

О новомъ изомерѣ гептана симметричномъ тетраметилпропанѣ или метил-2-метил-4-пентанѣ и о присутствіи его въ кавказской нефти.

(Дипломная работа).

Студ. Г. В. Хонина.

Настоящая статья представляет собою подробное описаніе дипломной работы ¹⁾, исполненной мною въ Лабораторіи органической химіи Томскаго Технологическаго Института по предложенію и подъ руководствомъ проф. Н. М. Кижнера.

Описываемая здѣсь работа по времени выполненія ея можетъ быть раздѣлена на двѣ части. При производствѣ первой изъ нихъ имѣлось въ виду прежде всего полученіе симметричнаго тетраметилпропана и изученіе свойствъ его. Въ результатѣ оказалось, что температура кипѣнія этого углеводорода (83° — 84°) очень близко подходит къ температурѣ кипѣнія нефтяного циклогексана (80° — 82°). Обстоятельство это въ связи съ фактомъ образованія третичныхъ нитросоединеній при нитрованіи нефтяного циклогексана тогда же навело на мысль о возможности присутствія симметричнаго тетраметилпропана въ кавказской нефти и побудило, такимъ образомъ, сдѣлать попытку изслѣдованія послѣдней въ указанномъ направленіи. Производству этого изслѣдованія и посвящена, какъ разъ, вторая половина настоящей работы.

При изложеніи предлагаемой здѣсь статьи я буду по возможности придерживаться такого порядка ея, который соотвѣтствовалъ бы ходу экспериментальной стороны изслѣдованія.

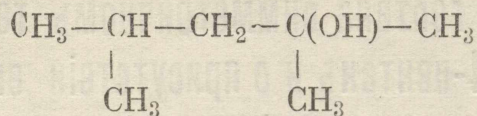
1. О симметричномъ тетраметилпропанѣ.

При производствѣ синтеза симметричнаго тетраметилпропана въ качествѣ исходнаго матеріала послужилъ третичный спиртъ диметилизобутилкарбиноль. Спиртъ этотъ былъ переведенъ въ соотвѣт-

¹⁾ Въ болѣе краткомъ видѣ работа эта была опубликована въ Журналѣ Русскаго Физико-Химическаго Общества; 37,463,521 (1905 г.); 40,731 (1908 г.).

ствующій іодуръ; послѣдній же путемъ возстановленія его по методу Бертелло—превращенъ затѣмъ въ углеводородъ. Болѣе подробное описаніе указанныхъ опытовъ слѣдуетъ ниже.

Полученіе третичнаго спирта диметилизобутилкарбинола



Спиртъ этотъ былъ полученъ впервые Д. Павловымъ ¹⁾ въ 1874 году при помощи обычнаго въ то время Бутлеровскаго метода полученія третичныхъ спиртовъ: въ частности—дѣйствіемъ хлористаго изовалерила на цинкметиль.

Почти одновременно съ Д. Павловымъ тотъ же самый спиртъ былъ полученъ также и В. В. Марковниковымъ ²⁾ изъ оксизокапроновой кислоты.

Синтезъ того же диметилизобутилкарбинола былъ выполненъ мною при помощи болѣе удобнаго и болѣе выгоднаго (въ смыслѣ выхода конечнаго продукта) метода Массона ³⁾, для чего въ реакцію были введены этиловый эфиръ изовалериановой кислоты и магнійіодметиль.

Изовалериановоэтиловый эфиръ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ былъ приготовленъ такимъ образомъ: смѣсь изъ 200 гр. изовалериановой кислоты, 96 гр. 95%-го виннаго спирта и 30 гр. концентрированной серной кислоты (для отнятія элементовъ воды) нагрѣвалась въ колбѣ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ до кипѣнія въ теченіе 1½ часовъ. По окончаніи реакціи въ колбу была прилита вода. Всплывшій на ея поверхности эфиръ былъ отдѣленъ и нѣсколько разъ промытъ растворомъ соды до исчезновенія кислой реакціи. Промытый такимъ образомъ эфиръ былъ высушенъ затѣмъ мелкоизмельченнымъ хлористымъ кальціемъ, послѣ чего — перегнанъ съ дефлегматоромъ. Температура кипѣнія его оказалась равной 134,3° ⁴⁾.

Магнійіодметиль MgCH_3I былъ полученъ по способу Гриньяра ⁵⁾, причемъ по расчету на 57 гр. порошкообразнаго металлическаго магнія было взято до 327 гр. сухого чистаго іодистаго метила. Реакція протекала въ эфирной средѣ. Въ соединенную съ обратно поставленнымъ холодильникомъ колбу была помещена смѣсь изъ абсолютнаго

¹⁾ D. Pawlow.—Liebig's Annalen der Chemie, 173,192 (1874 г.)

²⁾ См. замѣтку Бутлерова въ „Chemisches Central—Blatt“ (1874 г.) 787.

³⁾ H. Masson.—Comptes Rendus, 132,433.

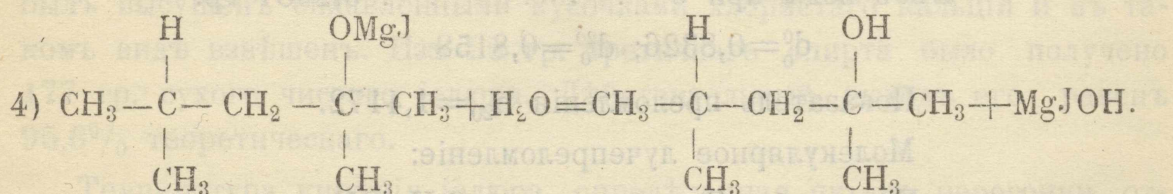
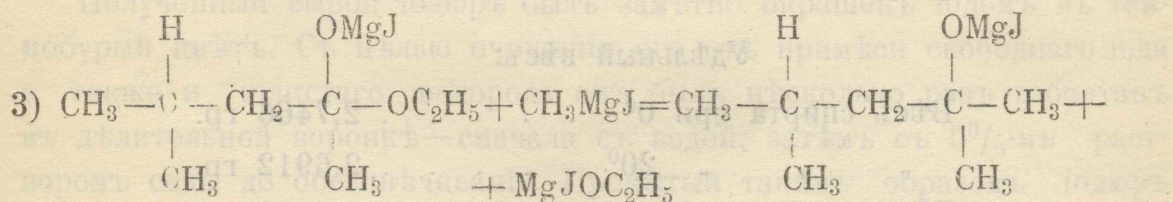
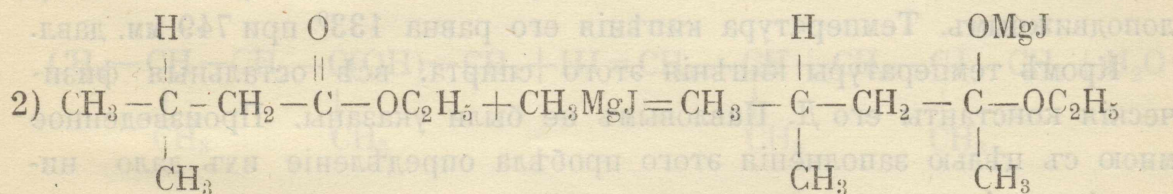
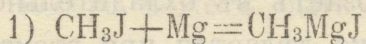
⁴⁾ Приведенная въ различныхъ мѣстахъ настоящей статьи температура выражена въ градусахъ Цельсія.

⁵⁾ Grignard.—Comptes Rendus, 130,1222 (1900 г.); 132,336,558,560 (1901).

эфира и магнія; затѣмъ туда же черезъ капательную воронку понемногу прибавлялся іодистый метиль. Реакція вначалѣ шла очень бурно, сопровождаясь сильнымъ разогрѣваніемъ смѣси. Во избѣжаніе излишней потери легко-летучаго іодистаго метила а также и эфира, колбу приходилось охлаждать снѣгомъ. По истеченіи нѣкотораго промежутка времени масса въ колбѣ замѣтно сгустилась и побѣлѣла.

Для полученія третичнаго спирта въ ту же самую колбу съ находящимся въ ней теперь уже магнійіодметиломъ постепенно черезъ капательную воронку введенъ былъ изовалеріановоэтиловый эфиръ; послѣдняго было взято по расчету всего около 150 гр. (считая на 2 молекулы магнійіодметила 1 молекулу эфира). Реакція при этомъ, какъ и въ указанномъ выше случаѣ, протекала столь энергично, что колбу приходилось охлаждать снѣгомъ. Для полноты реакціи смѣсь была подвергнута затѣмъ кипяченію съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе 2 часовъ, послѣ чего оставлена въ покоѣ на 15 часовъ при комнатной температурѣ. Послѣдующее разложеніе продукта реакціи холодною водою дало въ результатѣ искомый диметилизобутилкарбиноль.

Самый процессъ образованія указаннаго выше третичнаго спирта можетъ быть представленъ рядомъ нижеслѣдующихъ уравненій:



Полученный такимъ образомъ третичный спиртъ перешелъ въ эфирный растворъ. Избытокъ растворителя былъ удаленъ изъ послѣдняго отгонкой на водяной банѣ. Всплывшій послѣ этого на поверхность густой бѣлой массы уже насыщенный эфирный растворъ диме-

тилизибутилкарбинола былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, высаленъ изъ образовавшагося отгона поташемъ и окончательно отдѣленъ отъ него съ помощью дѣлительной воронки. Весьма незначительная часть этого спирта, оставшаяся въ водномъ растворѣ, была извлечена изъ послѣдняго посредствомъ экстрагирования ея эфиромъ.

Освобожденный отъ эфира отгонкой на водяной банѣ, третичный спиртъ былъ высушенъ сплавленнымъ поташемъ и затѣмъ перегнанъ. Первая фракція отгона, перешедшая при температурѣ ниже 115° и заключающая въ себѣ примѣсъ эфира, была совсѣмъ незначительна. Большая часть спирта вошла во вторую фракцію отгона, которая перегналась въ предѣлахъ 115° — 139° . Такъ какъ полученный третичный спиртъ въ водѣ почти нерастворимъ, то для окончательнаго удаленія изъ него слѣдовъ этилового алкоголя онъ былъ нѣсколько разъ промытъ ею. Высушенный послѣ этого сплавленнымъ поташемъ, онъ былъ подвергнутъ перегонкѣ съ дефлегматоромъ. Въ результатъ было получено до 107 гр. совершенно чистаго препарата, перешедшаго почти цѣликомъ при 133° ¹⁾. Дѣйствительный выходъ его составляетъ около 80% теоретическаго.

Полученный диметилизибутилкарбинолъ представляетъ собою безцвѣтную подвижную жидкость; имѣетъ жгучій вкусъ и пріятный камфарный запахъ; не замерзаетъ въ охладительной смѣси изъ снѣга и хлористаго кальція, однако дѣлается при этомъ болѣе густымъ и малоподвижнымъ. Температура кипѣнія его равна 133° при 749 мм. давл.

Кромѣ температуры кипѣнія этого спирта, всѣ остальные физическія константы его Д. Павловымъ не были указаны. Произведенное мною съ цѣлью заполненія этого пробѣла опредѣленіе ихъ дало нижеслѣдующіе результаты.

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ спирта при 0° 2,7466 гр.

„ „ „ 20° 2,6912 гр.

Вѣсъ воды при 0° 3,2987 гр.

$$d_0^0 = 0,8326; d_0^{20} = 0,8158.$$

Показатель преломленія $n_{20} = 1,4172$.

Молекулярное лучепреломленіе:

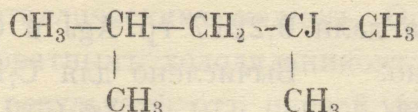
Получено: Вычислено для $C_7H_{15}OH$:

$$R^2 = 35,77.$$

$$R^2 = 35,84.$$

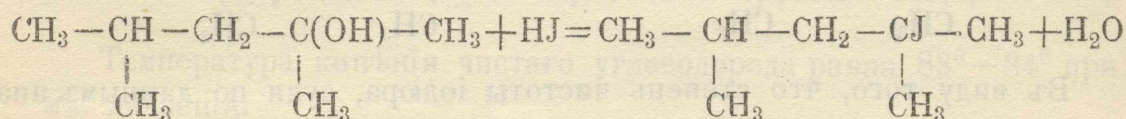
¹⁾ Спиртъ полученный Д. Павловымъ перегонялся въ предѣлахъ 129° — 131° .

Превращеніе третичнаго спирта въ іодюръ



Переходъ отъ диметилизобутилкарбинола къ соотвѣтствующему углеводороду, какъ я уже раньше объ этомъ упомянулъ, былъ выполненъ черезъ іодюръ. Послѣдній былъ полученъ изъ третичнаго спирта путемъ насыщенья его газообразнымъ іодистымъ водородомъ. Операция іодирования одной и той же порціи спирта повторялась до четырехъ разъ, причемъ послѣ каждого изъ нихъ жидкость для полноты реакціи оставлялась въ покоѣ, по крайней мѣрѣ, въ теченіе сутокъ; она находилась при этомъ въ стеклянкѣ съ притертой пробкой и во избѣжаніе разлагающаго вліянія на нее солнечныхъ лучей хранилась въ темномъ мѣстѣ. Съ цѣлью предохраненія жидкости отъ значительнаго разогрѣванія ея во время реакціи, послѣдняя велась почти при непрерывномъ охлажденіи снѣгомъ; однако, къ концу насыщенья для достиженія возможно большей полноты реакціи жидкость подогрѣвалась на водяной банѣ приблизительно до 58°.

Реакція образованія іодюра можетъ быть представлена нижеслѣдующей схемой:



Полученный сырой іодюръ былъ замѣтно окрашенъ іодомъ въ темнобурый цвѣтъ. Съ цѣлью очищенія его отъ примѣси свободного іода а также и іодистаго водорода онъ былъ нѣсколько разъ взболтанъ въ дѣлительной воронкѣ—сначала съ водой, затѣмъ съ 5⁰/₀-мъ растворомъ ссды до обезцвѣчиванія. Промытый такимъ образомъ іодюръ былъ высушенъ сплавленными кусочками хлористаго кальція и въ такомъ видѣ взвѣшенъ. Изъ 95 гр. третичнаго спирта было получено 177 гр. сухого чистаго іодюра. Дѣйствительный выходъ его равенъ 95,6⁰/₀ теоретическаго.

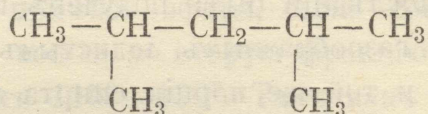
Температура кипѣнія іодюра, опредѣленная путемъ перегонки отдѣльной небольшой порціи его, оказалась равной 140°—142° при 756 мм. давл. Слѣдуетъ замѣтить, что по отношенію къ температурѣ іодюръ этотъ оказался довольно прочнымъ: указанная выше перегонка сопровождалась лишь весьма незначительнымъ разложеніемъ его.

Опредѣленіе процентнаго содержанія іода въ неперегнанномъ іодюрѣ, выполненное по методу Кариуса, дало нижеслѣдующіе результаты:

0,2259 гр. іодюра дали 0,2217 гр. AgJ и 0,0058 гр. Ag.

Получено:	Вычислено для $C_7H_{15}J$:
J 56,00%	J 56,17%

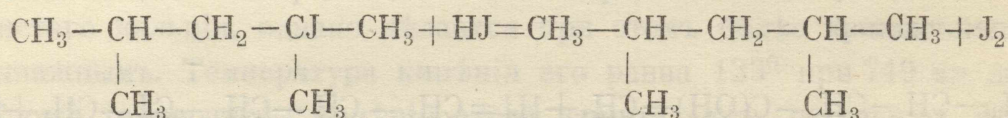
Превращеніе іодюра въ углеводородъ



Первоначальная попытка возстановленія отдѣльной небольшой порціи іодюра при помощи цинко-мѣдной пары дала отрицательный результатъ: при этомъ получался почти исключительно непредѣльный углеводородъ.

Для полученія же изъ іодюра соотвѣтствующаго предѣльнаго углеводорода былъ примѣненъ поэтому методъ Бертелло, т. е. возстановленіе его іодистоводородной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ.

Реакція образованія указаннаго выше углеводорода должна протекать при этомъ согласно слѣдующему уравненію:



Въ виду того, что степень чистоты іодюра, судя по даннымъ анализа, оказалась вполне достаточной для цѣли реакціи, онъ былъ употребленъ въ дѣло безъ предварительной перегонки. Для производства реакціи въ каждую трубку запаивалось по 5 гр. іодюра и 20 куб. сант. дымящейся іодистоводородной кислоты удѣльн. вѣса 1,9. Трубки нагрѣвались въ теченіе 5 часовъ при 220° и затѣмъ еще 2 часа при 230° . При вскрытіи трубокъ внутри ихъ было обнаружено довольно сильное давленіе газовъ. Находившаяся въ каждой изъ нихъ жидкость была разбавлена водою. Всплывшій на ея поверхность углеводородъ былъ извлеченъ при помощи пипетки въ дѣлительную воронку, взболтанъ въ послѣдней съ растворомъ ѣдкаго кали до обезцвѣчиванія и въ ней же затѣмъ нѣсколько разъ промытъ еще водою. Изъ 151 гр. іодюра получено было 63 гр. сырого неперегнаннаго углеводорода.

Высушенный сплавленнымъ хлористымъ кальціемъ углеводородъ былъ подвергнутъ фракціонированной перегонкѣ съ дефлегматоромъ, въ результатъ которой получены были двѣ фракціи: 1) съ т. к. 65° — 80° въ колич. 6 гр. и 2) съ т. к. 80° — 85° въ колич. 53 гр. Реакція

Бейльштейна обнаружила присутствіе галоида въ обѣихъ фракціяхъ углеводорода. Послѣдній съ цѣлью очищенія его отъ іода былъ выкипаченъ надъ металлическимъ калиемъ. Операция эта производилась въ колбочкѣ съ обратнымъ холодильникомъ и продолжалась въ теченіе 8 часовъ. Въ результатѣ отъ первой фракціи вслѣдствіе разложенія ея примѣсей съ одной стороны и потери чрезъ улетучиваніе съ другой—осталось всего лишь нѣсколько капель. Вторая же фракція послѣ кипяченія ея надъ металлическимъ калиемъ была подвергнута вторичной перегонкѣ съ дефлегматоромъ. При этомъ углеводородъ почти весь перешелъ въ предѣлахъ 80° — 86° ; наибольшая же часть его перегонялась при 82° — 84° . Очищенный такимъ образомъ углеводородъ, судя по реакціи Бейльштейна, оказался совершенно свободнымъ отъ іода. Въ результатѣ всѣхъ указанныхъ выше операций получено было 47 гр. совершенно чистаго углеводорода.

Послѣдній представляетъ безцвѣтную и легкоподвижную жидкость, запахъ которой весьма сильно напоминаетъ собою своеобразный запахъ керосина.

Углеводородъ нацѣло растворяется въ дымящейся азотной кислотѣ удѣльнаго вѣса 1,52, причемъ реакція эта сопровождается довольно сильнымъ выдѣленіемъ тепла и бурныхъ окисловъ азота. Такое отношеніе этого углеводорода къ крѣпкой азотной кислотѣ ясно указываетъ на присутствіе въ немъ третичной группы— CH^1).

Температура кипѣнія чистаго углеводорода равна 83° — 84° при 764 мм. давленія.

Удѣльный вѣсъ.—

Вѣсъ углеводорода при 0° 2,2994 гр.

” ” ” 20° 2,2446 гр.

Вѣсъ воды ” 0° 3,2984 гр.

$d_0^0=0,6971$; $d_0^{20}=0,6805$

Показатель преломленія $n_{20}^0=1,3825$.

Молекулярное лучепреломленіе.—

Получено: Вычислено для C_7H_{16} :

$R^2=34,24$. $R^2=34,32$.

Анализъ углеводорода:

0,2133 гр. вещества дали 0,3074 гр. H_2O и 0,6563 гр. CO_2

Получено: Вычислено для C_7H_{16} :

C 83,91% C 84,00%

H 16,12% H 16,00%

¹⁾ В. Марковниковъ.—Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 31.47 (1899 г.)

Въ заключеніе я долженъ замѣтить, что описанный выше углеводородъ былъ полученъ вслѣдъ затѣмъ также и покойнымъ нынѣ проф. М. И. Коноваловымъ ¹⁾. Синтезированный имъ симметричный тетраметилпропанъ имѣетъ слѣдующія физическія константы: темп. кип. 83° — 84° при 749 мм.; $d_0^0 = 0,7022$; $d_0^{22} = 0,6879$; $n_D^{22} = 1,38477$; $MR = 34,05$. Какъ видно изъ сравненія, свойства обоихъ углеводородовъ очень близко подходятъ другъ къ другу.

Принимая во вниманіе тѣсную связь, существующую между описаннымъ выше симметричнымъ тетраметилпропаномъ съ одной стороны и всѣми остальными изомерами гептана съ другой, а также вообще желая придать настоящей работѣ болѣе законченный видъ, я позволю себѣ привести здѣсь, хотя бы вкратцѣ, наиболѣе важныя свѣдѣнія объ этихъ углеводородахъ, сопоставивъ ихъ между собою въ видѣ прилагаемой ниже таблицы ²⁾.

Теорія допускаетъ возможность существованія девяти различныхъ изомеровъ гептана. Изъ нихъ фактически получено и изслѣдовано пока только шесть.

2. О присутствіи симметричнаго тетраметилпропана въ нахказской нефти.

Переходя къ вопросу о присутствіи симметричнаго тетраметилпропана въ нахказской нефти, нельзя въ то же время не коснуться вопроса о нахожденіи различныхъ изомеровъ гептана въ нефти вообще. Хотя послѣдній и не составляетъ прямой задачи настоящаго изслѣдованія, однако находится съ нимъ въ нѣкоторой взаимной связи. Съ точки зрѣнія выясненія химическаго состава нефти вопросъ этотъ является далеко не безынтереснымъ, тѣмъ не менѣе остается до сихъ поръ еще весьма мало изслѣдованнымъ. Оставляя въ сторонѣ болѣе

¹⁾ Въ качествѣ исходнаго матеріала при полученіи этого углеводорода проф. М. И. Коноваловъ точно также пользовался диметилизобутилкарбиноломъ. Однако спиртъ этотъ былъ приготовленъ имъ нѣсколько иначе, а именно—путемъ прибавленія ацетона къ эфирному раствору магнійбромизобутила (методъ Гриньяра). Выходъ сырого спирта оказался равнымъ 53% противъ теоріи [Ж. Р. Ф. Х. О. 37,910 (1905)].

Самый углеводородъ былъ полученъ имъ путемъ непосредственнаго и одновременнаго взаимодействія между указаннымъ третичнымъ спиртомъ, йодистоводородной кислотой и краснымъ фосфоромъ при нагрѣваніи въ запаянныхъ трубкахъ [Ж. Р. Ф. Х. О. 37,910 (1905)].

²⁾ Считаю необходимымъ при этомъ говорить, что только весьма небольшая сравнительно часть всѣхъ вошедшихъ въ эту таблицу свѣдѣній почерпнута мною непосредственно изъ первоисточниковъ. Всѣ остальные данныя вмѣстѣ съ относящимися къ нимъ указаніями и ссылками на соотвѣтствующую оригинальную литературу заимствованы изъ книги: D-r F. Beilstein «Handbuch der organischen Chemie, dritte Auflage» (Handb. I, 103. Ergänzungsband I, 13)

подробное разсмотрѣніе его, считаю не лишнимъ привести здѣсь, хотя бы въ очень краткомъ видѣ, тѣ немногія положительныя свѣдѣнія о немъ, которыя имѣются въ соотвѣтствующей химической литературѣ.

Изъ двухъ наиболѣе распространенныхъ сортовъ нефти—американской и кавказской—только первая является въ этомъ отношеніи болѣе или менѣе изученной. Такъ, еще въ 1865 году Варренъ ¹⁾, изучая американскую (Пенсильванскую) нефть, впервые обнаружилъ въ ней присутствіе двухъ изомерныхъ гептановъ: нормального съ т. к. 98,1⁰ и изонормального съ т. к. 90,4⁰. Въ 1871 году Шорлеммеръ ²⁾ выдѣлилъ изъ той же самой нефти изомеръ гептана съ т. к. около 90⁰. На основаніи своихъ изслѣдованій а также опираясь на работу Гримшау ³⁾, онъ высказалъ вслѣдъ затѣмъ свой взглядъ на строеніе этого углеводорода, предположивъ его аналогичнымъ этилизоамилу ⁴⁾. Значительно позже Френсису и Сиднею Юнгу ⁵⁾ удалось получить изъ американской же нефти почти вполне чистый нормальный гептанъ съ т. к. 98,2⁰—98,5⁰. Они же выдѣлили изъ нея затѣмъ этилизоамиль съ т. к. 89,9⁰—90,4⁰ ⁶⁾. Кромѣ того, Пелузъ и Кагуръ ⁷⁾, занимаясь изученіемъ американской нефти, нашли въ ней, между прочимъ, изогептанъ съ т. к. 92⁰—94⁰. Широкіе предѣлы, въ которыхъ колеблется температура кипѣнія этого углеводорода, вызываютъ нѣкоторое сомнѣніе въ его индивидуальности; во всякомъ случаѣ, установить точно структуру его не удалось. Наконецъ, Морганъ ⁸⁾ выдѣлилъ изъ Пенсильванской нефти не вполне чистый нормальный гептанъ съ т. к. 96⁰—99⁰. По мнѣнію Шорлеммера ⁹⁾ въ немъ должна была находиться примѣсь изогептана съ т. к. 90⁰. Последними указаніями исчерпываются почти всѣ свѣдѣнія, касающіяся американской нефти.

Гораздо меньше данныхъ по тому же самому вопросу имѣется въ отношеніи кавказской нефти. Такъ, въ 1899 году К. В. Харичковъ ¹⁰⁾, занимаясь изслѣдованіемъ кавказскаго (Грозненскаго) бензина, выдѣлилъ изъ фракціи его въ 84⁰—100⁰ изомерный гептанъ съ т. к. 90,5⁰—91,5⁰. Строеніе этого углеводорода остался невыясненнымъ,

¹⁾ Warren—Zeitschrift für Chemie (1865 г.) 668.

²⁾ Schorlemmer.—Chemisches Central-Blatt (1871 г.) 388.

³⁾ H. Grimshaw.—Chemisches Central-Blatt (1873 г.) 226.

⁴⁾ Schorlemmer.—Chemisches Central-Blatt (1873 г.) 226.

⁵⁾ Francis, Sidney Young. Chemisches Central-Blatt (1899 г.) B. I, S. 178.

⁶⁾ См. «Ergänzungsbande zur dritten Auflage des Handbuchs der organischen Chemie von F. Beilstein», B. I, S. 13.

⁷⁾ Pelouze u. Cahours.—Liebig's Annalen der Chemie 127,196 (1863 г.).

⁸⁾ Th. M. Morgan.—Liebig's Annalen der Chemie 177,307. (1875 г.)

⁹⁾ Schorlemmer.—Liebig's Annalen der Chemie 177,312 (1875 г.)

¹⁰⁾ К. В. Харичковъ—Журналъ Русск. Физ. Хим. Общ. 31,553,554 (1899 г.).

Название и структурная формула углеводорода C_7H_{16} .	Происхождение углеводорода.	Температура кипѣнія.	Удельный вѣсъ.
1) Нормальный гептанъ $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Полученъ при перегонкѣ азелаино- вой кислоты $C_9H_{16}O_4$ съ баритомъ ¹⁾ Полученъ также при перегонкѣ терпентина изъ <i>Pinus sabiniana</i> (Dough, Californien) съ водой ²⁾ . . Найденъ въ смоляхъ изъ Кеннэльскаго каменнаго угля ³⁾ Найденъ въ американской нефти. Обнаруженъ въ кавказской нефти ⁶⁾	100,5° 984° 98°—99° 98,1° 98,2°—98,5° 97,5°—99,5°	$d^{20,5}=0,6840$ $d^0=0,7006; d^{14,9}=0,6885$ $d^{17,5}=0,709$ $d^0=0,7085$. ⁴⁾ $d^0_4=0,7018$. ⁵⁾ —
2) Триэтилметанъ (этил-3-пентанъ) $CH_3-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	Полученъ изъ ортомуравьиного эфира при дѣйствіи на него цинк- этила и натрия ⁷⁾	95°—98°	$d^{27}=0,689$
3) Метилэтилпропилме- танъ (этил-4-пентанъ) $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	Полученъ при дѣйствіи натрия на смѣсь изъ активнаго амиліодида и этиліодида	91° 80°—88°	$d^{20}=0,6895$ ⁸⁾ $d^{17}=0,7806; d^{60}=0,729^9)$
4) Этилизоамилъ (метил-5-гексанъ) $CH_3-(CH_2)_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_3$	Полученъ при дѣйствіи натрия на смѣсь изъ этиліодида и изоамил- іодида ¹⁰⁾ Также—при дѣйствіи натрия на смѣсь изъ этилброміда и изоамил- броміда ¹¹⁾ Полученъ еще при дѣйствіи цинка и соляной кислоты на метилизоамил- карбиноліодидъ ¹²⁾ Образуется при электролизѣ смѣси изъ уксуснокислаго и эйнантово- кислаго калия ¹³⁾ Найденъ въ американской нефти	— 90° — — 90,5° 89,9°—90,4°	— $d^{18,4}=0,6833$ — — $d^{17,5}=0,6819$ ¹⁴⁾ $d^0_4=0,7067$ ¹⁵⁾

- 1) Dale.—Liebig's Annalen der Chemie [und Pharmacie], 132,247.
- 2) Thorpe—Lieb. Ann. d. Chem. 198,361. Schorlemmer u Thorpe.—Lieb. Ann. d. Chem. 217,150.
- 3) Schorlemmer.—Lieb. Ann. d. Chem. 125,109.
- 4) Warren.—Zeitschrift für Chemie (1865 г.) 668.
- 5) Francis, Sidney Young.—Journal of the chem. soc. 73,906,921.
- 6) Харичковъ.—Журналъ Русск. Физ. Хим. Общ. 31,554, (1899 г.).
- 7) Ladenburg.—Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 5,752.
- 8) Just.—Lieb. Ann. d. Chem. 220,154.
- 9) Welt.—Bulet. de la soc. chim. de Paris (3) 11,1182; Ann. de chim. et de physique (7) 6,121.
- 10) Wurtz—Ann. de chim. et de physique (3) 44,275.

ЛИЦА

гептана.

Название и структурная формула углеводорода C_7H_{16} .	Происхождение углеводорода.	Температура кипѣнія.	Удельный вѣсъ.
5) Диметилдиэтилметанъ (диметил-3-пентанъ) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Полученъ изъ ацетонхлорида и цинкэтила ¹⁶⁾	86°-87°	$d^\circ=0,7111$
6) Симметричный тетраметилпропанъ (метил-2-метил-4-пентанъ) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Полученъ изъ диметилизобутилкарбинола путемъ превращенія его въ іодуръ и восстановленія послѣдняго іодистоводородной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ Установлено также присутствіе его въ кавказской нефти ¹⁹⁾ .	83°-84°	$d^\circ=0,6971; d_{20}^\circ=0,6805$ ¹⁷⁾ $d^\circ=0,7022; d_{22}^\circ=0,6879$ ¹⁸⁾
7) Метилэтилизопропилметанъ (метил-3-метил-4-пентанъ) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{H}-\text{CH}_3) \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Не полученъ.	—	—
8) Диметилизобутилметанъ (метил-2-диметил-3-бутанъ) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Не полученъ.	—	—
9) Этилизобутилметанъ (диметил-4-пентанъ) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Не полученъ.	—	—

11) H. Grimshaw.—Lieb Ann. d. Chem. 166,163.

12) Purdie. — Journal of the chem. soc 39,467.

13) Wurtz.—Lieb. Ann. d. Chem. 96,172.

14) Schorlemmer.—Chemisches Central Blatt (1871 г.) 288. Lieb. Ann. d. Chem. 136,250.

15) Francis, Sidney Young.—Journ. of the chem. soc. 73,906,922.

16) Fridel, Ladenburg.—Lieb. Ann d. Chem. 142,310.

17) Хонинъ — Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 37,321 (1905 г.).

18) Коноваловъ — Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 37,910 (1905 г.).

19) Хонинъ. — Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 40,731. (1908 г.)

хотя по температурѣ кипѣнія онъ очень близокъ къ этилизоамилу ($89,9^{\circ}$ — $90,5^{\circ}$) съ одной стороны и къ метилэтилпропилметану (91°) съ другой. Въ Грозненскомъ же бензинѣ К. В. Харичковъ обнаружилъ затѣмъ присутствіе нормального гептана ¹⁾, выдѣливъ его въ видѣ фракціи съ т. к. $97,5^{\circ}$ — $99,5^{\circ}$. Получить же этотъ углеводородъ въ чистомъ видѣ, т. е. вполне индивидуализировать его К. В. Харичкову не удалось.

Какъ видно изъ изложенныхъ выше фактовъ, вопросъ о присутствіи различныхъ изомеровъ гептана въ кавказской нефти является чрезвычайно мало изслѣдованнымъ. Всякую попытку, направленную къ дальнѣйшему изученію его, слѣдуетъ считать поэтому съ теоретической точки зрѣнія далеко не лишней. Ниже какъ разъ приведено описаніе работы, произведенной съ цѣлью выясненія вопроса о присутствіи симметричнаго тетраметилпропана въ кавказской нефти.

Температура кипѣнія симметричнаго тетраметилпропана (83° — 84°) очень близка къ температурѣ кипѣнія нефтяного циклогексана (80° — 82°). Обстоятельство это, какъ я уже раньше упомянулъ, дало поводъ и право высказать въ свое время предположеніе о возможности присутствія перваго изъ нихъ въ кавказской нефти ²⁾. Правда, предположеніе это, взятое только само по себѣ, было бы въ значительной степени проблематичнымъ. Однако, фактъ образованія при нитрованіи нефтяного циклогексана третичныхъ нитросоединеній придавъ ему уже большую степень вѣроятности и, выяснивъ возможность достиженія болѣе или менѣе положительныхъ результатовъ начатаго изслѣдованія, способствовалъ такимъ образомъ успѣшному окончанію послѣдняго.

Въ виду столь важнаго значенія указаннаго выше факта для всего послѣдующаго хода настоящей работы, необходимо остановиться на немъ нѣсколько подробнѣе. Еще въ 1898 году проф. В. В. Марковниковъ, занимаясь изслѣдованіемъ циклическихъ углеводородовъ кавказской (Бакинской) нефти, обратилъ вниманіе на невозможность полученія изъ нея вполне чистаго циклогексана путемъ фракціонировки. Даже предварительная обработка соответствующей нефтяной фракціи сѣрноазотной смѣсью при охлажденіи и азотной кислотой не давала при этомъ ожидаемыхъ результатовъ ³⁾. Далѣе, изучая выдѣленный имъ изъ нефти циклогексанъ, В. В. Марковниковъ замѣтилъ, что въ результатѣ нитрованія послѣдняго, кромѣ образующагося въ главной

¹⁾ К. В. Харичковъ.—Журналъ Русск. Физ. Хим. Общ. 31,554 (1899 г.).

²⁾ См. предварительное сообщеніе въ Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 37,521 (1905 г.)

³⁾ В. В. Марковниковъ.—Журналъ Русск. Физ. хим. Общ. 30,157 (1898 г.)

массѣ вторичнаго нитропродукта (нитроциклогексана), получается въ незначительномъ количествѣ еще какое то третичное нитросоединеніе ¹⁾. Третичный характеръ послѣдняго былъ обнаруженъ уже самымъ методомъ отдѣленія его отъ вторичнаго нитропродукта — путемъ обработки продуктовъ нитрованія крѣпкимъ растворомъ фѣдкаго кали ²⁾. Описывая свою работу на страницахъ Журнала Русскаго Физико-Химическаго Общества ³⁾, В. В. Марковниковъ, между прочимъ, говоритъ: „О природѣ примѣси, неудаляемой азотной кислотой, теперь можно судить лишь гадательно. Она, можетъ быть, выяснится ближайшимъ изслѣдованіемъ третичныхъ нитропродуктовъ, образующихся въ небольшомъ количествѣ при нитрованіи нефтянаго гексанафтена. Вопросъ этотъ пока не составлялъ нашей задачи и т. д.“ Констатировавъ только самый фактъ образованія указанныхъ третичныхъ нитросоединеній, В. В. Марковниковъ, однако, дальнѣйшему изслѣдованію ихъ не подвергалъ, и вопросъ о составѣ послѣднихъ оставался, такимъ образомъ, до сихъ поръ открытымъ.

Въ 1900 г. проф. Н. М. Кижнеръ ⁴⁾ перевелъ указанное выше третичное нитросоединеніе въ соотвѣтствующій аминъ. Послѣдній не былъ въ то время подробно изученъ, и составъ, а также и строеніе его оставались до сихъ поръ невыясненными. Здѣсь я ограничиваюсь пока однимъ только упоминаніемъ объ этой работѣ; болѣе же подробныя свѣдѣнія о ней будутъ сообщены мною ниже.

Несомнѣнно, указанные выше третичныя нитросоединенія могли образоваться только на счетъ тѣхъ примѣсей нефтянаго циклогексана, которыя содержатъ въ своемъ составѣ третичную группу—СН

При наличности таковыхъ данныхъ вполне естественно было допустить предположеніе о возможности присутствія симметричнаго тетраметилпропана въ нефти — именно въ качествѣ спутника нефтянаго циклогексана. Окончательно же вопросъ этотъ могъ быть разрѣшенъ только путемъ сравненія вполне индивидуализированныхъ производныхъ синтетическаго углеводорода съ соотвѣтствующими производными, полученными изъ нефти. Послѣдовательное описаніе работъ по полученію тѣхъ и другихъ производныхъ и изученію свойствъ ихъ приведено ниже.

¹⁾ В. В. Марковниковъ. — Журналъ Русск. Физ. Хим. Общ. 30, 158, 163 (1898 г.).

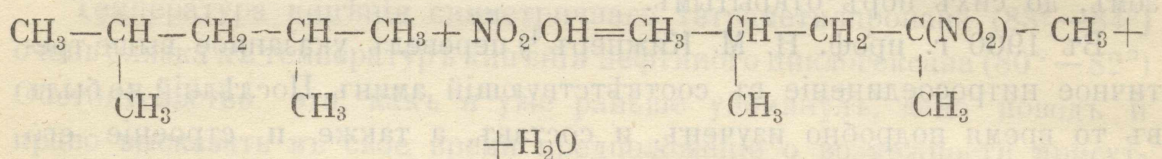
²⁾ Вторичное и первичное нитросоединенія, какъ извѣстно, образуютъ при этихъ условіяхъ кристаллическія соединенія съ фѣдкимъ кали, переходящія въ растворъ; третичное же нитросоединеніе остается свободнымъ, всплывая наверхъ въ видѣ маслянистаго слоя.

³⁾ В. В. Марковниковъ Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 30, 158 (1898 г.).

⁴⁾ Н. М. Кижнеръ. — Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 32, 384 (1900 г.).

Синтетическій аминъ $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$ и его производныя.

Симметричный тетраметилпропанъ съ цѣлью дальнѣйшаго превращенія его въ рядъ производныхъ былъ предварительно пронитрованъ. Нитрование этого углеводорода было выполнено впервые проф. М. И. Коноваловымъ, о чемъ уже было имъ въ свое время сообщено въ Журналъ Русскаго Физико-Химическаго Общества ¹⁾. Для достиженія вышеуказанной цѣли мнѣ пришлось, такимъ образомъ, въ свою очередь воспроизвести эту работу, измѣнивъ только въ незначительной степени нѣкоторыя условія опыта. Самый процессъ нитрованія симметричнаго тетраметилпропана былъ произведенъ по общепринятому теперь способу М. И. Коновалова, т. е. путемъ нагрѣванія его съ слабой азотной кислотой въ запаянныхъ трубкахъ. Происходящая при этомъ реакція можетъ быть представлена въ видѣ нижеслѣдующей схемы:



Для производства реакціи въ каждую трубку запаивалось по 5 куб. сант. углеводорода и 25 куб. сант. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,075. Трубки нагрѣвались въ теченіе 9 часовъ при $100^\circ-105^\circ$ и только къ концу опыта, съ цѣлью ускоренія реакціи, температура нагрѣванія ихъ повышалась до 110° . При вскрытіи трубокъ внутри ихъ было обнаружено довольно сильное давленіе газовъ. Изъ продукта реакціи, промытаго предварительно водой и растворомъ соды, оставшійся непронитрованнымъ свободный углеводородъ отгонялся на соляной банѣ и затѣмъ вновь подвергался процессу нитрованія. Въ результатѣ изъ 40 гр. взятаго для реакціи симметричнаго тетраметилпропана было получено 19 гр. сырого нитропродукта и, кромѣ того, осталось еще 4 гр. свободного углеводорода, оказавшагося при ближайшемъ его изслѣдованіи совершенно неизмѣнившимся.

Полученный сырой нитропродуктъ съ цѣлью выдѣленія изъ него третичнаго нитросоединенія былъ обработанъ въ дѣлительной воронкѣ избыткомъ крѣпкаго спиртоводнаго раствора ѣдкаго кали. Всплыв-

¹⁾ Нитрованіе углеводорода производилось посредствомъ нагрѣванія его въ запаянныхъ трубкахъ съ азотной кислотой уд. в. 1,11 въ теченіе 12—25 часовъ при $110^\circ-115^\circ$. Полученное при этихъ условіяхъ М. И. Коноваловымъ третичное моновитросоединеніе представляло собою безцвѣтную жидкость съ камфарнымъ запахомъ. Перегонялось оно при 50—60 мм. давл. въ предѣлахъ $100^\circ-140^\circ$. Физическія константы его были таковы: $d_4^{20} = 0,9559$; $d_4^{30} = 0,9309$; $n_D^{30} = 1,42355$; $MR = 39,792$. [Ж. Р. Ф. Х. О. 37, 1122 (1905)].

шее на поверхность оранжевокрасной жидкости почти безцвѣтное третичное нитросоединеніе было отдѣлено и промыто затѣмъ водою до исчезновенія щелочной реакціи. Изъ 19 гр. сырого нитропродукта было выдѣлено всего 17 гр. третичнаго нитросоединенія; остальные же 2 гр. его, перешедшіе въ растворъ, представляютъ собою, повидимому, смѣсь изъ первичнаго и вторичнаго нитросоединеній. Образование послѣднихъ въ столь незначительномъ количествѣ вполнѣ объясняется условіями опыта ¹⁾. Полученное третичное моонитросоединеніе $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_2$ представляетъ собою почти безцвѣтную жидкость, обладающую жгучимъ вкусомъ и пріятнымъ камфарнымъ запахомъ.

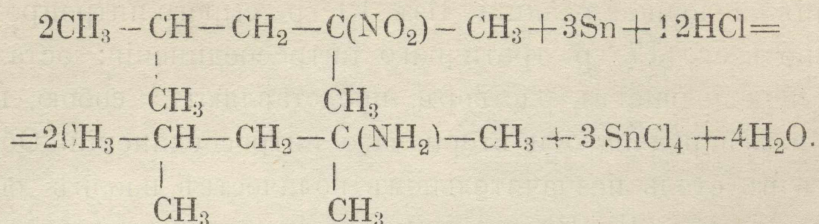
Какъ увидимъ ниже, полученное изъ нефти соотвѣтствующее третичное нитросоединеніе не было въ достаточной степени индивидуализировано и, слѣдовательно, свойства его большого значенія для цѣлей сравненія имѣть не могли. Подробное изученіе синтетическаго третичнаго нитросоединенія казалось поэтому излишнимъ, тѣмъ болѣе, что свойства его уже были въ свое время опредѣлены М. И. Коноваловымъ. Въ силу указанныхъ выше обстоятельствъ полученное третичное нитросоединеніе безъ дальнѣйшей его обработки и изслѣдованія было непосредственно переведено въ аминъ.

Реакція возстановленія третичнаго моонитросоединенія въ соотвѣтствующій аминъ была выполнена по способу М. И. Коновалова, которымъ впервые аминъ этотъ былъ полученъ и описанъ ²⁾. Для достиженія указанной цѣли въ небольшую круглодонную, соединенную съ обратнымъ холодильникомъ, колбу была помѣщена смѣсь изъ третичнаго нитросоединенія и металлическаго зерненаго олова; къ этой смѣси затѣмъ постепенно черезъ капательную воронку прибавлялась крѣпкая соляная кислота. Реакція велась при частомъ взбалтываніи смѣси. Вначалѣ она шла столь энергично, что колбу по крайней мѣрѣ въ теченіе часа приходилось охлаждать снѣгомъ; въ продолженіе же слѣдующихъ четырехъ часовъ реакція велась уже при нагреваніи смѣси на водяной банѣ. Къ концу ея можно было замѣтить постепенное исчезновеніе камфарнаго запаха нитропродукта и обильное выдѣленіе изъ жидкости пузырьковъ водорода.

¹⁾ Сравнительно съ факторами, которыхъ придерживался М. И. Коноваловъ, температура нагреванія трубокъ и удѣльный вѣсъ кислоты взяты были въ данномъ случаѣ болѣе низкими и время нагреванія—менѣе продолжительнымъ. Подобнымъ измѣненіемъ условій реакціи имѣлось въ виду по возможности предотвратить образование первичнаго и вторичнаго нитросоединеній съ одной стороны и третичнаго динитросоединенія съ другой.

²⁾ М. И. Коноваловъ Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. 37, 1122 (1905 г.)

Самый процесс образования амина можетъ быть выраженъ въ видѣ слѣдующаго уравненія:



Изъ продукта реакціи аминъ былъ выдѣленъ избыткомъ крѣпкаго воднаго раствора ѣдкаго натра и затѣмъ отогнанъ съ водянымъ паромъ. Отгонъ былъ насыщенъ соляной кислотой до появленія кислой реакціи, послѣ чего растворъ образовавшейся при этомъ хлористоводородной соли амина былъ выпаренъ досуха. Концентрированный водный растворъ этой соли былъ вновь разложенъ избыткомъ ѣдкой щелочи съ образованіемъ свободного амина. Послѣдній былъ отогнанъ съ водянымъ паромъ и высаленъ изъ отгона кусочками ѣдкаго натра. Выдѣленный такимъ образомъ аминъ былъ высушенъ свѣже-раздробленнымъ ѣдкимъ кали, послѣ чего — перегнанъ. Для достиженія же наиболѣе полного обезвоживанія онъ былъ выкипаченъ затѣмъ въ теченіе 5 часовъ надъ безводною окисью барія Будучи отдѣленъ отъ послѣдней посредствомъ отгонки на масляной банѣ, аминъ былъ окончательно, вслѣдъ затѣмъ, перегнанъ надъ свѣжими кусочками безводной же окиси барія Въ началѣ перегонки температура сразу поднялась до 121° , послѣ чего аминъ почти весь перешелъ въ предѣлахъ $121^\circ - 122,2^\circ$.

Собранный въ количествѣ 4 граммовъ чистый аминъ представляетъ собою безцвѣтную маслянистую на видъ жидкость съ особеннымъ рѣзкимъ и характернымъ вообще для высшихъ аминовъ запахомъ. Жадно притягиваетъ изъ воздуха воду и углекислоту; съ первой смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, со второй же даетъ кристаллическую соль.

Температура кипѣнія чистаго амина равна $121^\circ - 122,2^\circ$ при 753 мм. давленія.

Удѣльный вѣсъ. —

Вѣсъ амина при 0°	0,7242 гр.
” ” ” 20°	0,7089 гр.
Вѣсъ воды при 0°	0,9182 гр.
$d_4^{20} = 0,7887$; $d_4^{20} = 0,7720$.	

Показатель преломленія $n_{14,5} = 1,4199$.

Молекулярное лучепреломленіе. —

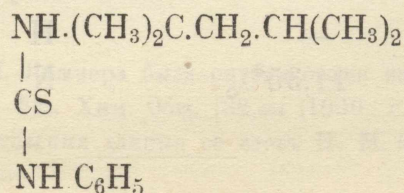
Получено: Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$:
 $R^2 = 37,73$ $R^2 = 37,82$.

Свойства амина, полученнаго М. И. Коноваловымъ, таковы: темп. кип. 121° — 122° при 747 мм.; $d_4^{30} = 0,7549$; $n_D^{30} = 1,4009$; $MR = 37,83$. Какъ видно изъ сравненія, физическія свойства обоихъ аминовъ очень близки между собою.

Хлористоводородная соль амина $C_7H_{15}NH_3Cl$ была получена черезъ прибавленіе къ водному раствору его слабой соляной кислоты. Растворъ образовавшейся соли былъ выпаренъ досуха на водяной банѣ; выпавшіе при этомъ кристаллы ея были высушены въ эксикаторѣ съ сѣрной кислотой, въ которомъ, съ цѣлью извлеченія изъ соли остатковъ свободной соляной кислоты, кромѣ того находились еще отдѣльно кусочки ѣдкаго кали. Соль очень легко растворяется въ водѣ, кристаллизуясь изъ нея въ видѣ призматическихъ безцвѣтныхъ собранныхъ пучками иглъ. Кристаллы ея жадно притягиваютъ изъ воздуха влагу, довольно быстро при этомъ распыляясь. Соль начинаетъ плавиться съ замѣтнымъ разложеніемъ около 208° — 209° ; впрочемъ, температура плавленія не является для нея характерной, такъ какъ она крайне непостоянна.

Хлороплатинатъ $(C_7H_{15}NH_2HCl)_2PtCl_4$ былъ полученъ изъ хлористоводородной соли амина путемъ прибавленія къ водному слабо подкисленному соляной кислотой раствору ея воднаго же раствора хлорной платины. Образовавшійся при этомъ хлороплатинатъ остался въ растворѣ, изъ котораго послѣ сгущенія выпариваніемъ на водяной банѣ онъ выналъ черезъ нѣкоторое время въ видѣ кристалловъ. Послѣдніе оказались не вполне чистыми, почему были перекристаллизованы еще два раза. Хлороплатинатъ хорошо растворимъ въ водѣ, выдѣляясь изъ нея въ видѣ прекрасно образованныхъ многогранныхъ кристалловъ. Снятая съ одного изъ этихъ кристалловъ микрофотографія представлена на рис. 1 (табл. I.) Хлороплатинатъ растворимъ также въ спиртѣ, однако труднѣе, чѣмъ въ водѣ; изъ 95%-го виннаго спирта выпадаетъ тоже въ видѣ многогранныхъ оранжево-красныхъ кристалловъ, являющихся только болѣе мелкими и плоскими по сравненію съ таковыми же изъ воды. Высушенный при 100° хлороплатинатъ не плавится, но, будучи весьма быстро нагрѣтъ, онъ уже около 180° начинаетъ свертываться а затѣмъ при 183° чернѣетъ, разлагаясь при этомъ.

Тетраметилпропилфенилтіомочевина

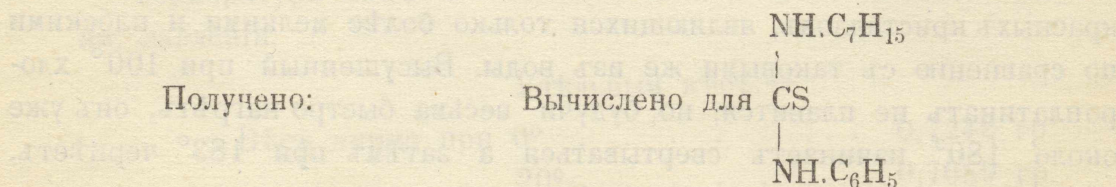


была получена изъ амина путемъ прибавленія къ раствору его въ петролейномъ эфирѣ фенильнаго горчичнаго масла. Реакція сопровождалась значительнымъ разогрѣваніемъ жидкости. Выпавшій при этомъ мелкій кристаллическій осадокъ замѣщенной фенилтіомочевины былъ отфильтрованъ при помощи насоса на Бюхнеровской воронкѣ, причемъ для удаленія изъ него избытка фенильнаго горчичнаго масла онъ былъ нѣсколько разъ промытъ петролейнымъ эфиромъ. Отжатый и высушенный затѣмъ на пористой глиняной пластинкѣ осадокъ былъ выкристаллизованъ изъ горячаго метиловаго спирта. Однако, выпавшіе при этомъ кристаллы оказались не вполне чистыми; только послѣ многократной кристаллизаціи изъ метиловаго спирта удалось, наконецъ, получить совершенно чистую замѣщенную фенилтіомочевину. Последняя имѣетъ видъ безцвѣтныхъ правильныхъ ромбическихъ пластинокъ съ постоянной точкой плавленія 111° — 112° . Она растворяется также и въ винномъ спиртѣ, хотя труднѣе, чѣмъ въ метиловомъ. Изъ 95%-го виннаго спирта при очень медленной кристаллизаціи выпадаетъ въ видѣ безцвѣтныхъ, имѣющихъ продолговатую четырехугольную форму, пластинокъ съ притупленными углами. Снятая съ этихъ пластинокъ микрофотографія представлена на рис. 2 (табл. I.) Изъ абсолютнаго этиловаго алкоголя указанная выше тіомочевина кристаллизуется въ ромбическихъ пластинкахъ. Въ петролейномъ эфирѣ даже при нагрѣваніи она довольно трудно растворима, выпадая изъ него въ видѣ очень мелкихъ чешуекъ ромбической формы. Въ бензолѣ, даже на холоду, растворяется очень легко, выдѣляясь затѣмъ въ ромбическихъ же неясно выраженныхъ чешуйкахъ.

Анализъ замѣщенной фенилтіомочевины:

I. 0,1292 гр. вещества дали 0,1014 гр. H_2O и 0,3190 гр. CO_2 ;

II. 0,1531 гр. вещества дали 14,7 куб. сант. влажнаго азота при 16° и 770 мм. д.



	I	II	
C	67,35%	—	C 67,10%
H	8,78%	—	H 8,87%
N	—	11,35%	N 11,21%

Нефтяной аминъ и его производныя.

Говоря выше про образующіяся при нитрованіи нефтяного циклогексана третичныя нитросоединенія, я упомянулъ вкратцѣ объ относящейся къ ихъ изученію работѣ проф. Н. М. Кижнера. Въ виду непосредственной взаимной связи, существующей между настоящей работой съ одной стороны и вышеуказанной работой Н. М. Кижнера съ другой, считаю необходимымъ привести здѣсь послѣднюю въ болѣе подробномъ видѣ ¹⁾.

Изучая въ 1900 году вліяніе окиси серебра на бромины съ третичнымъ положеніемъ амидной группы, Н. М. Кижнеръ задался, между прочимъ, цѣлью прослѣдить ходъ этой реакціи по отношенію къ обромленному же амину, полученному имъ изъ указаннаго выше третичнаго нитросоединенія. Послѣднее, въ свою очередь, было получено въ качествѣ побочнаго продукта при нитрованіи по методу М. И. Коновалова той фракціи выдѣленнаго изъ кавказской (Бакинской) нефти бензина, въ которой обычно находится гексанафтенъ (т. к. 80° — 82°). Выдѣленное изъ продукта реакціи третичное нитросоединеніе, будучи перегнано при 40 мм. давл., дало двѣ фракціи: 1) 93° — 95° съ уд. в. $d_0^{20}=0,9722$ и 2) 95° — 100° съ уд. в. $d_0^{20}=0,9840$. Оно было возстановлено затѣмъ оловомъ и соляной кислотой въ аминъ. Изъ 31 гр. взятаго для реакціи нитропродукта было получено 20 гр. сырого амина. Послѣ высушиванія аминъ былъ перегнанъ. Кипѣніе его началось при 118° , но затѣмъ онъ быстро почти весь перешелъ въ предѣлахъ 122° — 124° при 753 мм давл.

Часть полученнаго такимъ образомъ амина была подвергнута затѣмъ обромленію. При послѣдующемъ дѣйствіи окиси серебра на обромленный аминъ былъ полученъ между прочимъ бромюръ съ т. к. 160° — 170° . Судя по температурѣ кипѣнія послѣдній могъ принадлежать только къ числу бромюровъ ряда гептана.

Послѣдними указаніями исчерпываются почти всѣ данныя, полученные въ результатѣ изслѣдованія нефтяного амина Н. М. Кижнеромъ. Согласно ранѣе намѣченному плану настоящей работы мнѣ предстояла, такимъ образомъ, задача дополнить характеристику этого амина опредѣленіемъ всѣхъ остальныхъ физическихъ свойствъ его а также полученіемъ и изслѣдованіемъ соотвѣтствующихъ его производныхъ. Благодаря любезному предложенію Н. М. Кижнера воспользо-

¹⁾ Приводимая ниже работа Н. М. Кижнера была опубликована имъ въ свое время въ видѣ краткой замѣтки въ Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. [32,384 (1900 г.)]. Нѣкоторыя же не вошедшія тогда въ эту замѣтку дополнительныя данныя со словъ Н. М. Кижнера и съ его любезнаго согласія приведены здѣсь впервые.

ваться для этой цѣли сохранившимся у него препаратомъ нефтяного амина, я избѣжалъ необходимости получать послѣдній вновь.

Переданный мнѣ Н. М. Кижнеромъ аминъ былъ высушенъ кипяченіемъ съ безводною окисью барія въ теченіе двухъ часовъ, послѣ чего перегнанъ. Отгонка дала въ результатъ вполне чистый аминъ. Какъ по внѣшнему своему виду, такъ и по запаху послѣдній совершенно аналогиченъ описанному выше синтетическому амину. Найденныя дополнительно физическія константы нефтяного амина приведены ниже.

Удельный вѣсъ.—

Вѣсъ амина при 0°	0,7405 гр.
„ „ „ 20°	0,7252 гр.
Вѣсъ воды при 0°	0,9182 гр.

$$d_0^0=0,8064; d_0^{20}=0,7898.$$

Показатель преломленія $n_{14,5}=1,4301$.

Молекулярное лучепреломленіе.—

Получено: Вычислено для $C_7H_{15}NH_2$:

$$R^2=37,67$$

$$R^2=37,82.$$

Какъ видно изъ сравненія, физическія свойства этого амина очень близко подходятъ къ свойствамъ амина синтетическаго.

Для полученія производныхъ нефтяного амина были примѣнены тѣ же самыя методы, посредствомъ которыхъ были получены соответствующія производныя амина синтетическаго. Необходимыя для сравненія свойства полученныхъ производныхъ приведены ниже.

Хлористоводородная соль нефтяного амина хорошо растворима въ водѣ, изъ которой кристаллизуется въ видѣ собранныхъ пучками иглъ совершенно аналогичныхъ игламъ подобной же соли синтетическаго амина. Жадно притягиваетъ изъ воздуха влагу, вслѣдствіе чего быстро расплывается. Плавится при температурѣ выше 155° съ замѣтнымъ разложеніемъ.

Хлороплатинатъ нефтяного амина очень легко растворяется въ водѣ, выдѣляясь изъ нея въ видѣ правильно образованныхъ многогранныхъ кристалловъ. Послѣдніе обладаютъ оранжевокраснымъ цвѣтомъ и по внѣшнему своему виду вполне аналогичны кристалламъ описаннаго выше синтетическаго хлороплатината. Снятая съ одного изъ кристалловъ нефтяного хлороплатината микрофотографія представлена на рис. 3 (табл. I). Въ 95%-мъ винномъ спиртѣ хлороплатинатъ растворяется труднѣе, чѣмъ въ водѣ; кристаллизуется изъ него въ видѣ такихъ же многогранныхъ оранжевокрасныхъ кристалловъ, какъ изъ воды, но только болѣе мелкихъ и плоскихъ по сравненію съ

последними. Высушенный при 100° хлороплатинатъ не плавится; нагрѣтый же приблизительно до 180° онъ сначала свертывается а затѣмъ уже разлагается, чернѣя при этомъ.

Замѣщенная фенилтіомочевина хорошо растворима въ метиловомъ спиртѣ, кристаллизуясь изъ него въ видѣ безцвѣтныхъ ромбическихъ пластинокъ. Очищенная путемъ многократной кристаллизации изъ этого спирта она плавится при 111° — 112° . Довольно трудно растворяется въ абсолютномъ этиловомъ алкоголѣ, кристаллизуясь изъ него также въ ромбическихъ пластинкахъ. При весьма медленной кристаллизации изъ 95%-го виннаго спирта выдѣляется въ видѣ безцвѣтныхъ четырехугольныхъ пластинокъ съ притупленными углами. Снятая съ этихъ пластинокъ микрофотографія изображена на рис. 4 (табл. I). Какъ это видно изъ сравненія, внѣшняя форма ихъ вполне совпадаетъ съ формой пластинокъ синтетической замѣщенной фенилтіомочевины. Въ петролейномъ эфирѣ нефтяная замѣщенная фенилтіомочевина растворяется съ трудомъ даже при нагрѣваніи; кристаллизуется изъ него въ видѣ мелкихъ имѣющихъ ромбическую форму чешуекъ. Весьма легко растворяется въ бензолѣ, кристаллизуясь изъ него въ видѣ ромбическихъ же чешуекъ, форма которыхъ только не вполне ясно выражена.

Изъ вышеизложеннаго видно, что свойства производныхъ того и другого амина весьма сходны между собою; въ отношеніи замѣщенныхъ фенилтіомочевинъ сходство это достигаетъ степени настоящаго тождества. При наличности же таковыхъ данныхъ *фактъ присутствія симметричнаго тетраметилпропана въ кавказской нефти слѣдуетъ считать вполне доказаннымъ.*

Присутствіе того же самага углеводорода въ американской нефти, весьма богатой парафинами вообще, въ свою очередь едва-ли можетъ подлежать большому сомнѣнію; хотя вопросъ этотъ за неимѣніемъ фактическихъ данныхъ остается пока открытымъ.

Въ заключеніе профессору Н. М. Кижнеру, по предложенію и подъ руководствомъ котораго была исполнена мною настоящая работа, считаю долгомъ выразить свою искреннюю и глубокую благодарность.

Томскъ

17-го февраля 1909 года

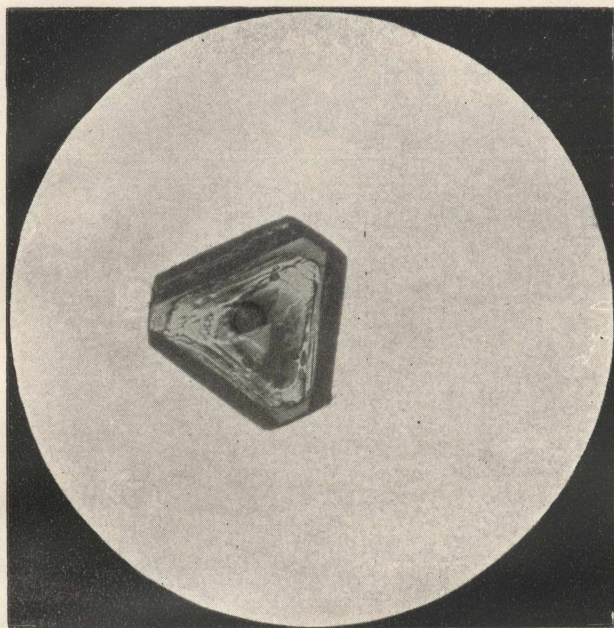


Рис. 1.
Кристалл синтетического хлороплатината.

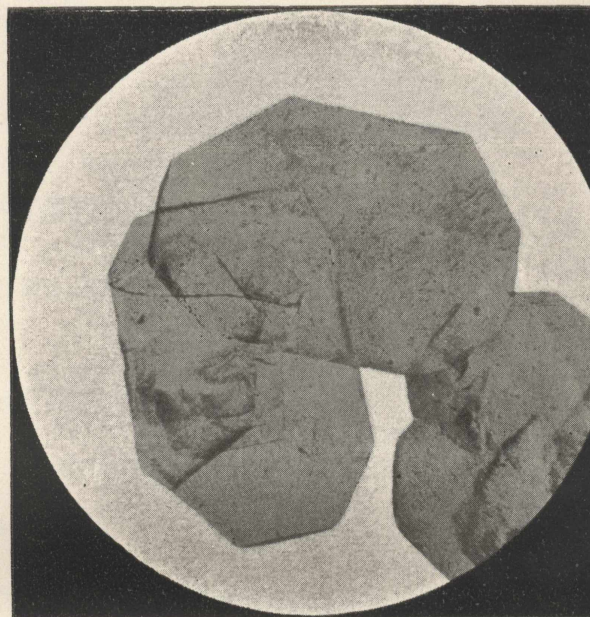


Рис. 2.
Кристаллы синтетической замѣщенной
фенилтіомочевины.

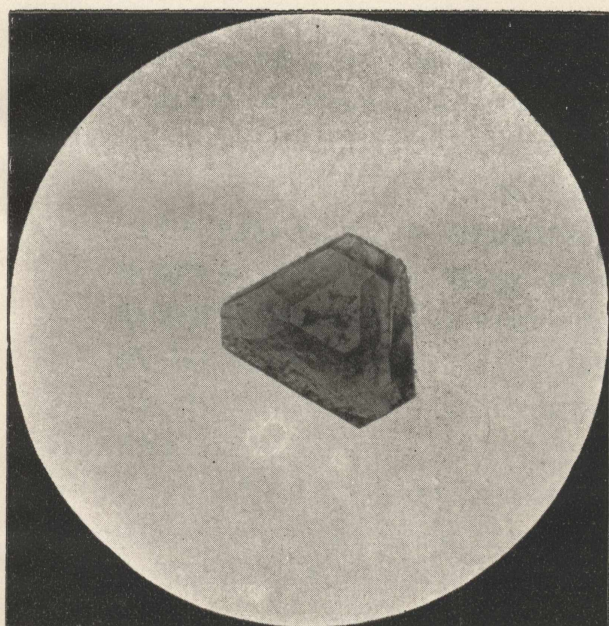


Рис. 3.
Кристалл нефтяного хлороплатината.

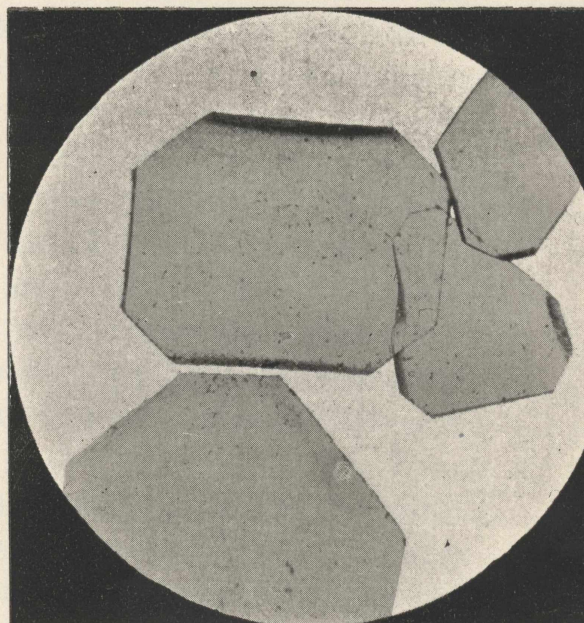


Рис. 4.
Кристаллы нефтяной замѣщенной
фенилтіомочевины.