какого то хлорсодержащаго вещества, отъ котораго нельзя было его освободить.

Анализъ и опредѣленіе плотности пара дали слѣдующія результаты:

А н а л и з ъ:					
		I.	II.	III.	
Вещество		0,1686	0,3394	0,2696	
CO <sub>2</sub>		0,3854	0,7672	0,6112	
H <sub>2</sub> O		0,1534	0,3126	0,2462	
Вычислено для формулы		Н а й д е н о:			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O(OH)		I.	II.	III.	
C <sub>6</sub>	72	62,07	62,34	61,65	61,82
H <sub>12</sub>	12	10,34	10,11	10,23	10,14
O <sub>2</sub>	32	27,58			
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>	116	99,99		

Определение плотности пара производилось по способу В. Мейэра въ парахъ амилнаго эфира бензойной кислоты.

Вѣсъ вещества . . . . .  $S=0,0895$   
 Высота барометра при  $0^{\circ}$  .  $B=756,2$   
 Температура бани . . . . .  $t^{\circ}=20^{\circ}$   
 $(B-w)$  . . . . .  $=738,7$

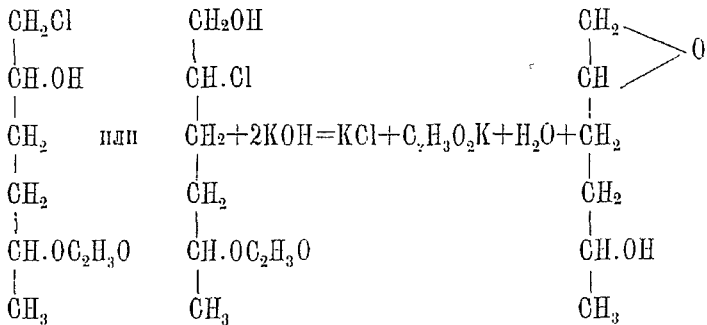
Найдено. Вычислено для  $C_6H_{12}O_2$ .

Плотность пара  $D$  . . . . .  $=4,36$   $4,02$ .

Глицидъ представляетъ собой легко подвижную жидкость, кип. при  $178^{\circ}$ — $181^{\circ}$ , удѣльн. в.  $1,0099$  при  $21^{\circ}$  (по отношен. къ водѣ при  $20^{\circ}$ ) легко растворимую въ спиртѣ и эфирѣ.

При прибавленіи къ нему равнаго объема воды растворъ получается прозрачный; при дальнѣйшемъ же разведеніи растворъ мутится. Онъ восстанавливаетъ амміачный растворъ окиси серебра, съ кислымъ сѣрнисто-кислымъ натромъ не даетъ кристаллическаго соединенія.

Основываясь на способъ полученія, его можно разсматривать, какъ окисъ буталлилметилкарбинола или глицидъ гексилнаго глицерина:



Отношеніе глицида къ водѣ. Для того чтобы изучить отношеніе глицида къ водѣ, было взято  $2,3$  гр. глицида, разбавлено двойнымъ объемомъ воды, и запаяно въ трубку. Послѣ 20 часоваго нагрѣванія на водяной банѣ, и 44-часоваго при  $115^{\circ}$ , глицидъ остался не измѣненнымъ.

Такой результатъ можно было предвидѣть, основываясь на опытахъ Эльтекова, показавшихъ, что способность окисей присоединять воду зависитъ съ одной стороны,—отъ ихъ частичнаго вѣса, съ другой—отъ ихъ строенія. Чѣмъ вѣсъ частицы больше, тѣмъ способность

присоединять воду меньше <sup>1)</sup>, и чѣмъ больше водородныхъ атомовъ стоитъ у тѣхъ атомовъ углерода, съ которыми соединенъ кислородъ окиси, тѣмъ соединеніе такой окиси, съ водою идетъ труднѣе; напр., для соединенія окиси изопропилэтилина  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{O}$  съ водою



требуется нагрѣваніе въ продолженіи 50—60 часовъ при 100°. По этому глицидъ, окись буталилиметилкарбинола, обладающій бѣльшимъ молекулярнымъ вѣсомъ, если и будетъ соединяться съ водою, то для этого потребуется очень продолжительное нагрѣваніе.

Отношеніе глицида къ соляной кислотѣ. Можно было ждать, что глицидъ, присоединяя одну частицу HCl, перейдетъ въ моноклоргидринъ глицерина. Мною былъ произведенъ рядъ опытовъ съ цѣлью получить этимъ путемъ моноклоргидринъ, но всѣ эти опыты не привели къ опредѣленнымъ результатамъ.

Опасаясь, что при нагрѣваніи глицида съ дымящей соляной кислотой произойдетъ не только присоединеніе 1 частицы HCl, но и замѣщеніе гидроксила въ глицидѣ хлоромъ, я сперва дѣйствовалъ на глицидъ дымящей соляной кислотой на холоду. Для этого къ 9 гр. глицида, охлажденнаго ледяной водою, былъ прибавленъ равный объемъ дымящей насыщенной при 0° соляной кислоты. Затѣмъ колбочка была вынута изъ ледяной воды, и поставлена въ темное мѣсто. Черезъ сутки растворъ побурѣлъ. Не вошедшая въ соединеніе соляная кислота была нейтрализована растворомъ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Выдѣлившійся при этомъ слой былъ отдѣленъ, высушенъ и профракціонированъ подъ давленіемъ 70<sup>mm</sup>. При фракціонировкѣ получился большей частью неизмѣненный глицидъ. Поэтому въ слѣдующемъ опытѣ къ глициду сперва прибавлялся двойной объемъ насыщенной при 0° соляной кислоты, и смѣсь оставлялась стоять при комнатной температурѣ въ продолженіи сутокъ, затѣмъ послѣ нагрѣванія при 70°—80° (около 3-хъ часовъ), была поставлена въ темное мѣсто. Послѣ трехъ сутокъ, соляная кислота была нейтрализована растворомъ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Выдѣлившійся слой, высушенный, фракціонировался подъ уменьшеннымъ давленіемъ 50<sup>mm</sup>. Анализъ фракции, переходившей при 130°—135°, показалъ, что она содержитъ около 12% Cl. Нисшія фракціи содержали

<sup>1)</sup> Въ этомъ отношеніи органическія окиси сходны съ окисями металловъ, съ которыми ихъ сравнивалъ еще Вюрцъ. И въ окисяхъ металлахъ, принадлежащихъ къ одной группѣ естественной системы, способность соединяться съ водою уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса (напр. окиси Na и Ag, Zn и Hg).

хлору еще меньше. Следовательно и при этих условиях только небольшая часть глицерида вошла в соединение.

Третий опыт состоялъ въ слѣдующемъ: въ охлажденный льдомъ глицидъ, отвѣшенный въ тонкостѣнной баночкѣ съ притертой пробкой, въ количествѣ 9,57 гр., пропускался токъ сухаго хлористаго водорода до тѣхъ поръ, пока прибавокъ въ вѣсѣ не равнялся 2,94 гр. (по теоріи на взятое количество глицерида нужно 3,01). Вначалѣ безцвѣтная жидкость, сильно поглощавшая HCl, вскорѣ начала бурить, и вынутая изъ ледяной воды, сильно дымилась. На слѣдующій день жидкость, продолжавшая дымить, была запаяна въ трубку, и поставлена на трое сутокъ въ темное мѣсто, послѣ чего она нагрѣвалась въ продолженіи 3 час. при 70° — 90°. Затѣмъ жидкость, ужъ не дымившая, была поставлена сушиться надъ сплавленнымъ поташемъ, послѣ чего фракціонировалась подъ уменьшеннымъ давленіемъ 30<sup>mm</sup>, при чемъ были собраны (послѣ вторичной перегонки) слѣдующія фракціи: I) кипѣв. ниже 70°, II) 70°—130°, III) 130°—140° и IV) 140°—150°.

Анализъ показалъ, что вторая (II) фракція содержала 30,32% Cl, III—35,05% и IV—54,03°.

Слѣдовательно, при этихъ условияхъ произошло не только присоединеніе HCl, но и замѣщеніе гидроксила хлоромъ.

Опыты, начатыя мною съ цѣлью перейти отъ монохлоргидрина къ монохлоргидринацетина къ самому глицерину, еще не закончены, и потому я не буду ихъ описывать.

Чтобы дополнить описаніе производныхъ гексильнаго глицерина, укажу на то, что аллилацетонъ присоединяетъ хлорноватистую кислоту, при чемъ получается вещество составъ  $C_6H_{10}Cl(OH).O$ —монохлоргидринъ кетона глицерина. Реакція присоединенія хлорноватистой кислоты велась обычнымъ путемъ. Послѣ прибавленія хлорноватистой кислоты для удаленія ртути пропускался  $H_2S$ . Затѣмъ къ жидкости прибавлялся хлористый натрій для выдѣленія маслообразнаго слоя, и равный объемъ эфира. Эфирная вытяжка была высушена надъ сплавленнымъ поташомъ. Оставшееся послѣ отгонки эфира масло фракціонировалось подъ давленіемъ 20<sup>mm</sup>, при чемъ главная фракція переходила 113°—115°. Вначалѣ жидкость была безцвѣтна, но затѣмъ быстро начала темнѣть.

0,2874 гр. вещ. дали, при опредѣленіи по способу Carius'a, 0,2799 гр. Ag Cl, что соотвѣтствуетъ 24,08%.

Формула  $C_6H_{10}Cl(OH)O$  требуетъ 23,58%.

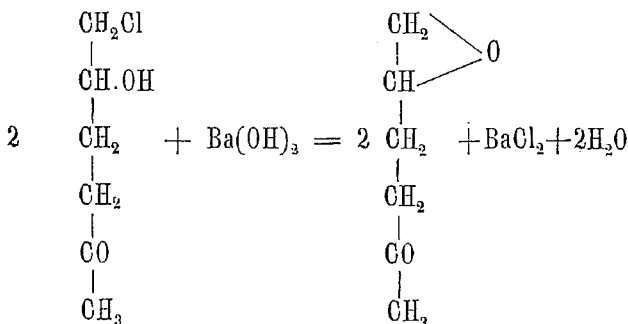
Съ цѣлью получить изъ этого соединенія кетонъ глицерина  $C_6H_{11}(OH)_2O$ , къ аллилацетону была прибавлена хлорноватистая кислота, затѣмъ къ водному раствору продукта реакціи была прибавлена окись барія, и жидкость нагрѣвалась въ продолженіи сутокъ на песчаной банѣ, до слаб. кипѣнія. Такъ какъ при этомъ она потемнѣла, то для удаленія свободной окиси барія, была пропущена углекислота, и къ раствору было прибавлено еще углекислаго барія, и жидкость нагрѣвалась на песчаной банѣ при температурѣ, близкой къ кипѣнію, въ продолженіи нѣсколькихъ недѣль, затѣмъ отфильтровывалась отъ  $BaCO_3$ , и фильтратъ выпаривался при слабомъ нагрѣваніи на водяной банѣ.

Остатокъ сушился въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой и для отдѣленія продукта реакціи отъ  $BaCl_2$ , остатокъ обрабатывали абсолютнымъ спиртомъ, и масло, оставшееся послѣ отгонки спирта изъ спиртовой вытяжки, фракціонировали подъ давленіемъ  $80^{mm}$ ; фракція, переходившая при  $162^{\circ}$ — $167^{\circ}$ , (и не содержащая хлора) анализировалась:

А н а л и з ъ.

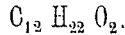
Вещество . . . .		Въ процентахъ:		
		Найдено.	Вычислено.	
			$C_6H_{12}O_3$	$C_6H_{10}O_2$
$CO_2$ . . . .	0.7280	H... 8,79	9,09	8,77
$H_2O$ . . . .	0.2554	C... 61,47	54,54	63,15

Слѣдовательно, при дѣйствіи на монохлоргидринъ кетона глицерина воднаго раствора ѣдкаго барита, кетона глицерина не образуется, а образуется вещество, близко подходящее по составу къ ангидриду этого кетона, окиси аллилацетона; реакція, можетъ быть, происходить по слѣдующему уравненію:



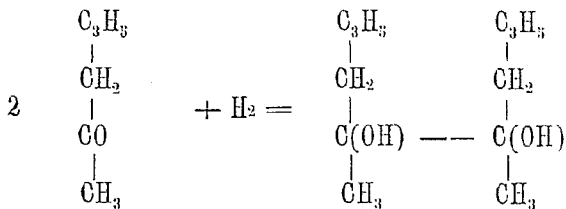
Для рѣшенія этого предположенія мною предприняты дальнѣйшіе опыты.

Буталлилметилпинаконъ.



При полученіи буталлилметилкарбинола изъ аллилацетона по способу Сrow, всегда получаютя побочные продукты, кипящіе отъ 140°—280°. При фракціонировкѣ этой фракціи была выдѣлена часть, кипящая при 260°—262°. Анализъ этой части показаль, что она обладаетъ составомъ, подходящимъ къ формулѣ буталлилметилпинакона  $C_{12}H_{22}O_2$ .

Подобно тому, какъ изъ ацетона при возстановленіи его получается, кромѣ изопропильнаго спирта, пинаконъ, изъ аллилацетона, рядомъ съ буталлилметилкарбиноломъ, получается буталлилметилпинаконъ:



Опредѣленіе плотности пара буталлилметилпинакона, производившееся по способу В. Мейэра въ парахъ дифениламина, дало цифры, среднія между теор. пл. 6,85 и половинной. Это обстоятельство, а также самый ходъ опредѣленія плотности пара, при чемъ наблюдалось, что пузырьки воздуха сначала шли довольно быстро, затѣмъ появленіе пузырьковъ приостанавливалось, замедлялось нѣсколько, и затѣмъ снова пузырьки начинали быстро появляться, все это заставляло предполагать, что въ парахъ буталлилметилпинаконъ разлагается, и поэтому при дальнѣйшемъ полученіи буталлилметилпинаконъ фракціонировался подъ уменьшеннымъ давленіемъ, и послѣ вторичной фракціонировки была выдѣлена часть, переходившая 180°—182° при 74<sup>mm</sup> давленія.

Буталлилметилпинаконъ представляетъ густую безцвѣтную жидкость, не закристаллизовывающуюся въ охладительной смѣси, въ которой онъ превращается въ густую смолоподобную жидкость, не выливающуюся изъ пробирки.

Кипитъ при 264,5°—266,5° (съ поправкой) <sup>1)</sup> при 760<sup>mm</sup> и при 180°—182° при давленіи 74<sup>mm</sup>

<sup>1)</sup> Термометръ Цинке въ парахъ до 123°. Темпер. вѣшняго столба ртути 45°.

А н а л и з ъ

	I.	II.
Вещество	0,3540	0,2820
CO <sub>2</sub>	0,9378	0,7530
H <sub>2</sub> O	0,3504	0,2816

Вычислено			Н а й д е н о:	
для формулы C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	72,72	72,25	72,82
H <sub>22</sub>	22	11,11	11,00	11,09
O <sub>2</sub>	32	16,16		
<hr/>				
	198	99,99		

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса дало слѣдующіе результаты:

Вѣсъ воды при 0° . . . . .	2,8790
Вѣсъ буталлилметилпинакона при 0° . . . . .	2,7732
» » при 24° . . . . .	2,7214
Удѣльный вѣсъ буталлилметилпинакона при 0° . . . . .	0,9632
» » » при 24° . . . . .	0,9452
Средній коэффициентъ расширения буталлилмет. отъ 0°—24° . . . . .	0,0008238.

Содержа въ своемъ составѣ двѣ аллильных группы, буталлилметилпинаконъ долженъ присоединять 4 атома брома, и дѣйствительно, онъ жадно соединяется съ бромомъ, образуя при этомъ слабоокрашенный бромюръ, который быстро разлагается и чернѣетъ.

Для опредѣленія количества присоединяемаго брома были произведены два опыта.

Въ первомъ — бромъ прибавлялся къ буталлилметилпинакону въ эфирномъ растворѣ, при охлажденіи ледяной водой, до слабого окрашивания. Затѣмъ, избытокъ эфира испарялся при комнатной температурѣ. Бромюръ, почти безцвѣтный, былъ оставленъ въ эксигаторѣ надъ кусками парафина и негашеной извести. На другой день онъ оказался сильно окрашеннымъ въ темный цвѣтъ.

Опредѣленіе количества брома дало слѣдующіе результаты:

	I.	II.
Вещество	0,6554	0,5314
Ag Br	0,8342	0,6706
Процент. сод. брома	54,14%	53,78%

Въ C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	брома содержатся	61,77%
Въ C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	» »	54,92

Когда такимъ образомъ этотъ опытъ показалъ, что получить бромюра въ чистомъ состояніи нельзя, то былъ сдѣланъ слѣдующій опытъ.

Отвѣшенное количество буталлилметилпинакона было растворено въ отвѣшенномъ количествѣ сухаго сѣроуглерода, и къ этому раствору прибавлялся, при охлажденіи, по каплямъ бромъ до слабого окрашиванія, затѣмъ опредѣлялся вѣсъ присоединеннаго брома.

0,6626 гр. буталлилметилпинакона присоединили 1.0524 гр. брома; по теоріи, на это количество приходится 1.0710 гр.

Изъ этихъ данныхъ можно заключить, что буталлилметилпинаконъ присоединяетъ 4 атома брома, и, слѣдовательно, содержитъ двѣ аллильных группы.

При окисленіи его марганцовокислымъ кали въ щелочномъ растворѣ получается обратно аллилацетонъ; къ окислителямъ, слѣдовательно, онъ относится такъ же, какъ обыкновенный пинаконъ, который при окисленіи даетъ ацетонъ.

По своему составу онъ принадлежитъ къ гликолямъ общей формулѣ  $C_n H_{2n-2} O_2$ , изъ которыхъ извѣстенъ только акропинаконъ  $C_4 H_6 : C_4 H_6 . C_4 H_6(OH) . C_4 H_6(OH) . C_4 H_6 : C_4 H_6$ , полученный Linemann'омъ, при восстановленіи акролеина.

Дальнѣйшее изученіе свойствъ буталлилметилпинакона и его производныхъ интересно въ томъ отношеніи, что онъ содержитъ двѣ двойныхъ связи, а потому можетъ служить переходной ступенью для полученія шестиатомнаго спирта.

Заканчивая изложеніе собственныхъ изслѣдованій, считаю долгомъ выразить благодарность проф. В. В. Марковникову за его совѣты и указанія, которыми я пользовался во время исполненія моей работы.

Изъ гексильныхъ глицериновъ извѣстно еще два: 1) гексенилглицеринъ Lieben'a и Zeisel'я <sup>1)</sup> и 2) изогексильный глицеринъ П. П. Орлова.

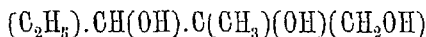
Первый былъ полученъ изъ  $\alpha$ -метил  $\beta$ -этиладиллильнаго спирта  $(C_2 H_5) . C_4 H_6 : C(CH_3)(CH_2 OH)$ . Спиртъ этотъ получается рядомъ съ метилпропилэтоломъ  $(C_2 H_5) CH_2 CH(CH_3)(CH_2 OH)$ , при восстановленіи метилэтилакролеина. Такъ какъ спирты эти нельзя отдѣлить фракціонировкой, то къ нимъ прибавляютъ бромъ и 30 ч. воды и кипятятъ въ

1) В. XVI. 788.

продолженіи 12 час. для того, чтобы образовавшійся дибромидъ глицерина перевести въ глицеринъ. Предѣльный гексилный спиртъ затѣмъ отгоняють и остатокъ выпаривають съ PbO на водяной банѣ. Остатокъ извлекають спиртомъ, спиртъ отгоняють, и полученный глицеринъ отдѣляютъ отъ свинца, пропуская H<sub>2</sub>S. Затѣмъ глицеринъ, очищенный отъ HBr и PbO, фракціонируютъ подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

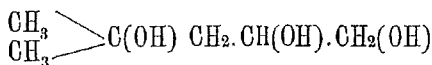
Глицеринъ этотъ представляетъ густую жидкость, кип. при 170°—173° подъ давлен. 53<sup>mm</sup>, нѣсколько разлагаясь. Триацетинъ его C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> кипитъ при 270°. Съ HI переходитъ въ іодистый гексилъ, кип. 154°—160°.

Основываясь на его синтезѣ, ему можно придать формулу строенія



это первично-вторично-третичный спиртъ, гидратъ окиси α—метил β—этиллалильного спирта, или α—метил—β—этилъ-пропенилъ глицеринъ.

Изогексенилъ глицеринъ, гидратъ окиси диметилаллилкарбинола,



былъ полученъ П. П. Орловымъ <sup>1)</sup> изъ аллилдиметилкарбинола. Наиболее удобный способъ полученія состоитъ въ дѣйствіи щелочи на водный растворъ монохлоргидрина глицерина, полученнаго прямымъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ аллилдиметилкарбиному. Другой способъ состоялъ въ томъ, что спиртъ (10 гр.) растворялся въ водѣ (1000 гр.), къ раствору прибавлялся бромъ (16 гр.), и небольшими порціями гидратъ окиси барія и все это оставлялось стоять при обыкновенной температурѣ. Полученіе глицерина происходитъ при этомъ очень медленно (больше мѣсяца).

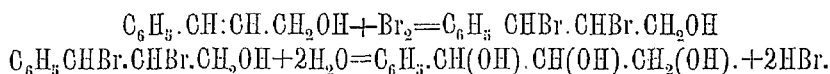
Глицеринъ—густая, безцвѣтная жидкость нѣсколько сладковатаго вкуса, кип. при 164°—166° подъ давл. 164<sup>mm</sup>—166<sup>mm</sup>. Удѣл. вѣсъ  $d=1,0936(0^\circ)$ .

### Ароматическіе глицерины.

Въ ароматическомъ ряду извѣстно два глицерина—1) феноглицеринъ, или стицеринъ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub> и изомерный ему, 2) мезитиленовый глицеринъ, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Ж. XVI. 379. XVII. 228.

Феноглицеринъ былъ полученъ Grimaux <sup>1)</sup>, который сперва получилъ дибромгидринъ стицерина, прибавляя бромъ къ раствору стирона въ хлороформѣ. Полученный дибромгидринъ при нагреваніи съ водою въ присутствіи уксуснокислаго серебра, перешелъ въ стицеринъ:



Стицеринъ не былъ полученъ въ достаточно чистомъ видѣ; онъ представляетъ свѣтложелтую, камедобразную жидкость, похожую на терпентинъ, растворимую въ водѣ и спиртѣ, нерастворимую въ эфирѣ.

Изъ числа его производныхъ извѣстны немногія: д и б р о м г и д р и н ѣ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2(\text{OH})$ , представляетъ кристаллич. тѣло плав. при  $74^\circ$ . При перегонкѣ дибромгидрина съ избыткомъ крѣпкаго раствора  $\text{HBr}$ , получается т р и б р о м г и д р и н ѣ, кристаллизующ. въ тонкихъ, блестящихъ иглахъ, плав. при  $124^\circ$ .

Если дибромгидринъ нагревать съ хлористымъ ацетиломъ, то получается а ц е т о д и б р о м г и д р и н ѣ, плав. при  $85^\circ$ — $86^\circ$ . Наконецъ, х л о р д и б р о м г и д р и н ѣ с т и ц е р и н а получается при дѣйствіи брома на хлористый стиронъ. Кристаллизуется въ пластинк., плавящ.  $96^\circ, 5$ .

Изъ соединений, стоящихъ въ такомъ же отношеніи къ феноглицерину, въ какомъ глицерпиновая кислота находится къ обыкновенному глицерину, извѣстна ф е н и л г л и ц е р и н о в а я кислота, полученная Anschütz'емъ и Kinnicutt'омъ <sup>2)</sup> изъ дибромкоричной кислоты.

Не останавливаясь на описаніи этой кислоты, переходимъ къ изомеру феноглицерина—мезитиленовому алкоголю, полученному въ недавнее время <sup>3)</sup> А. Colson'омъ.

Мезитиленовый алкоголь, или мезицеринъ, получается при омыленіи его трибромгидрина водою. Если обромлять мезитиленъ бромомъ при нагреваніи, то получается трибромгидринъ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{Br})_3$ ; при перегонкѣ подъ уменьшеннымъ давленіемъ онъ переходитъ при  $190^\circ$ — $205^\circ$ . При омыленіи этого трибромгидрина водою, въ присутствіи углекислаго свинца, получается мезицеринъ  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})_3$ , въ видѣ густаго сиропа, нерастворимаго ни въ эфирѣ, ни въ хлороформѣ. Анализъ его далъ приблизительныя числа.

Если омылить водою мезитиленовый трибромгидринъ, полученный изъ дибромгидрина, то, по очищеніи продукта омыленія отъ окиси

1) С. R. 76. 1598. 2) В. XI. 1219. XII. 537. 3) А. ch. (6) VI. 94.

свинца и серебра, сиропъ закристаллизовывается. Можно отобрать кристаллы мезицерина, расплывающіеся на воздухъ; точка плавленія ихъ лежитъ выше  $40^{\circ}$ .

При нагрѣваніи мезицерина съ дымящей бромистоводородной кислотою, онъ переходитъ въ трибромгидринъ, плав. при  $94^{\circ},5$ .

Мезицеринъ интересенъ въ томъ отношеніи, что онъ представляетъ симметрической трипервичный глицеринъ, и если мезитилецъ есть триметилбензолъ, то мезицеринъ можетъ быть названъ трикарбинолбензоломъ. Число его глицеридовъ опредѣляется формулой I (стр. 70), такъ какъ, въ виду симметрическаго расположенія карбиноловъ, изомерія для глицеридовъ невозможна.

---

## Г Л А В А VIII.

О законности, управляющей порядкомъ налегания атомовъ при реакціяхъ прямого соединенія.

Реакція прямого присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ углеводородамъ была давно открыта Berthelot <sup>1)</sup>, который впервые наблюдалъ образованіе хлористаго, бромистаго, іодистаго изопронила, при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ на пропиленъ. Такъ какъ тогда изомерныхъ спиртовъ не было извѣстно, то онъ принялъ полученные галоидгидрины за производныя нормальнаго пропильнаго спирта. Linemann <sup>2)</sup> получилъ затѣмъ эти галоидгидрины при дѣйствіи галоидоводородныхъ кислотъ на изопропильный спиртъ.

Впослѣдствіи были изучены продукты присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ другимъ непредѣльнымъ соединеніямъ, и послѣ того, какъ строеніе непредѣльныхъ углеводородовъ было болѣе выяснено, явились попытки къ отысканію хотя бы эмпирическаго закона, управляющаго порядкомъ налегания атомовъ галоида и водорода при этой реакціи.

Одной изъ первыхъ была попытка проф. Вл. В. Марковникова, который выразилъ правильность присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ углеводородамъ въ слѣдующемъ эмпирическомъ законѣ: «При соединеніи несимметрично построенныхъ углеводородовъ съ галоидоводородными кислотами, галоидъ присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному углеродному атому, т. е. къ тому атому углерода, который наиболѣе находится подъ вліяніемъ другихъ углеродныхъ атомовъ» <sup>3)</sup>.

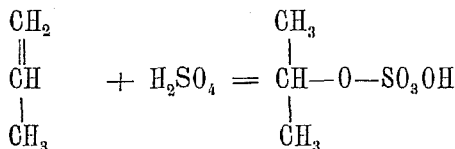
---

<sup>1)</sup> A. Ch. (3) XLIII. p. 399. 1855 и LI. 82. 1857. См. т. Chimie organique, fondée sur la synthèse. I. 111 etc. <sup>2)</sup> A. 136, 41 <sup>3)</sup> A. 153. S. 256 1870.

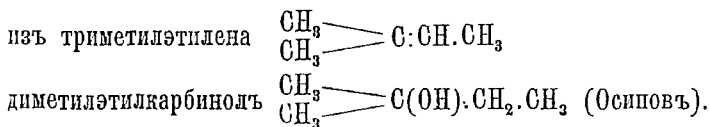
Этотъ законъ, оказавшійся для углеводовъ не имѣющимъ исключенія, служитъ объясненіемъ многихъ изомерныхъ превращеній производныхъ первичныхъ спиртовъ въ производныя вторичныхъ и третичныхъ.

Въ томъ же порядкѣ присоединяются къ непредѣльнымъ углеводамъ не только элементы галоидоводородныхъ кислотъ, но и сѣрной. Такъ, Berthelot <sup>1)</sup> показалъ, что пропиленъ соединяется съ сѣрной кислотой, и полученная пропилосѣрная кислота разлагается при перегонкѣ съ водой и даетъ спиртъ, который Berthelot принялъ за пропиловый (нормальный). Послѣдующія изслѣдованія показали, что спиртъ, получаемый такимъ способомъ, есть изопропиловый, а слѣдовательно, кислота, изъ которой онъ получается, есть изопропилосѣрная.

Реакція прямого присоединенія сѣрной кислоты, слѣдовательно, совершается по слѣдующей схемѣ:



Въ томъ же направленіи идетъ присоединеніе сѣрной кислоты и при высшихъ непредѣльныхъ углеводахъ; такъ, изъ изобутилена можно получить, переходя черезъ винносѣрную кислоту, триметилкарбиноль (Бутлеровъ),



Такимъ образомъ, при присоединеніи частицы воды къ непредѣльнымъ углеводамъ, гидроксилъ присоединяется такъ же, какъ и галоидъ, къ наименѣе гидрогенизированному атому углерода.

Такой порядокъ налеганія атомовъ, какъ мы постараемся показать, находить себѣ объясненіе въ термохимическихъ данныхъ.

По закону В. В. Марковникова слѣдуетъ, что, при соединеніи непредѣльныхъ углеводовъ съ галоидоводородными кислотами, а также съ водою, третичныя соединенія образуются предпочтительно передъ вторичными, а вторичныя—передъ первичными. По даннымъ же

1) А. ch. (3) 43. 399. 1855.

Thomsen'a <sup>1)</sup> оказывается, что теплота образования спиртовъ увеличивается отъ первичнаго во вторичному и третичному, что видно изъ слѣдующей таблицы:

Т А Б Л И Ц А I.

Формула.	Н А З В А Н И Е.	Теплота образования при постоянн. объемѣ.	Разность.
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . OH	Пропильный . . . . .	63660	} 5310
	Изопропильный . . . . .	68970	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . OH	Изобутиловый . . . . .	68540	} 17150
	Триметилкарбиноль . . . . .	85690	
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> . OH	Изоамповый . . . . .	71700	} 9620
	Диметилэтилкарбиноль . . . . .	81320	

Параллельно этому теплота образования ацетона (57260 к.) болѣе теплоты образования пропионоваго альдегида (53790 к.) (Thomsen).

Замѣтимъ здѣсь, что числа, полученные Thomsen'омъ, отличаются отъ чиселъ, полученныхъ Лугиннымъ, какъ видно изъ слѣдующей таблицы, заключающей теплоту горѣнія нѣкоторыхъ изомерныхъ спиртовъ, а также альдегидовъ и кетоновъ.

Таблица II въ пятомъ столбцѣ содержитъ теплоту образования изомерныхъ алкоголей, вычисленную на основаніи чиселъ для теплоты горѣнія, найденныхъ Лугиннымъ. Числа эти во многомъ отличаются отъ чиселъ, найденныхъ Thomsen'омъ.

<sup>1)</sup> Thomsen. Thermochemische Untersuchungen. B. IV. 288.

Т А Б Л И Ц А П.

НАЗВАНІЕ.	Ф о р м у л а.	Теплота горѣнія.	Теплота обра- зованія продук- товъ горѣнія. (CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O)*)	Тепло- та обра- зованія.	Раз- ность
Пропилов. спиртъ Изопропиловый .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> OH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(OH)	481671 1) 479527 1)		82649 84793	—2144
Изобутиловый . Триметилкарбин.	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH. CH <sub>2</sub> (OH) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C(OH)	636706 *) 632818 **)	729640 729640	92934 96822	3888
Амил. спиртъ броженія 2) . . Диметилаэтилкарбин.		793923 788543	894960 894960	101037 106417	—5380
Валерьянов. . . альдегидъ . . . Діэтилкетонъ . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> CHO (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	742157 3) 735971 3)	826600 826600	84543 90729	—6186
Энантолъ . . . Дипропалкетонъ.	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CHO (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> CO	1.062596 2) 1.053064 3)	1.157240 1.157240	94644 104176	—9532
Дипропропилкет.	( $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ) <sub>2</sub> CO	1.044559 3)	1.157240	112681	—8505

Кромѣ того, разность между теплотой горѣнія изомерныхъ спир- ныхъ спиртовъ, по В. Ф. Лугинину, вездѣ очень мала; такъ, для бутило- выхъ спиртовъ она менѣе 1/2%, для амилowychъ спиртовъ менѣе 0,7%. На основаніи этого В. Ф. Лугининъ приходитъ къ заключенію, что изомерія алкогелей (третич., вторичн. или первичн.) «не имѣетъ ощути- тельнаго вліянія на теплоту сгоранія и, слѣдовательно, на образова- ніе соединеній этого рода, имѣющихъ одинаковую химическую функ-

1) Ж. XII. 132.

2) Амил. спиртъ броженія, состоящій изъ смѣси первичныхъ алкогелей: опти- чески недѣятельнаго изобутилкарбинола  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  > CH.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, оптически дѣятельнаго метилаэтилкарбинола  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  > CH.CH<sub>2</sub>OH, и, можетъ быть, амил. нормальнаго алко- голя, съ третичнымъ амил. спиртомъ диметилаэтилкарбиноломъ  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  > C(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Ж. XII). 256).

3) Ж. XV. 571.

1) При вычисленіи намъ было принято [C, O<sub>2</sub> (газъ)]=96960; [H<sub>2</sub>, O] (жидк.)=68360.

\*) С. R. 90. 1280.

\*) С. R. 91. 297.

цію»<sup>1)</sup>. «Изъ этого слѣдуетъ», продолжаетъ онъ, «что различныя операціи, посредствомъ которыхъ совершается переходъ отъ алкоголя первичнаго во вторичный и третичный, выдѣляютъ и поглощаютъ количества тепла, сумма которыхъ должна быть=0».

Съ подобнаго рода выводомъ, мы думаемъ, согласиться никакъ нельзя, основываясь даже только на числахъ, полученныхъ самимъ В. Ф. Лугининымъ. Просматривая эти числа, мы вездѣ видимъ, что теплота горѣнія первичнаго болѣе вторичнаго, а вторичнаго болѣе третичнаго. Хотя эта разность мала и, по мнѣнію В. Ф. Лугинина, находится почти вездѣ въ предѣлахъ ошибки метода, но постоянное направленіе этой разности въ одну сторону трудно признать случайнымъ, и приходится допустить болѣе вѣроятнымъ, что теплота образованія третичнаго спирта болѣе вторичнаго и т. д.

Подтвержденіемъ этого вывода можетъ служить тотъ фактъ, что теплота образованія кетоновъ болѣе теплоты образованія изомерныхъ съ нимъ альдегидовъ. (См. табл. II).

Аналогичнаго явленія можно ожидать и для галонидныхъ соединеній, т. е. галондгидрины первичныхъ спиртовъ должны образоваться съ меньшимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ галондгидрины вторичныхъ и третичныхъ; и дѣйствительно, въ таблицахъ Томсена мы находимъ этому подтвержденіе, или, говоря болѣе осторожно, намекъ на подтвержденіе. Томсенъ, къ сожалѣнію, опредѣлилъ теплоту образованія только очень немногихъ изомерныхъ хлористыхъ соединеній, а именно хлористаго этилена и хлористаго этилидена съ одной стороны, и хлористаго аллила и охлореннаго пропилена съ другой: (Thomsen. *ibidem.* 283).

	Теплота обра- зов. при по- стоянн. объемѣ.	Разность.
$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2\text{Cl} . . . . .$	33120	} 50
$\text{CH}_3.\text{CH}.\text{Cl}_2 . . . . .$	33070	
$\text{CH}_2=\text{C}.\text{Cl} .\text{CH}_3 . . . . .$	7250	} +1310.
$\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl} . . . . .$	5940	

Изъ приведенной таблицы видно, что теплота образованія такихъ изомерныхъ соединеній, каковы хлористый этиленъ и этилиденъ, одинакова, теплота же образованія охлореннаго пропилена болѣе теплоты образованія хлористаго аллила; слѣдовательно, присоединеніе

1) Ж. XII. 257.

хлора ко вторичному углеродному атому сопровождается большим тепловым эффектом (Wärmetönung), чѣмъ присоединение къ первичному атому углерода. Thomsen вычисляетъ, что въ первомъ случаѣ (для охлореннаго пропилена) тепловой эффектъ равенъ 15870, во второмъ же (для хлористаго аллила) 14560 <sup>1)</sup>).

И здѣсь, слѣдовательно, мы видимъ то-же, что при изомерныхъ спиртахъ. Вторичный монохлоргидринъ образуется съ большимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ первичный; и, можно предположить, что третичные галогидриды будутъ образоваться съ большимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ вторичные.

Этому выводу какъ бы противорѣчитъ то обстоятельство, что третичные галогидриды легко вымѣниваютъ свой галогидъ на гидроксилъ при дѣйствіи воды, при сравнительно низкой температурѣ, <sup>2)</sup> тогда какъ вторичные и, особенно, первичные галогидриды, <sup>3)</sup> только при продолжительномъ нагрѣваніи съ водою превращаются въ соответствующіе спирты, т. е. галогидъ въ третичной группѣ удерживается менѣе стойко, чѣмъ во вторичной и первичной.

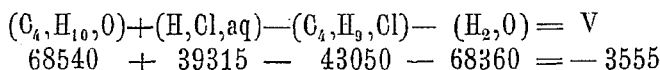
Для объясненія этого противорѣчія обратимся къ вычисленію того тепловаго эффекта, который сопровождаетъ реакцію воды на галогидриды спиртовъ.

Сравнимъ тепловой эффектъ при дѣйствіи воды на хлористый изобутиль и хлористый третичный бутиль.

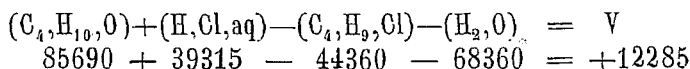
Къ сожалѣнію, мы въ точности не знаемъ теплоты образованія хлористаго третичн. бутила. Допустимъ, что она настолько же больше теплоты образованія хлористаго изобутила (43050) (Томсенъ), насколько теплота образованія хлористаго пропилена превышаетъ теплоту образованія хлористаго аллила т. е. на 1310; слѣдовательно теплота образованія хлористаго третичнаго бутила равна 44360.

Тепловой эффектъ реакціи образованія спирта при дѣйствіи воды на хлоргидринъ вычисляемъ по слѣдующему уравненію:

Для хлористаго изобутила:



Для хлористаго третичн. бутила:



<sup>1)</sup> Ibidem. 283. <sup>2)</sup> См. Шешуковъ. Ж. ХУІІІ. 204—215.

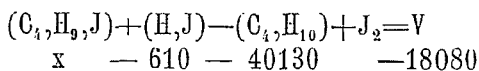
<sup>3)</sup> См. Niederist. Jahr. 1879.

Итакъ, тепловой эффектъ при реакціи воды на хлористый изобутилъ равенъ—3555, и поэтому, очевидно, замѣщеніе галоида гидроксильномъ не можетъ произойти при этой реакціи, безъ вмѣшательства посторонней энергіи, тогда, какъ при образованіи триметилкарбинола изъ третичн. хлористаго бутила, тепловой эффектъ довольно значителенъ (+12285), чѣмъ и объясняется легкость этой реакціи.

Точно также, если мы, основываясь на данныхъ Томсена, вычислимъ теплоту образованія іодистаго изобутила и сравнимъ тепловой эффектъ при образованіи изобутиловаго спирта съ таковымъ при образованіи триметилкарбинола, то мы увидимъ, что въ первомъ случаѣ тепловой эффектъ много меньше, чѣмъ во второмъ.

Теплоту образованія іодистаго изобутила можно вычислить двоякимъ путемъ.

Во первыхъ, основываясь на томъ, что тепловой эффектъ при дѣйствіи іода на метанъ  $V = -18940$  <sup>1)</sup>, а на этанъ  $V = -18080$ . Принимая, что при дѣйствіи іода на триметилметанъ  $V$  будетъ равно  $-18080$ , мы изъ уравненія

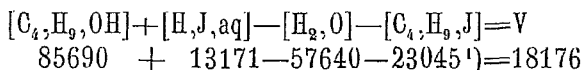


получаемъ для  $[C_4, H_9, J \text{ (газъ)}] = 22660$ .

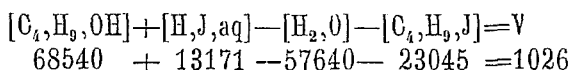
Во вторыхъ, принимая вмѣстѣ съ Thomsen'омъ <sup>2)</sup>, что разность между теплотой образованія хлоргидриновъ и іодгидриновъ постоянна, и допустивъ, что эта разность для хлористаго и іодистаго изобутила таже, что и для хлористаго и іодистаго этила, т. е. равна 19620, мы, зная, что теплота образованія хлористаго изобутила равна 43050, получаемъ для  $[C_4, H_9, J] = 23,430$ .

Числа, полученные нами, довольно близки между собой, и могутъ послужить намъ для вычисленія тепловаго эффекта при образованіи изобутиловаго спирта и триметилкарбинола.

Для триметилкарбинола получаемъ:



Для изобутиловаго спирта:



<sup>1)</sup> Thomsen. Therm. Unt. B. IV. 368. <sup>2)</sup> Ibidem. 280. <sup>3)</sup> Среднее изъ 22660 и 23430

При этихъ вычисленіяхъ, мы, по необходимости, принимали, что теплота образованія іодистаго третичнаго бутила равна теплотѣ образованія іодистаго изобутила, но не трудно видѣть, что и въ томъ случаѣ, если теплота образованія перваго будетъ превышать теплоту образованія втораго на 2000—6000 калорій, то и тогда образованіе триметилкарбиола, при дѣйствіи воды на іодистый третичный бутиль будетъ сопровождаться довольно значительнымъ тепловымъ эффектомъ, и потому будетъ идти легко, безъ вмѣшательства посторонней энергіи.

Такимъ образомъ различное отношеніе изомерныхъ галоидгидриновъ къ водѣ легко можетъ быть объяснимо ббльшей теплотой образованія третичныхъ и вторичныхъ спиртовъ, сравнительно съ первичными спиртами.

Наблюденія Crafft'a <sup>1)</sup> надъ полученіемъ предѣльныхъ углеводовъ, при дѣйствіи натрія на іодистые алкилы могутъ служить подтвержденіемъ того, что вторичные галоидгидрины образуются съ наибольшимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ первичные. Первичные іодистые алкилы гораздо легче поддаются вліянію металлическаго натрія, чѣмъ вторичные; этого и слѣдуетъ ожидать, если первые образуются съ меньшимъ тепловымъ эффектомъ, чѣмъ вторые.

Тепловой эффектъ при реакціи  $2R.J + Na_2 = 2Na.J + R.R$  вычисляется по уравненію:

$$2[Na,J] + [R_2] - 2[R,J] = V.$$

Если RJ первичный, то  $[R,J] < [R',J]$ , и V будетъ больше чѣмъ V' <sup>2)</sup>.

Если мы, на основаніи всего вышешзложеннаго, допустимъ, что вліяніе изомеріи въ галоидгидринахъ выражается такъ же, какъ и въ спиртахъ, т. е. теплота образованія изомерныхъ галоидгидриновъ увеличивается отъ первичныхъ къ третичнымъ, то законъ, установленный В. В. Марковниковымъ, найдетъ себѣ объясненіе въ термхимическихъ данныхъ. При присоединеніи галоидоводородныхъ кислотъ къ непредѣльнымъ углеводородамъ, галоидъ присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному углеродному атому, потому что при этомъ выдѣляется болѣе тепла, чѣмъ въ томъ случаѣ, если бы онъ присоединился къ наиболѣе гидрогенизированному. Реакція, согласно принципу наибольшей работы, стремится къ произведенію тѣла, при об-

<sup>1)</sup> В. XIX. 2218.

<sup>2)</sup> R'J—вторич. іодистый алкилъ, V'—тепловой эффектъ при реакціи натрія на R'J.

разованіи котораго выдѣляется наибольшее количество тепла.

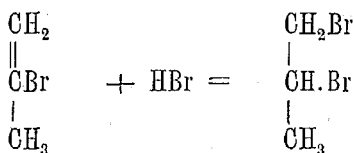
Направление известной реакціи не всегда опредѣляется только величиной тепловаго эффекта, но также зависитъ, какъ показали изслѣдованія проф. А. Потылицына, отъ атомныхъ вѣсовъ реагирующихъ тѣлъ, и отъ температуры, при которой совершается реакція.

«Такъ какъ работа химическаго превращенія», говоритъ онъ <sup>1)</sup>, «можетъ совершаться какъ на счетъ внутренней энергіи, заключенной въ атомахъ или частицахъ и измѣряемой количествомъ тепла, выдѣляющагося при реакціи, такъ и на счетъ внѣшней, какова, напр., теплота, то направление превращенія данной системы тѣлъ будетъ зависѣть отъ того, какой изъ этихъ видовъ энергіи будетъ преобладать при известныхъ условіяхъ. При низкой температурѣ очевидно преобладать будутъ тѣ превращенія, которыя сопровождаются выдѣленіемъ значительнаго количества тепла, при высокой температурѣ реакціи будутъ имѣть обратное направленіе, т. е. будутъ происходить превращенія, сопровождающіяся поглощеніемъ тепла. При этомъ величина превращенія въ единицу времени будетъ тѣмъ больше, чѣмъ больше запасъ того или другаго вида энергіи, производящей работу».

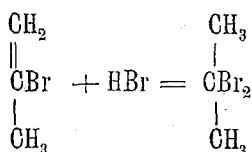
Этимъ легко объясняется и второй эмпирическій законъ, высказанный проф. В. В. Марковниковымъ, въ слѣдующей формѣ: «если непредѣльная частица  $C_m H_n X$  соединяется съ предѣльной  $YZ$ , то при температурѣ сравнительно низкой, отрицательный элементъ или группа присоединяется къ наименѣе гидрогенизированному углероду, или къ углероду связанному уже съ отрицательнымъ элементомъ (группой), при температурѣ же болѣе высокой, присоединеніе происходитъ въ обратномъ порядкѣ.» Т. е. при температурѣ болѣе низкой реакція будетъ идти въ сторону, сопровождающуюся большимъ выдѣленіемъ тепла, при температурѣ же болѣе высокой направленіе реакціи измѣнится. Возьмемъ для примѣра реакцію присоединенія бромистаго водорода къ монобромпропилену:  $Reboul$  <sup>2)</sup> замѣтилъ образованіе двухъ изомеровъ въ зависимости отъ темпера-

1) А. Потылицынъ. О значеніи теплоты образованія солей при реакціяхъ двойнаго разложенія. Стр. 29. 2) С. г. 70. 853.

туры, при которой ведется реакция. Если на монобромпропиленъ дѣйствовать бромистымъ водородомъ при нагреваніи, то бромъ присоединяется къ первичному углеродному атому:



Если же дѣйствовать на холоду бромистымъ водородомъ, то бромъ присоединяется ко вторичному углеродному атому (уже связанному съ бромомъ).



При нагреваніи до 100° бромистаго аллила съ дымящей НВг получается смѣсь обыкновеннаго бромистаго пропилена и нормальнаго (Geromont). Kayser <sup>1)</sup> же получилъ нормальный бромистый пропиленъ (триметиленбромидъ), совершенно свободный отъ обыкновеннаго бромистаго пропилена, пропуская НВг въ пары кипящаго бромистаго аллила. Ю. В. Лермонтова, повторившая опыты Kayser'a, получила отрицательный результатъ, но нашла, что бромистый аллиль превращается въ триметиленбромидъ, съ самой незначительной примѣсью обыкновеннаго бромистаго пропилена, если, насытивъ бромистый аллиль при 10°—15° сухой бромистоводородной кислотой, нагревъ эту смѣсь при 165°—170° въ запаянныхъ трубахъ.

Такимъ образомъ, можно думать, что оба правила, выведенныя проф. Вл. Вас. Марковниковымъ, найдутъ себѣ объясненіе въ термодимическихъ данныхъ.

Первое правило—принимается всеми химиками, и съ помощью его легко могутъ быть объясняемы молекулярныя превращенія производныхъ первичныхъ спиртовъ во вторичныя и третичныя производныя.

1) Kayser. Vergleichende Untersuchung des Säuren C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> aus dem Trimethylenglycol und aus Aethylencyanhydrin. Inaugural Dissertation. Munchen. 1875. (Цитировано по ст. В. В. Марковникова. Ж. VIII. 29). Относительно метода Kayser'a см. также статью Ю. В. Лермонтовой. Ж. VIII. 283.

Такъ А. Freund <sup>1)</sup> нашелъ, что чистый изобутильный спиртъ при нагрѣваніи съ дымящей соляной кислотой до 100° переходитъ частью въ третичный хлористый бутиль. При нагрѣваніи изобутильного спирта съ крѣпкой бромистоводородной или іодистоводородной кислотой получаютъ тоже соотвѣтственные третичныя соединенія; хлористый изобутиль при нагрѣваніи съ 4-мя частями дымящей іодистоводородной кислоты до 100° образуетъ рядомъ съ іодистымъ изобутиломъ третичный іодуръ. По мнѣнію А. Freund'a, образование третичныхъ соединеній можетъ быть объяснено такимъ образомъ, что изобутильный спиртъ подѣ вліяніемъ крѣпкихъ кислотъ образуетъ изобутиленъ, который при соединеніи съ галоидоводородами переходитъ въ третичныя соединенія. Подобнымъ же образомъ можно объяснить превращеніе бромистаго пропила въ бромистый изопропилъ, наблюдавшееся Aronstein'омъ, при нагрѣваніи бромистаго пропила до 280° <sup>2)</sup>.

Обратимся теперь къ разсмотрѣнію вопроса о продуктахъ прямого присоединенія галоидоводородовъ къ другимъ непредѣльнымъ соединеніямъ.

Вопросъ этотъ относительно непредѣльныхъ одноосновныхъ кислотъ является менѣе изслѣдованнымъ, чѣмъ относительно углеводовъ, и недостатокъ термохимическихъ данныхъ не позволяетъ предвидѣть направленіе реакціи присоединенія галоидоводородовъ къ непредѣльнымъ кислотамъ.

Опыты же показываютъ, что во многихъ случаяхъ реакція идетъ въ другомъ направленіи, чѣмъ съ углеводородами: галоидъ присоединяется къ углеродному атому, наиболѣе гидрогенизированному. Такъ,

---

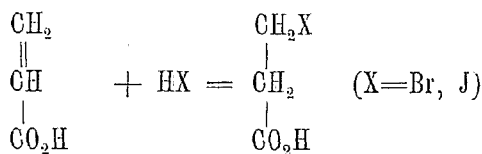
1) Ж. 7. (2).

2) В. XIV. 607. Recueil des travaux chimiques des Pays Bas. T. I. 135. См. Ж. XV. (2) 239.

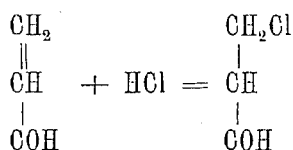
Въ примѣчаніи къ своей статьѣ Aronstein обращаетъ вниманіе на фактъ получения всегда изопропиловыхъ производныхъ присоединеніемъ къ пропилену. Фактъ, по его мнѣнію, необъяснимый съ точки зрѣнія «принципа наибольшей работы», ибо, основываясь на данныхъ Дугинина, онъ утверждаетъ, «que la chaleur de formation est à peu près la même pour l'alcool isopropylique et l'alcool propylique, et qu'elle est même un peu plus petite pour la première que pour la seconde» (?). Послѣднія слова Aronstein'a вызваны, очевидно, недоразумѣніемъ (см. таб. II). Въ рефератѣ (Ж. Р. Ф. X. Т. XV. 239), этотъ выводъ Аронштейна передалъ въ слѣдующей, совершенно непонятной формѣ. «Фактъ, необъяснимый съ точки зрѣнія «принципа наибольшей работы», ибо, какъ показали изслѣдованія Дугинина, теплота образованія пропиловаго и изопропиловаго алкоholes близка и даже нѣсколько значительнѣе для послѣдняго» (?!).

при дѣйствіи на акриловую кислоту іодистоводородной кислоты получается  $\beta$ -іодопропіоновая (Linemann <sup>1)</sup>, Wislicenus) <sup>2)</sup>.

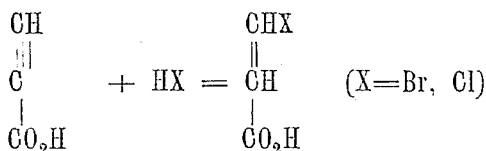
Аналогичнымъ путемъ получается изъ акриловой кислоты  $\beta$ -бро-  
мопропіоновая (Linemann <sup>1)</sup>.



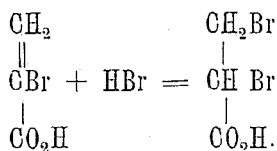
Въ томъ же направленіи идетъ присоединеніе галоидовъ къ акро-  
леину. При дѣйствіи на холоду хлористаго водорода на акролеинъ  
получается  $\beta$ -хлорпропіоновый альдегидъ (Крестовниковъ <sup>3)</sup>.



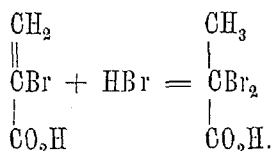
Точно также при прямомъ соединеніи пропаргиловой кислоты съ хло-  
ристымъ, или бромистымъ водородомъ, галоидъ становится у наиболѣе  
гидрогенизованнаго углероднаго атома: получается  $\beta$ -хлоракри-  
ловая и  $\beta$ -бромакриловая кислота (Bandrowsky <sup>4)</sup>, Friedrich Stolz) <sup>5)</sup>.



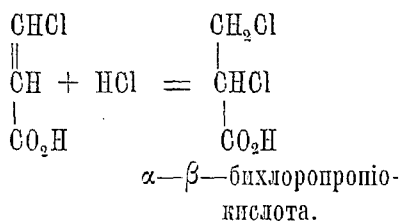
Порядокъ присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ въ галоидо-  
замѣщеннымъ непредѣльныхъ кислотахъ совсѣмъ не поддается какому  
либо закону. Такъ, при нагреваніи съ бромистымъ водородомъ  $\alpha$  и  $\beta$ -  
бромакриловыхъ кислотъ въ обоихъ случаяхъ получается  $\alpha$ - $\beta$ -  
дибромпропіоновая кислота. (Tollens и Wagner <sup>6)</sup>, Tollens и Philipp <sup>7)</sup>,



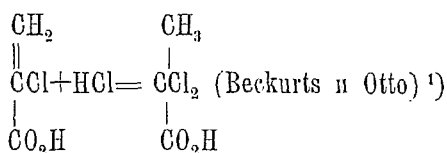
1) А. LXXIII. 95. 2) А. CLXVI. 2. 3) Ж. XII. 248. 4) В XV. 2702. 5) В. XIX. 543.  
6) А. CLXXI. 351. 7) А. CLXXI. 337.



Изъ  $\beta$ -хлороакриловой кислоты при нагреваніи ея съ хлористов. кислот. насыщенной при 0° въ запаянныхъ трубкахъ, получается  $\alpha$ - $\beta$ -бихлоропропионовая кислота (Вериго и Меликовъ) <sup>1)</sup>.



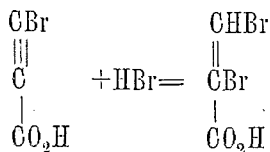
Изъ этихъ фактовъ можно было бы придти къ тому выводу, что галоидъ присоединяется къ тому углеродному атому, который не былъ связанъ съ галоидомъ, если бы не было извѣстно, что при нагреваніи  $\alpha$ -хлороакриловой кислоты, съ хлористоводородной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ при 120°—150°, получается  $\alpha$ -бихлоропропионовая кислота.



Если же мы обратимъ вниманіе на то, къ какому углеродному атому вторичному или первичному, присоединяется галоидъ, то замѣтимъ, что въ большинствѣ случаевъ, галоидъ присоединяется ко вторичному углероду; присоединеніе галоида идетъ въ томъ же порядкѣ, какъ у углеводородовъ.

Нельзя вывести какой-либо законности для присоединенія галоидоводородныхъ кислотъ къ галоидозамѣщеннымъ пропаргиловымъ кислотамъ. При присоединеніи къ бромакриловой кислотѣ бромистаго водорода получается  $\alpha$ - $\beta$  бибромоакриловая кислота.

<sup>1)</sup> В. Х. 1499.



Бромъ становится въ  $\alpha$  положеніи. Наоборотъ, при присоединеніи іодистаго водорода къ іодопротаргилловой и бромпротаргилловой атомъ іода становится въ  $\beta$ —положеніи. (Friedrich Stolz) <sup>1)</sup>.

Перейдемъ теперь къ реакціи присоединенія хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ соединеніямъ.

Реакція эта, открытая Carius'омъ, нашла довольно обширное примѣненіе въ химіи, и точно также подвергалась изученію съ цѣлью опредѣлить правильность, обуславливающую порядокъ налеганія атомовъ въ непредѣлн. углеводородахъ.

Исходя изъ теоретическихъ соображеній, основанныхъ на термохимическихъ данныхъ относительно теплоты образованія спиртовъ и изомерныхъ хлоридовъ, можно ожидать, что, при присоединеніи хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ углеводородамъ, гидроксилъ будетъ присоединяться къ наименѣе гидрогенизированному углеродному атому, а галондъ, слѣдовательно, къ наиболѣе гидрогенизированному <sup>2)</sup>.

Для того, чтобы показать это, вычислимъ, основываясь на данныхъ Thomsen'a, теплоту образованія первичнаго и вторичнаго пропиленхлоргидрина изъ свободныхъ атомовъ углерода, водорода и кислорода.

Для  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , теплота образованія равна:

$$5r + 2v' + 13200 + 50710 \cdot 3) = 167310.$$

<sup>1)</sup> В. XIX. 543.

<sup>2)</sup> r (= 15000) — обозначаетъ теплоту соединенія свободныхъ атомовъ углерода и водорода.

v' (= 14200) — теплота соединенія свободныхъ углеродныхъ атомовъ.

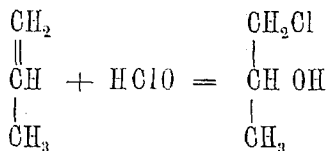
13200 — обозначаетъ теплоту соединенія атома хлора съ атомомъ углерода (вычислено на основаніи данныхъ, полученныхъ для хлористаго пропила. Thomsen. IV. 283).

50710 — теплота соединенія вторичнаго углероднаго атома съ гидроксильномъ (вычислено на основаніи данныхъ для изопропильнаго спирта. Ibidem 290). (Желающихъ познаться съ способомъ вычисленія r и v' отсылаемъ къ Thomsen'у, Thermochemische Untersuchungen. т. II. 96—113. IV. 263—267. На русскомъ яз. Меншуткинъ. Лекціи Органической Химіи. 172. а также Ж. XIII. (2) 109.

Для  $\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$  теплота образования равна:

$$5r + 2v' + 15870^1) + 45400^2) = 164670.$$

Изъ этого вычисления видно, что при образовании вторичнаго пропиленхлоргидрина гликоля выделяется болѣе тепла, чѣмъ при образовании первичнаго. Поэтому для пропилена слѣдуетъ ожидать реакціи предпочтительно по слѣдующему уравненію:



Но при этомъ слѣдуетъ замѣтить, что разность между теплотой образования изомерныхъ пропиленхлоргидриновъ сравнительно очень мала и поэтому при небольшомъ измѣненіи вѣшнихъ условій, влияющихъ на теплоту образования соединений, можно ожидать образования обонхъ изомеровъ.

На самомъ дѣлѣ въ большинствѣ случаевъ такъ и происходитъ. Такъ, проф. В. В. Марковниковъ, присоединяя  $\text{HClO}$  къ пропилену, получалъ пропиленхлоргидринъ съ т. к.  $127,7^\circ$  <sup>3)</sup>, при окисленіи котораго хромовой кислотой (двухромокислымъ кали съ сѣрной кислотой) получился монохлорацетонъ. Бутлеровъ ранѣе, редуцируя пропиленхлоргидринъ, приготовленный тѣмъ же путемъ, получалъ изопропильный спиртъ. Отсюда строеніе пропиленхлоргидрина гликоля  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$ .

Къ другому результату пришелъ Ненгу, который нашелъ, что при присоединеніи хлорноватистой кислоты къ пропилену получается монохлоргидринъ гликоля, строеніе котораго будетъ выражено формулой  $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$ , такъ какъ онъ, окисляясь, даетъ хлоропропионовую кислоту. Послѣдующія работы проф. В. В. Марковникова подтвердили первыя его наблюденія.

Очевидно, что при этой реакціи образуются оба изомера, подтвержденіемъ чему служитъ работа Forster Morley и A. Green <sup>4)</sup>, которые

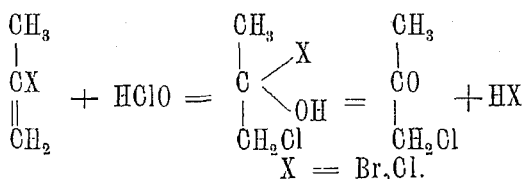
<sup>1)</sup> 15870—теплота соединенія вторичнаго углероднаго атома съ хлоромъ (изъ данныхъ для охлореннаго пропилена) (ibidem. 283).

<sup>2)</sup> 45400—теплота соединенія первичнаго углероднаго атома съ гидроксильномъ (изъ данныхъ для пропиловаго спирта) (ibidem. 290).

<sup>3)</sup> А. СЛН. 255. С. г. 1875 г. <sup>4)</sup> В. ХІІІ. 24. Ж.

нашли, что пропиленхлоргидринъ различного происхожденія имѣеть постоянную точку кипѣнія 127°—128°, и представляетъ собой смѣсь изомеровъ, изъ которыхъ преобладающимъ является вторичный пропиленхлоргидринъ.

Присоединяя хлорноватистую кислоту къ охлажденному и оброменному пропилену, Linemann <sup>1)</sup> получилъ монохлорацетонъ. Реакція эта можетъ быть пояснена слѣдующимъ уравненіемъ:



Реакція присоединенія HClO къ аллильнымъ производнымъ была изучаема Gegerfeldt'омъ <sup>1)</sup> и Henry <sup>2)</sup>, которые пришли къ разнорѣчивымъ результатамъ.

При дѣйствіи хлорноватистой кислоты на хлористый аллилъ Henry получилъ α-дихлоргидринъ глицерина CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).CH<sub>2</sub>Cl, тогда какъ Gegerfeldt нашелъ, что при этомъ образуется бихлоропропиловый алкоголь, который при возстановленіи амальгамой натрія даетъ аллиловый спиртъ, а не изопропиловый, какъ нужно было бы ожидать, если бы этотъ дихлоргидринъ былъ α-дихлоргидриномъ глицерина. Henry впоследствии подтвердилъ наблюденія Gegerfeldt'a: полученный имъ при соединеніи хлорноватистой кислоты съ хлористымъ аллиломъ дихлоргидринъ при окисленіи далъ дихлоропропионовую кислоту.

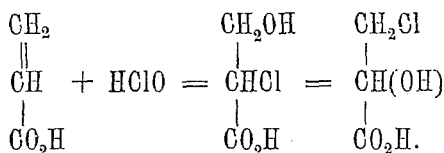
На основаніи дальнѣйшихъ своихъ изслѣдованій надъ дѣйствіемъ хлорноватистой кислоты на аллиловый спиртъ, причемъ получается монохлоргидринъ глицерина CH<sub>2</sub>(OH).CH<sub>2</sub>Cl.CH<sub>2</sub>OH, Henry вывелъ слѣдующій эмпирический законъ: элементы хлорноватистой кислоты, при соединеніи ея съ непредѣльными углеводородами и алкоголями, распределяются такъ, что хлоръ присоединяется къ углероду наименѣе гидрогенизированному, а гидроксилъ къ наиболѣе гидрогенизированному.

Если же мы сопоставимъ съ одной стороны противорѣчивыя наблюденія самого Henry, съ другой несогласіе его наблюденій съ на-

<sup>1)</sup> А. СХХХУІІІ. 122.

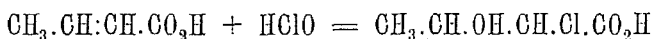
блюдениями другихъ изслѣдователей, то намъ станетъ ясно, что законъ, выведенный Непгу, не можетъ считаться вѣрнымъ, а потому имъ нельзя пользоваться для предсказанія направленія реакціи присоединенія хлорноватистой кислоты къ непредѣльнымъ спиртамъ и углеводородамъ.

Изъ вышеприведенныхъ данныхъ видно, что въ большинствѣ случаевъ при этой реакціи образуются оба возможныхъ изомера; то же самое, за немногими исключеніями, наблюдается нацъ непредѣльными кислотами. Такъ, Меликовъ <sup>1)</sup> нашелъ, что при дѣйствіи хлорноватистой кислоты на акриловую получаютъ обѣ изомерныя хлоромолочныя кислоты

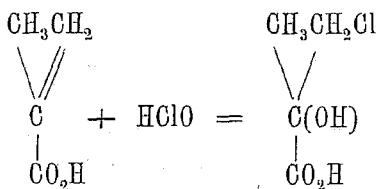


То же самое наблюдается и для тиглиновой (см. стр. 116).

При дѣйствіи же хлорноватистой кислоты на кротоновую кислоту реакція идетъ въ одномъ направленіи:



То же самое наблюдается для метакриловой: продуктомъ присоединенія къ ней хлорноватистой кислоты является только одна хлорокси-масляная кислота:



Изъ всѣхъ вышеприведенныхъ фактовъ видно, что нельзя вывести общаго закона, управляющаго порядкомъ налеганія атомовъ при соединеніи хлорноватистой кислоты съ непредѣльными соединеніями,

<sup>1)</sup> См. его диссертацию. О производныхъ акриловой кислоты 1880 и «О производныхъ изомерныхъ кротоновыхъ кислотъ. 1885».

такъ какъ въ большинствѣ случаевъ при этомъ получаются оба возможныхъ изомера.

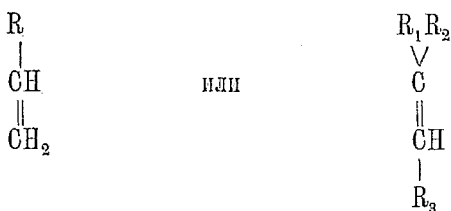
На основаніи же соображеній, вытекающихъ изъ термохимическихъ данныхъ (см. стр. 152) можно ожидать, что въ томъ случаѣ, когда элементы хлорноватистой кислоты будутъ присоединяться къ непре-

дѣльному соединенію общей формулы  $\begin{array}{c} R \ R_1 \\ \diagdown \ / \\ C \\ || \\ CH_2 \end{array}$ , то преобладающимъ бу-

детъ получаться изомеръ формулы  $\begin{array}{c} R \ R_1 \\ \diagdown \ / \\ C(OH) \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$

Въ полученіи хлороксимасяной кислоты изъ метакриловой кислоты мы находимъ подтвержденіе этому выводу, хотя конечно одного факта недостаточно, тѣмъ болѣе, что наблюденія Бутлерова надъ присоединеніемъ хлорноватистой кислоты къ изобутилену, противорѣчатъ нашему выводу. Поэтому-то желательны изслѣдованія въ этомъ направленіи.

Въ томъ же случаѣ, когда элементы хлорноватистой кислоты присоединяются къ соединеніямъ формулы,



нужно ожидать образованіе обоихъ возможныхъ изомеровъ.

Намъ остается рассмотретьъ порядокъ налеганія атомовъ при соединеніи окисей съ галоидоводородными кислотами.

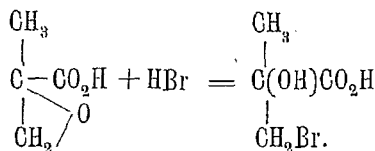
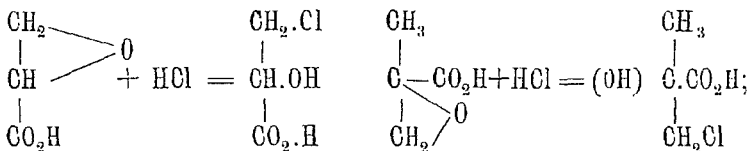
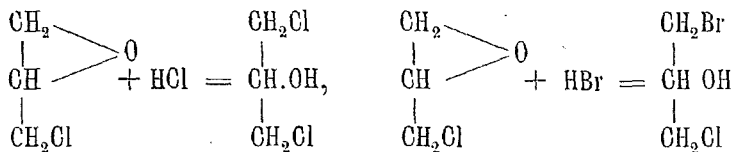
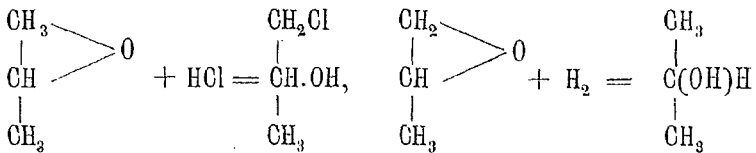
Прежде всего сопоставимъ все факты, которые мы имѣемъ. При этомъ приходится ограничиться только окисями съ тремя атомами углерода въ частицѣ, такъ какъ продукты присоединенія къ окисямъ съ большимъ содержаніемъ углерода въ частицѣ, совершенно не изслѣдованы.

Окись пропилена, соединяясь съ хлористымъ водородомъ, даетъ вторичный пропиленхлоргидринъ (Марковниковъ).

Аналогично этому идетъ присоединеніе водорода къ окиси пропилену; при дѣйствіи на нее водорода *in statu nascenti* получается изопропиловый спиртъ (Linemann).

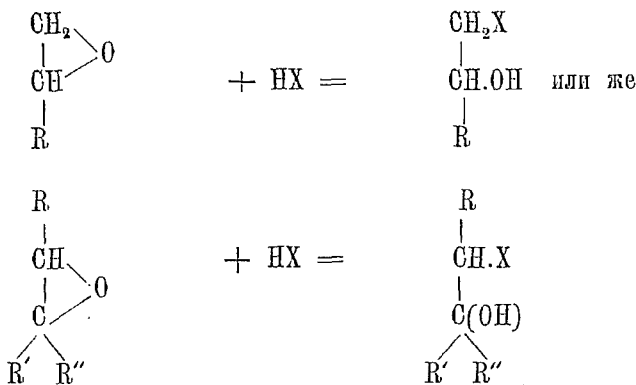
Эпихлоргидринъ, при дѣйствіи на него хлористаго или бромистаго водорода, превращается въ симметричный дихлоргидринъ (Марковниковъ) или хлорбромгидринъ глицерина (Reboul, Тегартенъ).

Присоединеніе элементовъ хлористаго водорода къ оксаакриловой (или глицидной кислотѣ) и  $\alpha$ -метилглицидной ведетъ къ образованію хлоромолочной и хлорокснизомасляной кислоты. (Меликовъ). При соединеніи  $\alpha$ -метилглицидной кисл. съ бромистымъ водородомъ, образуется бромокснизомасляная кислота.

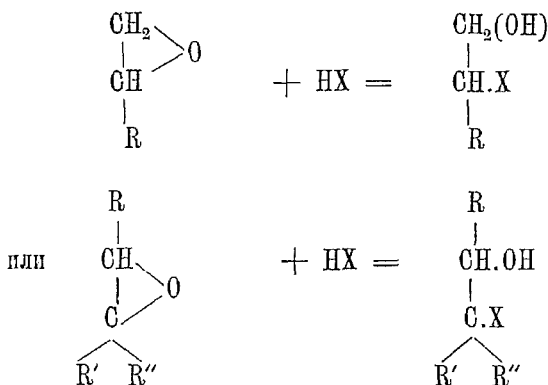


На основаніи этихъ данныхъ не трудно придти къ заключенію, что при соединеніи органическихъ окисей съ галоидо-водородными кислотами галоидъ становится у наиболѣе гидрогенизированнаго углероднаго атома, а образующійся гидроксиль у наименѣе гидрогенизированнаго.

Выводъ этотъ вполне согласуется съ тѣми соображеніями, которыя были развиты нами относительно теплоты образованія изомерныхъ алкоголей и галондгидриновъ. На основаніи этихъ соображеній слѣдуетъ допустить, что реакція, происходящая по уравненію:



будетъ сопровождаться большимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ реакція, идущая по уравненію:



Главные выводы этой главы были сообщены 14-го ноября 1886 г., въ засѣданіи Физико-Химической комиссіи Общества Любителей Естественнаго, Антропологіи и Этнографіи, вся же глава была совершенно готова къ печати, когда мною полученъ былъ 1-й выпускъ Журнала Физико-Химич. Общества за 1887 г., въ которомъ я нашелъ подтвержденіе моихъ выводовъ относительно теплоты образованія третичныхъ соединеній: въ засѣданіи Химическаго отдѣленія 8-го января Д. П. Коноваловъ сообщилъ термическія данныя для теплоты образованія эфировъ третичныхъ спиртовъ изъ углеводородовъ этиленнаго ряда и кислотъ. Эти данныя показываютъ, что образованіе третичныхъ эфировъ отвѣчаетъ наибольшему выдѣленію тепла (Ж. XIX. стр. 60).

## П О Л О Ж Е Н І Я.

1. Правило Эрленмейера-Бекуле, по которому «въ каждомъ атомѣ углерода многоатомныхъ спиртовъ существуетъ только одинъ эквивалентъ углерода, способный воспринимать пай воднаго остатка»,—не вѣрно.

2. Возрастаніе модуля расширенія глицерина ( $k$ ) обуславливается, вѣроятно, тѣмъ, что въ составъ глицерина входятъ три гидроксила.

3. Изоамилглицеринъ Бауера есть смѣсь тѣлъ неизвѣстнаго состава.

4. Теплота образованія изомерныхъ органическихъ соединеній не одинакова: третичные спирты и ихъ галогидриды образуются съ большимъ выдѣленіемъ тепла, чѣмъ вторичные и первичные.

5. Эмпирическій законъ проф. В. В. Марковникова, управляющій порядкомъ налеганія атомовъ, при соединеніи непредѣльныхъ углеводородовъ съ галогидродородными кислотами, находитъ себѣ объясненіе въ принципѣ наибольшей работы.

6. При соединеніи органическихъ окисей съ галогидродородными кислотами, образующійся гидроксилъ, согласно принципу наибольшей работы, становится у наименѣе гидрогенизованнаго углероднаго атома.

7. Между химическими соединеніями и тагъ называемыми молекулярными—нельзя провести границы.

---

