

ИЗВѢСТІЯ
Томскаго Технологическаго Института
Императора Николая II.
т. 9. 1908. № 1.

II.

Н. М. Кижнеръ.

ИЗСЛѢДОВАНІЯ ИЗЪ ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

1. *О превращеніяхъ циклобутилдиметилкарбинола.*
2. *О гидрогенизаціи тетраметиленкарбоновой кислоты.*

1—32.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
1. О превращеніяхъ циклобутилдиметилкарбинола.	1
2. О гидрогенизаціи тетраметиленкарбоновой кислоты	29

ИЗСЛѢДОВАНІЯ

ИЗЪ ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЙ.

1. О превращеніяхъ циклобутилдиметилкарбинола.

Настоящая статья заключаетъ въ себѣ продолженіе изслѣдованій нѣтъ превращеніями циклобутилдиметилкарбинола, часть которыхъ была опубликована три года тому назадъ¹⁾.

Хотя работа во многихъ деталяхъ остается еще не законченной, но тѣмъ не менѣе считаю необходимымъ и своевременнымъ опубликовать большую часть накопившагося матеріала.

Въ предыдущей работѣ²⁾ былъ описанъ бромюръ, полученный дѣйствіемъ бромистоводородной кислоты на циклобутилдиметилкарбиноль, а также и непредѣльный углеводородъ C_7H_{12} , выдѣленный попутно при полученіи бромюра.

И то и другое соединеніе разсматривались тогда, какъ непосредственные производныя циклобутилдиметилкарбинола.

При дальнѣйшемъ изученіи превращеній циклобутилдиметилкарбинола пришлось отказаться отъ такой точки зрѣнія.

При продолженіи работы имѣлось прежде всего въ виду ближе охарактеризовать непредѣльный углеводородъ, кратко описанный въ предыдущей статьѣ.

Для полученія его былъ примененъ способъ Кальбаума, дѣйствіе кристаллической шевелевой кислоты на циклобутилдиметилкарбиноль, такъ какъ предполагалось, что долженъ былъ получиться тотъ же самый углеводородъ, не смотря на другой методъ полученія. Однако такого тождества не оказалось, и при ближайшемъ изученіи предмета выяснилось, что вопросъ о строеніи углеводорода C_7H_{12} болѣе сложенъ, чѣмъ это могло казаться въ началѣ работы.

1) Жур. Р. Ф. Х. О. 1905, стр. 507.

2) Loc. cit.

При болѣе подробномъ изученіи этого углеводорода выяснилось тождество его съ гептиномъ Ренара, выдѣленнымъ изъ продуктовъ сухой перегонки канифоли, и тѣмъ же углеводородомъ, полученнымъ Макеномъ перегонкой персеита съ іодистоводородной кислотой. Въ то же время явились сомнѣнія въ правильности взглядовъ на строеніе гептина Макена и Ренара какъ на метилциклогексенъ-1. Такой взглядъ на строеніе гептина былъ высказанъ Макеномъ и раздѣлялся покойнымъ В. В. Марковниковымъ.

При опытахъ полученія непредѣльнаго углеводорода выяснилось, что циклобутилдиметилкарбиномъ подъ вліяніемъ щевелевой кислоты подвергается совершенно неожиданной изомеризаціи въ *первичный* алкоголь; то же происходитъ и при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты, вслѣдствіе чего циклобутилдиметилкарбинолъ хромовой смѣсью прямо окисляется въ *альдегидъ*, соответствующій изомерному первичному алкоголю.

Дѣйствіе щевелевой кислоты на циклобутилдиметилкарбинолъ. Изомеризація въ первичный алкоголь.

Смѣсь 20 гр. циклобутилдиметилкарбинола и 60 гр. кристаллической щевелевой кислоты кипятились на легкомъ огнѣ съ обратнопоставленнымъ холодильникомъ въ теченіи 2 часовъ. Верхній маслянистый слой, по мѣрѣ кипяченія, начинаетъ желтѣть, затѣмъ окраска постепенно принимаетъ яркій изумрудный оттѣнокъ; къ концу кипяченія окраска начинаетъ блѣднѣть и затѣмъ становится слабо желтой.

Послѣ прибавленія 1 об. воды образовавшійся непредѣльный углеводородъ отогнанъ кипяченіемъ жидкости безъ пропусканія водянаго пара; отогналось 9 гр. углеводорода, т. е. 54% противъ теоретическаго выхода.

Въ колбѣ на поверхности концентрированнаго раствора щевелевой кислоты остается густая маслянистая жидкость, почти не летучая съ водяными парами; она была извлечена эфиромъ. Эфирная вытяжка тщательно промыта содой и высушена сѣрнокислымъ натріемъ.

Вещество оказалось среднимъ щевелевымъ эфиромъ новаго *первичнаго* алкоголя¹⁾.

Послѣ отгонки эфира на водяной банѣ остатки его были удалены въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой. Получено 10 гр. вещества.

¹⁾ Кислаго эфира въ продуктахъ реакціи не найдено.

Полученный такимъ путемъ щевелевый эфиръ безъ предварительной очистки, что было бы связано съ неизбежными потерями трудно доступнаго матеріала, былъ омыленъ ѣдкимъ кали. Учетъ продуктовъ, полученныхъ при омыленіи, показалъ, что вещество представляетъ почти чистый средній эфиръ первичнаго спирта.

Эфиръ омылялся кипяченіемъ въ теченіи полчаса съ растворомъ 25 гр. ѣдкаго кали въ 50 к. с. воды, послѣ чего образовавшійся алкоголь отогнанъ съ водянымъ паромъ. Отгонъ насыщенный поташемъ, такъ какъ алкоголь немного растворимъ въ водѣ.

Получено 7 гр. неперегнаннаго алкоголя. Изъ 10 гр. средняго щевелеваго эфира $C_2O_4(C_7H_{13})_2$ должно по теоріи получиться 7,7 гр. алкоголя $C_7H_{13}OH$. Алкоголь былъ взвѣшенъ послѣ отдѣленія отъ поташнаго раствора; онъ, конечно, содержалъ примѣсъ воды.

Изъ щелочной жидкости, оставшейся послѣ отгонки алкоголя, щевелевая кислота обычными приемами была осаждена въ видѣ известковой соли.

Получено 4,3 гр. C_2O_4Ca вмѣсто 4,5 гр., требуемыхъ теоріей для 10 гр. $C_2O_4(C_7H_{13})_2$. Въ другомъ опытѣ изъ 30 гр. циклобутилдиметилкарбинола послѣ кипяченія въ теченіи 1 часа со щевелевой кислотой отогналось съ водянымъ паромъ 18 гр. вещества, изъ котораго выдѣлено 12 гр. углеводорода и получено 10 гр. алкоголя. Непредѣльный углеводородъ будетъ описанъ ниже.

Первичный алкоголь $C_7H_{13}OH$.

Полученный указаннымъ способомъ алкоголь былъ высушенъ сплавленнымъ поташемъ при нагрѣваніи на водяной банѣ. Послѣ этого онъ застываетъ въ снѣгу въ кристаллическую массу. Алкоголь кипитъ при 157° при 773 мм. и застываетъ въ приемникѣ въ кристаллическую массу.

Начало плавленія 27° , конецъ при 28° .

Затвердѣваніе начинается при 26° , конецъ при 25° .

Запахъ алкоголя слабо мятный въ отличіе отъ циклобутилдиметилкарбинола, который обладаетъ рѣзкимъ ментольнымъ запахомъ.

А н а л и з ъ.

0,1518 гр. вещества дали 0,1692 гр. H_2O и 0,4108 гр. CO_2

Получено
С 73,80
Н 12,47

Вычислено для $C_7H_{14}O$.

С 73,61
Н 12,36

Удельный вѣсъ былъ опредѣленъ при 32°.

Вѣсъ вещества при 32°=2,2008 гр.

Вѣсъ воды при 0°=2,4300 гр.

$$d_0^{32}=0,9057$$

показатель преломленія $n_{31}^{\text{Na}}=1,4489^1)$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=33,75$.

Вычислено для цикл. алкоголя $C_7H_{13}OH$ $R^2=33,74$.

Циклобутилдиметилкарбиноль кипитъ при 147°; $d_0^{20}=0,8952$

Фенилуретанъ первичнаго алкоголя кристаллизуется въ длинныхъ иглахъ; точ. плав. 88—89°.

0,1993 гр. вещества дали 10,7 к. с. N при 17° и 751 мм.

Получено	Вычислено для	$\begin{array}{l} \text{CO} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_7\text{H}_{13} \end{array}$
N 6,12		N 6,00

Уксусный эфиръ полученъ кипяченіемъ алкоголя съ уксуснымъ ангидридомъ; точка кипѣнія 171° при 751 мм.

Удельный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при 15°=0,4412 гр.

Вѣсъ воды при 0°=0,4692 гр.

$$d_0^{15}=0,9403.$$

Показатель преломленія $n_{15}=1,4359$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=43,35$.

Вычислено для цикличес. $\text{CH}_3\text{COOC}_7\text{H}_{13}$ $R^2=43,29$.

Окисленіе алкоголя въ альдегидъ $C_6H_{11}CHO$.

Первичный характеръ спирта доказанъ окисленіемъ его въ альдегидъ хромовой смѣсью. На 2 гр. кристаллическаго алкоголя бралось 3 гр. $K_2Cr_2O_7$, 2,5 гр. H_2SO_4 и 15 к. с. воды.

При взбалтываніи смѣси происходитъ разогрѣваніе; оно умѣрялось охлажденіемъ водой. По окончаніи реакціи смѣсь разбавлена водой, альдегидъ отогнанъ съ водянымъ паромъ, промытъ содой и превращенъ въ семикарбазонъ для отдѣленія отъ примѣси не измѣнившагося алкоголя. Откатый предварительно на пористой пластинкѣ, семикарбазонъ былъ перекристаллизованъ изъ спирта, разложенъ 10%-нымъ растворомъ сѣрной кислоты, а выдѣлившійся альдегидъ отогнанъ съ водяными парами, промытъ содой и высушенъ хлористомъ кальціемъ.

Изъ 2,5 гр. семикарбазона получено 1,5 гр. совершенно чистаго альдегида.

¹⁾ Показатели преломленія во вѣсхъ случаяхъ опредѣлены для натроваго свѣта.

А н а л и з ъ.

0,1105 гр. вещества дали 0,1067 гр. H_2O и 0,3027 гр. CO_2 .

Получено.	Вычислено для $C_7H_{12}O$.
С 74,71	С 74,94
Н 10,70	Н 10,79.

Удельный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при $13,5^{\circ}=0,4247$ гр.

” ” ” 20 =0,4216 ”

Вѣсъ воды при $0^{\circ}=0,4692$ ”

$d_{0}^{13,5}=0,9072$; $d_{0}^{20}=0,8985$

Показать преломленія $n_{13,5}=1,4359$

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=32,26$

Вычислено для $C_6H_{11}CHO$ (цикл.) $R^2=32,40$.

Альдегидъ представляетъ безцвѣтную подвижную жидкость съ запахомъ высшихъ жирныхъ альдегидовъ; немного растворимъ въ водѣ. Съ фуксиносѣрнистой кислотой даетъ розовое окрашиваніе; съ амміачнымъ растворомъ окиси серебра въ присутствіи ѣдкаго кали вызываетъ появленіе серебрянаго зеркала.

Кристаллическаго соединенія съ кислымъ сѣрнистокислымъ натріемъ получить не удалось, не смотря на продолжительное дѣйствіе концентрированнаго раствора двусѣрнистой щелочи на альдегидъ при частомъ взбалтываніи.

Альдегидъ очень быстро переходитъ въ семикарбазонъ при дѣйствіи воднаго раствора хлористоводороднаго семикарбазида и уксуснокислаго калия. (1 ч. $NH_2CONHNH_2Cl$ 1 ч. $C_2H_3O_2K$ и 5 ч. H_2O).

Семикарбазонъ $C_6H_{11}CH=N-NHCONH_2$ изъ метиловаго спирта кристаллизуется въ ромбическихъ конвертахъ, т. пл. $188-189^{\circ}$.

Определеніе азота.

0,1115 гр. вещества дали 24,5 к. с. азота при 16° и 749 мм.

Получено	Вычислено для $C_7H_{12}NNHCONH_2$
N 25,12	N 24,85.

Оксимъ $C_6H_{11}CH:NOH$ полученъ дѣйствіемъ хлористоводороднаго гидроксилamina и двууглекислаго натрія на водноспиртовой растворъ альдегида. Послѣ отгонки на водяной банѣ спирта, оксимъ выдѣляется прибавленіемъ небольшого количества воды; для болѣе полнаго выдѣленія приходится прибавлять поташа.

Изъ метиловаго спирта оксимъ кристаллизуется въ прекрасно образованныхъ ромбическихъ пластинкахъ; т. пл. 65° .

0,1783 гр. вещества дали 17,7 к. с. азота при 20° и 749 мм.

Получено

Вычислено для $C_7H_{12}NOH$

N 11,13

N 11,02

**Переходъ циклобутилдиметилкарбинола въ альдегидъ при окисленіи.
Изомеризація въ первичный алкоголь при дѣйстви сѣрной кислоты.**

Циклобутилдиметилкарбиноль реагируетъ съ хромовой смѣсью только послѣ нѣкотораго подогрѣванія въ отличіе отъ первичнаго алкоголя.

Продуктъ окисленія съ альдегиднымъ запахомъ отогнанъ съ водянымъ паромъ и превращенъ въ семикарбазонъ; при этомъ обнаружилось присутствіе непредѣльнаго углеводорода. Отжатый на пористой пластинкѣ, семикарбазонъ былъ перекристаллизованъ изъ метиловаго спирта. Онъ кристаллизуется въ такихъ же ромбическихъ конвертахъ, какъ и описанный выше семикарбазонъ; точка плавленія та же: $188-189^{\circ}$.

0,1017 гр. вещества дали 22,2 к. с. азота при 14° и 746 мм.

Получено

Вычислено для $C_7H_{12}NNHCONH_2$

N 25,08

N 24,85

При разложеніи семикарбазона получается вещество съ характерными альдегидными реакціями по отношенію къ фуксिनосѣрнистой кислотѣ и амміачному раствору окиси серебра.

Совершенно необычное превращеніе третичнаго спирта въ альдегидъ при окисленіи хромовой смѣсью стоитъ въ зависимости отъ предварительной изомеризаціи третичнаго алкоголя въ первичный подъ вліяніемъ сѣрной кислоты, какъ показали приводимые ниже опыты.

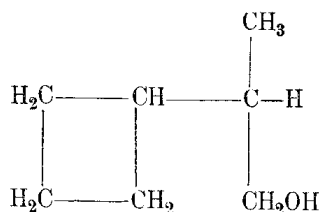
Сѣрная кислота была взята той же концентраціи, какъ и при окисленіи хромовой смѣсью.

3 гр. циклобутилдиметилкарбинола кипятились въ теченіи часа съ растворомъ 5 гр. концентрированной сѣрной кислоты въ 30 к. с. воды. Быстро появляется нафтиленовый запахъ, указывающій на образованіе углеводорода C_7H_{12} и въ то же время скоро исчезаетъ рѣзкій мятный запахъ циклобутилдиметилкарбинола. Отогнанный съ водянымъ паромъ продуктъ былъ высушенъ поташемъ.

Большая часть продукта реакціи перегналась при 156° при 753 мм. Алкоголь закристаллизовался въ приемникѣ. Изъ первыхъ фракцій былъ выдѣленъ углеводородъ съ точкой кипѣнія $103-105^{\circ}$ при 764 мм.

Этотъ опытъ не оставляетъ никакого сомнѣнія въ томъ, что образованію альдегида при окисленіи циклобутилдиметилкарбинола предшествуетъ его изомеризація въ первичный алкоголь подѣ влияніемъ сѣрной кислоты.

Какъ показываетъ изслѣдованіе непредѣльнаго углеводорода, полученнаго при дѣйствіи щевелевой кислоты на циклобутилдиметилкарбиноль, эта реакція сопровождается изомеризаціей четырехчленного кольца въ пяти или шестичленное, но это не исключаетъ возможности сохраненія четырехчленного кольца въ полученномъ первичномъ спиртѣ. Въ этомъ случаѣ первичный алкоголь долженъ имѣть такое строеніе:



Въ случаѣ изомеризаціи вопросъ о строеніи первичнаго алкоголя осложняется; не отрицая возможности нахождения пятичленного кольца въ первичномъ спиртѣ, я оставляю вопросъ о строеніи его пока открытымъ, надѣясь отвѣтить на него болѣе опредѣленно при дальнѣйшемъ продолженіи настоящаго изслѣдованія.

Непредѣльный углеводородъ C_7H_{12} изъ первичнаго спирта.

При изученіи дѣйствія дымящей бромистоводородной кислоты на первичный алкоголь полученъ непредѣльный углеводородъ. Было сдѣлано два опыта.

Опытъ 1-й.

4 гр. кристаллическаго алкоголя нагрѣвались въ запаянной трубкѣ съ 6 об. дымящей бромистоводородной кислоты въ теченіи 4 часовъ при 100° . Послѣ разбавленія содержимаго трубки водой, бромюръ отдѣленъ и промытъ содой. Сырого бромюра получено 5 гр., т. е. 82% противъ теоріи. При перегонкѣ бромюра съ водянымъ паромъ произошло почти полное разложеніе бромюра на непредѣльный углеводородъ.

Полученный отгонъ легче воды; его получилось 3 гр. При первой перегонкѣ почти весь продуктъ перегнался до 110° и только незначительная часть его перегонялась въ предѣлахъ $145-155^\circ$ съ выдѣленіемъ

бромистаго водорода. Низкокипящій отгонъ нагрѣвался въ теченіи 4 часовъ при 100° въ запаянной трубкѣ съ металлическимъ натріемъ. Очищенный такимъ образомъ углеводородъ кипѣлъ при $103-103,5^{\circ}$ при 757 мм.

А н а л и з ъ.

0,1560 гр. вещества дали 0,1779 гр. H_2O и 0,5005 гр. CO_2

Получено	Вычислено для C_7H_{12}
С 87,50	С 87,42
Н 12,76	Н 12,58

Удѣльный вѣсъ:

Вѣсъ вещества при $13,5^{\circ}$	$=0,7338$ гр.
” ” ” 20°	$=0,7275$ ”
” воды при 0°	$=0,9182$ ”
$d_{0}^{13,5}$	$=0,7992$; d_{0}^{20}
	$=0,7923$

Показатель преломленія при $13,5^{\circ}$ $n_{13,5}=1,4447$

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=31,94$

Вычислено для цикл. C_7H_{12} съ 1 дв. св. $R^2=31,82$

Запахъ углеводорода легкій, скипидарный.

2-й о п ы т ъ.

7 гр. кристаллическаго алкоголя растворены въ 6 об. бромистоводородной кислоты (насыщ. при 0°). Послѣ стоянія въ теченіи 12 часовъ при комнатной температурѣ реакціонная смѣсь нагрѣвалась въ закрытомъ сосудѣ въ теченіи часа при 70° .

При разбавленіи водою смѣси бромуръ выпадаетъ въ видѣ тяжелаго масла; при перегонкѣ его съ водянымъ паромъ онъ почти сполна разлагается на непредѣльный углеводородъ, какъ и въ первомъ случаѣ. Получено 5,5 гр. вещества, которое при первой перегонкѣ перешло почти все до 105° . Остатокъ крайне незначительный.

Обработанный металлическимъ натріемъ, какъ и въ предыдущемъ, опытѣ, углеводородъ кипѣлъ при $103,7-104^{\circ}$ при 752. Чистаго углеводорода получено 4 гр.

Удѣльный вѣсъ.

Вѣсъ углеводорода при 0°	$=2,5668$ гр.
” ” ” 20°	$=2,5134$ ”
” воды при 0°	$=3,1670$ ”
d_{0}^0	$=0,8105$; d_{0}^{20}
	$=0,7936$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4430$

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=32,07$

Вычислено для C_7H_{12} съ 1 дв. св. $R^2=31,82$

Физическія свойства двухъ углеводородовъ очень близки.

Отношеніе первичнаго алкоголя къ бромистоводородной кислотѣ совершенно иное, чѣмъ циклобутилдиметилкарбинола; послѣдній алкоголь при аналогичныхъ условіяхъ даетъ бромюръ¹⁾ $C_7H_{13}Br$, перегоняющійся безъ разложенія при 167° при 757 мм.; онъ содержитъ только небольшую примѣсь бромюра, разлагающагося на непредѣльный углеводородъ при перегонкѣ съ водянымъ паромъ.

Ислѣдованіе углеводорода будетъ списано ниже.

Непредѣльный углеводородъ изъ циклобутилдиметилкарбинола.

При полученіи первичнаго алкоголя изъ циклобутилдиметилкарбинола дѣйствіемъ щевелевой кислоты образуется и непредѣльный углеводородъ; физическія свойства углеводорода стоятъ, повидимому, въ зависимости отъ продолжительности дѣйствія щевелевой кислоты.

Въ первомъ опытѣ полученія первичнаго алкоголя кипяченіе со щевелевой кислотой продолжалось въ теченіи 2 часовъ, пока не исчезло изумруднозеленое окрашиваніе маслянистаго слоя.

Углеводородъ, очищенный кипяченіемъ надъ металлическимъ натріемъ, кипѣлъ при $103,5-105^\circ$ при 764 мм.

Удельный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при $20^\circ=2,5071$ гр.

Вѣсъ воды при $0^\circ=3,1670$ „

$$d_{0}^{20}=0,7916$$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4417$

Молекулярное свѣтопреломленіе $V^2=32,07$

Вычислено для непр. углев. C_7H_{12} $V^2=31,82$

Запахъ углеводорода скипидарный съ примѣсью нафтиленоваго запаха.

Во второмъ опытѣ кипяченіе со щевелевой кислотой продолжалось около часа; интенсивная зеленая окраска еще оставалась; выходъ углеводорода значительно больше.

Выкипяченный предварительно надъ металлическимъ натріемъ углеводородъ кипѣлъ при $102-105^\circ$ при 773 мм.

¹⁾ Ж. 37,512.

А н а л и з ъ.

0,1503 гр. вещества дали 0,1709 гр. H_2O и 0,4815 гр. CO_2

Получено	Вычислено для C_7H_{12}
С 87,37	С 87,42
Н 12,72	Н 12,58

Удельный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при $20^\circ = 2,4992$ гр.

Вѣсъ воды при $0^\circ = 3,1670$ „

$$d_{0}^{20} = 0,7892$$

Показатель преломленія $n_{20} = 1,4410$

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2 = 32,12$

Вычислено для C_7H_{12} $R^2 = 31,82$

Углеводородъ имѣеть болѣе рѣзкій запахъ сравнительно съ первымъ препаратомъ.

Физическія свойства всѣхъ образцовъ углеводорода C_7H_{12} въ порядкѣ ихъ описанія сведены въ прилагаемой таблицѣ.

C_7H_{12} .	Т кипѣнія.	Давленіе.	d_{0}^{20}	пD	R^2
I	103—103,5 $^\circ$	757 мм.	0,7923	1,4447 при 13,5 $^\circ$	31,94
II	103,7—104 $^\circ$	752 мм.	0,7936	1,4430 при 20 $^\circ$	32,07
III	103,5—105 $^\circ$	764 мм.	0,7916	1,4417 при 20 $^\circ$	32,07
IV	102—105 $^\circ$	773 мм.	0,7892	1,4410 при 20 $^\circ$	32,12

Какъ показали изслѣдованія всѣ эти образцы углеводородовъ C_7H_{12} въ главной массѣ состоятъ изъ одного и того же индивидуума. При описаніи превращеній въ тѣхъ случаяхъ, когда реакція изучалась на какомъ-нибудь одномъ изъ этихъ препаратовъ, будетъ указываться соответствующій препаратъ.

Углеводородъ имѣетъ ясно выраженный непредѣльный характеръ по отношенію къ бромъ и хамелеону. Молекулярное свѣтопреломленіе указываетъ на присутствіе одной двойной связи.

Всѣ четыре образца углеводорода даютъ характерную реакцію съ сѣрной кислотой, описанную Макеномъ¹⁾ для углеводорода C_7H_{12} изъ персеита.

Если каплю углеводорода нагрѣть съ каплей концентрированной сѣрной кислоты до побурѣнія и прибавить нѣсколько кубич. сант. спирта, то получается интенсивное зеленое окрашиваніе. Такое же окрашиваніе получается, если углеводородъ взбалтывать съ сѣрной кислотой, разбавленной двумя объемами воды.

Эта реакція заставила обратить большее вниманіе на близость описаннаго углеводорода къ гептину Ренара и Макена. Макеномъ²⁾ было установлено тождество гептина Ренара³⁾ съ углеводородомъ изъ персеита.

Физическія свойства гептина Ренара и Макена очень близки съ тѣми же свойствами описанныхъ препаратовъ углеводорода C_7H_{12} , особенно II.

Для гептина, полученнаго изъ персеита,⁴⁾ Макенъ даетъ такія физическія константы: темпер. кип. $103,5-105,5^\circ$ при 765 мм.; $d_{18} = 0,780$.

Сопоставляю въ таблицѣ свойства гептина, полученнаго Макеномъ изъ нитрозилхлорида гептина смоляной эссенціи⁵⁾ и препарата II.

	Гептинъ Макена	Углевод. C_7H_{12} II.
Т кипѣнія.	104,9—105,4 ⁰ при 767,5 мм.	103,7—104 ⁰ при 752 мм.
Удѣльный	0,8142 $\left(\frac{0}{4}\right)$	0,8105 $\left(\frac{0}{0}\right)$
вѣс.	0,7921 (25 ⁰)	0,7936 $\left(\frac{20}{0}\right)$
nd	1,44195 при 25 ⁰	1,4430 при 20 ⁰ .

1) An. de chimie et phys. [6] XIX, 25.

2) An. de chimie et phys. [6], XXVIII, 270

3) An. de chimie et phys. [6], I, 231.

4) An. de chimie et phys. [6], XIX, 26.

5) An. de chimie et phys. [6] XXVIII, 276

Возстановленіе углеводорода C_7H_{12} сѣрной и іодистоводородной кислотой.

Макенъ¹⁾ при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты на гептинъ получилъ углеводородъ C_7H_{14} , который онъ считаетъ тождественнымъ съ гексагидротолуоломъ Вредена; темп. кипѣнія углеводорода $94-96^\circ$ при 765 мм.; $d_{\frac{0}{4}} = 0,7723$; $d_{\frac{20}{0}} = 0,7546$; $n_{25} = 1,41035$. При нагрѣваніи циклобутилдиметилкарбинола съ іодистоводородной кислотой до 225° мною былъ полученъ углеводородъ C_7H_{14} съ очень близкими свойствами: темпер. кип. $94-95^\circ$ при 755 мм.; $d_{\frac{20}{0}} = 0,7563$; $n_{20} = 1,4144$; интересно было выяснитъ, какіе углеводороды будутъ получаться изъ описаннаго непредѣльнаго углеводорода при дѣйствіи сѣрной кислоты, а также и іодистоводородной.

Углеводородъ съ точкой кипѣнія $102-105^\circ$ при 773 мм. (IV) взбалтывался при 0° съ однимъ объемомъ крѣпкой сѣрной кислоты. Выдѣляется сѣрнистая кислота; сѣрная кислота бурѣетъ; нафтиленовый запахъ скоро исчезаетъ. Сѣрная кислота спускалась и замѣнялась свѣжей до тѣхъ поръ, пока она не перестала бурѣть.

Оставшійся углеводородъ промытъ щелочью, перегнанъ съ водянымъ паромъ для отдѣленія отъ полимеровъ. Запахъ углеводорода чистый нафтенный. Углеводородъ кипитъ при $94-94,5^\circ$ при 772 мм.

А н а л и з ъ.

О, 1889 гр. вещества дали 0,2427 гр. H_2O и 0,5913 гр. CO_2	
Получено	Вычислено для C_7H_{14}
С 85,37	С 85,62
Н 14,37	Н 14,38

Удельный вѣсъ.

Вѣсъ углеводорода при $20^\circ = 0,3547$ гр.

Вѣсъ воды при . . . $0^\circ = 0,4692$ гр.

$$d_{\frac{20}{0}} = 0,7560.$$

Показатель преломленія $n_{10} = 1,4145$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $V^2 = 32,46$.

Вычислено для циклич. углевод. C_7H_{14} $V^2 = 32,22$.

Углеводородъ съ разогрѣваніемъ реагируетъ съ дымящей азотной кислотой уд. вѣс. 1,52, сполна растворяясь въ ней. Съ бромомъ въ присутствіи бромистаго алюминія реакція протекаетъ энергично, но кристаллическихъ продуктовъ не получено.

¹⁾ An. de chim. et phys [6], XXVIII, 279.

При дѣйствиі іодистоводородной кислоты на тотъ же непредѣльный углеводородъ C_7H_{12} (IV) полученъ очень близкій къ предъидущему циклическій углеводородъ C_7H_{14} .

По 2 к. с. углеводорода нагрѣвались въ запаянной трубкѣ съ 20 к. с. іодистоводородной кислоты уд. вѣса 1,96 при 215° въ теченіи 7 часовъ.

Перегонка углеводорода съ водянымъ паромъ указала на образованіе полимеровъ.

Углеводородъ кипѣлъ при $94-96^\circ$ при 767 мм.

Удобный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при $14,5^\circ = 1,8528$ гр.

” ” ” $20^\circ = 1,8418$ ”

Вѣсъ воды при $0^\circ = 2,4300$ ”

$d_{14,5}^{14,5} = 0,7625$; $d_{20}^{20} = 0,7579$.

Показатель преломленія. $n_{14,5} = 1,4176$

Молекулярное лучепреломленіе. $R^2 = 32,36$

Вычислено для циклич. C_7H_{14} $R^2 = 32,22$

Отношеніе къ азотной кислотѣ тоже что и у предъидущаго углеводорода.

При дѣйствиі брома и бромистаго алюминія кристаллическаго брома также не получено.

Послѣдній углеводородъ отличается отъ предъидущаго менѣе постоянной точкой кипѣнія онъ содержитъ примѣсъ болѣе высококипящаго углеводорода (метилциклогексана).

Макенъ разсматриваетъ углеводородъ C_7H_{14} изъ гептина, какъ гексагидротолуоль; въ то время, когда была напечатана статья Макена (93 г.), гексагидротолуоль Вредена приходилось разсматривать, какъ чистый метилциклогексанъ. Устанавливая близость (но не пождество) своего углеводорода C_7H_{14} изъ гептина съ гексагидротолуолемъ и разсматривая гептинъ, какъ тетрагидротолуоль, Макенъ имѣлъ, конечно, основаніе смотрѣть на полученный имъ углеводородъ C_7H_{14} , какъ на производное никлогексана. Въ настоящее время нельзя, конечно, сомнѣваться въ томъ, что гексагидротолуоль Вредена содержитъ примѣсъ одного изъ изомерныхъ диметилциклопентановъ. Одинъ изъ этихъ изомеровъ составляетъ и главную массу углеводорода Макена, только съ нѣкоторой примѣсью метилциклогексана. На это указываетъ низкая точка кипѣнія ($94-96^\circ$) углеводорода Макена сравнительно съ метилциклогексаномъ (103°).

На присутствіе послѣдняго указываетъ образованіе изъ углеводорода Макена пентабромтолуола; послѣдній фактъ былъ сообщенъ Макеномъ въ

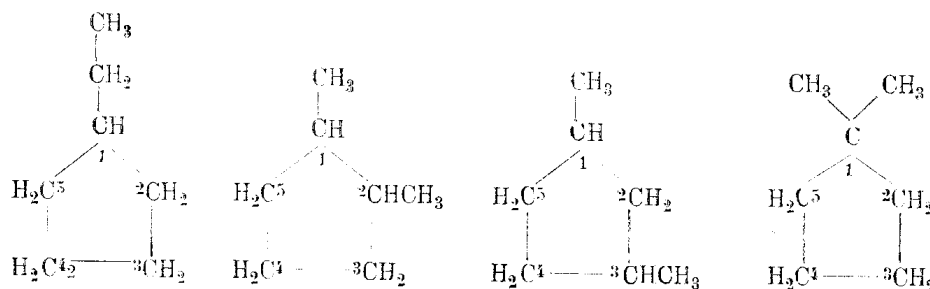
письмѣ къ В. В. Марковникову ¹⁾; въ своей статьѣ ²⁾ Макенъ сообщаетъ, что при дѣйстви брома и хлористаго алюминія былъ полученъ смолистый продуктъ.

Углеводородъ Макена и всѣ три углеводорода, полученные мною, чрезвычайно близки по свойствамъ, какъ показываетъ таблица:

Углеводородъ C_7H_{14} .

Происхожденіе.	T кипѣнія.	d_0^{20}	n_{Na}
Изъ циклобутилдиметилкарбинола	94—95° при 755 мм.	0,7561	1,4144 при 20°
$C_7H_{12} + H_2SO_4$	94—94,5 при 772 мм.	0,7560	1,4145 при 20°
$C_7H_{12} + HJ$	94—96° при 767 мм.	0,7579	1,4176 при 14,5°
Гентинъ + H_2SO_4	94—96° при 765 мм.	0,7546	1,41035 при 25°.

Для углеводородовъ состава C_7H_{14} съ пятичленнымъ кольцомъ возможно существованіе четырехъ изомеровъ такого строенія:



Этилциклопентанъ не извѣстенъ; но температура кипѣнія должна быть около 99° (изъ сопоставленія температуръ кипѣнія этилциклогексана, метилциклогексана и метилциклопентана).

Изъ остальныхъ трехъ изомеровъ только 1,3-диметилциклопентанъ полученъ синтетически: строеніе этого изомера установлено его происхожденіемъ.

Онъ существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ: оптически дѣятельной и недѣятельной.

Оба видоизмѣненія получены Н. Д. Зелинскимъ³⁾.

Физическія свойства того и другого видоизмѣненія очень близки.

¹⁾ Ж. 36.41

²⁾ An. de chim. esphys. (6). XXVIII, 283.

³⁾ Ber. 1902, II, 2678.

Недѣятельный 1,3-диметилциклопентанъ кипитъ при 90,5—91° при 751 мм.; $d_{4}^{24}=0,7410$; $n_{24}=1,4066$, правый 1,3-диметилциклопентанъ кипитъ 90,5—91° при 755 мм. $d_{4}^{18}=0,7497$; $n_{18}=1,4110$.

Описанный ранѣе¹⁾ Н. Д. Зелинскимъ 1,3-диметилциклопентанъ полученъ былъ при дѣйствиіи іодистоводородной кислоты на 1,3-диметилциклопентанолъ; темп. кипѣнія его 93°; $d_{4}^{20}=0,7543$.

Условія образованія углеводорода не исключаютъ возможности частичной или полной изомеризаціи въ 1,2-диметилциклопентанъ; на это указываетъ болѣе высокая температура кипѣнія и болѣе высокій удѣльный вѣсъ углеводорода сравнительно съ чистымъ 1,3-диметилциклопентанъ.

1,2-диметилциклопентанъ долженъ имѣть болѣе высокій удѣльный вѣсъ и болѣе высокую температуру кипѣнія сравнительно съ 1,3-диметилциклопентаномъ, если имѣть въ виду ихъ аналогію съ 1,2 и 1,3-диметилциклогексанами:

1,2-диметилциклогексанъ т. к. 126°; $d_{4}^{0}=0,8008$.

1,3-диметилциклогексанъ т. к. 120°; $d_{4}^{0}=0,7847$.

Углеводородъ C_7H_{14} , полученный изъ циклобутилдиметилкарбинола дѣйствиемъ іодистоводородной кислоты, а сперва²⁾ склоненъ былъ считать 1,3-диметилциклопентаномъ, но это произошло потому, что мною не были приняты во вниманіе физическія свойства 1,3-диметилциклопентана, приведенныя во второй работѣ Н. Д. Зелинскаго. Углеводородъ C_7H_{14} , полученный возстановленіемъ мѣдноцинковой парой бромюра³⁾ изъ циклобутилдиметилкарбинола, я разсматриваю какъ 1,1-диметилциклопентанъ. Такое строеніе углеводорода вполне гармонируетъ съ его необычайной стойкостью по отношенію къ дымящей азотной кислотѣ (1,52). Темпер. кипѣнія углеводорода 88,3—88,5° при 756 мм.; 89—89,3° при 772 мм.; $d_{0}^{20}=0,7553$; $n_{20}=1,4132$.

Принимая все это во вниманіе, я прихожу къ заключенію, что углеводородъ C_7H_{14} , полученный изъ циклобутилдиметилкарбинола дѣйствиемъ іодистоводородной кислоты, а также и углеводороды C_7H_{14} , описанные въ этой статьѣ состоятъ главнымъ образомъ изъ 1,2-диметилциклопентана; въ углеводородѣ, полученномъ дѣйствиемъ іодистоводородной кислоты на непредѣльный углеводородъ C_7H_{12} , судя по его точкѣ кипѣнія можетъ быть примѣсь метилциклогексана.

1) Ber 1896, 404.

1) Ж. 37,517.

2) Ж. 37,514.

Относительно углеводорода C_7H_{14} , полученнаго Макеномъ изъ гептина Асканъ (Aschan¹⁾) высказываетъ предположеніе о возможномъ тождествѣ его съ 1,3-диметилциклопентаномъ. На основаніи предъидущихъ соображеній, болѣе вѣроятно, что это смѣсь 1,2-диметилциклопентана и метилциклогексана.

Дѣйствіе бромистаго водорода на углеводородъ C_7H_{12}

4 гр. углеводорода съ т. к. 102—105° при 773 мм. (IV) при стояніи въ теченіи ночи съ 6 об. дымящей бромистоводородной кислоты сполна растворились. При разбавленіи жидкости водою выпадаетъ тяжелый бромюръ въ видѣ зеленого масла. При перегонкѣ съ водянымъ паромъ бромюръ разложился почти сполна на непредѣльный углеводородъ.

Большая часть вещества перегналась при 103—106°. Углеводородъ затѣмъ нагревался при 100° съ дымящей бромистоводородной кислотой въ запаянной трубкѣ. Выдѣленный бромюръ промытъ водою и ѣдкимъ кали и высушенъ хлористымъ кальціемъ.

Бромюръ уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ бромистый водородъ. При перегонкѣ при обыкновенномъ давленіи онъ выдѣляетъ обильное количество бромистаго водорода и почти сполна разлагается на непредѣльный углеводородъ.

Выдѣленіе бромистаго водорода происходитъ непрерывно во все время перегонки; термометръ поднимается до 145°.

Полученный углеводородъ кипитъ при 101—103° при 759 мм.: $d_{0}^{20}=0,7962$. Есть примѣсь галоида.

Такимъ образомъ, бромюръ, получаемый присоединеніемъ бромистаго водорода къ непредѣльному углеводороду, по легкости распадаенія на непредѣльный углеводородъ вполне аналогиченъ съ бромюромъ, образующимся при дѣйствіи бромистоводородной кислоты на первичный алко-голь.

Нитрозилхлоридъ $C_7H_{12}NOCl$.

При полученіи нитрозилхлорида не обнаружилось какой-либо существенной разницы между препаратами углеводорода C_7H_{12} различнаго происхожденія; во всѣхъ случаяхъ наблюдались тѣ же характерныя явленія, которыя были описаны Макеномъ²⁾ для реакціи полученія нитрозилхлорида гептина.

Реакція велась по Макену съ тѣми измѣненіями, которыя были указаны В. В. Марковниковымъ³⁾. На 2 к. с. углеводорода бралось 5 к. с.

¹⁾ *Ossian Aschan*. *Chemie der alicyklischen Verbindungen*, стр. 473.

²⁾ *An. de chim. et phys.* XXVIII, 272.

³⁾ *Ж.* 36, 59.

воды и 17 к. с. дымящей соляной кислоты. Азотистокислый натрій вводился небольшими порціями при охлажденіи ледяной водой и смѣсь сильно встряхивалась.

Углеродородъ послѣ прибавленія азотистокислаго натрія окрашивается въ синезеленый цвѣтъ, а затѣмъ очень быстро, по мѣрѣ прибавленія азотистокислой соли превращается въ кристаллическую массу цвѣта мѣднаго купороса. Среди кристалловъ есть и примѣсь зеленоватосиней жидкости. Продуктъ реакціи былъ тщательно промытъ водой и содой при хорошемъ взбалтываніи, затѣмъ промытъ окончательно водой на Бюхнеровской воронкѣ и перенесенъ на пористую пластинку, на которой онъ былъ высушенъ въ разрѣженномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой и ѣдкимъ кали. Кристаллы, какъ указываетъ Макенъ и для своего нитрозилхлорида, имѣютъ цвѣтъ порошка мѣднаго купороса.

Нитрозилхлоридъ имѣетъ сильный камфарный запахъ, легко растворимъ во всѣхъ растворителяхъ и обладаетъ чрезвычайной летучестью, какъ указываетъ Макенъ и для нитрозилхлорида изъ гентина. Благодаря этой летучести, его можно кристаллизовать только изъ самыхъ концентрированныхъ растворовъ наиболѣе летучихъ растворителей (эфира или петролейнаго эфира съ т. к. 30—45°), но и при этомъ замѣчается большая потеря вещества: при кристаллизаціи изъ разведенныхъ эфирныхъ растворовъ въ кристаллизаціонной чашкѣ ничего не остается.

Благодаря такимъ свойствамъ, а также и нестойкости, нитрозилхлоридъ трудно очищается отъ примѣсей. Различные образцы нитрозилхлорида плавилась отъ 73° до 75°; при плавленіи возгоняется. Возгонка однако начинается значительно ниже температуры плавленія. Небольшое количество нитрозилхлорида было запаяно въ длинную стеклянную трубку. Возгонка хорошо идетъ при 40°. Нитрозилхлоридъ отлагается на стѣнкахъ трубки въ видѣ звѣздчатыхъ кристалловъ, слабо окрашенныхъ.

Было сдѣлано опредѣленіе азота для препарата, высушеннаго на пористой пластикѣ въ разрѣженномъ пространствѣ.

0,1881 гр. вещества дали 14,0 к. с. азота при 17° и 753 мм.

получено.
N 8,51

вычислено для $C_7H_{12}NOCl$
N 8,66

Нитрозилхлоридъ гентина плавится при 92° и при этомъ частью возгоняется, какъ указываетъ Макенъ.

Нитрозилхлоридъ, полученный В. В. Марковниковымъ¹⁾ изъ 1,2-метилциклогексена не имѣлъ опредѣленной температуры плавленія; онъ плавился отъ 70° до 72°, но при этомъ никогда не замѣчалось возгонки.

¹⁾ loc. cit, стр. 60.

Нитрозилхлоридъ, полученный А. Фаворскимъ ¹⁾ изъ чистаго 1,2-метилциклогексена, представляетъ стойкое соединеніе, кристаллизующееся въ безцвѣтныхъ пластинчатыхъ кристаллахъ съ точкой плавленія 97,5°.

Бромюры углеводорода C_7H_{12}

Ренаръ, описывая ²⁾ гептинъ изъ смоляной эссенціи говоритъ, что при дѣйствіи брома въ эфирномъ растворѣ онъ переходитъ въ бромюръ $C_7H_{12}Br_2$. Составъ бромюра былъ опредѣленъ учитываніемъ количества брома, вступающаго въ реакцію съ гептиномъ. При испареніи эфирнаго раствора бромюра получаютъ безцвѣтные кристаллы, но чрезвычайно нестойкіе: они разлагаются черезъ нѣсколько минутъ послѣ ихъ образованія, зеленѣютъ и выдѣляютъ бромистый водородъ. Такъ же характеризуетъ бромюръ гептина и Макенъ ³⁾.

При первыхъ опытахъ полученія бромюра изъ описанныхъ выше препаратовъ углеводорода C_7H_{12} я получалъ тѣ же результаты, какъ Ренаръ и Макенъ, но затѣмъ оказалось возможнымъ, при соблюденіи особыхъ предосторожностей, получать бромюръ $C_7H_{12}Br_2$ въ достаточно чистомъ для анализа состояніи.

Если къ сухому эфирному раствору углеводорода при хорошемъ охлажденіи ледяной водой прибавить брома до насыщенія, то при испареніи раствора сперва появляются безцвѣтные кристаллы бромюра, но затѣмъ они быстро зеленѣютъ; зеленѣетъ и эфирный растворъ; въ результатѣ получается зеленая масса, изъ которой уже невозможно выдѣлать кристаллическаго вещества. Причиной быстраго разложенія служитъ бромистый водородъ, который всегда получается при соединеніи углеводорода въ эфирномъ растворѣ съ бромомъ. Лучшіе результаты получаются, если послѣ прибавленія брома до слабаго постояннаго окрашенія, тщательно промыть эфирный растворъ слабымъ растворомъ ѣдкой щелочи. При испареніи высушеннаго эфирнаго раствора получается почти безцвѣтный бромюръ въ видѣ иголь; отжатый на пористой пластинкѣ, бромюръ продолжаетъ зеленѣть, но гораздо медленнѣе, чѣмъ въ первомъ случаѣ; повторными кристаллизаціями изъ эфира его очистить нельзя.

Особенно быстро бромюръ разлагается при кристаллизаціи изъ искуснаго эфира.

При этихъ опытахъ было замѣчено, что пористая глиняная пластинка ускоряетъ разложеніе бромюра. Въ концѣ концовъ для полученія бромюра пришлось остановиться на такомъ приѣмѣ.

¹⁾ Ж. 39, 1226.

²⁾ An. de. ch. [6], 1,233.

³⁾ An. de. ch. [6], 13,23.

Углеродъ растворялся въ чистомъ сѣроуглеродѣ; затѣмъ къ раствору при охлажденіи ледяной водой осторожно приливался сѣроуглеродный растворъ брома до тѣхъ поръ пока не получилась постоянная бромная окраска. Послѣ этого растворъ промытъ ѣдкимъ кали и высушенъ хлористымъ кальціемъ. По испареніи сѣроуглерода осталась кристаллическая слегка желтоватая масса съ небольшою примѣсью маслянистаго вещества. Кристаллы были отжаты между бумагой, такъ какъ при отжиманіи на пористой пластинкѣ они быстро начинаютъ зеленѣть.

Сухіе кристаллы плавятся съ разложеніемъ въ зеленую жидкость при 113° — 114° .

Опредѣленіе брома.

0,1968 гр. вещества дали 0,2885 гр. AgBr	
Получено.	Вычислено для $C_7H_{12}Br_2$
Br 62,38	Br 62,49

При кристаллизациі изъ эфира бромюръ начинаетъ зеленѣть уже въ растворѣ. Еще быстрѣе идетъ разложеніе при кристаллизациі изъ метиловаго или этиловаго спирта. Послѣ этихъ опытовъ бромюръ кристаллизовался изъ сѣроуглерода или петролейнаго эфира (т. к. 30 — 50°) въ постоянномъ токѣ сухаго водорода. Изъ петролейнаго эфира получаютъ безцвѣтные удлинненные ромбы. Бромюръ плавится при 115 — $115,5^{\circ}$ въ темнозеленую жидкость. Запахъ камфарный.

А н а л и з ъ.

I. 0,1816 гр. вещества дали 0,0776 гр. H_2O и 0,2188 гр. CO_2 .	
II. 0,2101 гр. „ „ 0,3078 гр. AgBr.	

	Получено		Вычислено	
	I	II	для	$C_7H_{12}Br_2$
C	32,86	—	C	32,81
H	4,78	—	H	4,84
Br	—	62,35	Br	62,49

Въ токѣ водорода при 70° бромюръ выгоняется безъ остатка; точ. плавленія возогнаннаго бромюра 112 — 113° . При стояніи на воздухѣ бромюръ постепенно зеленѣетъ. Смоченный метиловымъ спиртомъ на пористой пластинкѣ онъ начинаетъ быстро зеленѣть; на бумагѣ этого не замѣтно. Вліяніе пористой пластинки на скорость разложенія бромюра имѣетъ, повидимому, каталитическій характеръ.

Приливая осторожно гентинъ къ охлажденному брому и оставляя стоять смѣсь съ избыткомъ брома въ темнотѣ въ теченіи двухъ или трехъ дней, Ренаръ¹⁾ получилъ кристаллическій бромюръ съ точкой плавленія 134°; этому бромюру Ренаръ на основаніи опредѣленія брома далъ такую формулу: $C_7H_6Br_6$.

Эта реакція съ нѣкоторымъ измѣненіемъ была проведена съ углеводородомъ III (т. к. 103,5—105° при 764 мм.). Чтобы умѣрить реакцію, углеводородъ былъ разбавленъ тремя объемами эфира и растворъ по немногу прибавлялся къ охлажденному брому.

Продуктъ реакціи оставался въ теченіи двухъ сутокъ при комнатной температурѣ на разсѣянномъ свѣтѣ. Получилась густая бурокрасная жидкость, содержащая свободный бромъ. Продуктъ растворенъ въ эфирѣ, эфирный растворъ промытъ щелочью для удаленія свободного брома, затѣмъ водой и послѣ прибавленія одного объема метиловаго спирта слить въ кристаллизаторъ.

При испареніи получились крупные кристаллы бромюра вмѣстѣ съ маслянистымъ бромюромъ. Кристаллы отжаты на пористой пластинкѣ, промыты небольшимъ количествомъ эфира и перекристаллизованы изъ смѣси эфира и метиловаго спирта.

Бромюръ плавится при 134—135° и при этой температурѣ начинаетъ выдѣлять пузырьки газа. При нагрѣваніи выше точки плавленія сперва выдѣляетъ пары брома, а затѣмъ начинаетъ выдѣлять бромистый водородъ. По точкѣ плавленія бромюръ тождественъ съ бромюромъ Ренара, но анализъ далъ нѣсколько иные результаты.

- I. 0,1219 гр. вещества дали (по Каріусу) 0,2463 гн. AgBr.
 II. 0,1091 гр. „ „ „ 0,2208 гр. „
 III. 0,1851 гр. вещества дали 0,0143 гр. H_2O и 0,0892 гр. CO_2

	Получено			Вычислено			
	I	II	III	для $C_6H_6Br_6$	для $C_7H_6Br_6$		
C	—	—	13,14	C	12,90	C	14,74
H	—	—	0,86	H	1,10	H	1,05
Br	85,98	86,09	—	Br	86,00	Br	84,21

Ощепленіе одного атома углерода при образованіи полибромида, конечно, вполне возможно, но вопросъ о составѣ бромида я считаю пока нерѣшеннымъ.

¹⁾ An. de chim. et. phys. [6], 1,232.

Полное сходство превращеній углеводородовъ C_7H_{12} , полученныхъ мною изъ первичнаго и третичнаго алкоголя, насколько это можно было прослѣдить на опытѣ, даютъ право сдѣлать заключеніе, что въ томъ и другомъ случаѣ, по крайней мѣрѣ въ преобладающемъ количествѣ, получается одинъ и тотъ же углеводородъ. Съ другой стороны, я полагаю, приведено достаточно данныхъ, чтобы считать этотъ углеводородъ тождественнымъ съ гептиномъ Ренара и Макена.

Макенъ¹⁾ разсматриваетъ этотъ углеводородъ, какъ метилциклогексенъ-1; такъ же смотрѣлъ на строеніе гептина Ренара и Макена В. В. Марковниковъ. Къ такому заключенію В. В. Марковниковъ пришелъ на основаніи изученія метилциклогексена-1, полученнаго имъ изъ третичнаго хлорида гептанафтаена, а также и изъ соответствующаго амина гептанафтаена (1,1-метилхлорциклогексана и 1,1-метиламиноциклогексана).

Метилциклогексенъ-1 В. В. Марковникова давалъ характерную реакцію съ сѣрной кислотой и спиртомъ (зеленое окрашиваніе), а также и при полученіи нитрозилхлорида наблюдались тѣ же явленія, которыя были описаны Макеномъ для гептина Ренара. Но между метилциклогексеномъ В. В. Марковникова и гептиномъ Макена есть существенная разница въ температурахъ кипѣнія. Для своего углеводорода В. В. Марковниковъ даетъ темп. кипѣнія 109° при 768 мм., тогда какъ углеводородъ Макена кипѣлъ при $104,9-105,4^\circ$ при 767,5 мм. Трудно предполагать, чтобы Макенъ, который располагалъ 2 литр. гептина изъ смоляной эссенціи съ точкой кипѣнія $103,5-105^\circ$ при 765 мм. и 50 гр. углеводорода, выдѣленнаго изъ кристаллическаго нитрозилхлорида съ указанной выше температурой кипѣнія, не замѣтилъ въ немъ присутствія углеводорода (метилциклогексена-1), который кипитъ на $4-5^\circ$ выше. Марковниковъ, впрочемъ, считаетъ углеводородъ Макена чистымъ и высказываетъ только такое предположеніе: „не объясняется-ли разница въ т. к. тѣмъ, что въ то время у французскихъ химиковъ не были въ употребленіи термометры съ укороченной шкалой“?

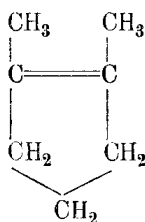
Я думаю, что объясненія разницы въ температурахъ кипѣнія гептина Макена и метилциклогексена-1, нужно искать скорѣе въ различіи структуры названныхъ углеводородовъ. Принадлежность гептина къ ряду циклогексена вообще ничѣмъ пока не доказана; еще менѣе давныхъ считать этотъ углеводородъ тождественнымъ съ метилциклогексеномъ-1. Кромѣ различія въ физическихъ свойствахъ этихъ углеводородовъ, нужно имѣть въ виду и отличіе свойствъ нитрозилхлорида гептина отъ нитрозилорида метилциклогексена-1, описаннаго недавно А. Фаворскимъ.

Какое строеніе имѣетъ гептинъ Макена, а слѣдовательно и углеводородъ, полученный мною, пока остается не выясненнымъ.

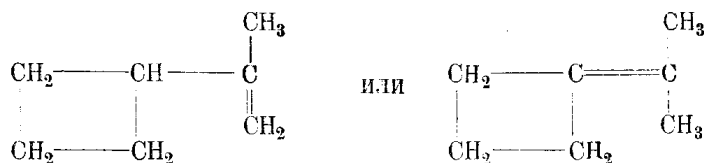
1) An. de chim. [6], 28, 287.

Асканъ¹⁾ высказываетъ между прочимъ предположеніе, что углеводородъ Макена можетъ оказаться однимъ изъ диметилциклопентеновъ. Факты, приведенные въ этой статьѣ говорятъ въ пользу такого взгляда на строеніе этого углеводорода.

Возможно, что гептинъ Ренара и Макена, а также и углеводородъ C_7H_{12} , описанный мною, имѣетъ такое строеніе:



Колебанія въ физическихъ свойствахъ препаратовъ углеводорода C_7H_{12} различного происхожденія, описанныхъ въ этой работѣ и полученныхъ мною, можетъ зависѣть отъ различной примѣси углеводородовъ съ четырехчленнымъ кольцомъ такого строенія:



Выясненіе строенія полученнаго мною углеводорода составитъ ближайшую задачу при продолженіи настоящаго изслѣдованія.

Объ углеводородахъ изъ бромюра циклобутилдиметилкарбинола.

Въ отличіе отъ первичнаго алкоголя, циклобутилдиметилкарбиноль даетъ постоянный бромюръ, перегоняющійся безъ разложенія при 167° при 757 мм. Бромюръ былъ описанъ²⁾ три года тому назадъ и разсматривался какъ непосредственное производное циклобутилдиметилкарбинола.

Послѣдняя точка зрѣнія, въ основѣ которой лежало происхожденіе бромюра, должна быть оставлена. Для объясненія свойствъ и превращеній бромюра необходимо допустить присутствіе въ бромюрѣ пятичленнаго замкнутаго скелета.

¹⁾ Loc cit, стр. 717.

²⁾ Ж. 37, 511.

При повторномъ полученіи бромюра прежде всего имѣлось въ виду выяснитъ, какіе углеводороды образуются изъ бромюра при отщепленіи галоидоводородной кислоты для сравненія съ углеводородомъ C_7H_{12} , описаннымъ выше.

Кромѣ того, интересно было сопоставить результаты возстановленія бромюра мѣдноцинковой парой съ результатами, полученными въ настоящее время при возстановленіи бромюра іодистоводородной кислотой.

12 гр. циклобутилдиметилкарбинола нагрѣвались съ 4 объемами дымящей бромистоводородной кислоты въ теченіи 2 часовъ при 100° .

Послѣ выдѣленія водой и промыванія получено 17 гр. сырого бромюра. Такъ какъ при первомъ опытѣ полученія бромюра было замѣчено, что бромюръ содержитъ примѣсь непостояннаго бромюра, разлагающагося при перегонкѣ съ водянымъ паромъ на непредѣльный углеводородъ, то сырой бромюръ былъ прокипяченъ въ теченіи получаса съ растворомъ 20 гр. фдкого кали въ 50 гр. воды и затѣмъ отогнанъ съ водянымъ паромъ. Получено 15 гр. вещества.

При перегонкѣ съ дефлегматоромъ выдѣлена фракція до 110° , изъ которой послѣ кипяченія надъ металлическимъ натріемъ получено 2 гр. углеводорода съ точкой кипѣнія $102,5-104,5^{\circ}$ при 752 мм.

Уд. вѣсъ углеводорода.

Вѣсъ углеводорода при $20^{\circ}=0,7249$ гр.

Вѣсъ воды „ $0^{\circ}=0,9182$ „

$$d_{\frac{20}{0}}=0,7895$$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4402$

Молекулярное лучепреломленіе $R^2=32,06$

Вычислено для C_7H_{12} съ двойн. связ. $R^2=31,82$

Съ сѣрной кислотой и спиртомъ (по Макену) углеводородъ даетъ интенсивное зеленое окрашиваніе; даетъ кристаллическій нитрозилхлоридъ съ тѣми же свойствами, какъ описано выше для углеводорода C_7H_{12} .

Физическія свойства углеводорода соотвѣтствуютъ гептину (IV), полученному дѣйствіемъ щевелевой кислоты на циклобутилдиметилкарбиноль.

Бромюра получено 11 гр.; его физическія свойства близки къ описанному ранѣе бромюру того же происхожденія.

Температура кипѣнія 167° при 764 мм.; перегоняется безъ слѣдовъ разложенія.

Удѣльный вѣсъ

Вѣсъ вещества при $20^{\circ}=3,9659$ гр.

Вѣсъ воды „ $0^{\circ}=3,1670$ „

$$d_{0}^{20}=1,2523.$$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4794$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=40,01$.

Вычислено для $C_7H_{13}Br$ $R^2=40,10$.

Удѣльный вѣсъ полученнаго рагѣ бромюра: $d_{0}^{20}=1,2562$.

Постоянство бромюра по отношенію къ водному раствору ѣдкаго кали при кипяченіи наводило на мысль о возможности полученія изъ него алкоголя при продолжительномъ омыленіи поташемъ; однако при этихъ условіяхъ получился непредѣльный углеводородъ, какъ главный продуктъ реакціи; выдѣлить алкоголь въ сколько нибудь значительныхъ количествахъ не удалось.

7 гр. бромюра и 100 к. с. 10%-наго раствора поташа кипятились въ теченіи 15 часовъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ. Въ общей сложности бромюръ находился въ соприкосновеніи съ поташемъ въ теченіи 3 сутокъ.

Продуктъ реакціи отогнанъ съ водянымъ паромъ; отгонъ насыщенъ поташемъ; маслянистый слой высушенъ сплавленнымъ поташемъ. Неперегнаннаго продукта получилось 3,5 гр.

Перегонка показала отсутствіе сколько-нибудь значительныхъ количествъ алкоголя. Продуктъ, очищенный нагрѣваніемъ при 100° съ металлическимъ натріемъ, кипѣлъ при $100-102^{\circ}$ при 753 мм.

Удѣльный вѣсъ.

Вѣсъ углеводорода при $20^{\circ}=0,7233$ гр.

Вѣсъ воды при $0^{\circ} = 0,9182$ „

$$d_{0}^{20}=0,7877.$$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4396$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=32,09$.

Вычислено для C_7H_{12} съ дв. св. $R^2=31,82$.

Углеводородъ обладаетъ рѣзкимъ нафтиленовымъ запахомъ; обезцвѣчиваетъ марганцовокислый калий; съ сѣрной кислотой и спиртомъ даетъ слабое зеленое окрашиваніе. При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на углеводородъ при 0° полученъ предѣльный углеводородъ, который кипѣлъ при $90-92^{\circ}$ при 753 мм. При обработкѣ послѣдняго углеводорода при комнатной температурѣ дымящей азотной кислотой уд. вѣса 1,52 растворилось только около половины углеводорода; остальная половина упорно

противостоитъ дѣйствию азотной кислоты, несмотря на продолжительное соприкосновеніе углеводорода съ азотной кислотой (2 сутокъ). Это заставляетъ признать присутствіе въ углеводородѣ *1,1—диметилциклопентана*. Болѣе подробно непредѣльный углеводородъ пока не изученъ.

Возстановленіе бромюра съ т. к. 167° іодистоводородной кислотой.

4 гр. бромюра нагрѣвались съ 20 к. с. іодистоводородной кислоты уд. вѣс. 1,96 въ теченіи 6 часовъ при 205° .

При перегонкѣ промытаго и высушеннаго хлористымъ кальціемъ углеводорода обнаружено небольшое количество полимеровъ.

Первая перегонка дала продуктъ съ точкой кипѣнія $94—100^{\circ}$. При второй перегонкѣ выдѣлилась главная фракція $94,5—96^{\circ}$ при 753 мм.

Удѣльный вѣсъ.

Вѣсъ вещества при $20^{\circ}=0,7000$ гр.

Вѣсъ воды при $0^{\circ}=0,9182$ гр.

$$d_0^{20}=0,7624$$

Показатель преломленія $n_{20}=1,4151$.

Молекулярное свѣтопреломленіе $R^2=32,20$.

Вычислено для C_7H_{14} (цикл.) $R^2=32,20$.

Углеводородъ энергично реагируетъ съ бромомъ и бромистымъ алюминіемъ. Получается густая масса бромида, которая была промыта сперва фѣдкимъ кали для удаленія брома, затѣмъ петролейнымъ эфиромъ.

Остатокъ растворенъ въ бензолѣ. При испареніи бензола выдѣлились, кромѣ масла, игольчатые кристаллы, которые были отжаты и перекристаллизованы изъ бензола; получаютъ безцвѣтныя иглы; точка плавленія ихъ $282—283^{\circ}$ соотвѣтствуетъ *пентабромтолуолу*.

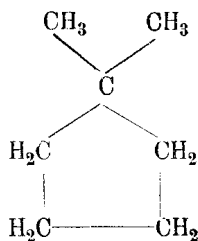
Полученный углеводородъ C_7H_{14} по точкѣ кипѣнія представляетъ смѣсь изъ диметилциклопентана (1,2) и метилциклогексана; на присутствіе послѣдняго указываетъ также высокій удѣльный вѣсъ углеводорода, а также и образованіе пентабромтолуола при бромированіи углеводорода.

Образованіе метилциклогексана при возстановленіи бромюра $C_7H_{13}Br$ представляетъ одинъ изъ случаевъ изомеризаціи пятичленного кольца въ шестичленное.

Отвѣтитъ опредѣленно на вопросъ, какое строеніе имѣетъ бромюръ, образующійся при дѣйствіи бромистаго водорода на циклобутилдиметилкарбиноль, въ настоящее время пока нельзя; но нѣтъ никакого сомнѣнія, что образованіе его сопровождается изомеризаціей тетраметиленоваго кольца въ производное циклопентана. Что бромюръ не можетъ быть непосредственнымъ производнымъ циклобутилдиметилкарбинола, на это указываетъ уже несоотвѣтствіе температуры кипѣнія бромюра сравнительно съ температурой кипѣнія алкоголя, на что въ первой статьѣ не было обращено достаточнаго вниманія. Бромюръ кипитъ на 20° выше циклобутилдиметилкарбинола. Такой значительной разницы не наблюдается въ жирномъ и циклическомъ ряду для алкоголей и соотвѣствующихъ бромюръ, если не касаться самыхъ низшихъ членовъ съ небольшимъ количествомъ атомовъ углерода. Нормальные алкоголи, гексиловый, гептиловый, октиловый имѣютъ очень близкую температуру кипѣнія съ соотвѣствующими бромюрами; разниця $1-2^{\circ}$. Тоже наблюдается и въ циклическомъ рядѣ:

Алкоголи.	Т. кипѣнія.	Бромюры.	Т. кипѣнія.
Циклопентаноль	139	Бромциклопентанъ	137—139 ^o
Циклогексаноль	160,9 ^o	Бромциклогексанъ	162—163 ^o
Метил-1-циклогексаноль-3	175—176 ^o	1,3-бромметилциклогексанъ	181,5—182 ^o

При восстановленіи бромюра мѣдноцинковой парой полученъ былъ углеводородъ C_7H_{14} , строеніе котораго опредѣляется отношеніемъ его къ дымящей азотной кислотѣ. Углеводородъ чрезвычайно стоекъ по отношенію къ азотной кислотѣ уд. вѣса 1,52, что указываетъ на отсутствіе въ немъ третичнаго водорода; это приводитъ къ единственно возможному въ такомъ случаѣ строенію углеводорода:

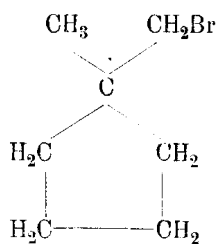


Принадлежность углеводорода къ ряду циклопентана¹⁾ доказана неизмѣняемостью углеводорода при дѣйствіи дымящей іодистоводородной кислоты при 230° .

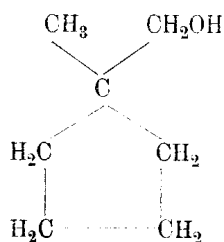
¹⁾ Ж. 37, 515.

Тотъ же углеводородъ, *1,1*-диметилциклопентанъ получается и при дѣйстви сѣрной кислоты на непредѣльный углеводородъ C_7H_{12} , образующійся изъ бромюра при дѣйстви поташа.

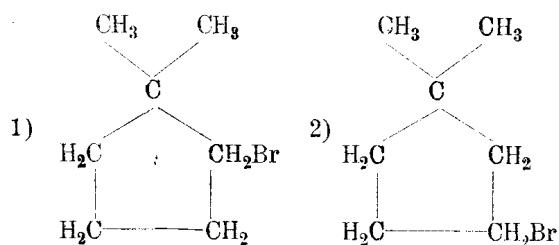
Такимъ образомъ, нужно считать вполне установленнымъ, что постоянный бромюръ представляетъ производное *1,1*-диметилциклопентана. Остается выяснитъ только положеніе брома. При нахожденіи брома въ боковой цѣпи бромюръ долженъ имѣть такое строеніе:



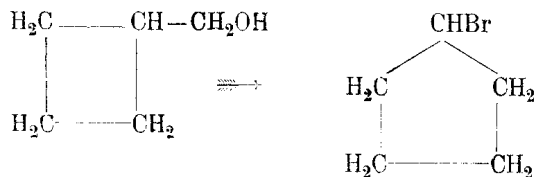
Отщепленіе бромистаго водорода отъ такого бромюра привело бы къ образованію бициклическаго углеводорода; но въ условіяхъ, при которыхъ былъ полученъ непредѣльный углеводородъ (дѣвствіе воднаго раствора поташа) при такомъ строеніи бромюра долженъ былъ бы получиться первичный алкоголь:



Образованіе непредѣльнаго углеводорода при дѣйстви воднаго раствора поташа указываетъ на положеніе брома въ ядрѣ; а потому бромюръ можетъ имѣть одну изъ слѣдующихъ формулъ строенія:

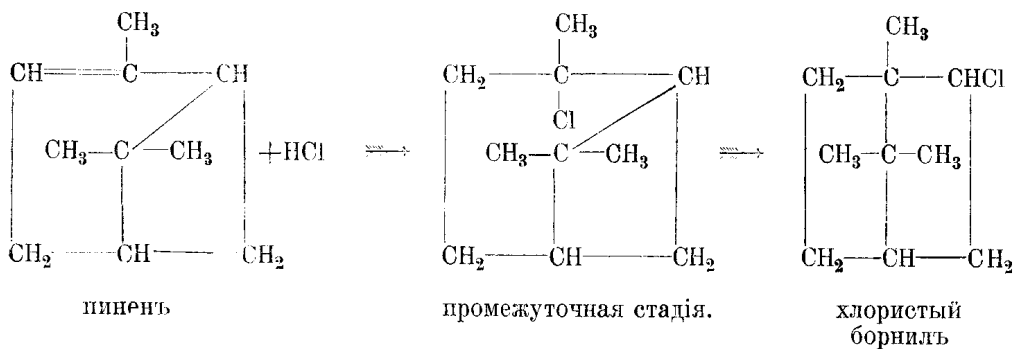


Такое направление изомеризации циклобутилдиметилкарбинола въ производное циклопентана съ бромомъ въ ядрѣ вполнѣ аналогично переходу циклобутилкарбинола въ бромциклопентанъ:

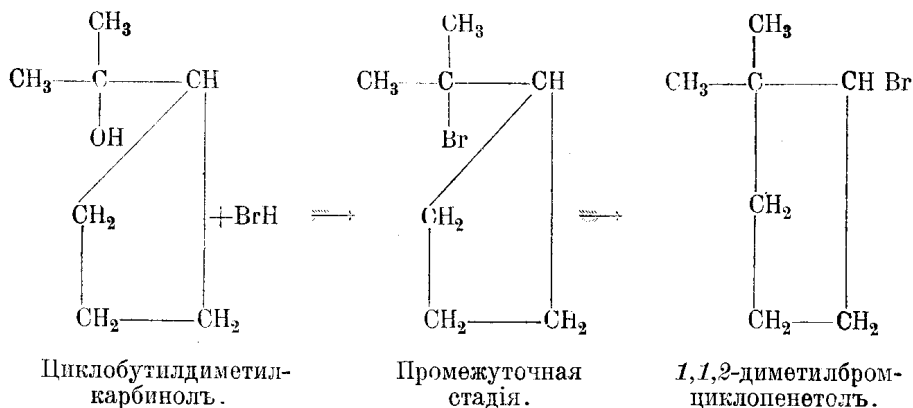


Послѣднее превращеніе было доказано Н. Я. Демьяновым¹⁾.

Тотъ же самый характеръ изомеризации наблюдается и при переходѣ пинена подѣ влияніемъ хлористоводородной кислоты въ хлористый борниль:



Если принять для бромюра $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ строеніе 1,1,2-диметилбромциклопентана, то аналогія при изомеризации будетъ полная:



Дальнѣйшія изслѣдованія должны рѣшить насколько справедливы высказанныя здѣсь соображенія.

¹⁾ Ber. 40, 4961 (1907 г.).

2. О гидrogenизации тетраметиленкарбоновой кислоты.

Н. Кижнера.

Три года тому назад при действии йодистоводородной кислоты на циклобутилдиметилкарбиноль ¹⁾ мною был получен циклический углеводород C_7H_{14} . Так как трудно было думать, чтобы в условиях опыта тетраметиленовое кольцо могло остаться без изменения, то, в виду отличия полученного углеводорода от метилциклогексана, было высказано предположение, что образование углеводорода сопровождается изомеризацией четырехчленного кольца в пятичленное. Тогда же было указано, что для выяснения степени устойчивости тетраметиленового кольца в условиях описанных опытов, было бы интересно изучить отношение к йодистоводородной кислоте тетраметиленкарбоновой кислоты.

Настоящая статья и представляет результат опытов восстановления тетраметиленкарбоновой кислоты, сделанных в указанном направлении.

В реакцию была взята совершенно чистая тетраметиленкарбоновая кислота с точкой кипения $195,5—196^\circ$ при 760 мм.

Кислота нагревалась в запаянных трубках с йодистоводородной кислотой уд. вѣс. 1,96 при $200—210^\circ$ в течении 9 часов. На 2,5 к. с. тетраметиленкарбоновой кислоты бралось 25 к. с. йодистоводородной кислоты.

Содержимое трубок разбавлялось водой, йод обезцвѣчивался прибавлением кислого сульфатнокислого натрия в избыток; нейтральные продукты, отгонялись с водяным паром.

Из 5 к. с. тетраметиленкарбоновой кислоты, взятой в реакцию нейтральных продуктов получено всего 0,2 к. с. Вещество имеет углеводородный запах; его точка кипения около 150° .

¹⁾ Ж. 37, 516.

Для выдѣленія кислотныхъ продуктовъ восстановления остатокъ отъ перегонки съ водянымъ паромъ перегонялся, пока не отогналось около половины жидкости; отгонъ нейтрализованъ ѣдкимъ натромъ и выпаренъ. Послѣ прибавленія сѣрной кислоты, выдѣлившаяся органическая кислота извлечена легкимъ петролейнымъ эфиромъ (т. к. 34—50°); петролейный растворъ высушенъ сѣрнокислымъ натріемъ. Послѣ отгонки петролейнаго эфира оставшаяся кислота была перегнана. Получено 3 гр. кислоты съ постоянной точкой кипѣнія 186,4—187° при 768 мм. При повторныхъ перегонкахъ температура кипѣнія не измѣнялась, точно также не измѣнялся и удѣльный вѣсъ.

Опредѣленіе удѣльнаго вѣса.

Вѣсъ вещества при 20°=0,8703 гр.

Вѣсъ воды при..... 0°=0,9182 гр.

$$d_{\frac{20}{0}}=0,9478$$

Показатель преломленія..... $n_{20}=1,4105$

Молекулярное свѣтопреломленіе. $R^2=26,69$

Вычислено для C_5H_9COOH $R^2=26,82$

Физическія свойства кислоты соответствуютъ *нормальной* валерьяновой кислотѣ:

т. к. 186—186,4°; $d_{20}=0,9415$.

Известковая соль кристаллизуется въ характерныхъ для нормальной валерьяновой кислоты пластинкахъ съ одной частицей кристаллизационной воды. При нагреваніи насыщеннаго раствора соли до 70° растворъ начинаетъ мутиться и выдѣляетъ кристаллы известковой соли. Такое уменьшеніе растворимости также характерно для известковой соли нормальной валерьяновой кислоты.

При высушиваніи 0,5540 гр. соли при 125° получено 0,0384 гр. H_2O .

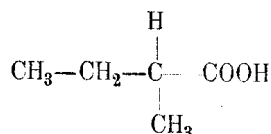
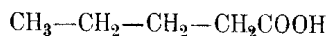
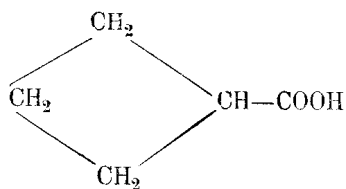
Получено	Вычислено для $(C_5H_9O_2)_2Ca \cdot \frac{1}{2}H_2O$
H_2O 6,93.	H_2O —6,92.

0,2328 гр. безводной соли дали 0,0544 гр. CaO

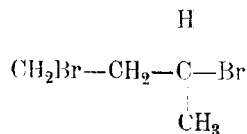
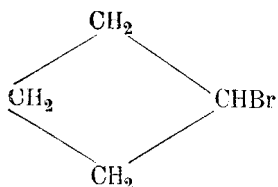
Получено	Вычислено для $(C_5H_9O_2)_2Ca$
Ca 16,70	Ca 16,51.

Образованіе нормальной валерьяновой кислоты показываетъ, что разрывъ кольца совершается по мѣсту связи ближайшей къ карбоксилу;

при разрывѣ по другому направлению получалась бы метилэтилуксусная кислота:



Второе направлениe реакціи было бы аналогично превращенію бромциклобутана при дѣйствии бромистаго водорода въ 1,3-дибромбутанъ (Перкинъ):



Возможно, что α -бромтетраметиленкарбоновая кислота при гидрогенизаціи перейдетъ въ метилэтилуксусную кислоту. Выясненію этого вопроса будетъ посвящено ближайшее изслѣдованіе.

Изъ результатовъ настоящихъ опытовъ видно, что при описанныхъ условіяхъ гидрогенизаціи подвергается почти исключительно ядро тетраметиленкарбоновой кислоты.

Такъ какъ карбоксильная группа въ моментъ разрыва кольца остается безъ измѣненія, то этимъ исключается всякая возможность возникновенія пятичленаго кольца, и возстановленіе приводитъ къ образованію открытой углеродной цѣпи. При возстановленіи іодистымъ водородомъ циклобутилдиметилкарбинола (Кижнеръ) и циклобутилдиэтилкарбинола (Кижнеръ и Амозовъ) ¹⁾ образуются исключительно циклическіе углеводороды C_7H_{14} и C_9H_{18} .

Такъ какъ нѣтъ никакихъ основаній думать, чтобы тетраметиленовое кольцо указанныхъ соединеній по степени прочности относительно іодистаго водорода сколько-нибудь существенно отличалось отъ ядра тетраметиленкарбоновой кислоты, то образованіе циклическихъ углеводородовъ, а не параффиновъ, никоимъ образомъ не можетъ быть объяснено сохраненіемъ въ этомъ случаѣ тетраметиленоваго кольца.

Разрывъ тетраметиленоваго кольца происходитъ также и въ этихъ случаяхъ, но онъ не ведетъ только къ образованію открытыхъ цѣпей,

¹⁾ Ж. 37,517.

какъ въ случаѣ тетраметиленкарбоновой кислоты, а приводитъ къ возникновенію новыхъ болѣе стойкихъ циклическихъ системъ.

Въ этихъ случаяхъ едва-ли и происходитъ полный разрывъ тетраметиленоваго кольца въ смыслѣ образованія какого-либо реального соединенія съ открытой углеродной цѣпью; скорѣе можно думать, что въ моментъ разрыва кольца, образующаяся открытая цѣпь по своей конфигураціи ближе стоитъ къ замкнутой группировкѣ (пятичленной или шестичленной), чѣмъ къ реальной открытой цѣпи, въ силу чего такая разомкнутая или, вѣрнѣе, полуразомкнутая цѣпь, минуя стадію реального существованія жирнаго соединенія, переходитъ прямо въ другую циклическую систему.

Такимъ толкованіемъ проще всего объясняются тѣ случаи образованія циклическихъ соединеній, при которыхъ, съ большимъ вѣроятіемъ, слѣдовало бы ожидать образованія соединеній жирнаго ряда.
