

Инд. № ~~11939~~

АММІАЧНЫЯ СОЕДИНЕНІЯ
ВАЛЕРІАНОВАГО АЛЬДЕГИДА.

Госуд. науч.-иссл. центр
Биол. химии
И. Т. О. - В. С. Н. Х.

ПРОВЕРЕНО
1938

1938
ПРОВЕРЕНО

ПРОВЕРКА
ХГНБ (1949)

Государственная
НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
— Н.К.Т.П. —

101/14 547/0821
1935. 547
X Л. 93

СВЕРЕНО
Леваш.

[54 (082)]

АММИАЧНЫЯ

СОЕДИНЕНІЯ

ВАЛЕРІАНОВАГО АЛЬДЕГИДА.

ИЗСЛѢДОВАНИЕ

Н. ЛЮБАВИНА.

~~Проверено
1938 г.~~

59/9

САНКТ-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Министерства Путей Сообщенія, (А. Бенке),
по Фонтанкѣ № 99.

1874.

1875

По опредѣленію Физико-Математическаго факультета печатать дозволяется.
11 Ноября 1873 г.

Деканъ факультета *А. Бекетовъ.*

Альдегиды даютъ многочисленныя и разнообразныя амміачныя соединенія, имѣющія часто совершенно особенный характеръ, рѣзко отличающій ихъ отъ другихъ амміачныхъ производныхъ: аминовъ, амидовъ, амміачныхъ солей и такъ называемыхъ молекулярныхъ присоединеній амміака. Вещества эти стали извѣстны въ одно время съ альдегидами, слѣдовательно въ тридцатыхъ годахъ нашего столѣтія. Одно изъ нихъ, уксусный альдегидъ-амміакъ, играло даже важную роль въ исторіи самихъ альдегидовъ, потому-что, будучи кристаллическимъ веществомъ, онъ послужилъ къ выдѣленію уксуснаго альдегида изъ смѣси продуктовъ окисленія спирта и къ полученію его въ первый разъ въ чистомъ видѣ. Около того-же времени или нѣсколько позже открыты были различныя, частію амміачныя, частію ціанистыя производныя бензойнаго альдегида, изслѣдованныя, впрочемъ, въ началѣ очень дурно, получившія невѣрныя формулы, и т. п. Затѣмъ, до пятидесятихъ годовъ вопросъ объ амміачныхъ производныхъ альдегидовъ мало двигался впередъ. Въ пятидесятихъ и шестидесятихъ годахъ добыто было много фактовъ относительно этой группы соединеній. Изученъ былъ акролеинъ-амміакъ, выдѣлены продукты разложенія уксуснаго альдегидъ-амміака, получены сочетанія альдегидовъ съ аминами и амидами, наконецъ открыты безкислородные алдины ¹⁾, пиколинъ, коллидинъ, параконинъ. Это послѣднее

¹⁾ Алдинами я буду называть, ради краткости, всѣ альдегидъ-амміачныя производныя. Слово *алдинъ* уже имѣетъ нѣкоторое право гражданства въ наукѣ; п. ч. Либихъ и Велеръ ввели слово *тіалдинъ*, потомъ употреблялись *карботіалдинъ*, *гидроціаналдинъ*, *оксалдинъ*.

открытие, въ которомъ принимали участіе Клаусъ, Адоръ, Шиффъ, но главная заслуга принадлежала Байеру¹⁾, придало альдегидо-аммиачнымъ соединеніямъ особенный интересъ, п. ч. неожиданно указало связь съ альдегидами различныхъ алкалоидовъ, прежде того извѣстныхъ, но о конституціи которыхъ ничего не знали. На первый разъ этимъ путемъ познакомились ближе съ алкалоидами костнаго масла, полученными при сухой перегонкѣ костей и другихъ животныхъ веществъ, а также при дѣйствіи щелочей на сложные природные алкалоиды, напр. цинхонинъ, и при перегонкѣ горючихъ сланцевъ. Затѣмъ уже Шиффъ сталъ отыскивать связь между природнымъ алкалоидомъ кониномъ и маслянымъ альдегидомъ. Опытъ, однако, не подтвердилъ этой связи, п. ч. алкалоидъ, полученный искусственно изъ маслянаго альдегида, оказался негождественнымъ, а только изомернымъ съ кониномъ, извлекаемымъ изъ растенія *Conium maculatum*. Нужно, впрочемъ, замѣтить, что и здѣсь, какъ всегда въ экспериментальныхъ наукахъ, фактическому открытію предшествовалъ рядъ догадокъ, изъ которыхъ самая первая была высказана Либихомъ и Велеромъ, по поводу изслѣдованія талдина въ сороковыхъ годахъ.

Еще до синтезовъ летучихъ алкалоидовъ изъ альдегидовъ альдегидъ-аммиаки уже употреблялись для синтезовъ, не менѣе интересныхъ. Исходя изъ альдегидъ-аммиака получили аланинъ, а исходя изъ валераль-аммиака получили лейцинъ, вещество, замѣчательное тѣмъ, что представляетъ одинъ изъ обыкновеннѣйшихъ продуктовъ разложенія бѣлковыхъ веществъ.

Понятно уже изъ этихъ двухъ фактовъ, какой интересъ представляютъ альдегидо-аммиачныя соединенія. Я прибавлю къ этому еще нѣсколько замѣчаній. Среди алдиновъ попадаются вещества представляющія съ перваго взгляда замѣчательное сходство съ бѣлковыми веществами. Таковъ акролеинъ-аммиакъ. Сходство это до того велико, что объ немъ упоминаютъ всѣ изслѣдователи, имѣвшіе съ

¹⁾ Который первый доказалъ связь между альдегидами и летучими алкалоидами экспериментальнымъ путемъ.

нимъ дѣло. Я долженъ, впрочемъ, замѣтить, что сходство это все-таки весьма общаго характера. Акролеинъ-аммиакъ на столько-же похожъ на бѣлковыя вещества, на сколько походитъ на нихъ студенистый гидратъ глиозема, или даже гидратъ окиси желѣза. Хотя акролеинъ-аммиакъ тоже очень измѣнчивъ, даже при обыкновенной температурѣ, и эти измѣненія, какъ и у бѣлковыхъ веществъ, совершаются очень медленно, но характеръ ихъ совершенно иной; п. ч. большая часть превращеній бѣлковыхъ веществъ сводится на *фиксированіе* воды, при чемъ окончательными продуктами являются лейцинъ, тирозинъ; тогда какъ акролеинъ-аммиакъ постепенно *выдѣляетъ* воду, слѣдовательно, въ химическомъ смыслѣ подвергается процессу прямо противоположному, при чемъ окончательнымъ продуктомъ вѣроятно бываетъ пиколинъ. Этотъ процессъ медленнаго превращенія при обыкновенной температурѣ доказанъ также на альдегидъ-аммиакахъ уксусномъ и валеріановомъ. Характеръ процесса для уксуснаго альдегидъ-аммиака еще не опредѣленъ, тогда какъ для валеріановаго альдегидъ-аммиака я надѣюсь доказать нижеслѣдующими фактами, что онъ состоитъ тоже въ постепенномъ выдѣленіи воды. Эта измѣнчивость альдегидъ-аммиаковъ, по моему мнѣнію, заслуживаетъ большаго вниманія и изученія. Кромѣ того интереса, который она имѣетъ наравнѣ съ измѣнчивостью разныхъ гидратовъ, здѣсь важно еще то, что эти, такъ сказать, самопроизвольныя измѣненія совершаются надъ азотистыми органическими веществами; во вторыхъ, тѣ сложныя азотистыя вещества, которыя такимъ-же образомъ измѣняются въ организмахъ, представляютъ и нѣкоторыя другія точки прикосновенія съ альдегидами¹⁾.

Я изучалъ алдины валеріановаго альдегида. До меня были извѣстны

¹⁾ Выше было упомянуто объ образованіи пиколина и коллидина при сухой перегонкѣ и лейцина, стоящаго въ связи съ валералемъ, при реакціяхъ гидратации бѣлковыхъ веществъ. Здѣсь же прибавлю, что при окисленіи послѣднихъ полученъ цѣлый рядъ жирныхъ альдегидовъ, а также бензойный. Такимъ образомъ почти при всѣхъ разложеніяхъ бѣлковыхъ веществъ получаютъ либо альдегиды, либо ихъ производныя.

валераль-аммиакъ, $C_5H_{10}O.NH_3$, открытый Келлеромъ, и триоксамилденъ, $(C_5H_{10}O)_3NH_3$, открытый Эрдманномъ. Мною-же были получены алкалоиды $C_{15}H_{27}N$ (валеритринъ) и $C_{15}H_{29(31)}N$ (идровалеритринъ), а также сдѣлано вѣроятнымъ существованіе новыхъ оксалдиновъ валерала²⁾. Къ описанію этихъ соединеній я прибавляю также описаніе болѣе сложныхъ аммиачныхъ сочетаній валерала (съ анилиномъ и пр.), воспроизводя только показанія другихъ авторовъ, а затѣмъ представляю общій обзоръ альдегидо-аммиачныхъ соединеній.

²⁾ Часть этихъ экспериментальныхъ изслѣдованій была уже напечатана въ Журналѣ Химическаго Общества за 1873 г.

Аммиачныя производныя валерала.

Валераль-аммиакъ $C_5H_{10}O.NH_3$ ¹⁾. Валераль - аммиакъ образуется при дѣйствіи воднаго или спиртоваго аммиака на валераль при обыкновенной температурѣ. При употребленіи воднаго аммиака онъ выдѣляется, при употребленіи спиртоваго получается въ растворѣ. Валераль вытѣсняетъ углекислоту изъ углекислаго аммиака на холоду, совершенно такимъ образомъ, какъ это дѣлала-бы какая-нибудь кислота; причемъ образуется также валераль-аммиакъ. Чистый валераль, получаенный окисленіемъ амиловаго спирта броженія (заключающаго, по Эрленмейеру, изопропилную группу) при взбалтываніи съ воднымъ аммиакомъ тотчасъ тускнѣетъ, нагревается и превращается въ безцвѣтную кристаллическую массу воднаго валераль-аммиака. Если-же валериановый альдегидъ, какъ это часто бываетъ при приготовленіи его изъ амиловаго спирта, не чистъ²⁾, содержитъ различные, высоко-

¹⁾ Keller, Liebig's An. 72, 34; 1849. — Beissenhertz, ib. 90, 109; 1854. — Limpricht, ib. 94, 243; 1855. — Ebersbach, ib. 106, 262; 1858. — H. Strecker, ib. 130, 217; 1864. — J. Erdmann, ib. 130, 211; 1864. — Kohler, ib. 134, 366. — Schröder, Berl. Ber. 1871, 468.

²⁾ Приготовленіе чистаго валериановаго альдегида изъ амиловаго спирта не совсемъ легко. Какъ извѣстно, его выдѣляютъ изъ смѣси продуктовъ окисленія амиловаго спирта взбалтываніемъ съ насыщеннымъ растворомъ кислаго сѣрнисто-кислаго натра. Полученную кристаллическую массу прожимаютъ въ бумагу. Совершенно сухая на видъ, прожатая масса содержитъ много высококипящихъ маслянистыхъ продуктовъ, которые впитаны ею и которые невозможно удалить прожиманіемъ. Если эту массу перегнать съ растворомъ соды, то изъ дистилата, при перегонкѣ его съ термометромъ, ниже 100° перейдутъ какіе-нибудь 50—60%; все остальное кипитъ выше (валераль кипитъ при 93°). Поэтому необходимо или

кипящие продукты, то хотя жидкость мутнѣетъ и замѣтное нагрѣваніе происходитъ, но кристалловъ или вовсе не образуется, или образуются они очень медленно, въ теченіи дней и недѣль стоянія при обыкновенной температурѣ. Вѣроятно въ этомъ случаѣ валераль-амміакъ растворяется въ маслѣ, частію-же можетъ быть образуется онъ при медленномъ превращеніи какихъ-нибудь продуктовъ уплотненія обратно въ валераль, напр. его полимера. Что отсутствіе кристалловъ основывается по крайней мѣрѣ отчасти на раствореніи валераль-амміака въ маслѣ, видно изъ показанія Еберсбаха, по которому валераль, полученный окисленіемъ амилового спирта, не давалъ кристалловъ при стояніи съ воднымъ амміакомъ, но кристаллы получились тотчасъ, когда 1 объемъ валерала былъ обработанъ 1000 объемами воды, и къ этой жидкости прибавленъ амміакъ. Вѣроятно вода извлекла валеріановый альдегидъ изъ смѣси его съ высококипящими, нерастворимыми въ водѣ, маслами, и такимъ образомъ съ амміакомъ реагировалъ чистый валераль. Кристаллы, получаемые при дѣйствіи воднаго амміака на валераль, по анализамъ Г. Штреккера и опредѣленіямъ плотности пара Шредера, имѣютъ составъ:



перекристаллизовывать изъ теплой воды соединеніе валерала съ сѣрнистокислымъ натромъ, что сопряжено съ большою потерей, или промывать сухую массу эфиромъ, какъ это показали еще Герм. Штреккеръ. Промывка эфиромъ большихъ массъ вещества продолжается очень долго, п. ч. масло удерживается очень упорно; и все-таки получается изъ нея несовсѣмъ чистый альдегидъ, который необходимо еще очистить перегонкою съ термометромъ. Казалось-бы, что можно избавиться отъ высококипящаго масла простымъ раствореніемъ сульфитнаго соединенія въ теплой водѣ и фильтрованіемъ. Дѣйствительно, при раствореніи въ теплой водѣ всплываютъ капли масла; но перегонки совершенно прозрачнаго филтратъ съ содою показали мнѣ, что получается почти столь-же нечистый продуктъ, какъ и безъ фильтрованія. Очевидно, что масла эти растворяются въ водномъ растворѣ сульфитнаго соединенія валерала. Я пробовалъ также выдѣлять валераль изъ продуктовъ окисленія амилового спирта фракціонированіемъ безъ предварительной обработки $NaHSO_3$, но это не представляетъ выгоды, п. ч. смѣсь очень сложная и раздѣляется чрезвычайно трудно; даже самыя высшія фракціи, переходящія около 200° , при взбалтываніи съ растворомъ $NaHSO_3$ даютъ кристаллы и повидимому содержатъ валераль.

По Келлеру (который имѣлъ валераль, полученный окисленіемъ бѣлковыхъ веществъ) валераль-амміакъ теряетъ кристаллизационную воду въ эксикаторѣ надъ смѣсью сухаго гидрата извести съ нашатыремъ (онъ приводитъ анализъ обезвоженнаго валераль-амміака). По Г. Штреккеру валераль-амміакъ обезвоживается расплавленіемъ. При нагрѣваніи онъ плавится и раздѣляется на два слоя; нижній, говоритъ Г. Штреккеръ, представляетъ воду, а верхній—безводный валераль-амміакъ, который, по охлажденіи, кристаллизуется отдѣльно отъ нижняго слоя. Онъ тоже приводитъ анализъ, полученнаго такимъ образомъ безводнаго валераль-амміака, $C_5H_{10}O.NH_3$.

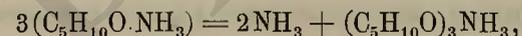
По моимъ наблюденіямъ, валераль, кипѣвшій $90-96^\circ$, при взбалтываніи съ 6—7 объемами воднаго амміака, тотчасъ нагрѣвается и мутнѣетъ, и затѣмъ вскорѣ застываетъ вся жидкость съ верха до низу въ бѣлую кристаллическую массу, такъ-что при опрокидываніи сосуда ничего не выливается. Масла въ этомъ случаѣ не замѣчаются, Полученные кристаллы плавилась при $56-58^\circ$ и по охлажденіи снова кристаллизовались иглами. При плавленіи валераль-амміака въ водяной банѣ получается 2 слоя. Верхній слой иногда кристаллизуется по охлажденіи безъ остатка; иногда-же не кристаллизуется или кристаллизуется очень несовершенно. Но въ такомъ случаѣ стоитъ только облить его небольшимъ количествомъ воды, какъ вся масса разогрѣвается и превращается въ сухое бѣлое кристаллическое вещество, представляющее всѣ свойства обыкновеннаго валераль-амміака.

Валераль-амміакъ водный представляетъ иногда довольно крупныя, твердые кристаллы, безцвѣтные, прозрачныя и блестящія, съ ромбоэдрическимъ хабитусомъ. Они имѣютъ особенный ароматическій запахъ, непохожій на запахи валерала и амміака. Будучи оставлены въ открытомъ сосудѣ, они улетучиваются (при обыкновенной температурѣ) безъ остатка и довольно скоро. Во время плавленія при $50-60^\circ$, они разлагаются не только на воду и безводный валераль-амміакъ, но и дальше. По моимъ наблюденіямъ нижній слой расплавленнаго вещества представляетъ воду, содержащую въ растворѣ много амміака. Изъ верхняго-же слоя, при нагрѣваніи его въ водяной

банѣ, ясно видно выдѣленіе амміака въ видѣ мелкихъ пузырьковъ газа. Я расплавилъ валераль-амміакъ въ водяной банѣ, слилъ верхній слой и дигерировалъ его недолгое время съ кусками ѣдкаго кали въ водяной банѣ для удаленія воды. Масло, слитое съ ѣдкаго кали, при обработкѣ водою кристаллизовалось довольно скоро, слѣдовательно состояло главнымъ образомъ изъ неразложеннаго, безводнаго валераль-амміака. Другая-же порція этого, обезвоженнаго ѣдкимъ кали валераль-амміака, была подвергнута перегонкѣ на голомъ огнѣ. Въ началѣ нагрѣванія, задолго раньше того, какъ термометръ въ парахъ показываетъ 100°, начинается изъ масла сильное выдѣленіе амміака. При усиленіи нагрѣванія выдѣленіе пузырьковъ все усиливается и переходитъ въ кипѣніе. Перегонка начинается немного выше 100°, но термометръ поднимается непрерывно до 250°. Дистилатъ прозрачный, жидкій и почти безцвѣтный. Первые капли его содержали еще немного воды въ видѣ мути, которая при стояннн превратилась въ кристаллы. Весь-же остальной дистилатъ представлялъ растворъ безводнаго валераль-амміака въ алкалоидѣ Эрдманна, описаннымъ дальше и имѣющемъ составъ $(C_5H_{10}O)_3NH_3$. Запаха валерала во время перегонки не было замѣтно. Что дистилатъ состоялъ главнымъ образомъ изъ смѣси валераль-амміака и алкалоида Эрдманна, заключаю я изъ слѣдующихъ 3 реакцій. Небольшая порція, облитая на часовомъ стеклѣ водою, образовала черезъ 3 часа кристаллическую окраину, между тѣмъ какъ большая часть масла осталась безъ измѣненія. Въ спиртовомъ растворѣ пикриновой кислоты дистилатъ растворялся безъ остатка, затѣмъ тотчасъ начиналось выдѣленіе зернистаго желтаго осадка, кристаллизующагося изъ спирта въ ромбическихъ пластинкахъ и представляющаго всѣ свойства пикриноваго амміака. Третья порція при обработкѣ соляною кислотою средней крѣпости дала бѣлый клочковатый осадокъ хлористоводородной соли алкалоида Эрдманна и вмѣстѣ съ тѣмъ запахъ валерала.

Это отношеніе валераль-амміака къ нагрѣванію можетъ показаться противорѣчащимъ показаніямъ Шредера, по которымъ безводный валераль-амміакъ имѣетъ при 100° плотность пара 52,16 (опред.

по сп. Гофманна), тогда какъ формула $C_5H_{10}O.NH_3$ требуетъ 51,5,—однимъ словомъ нормальную плотность пара. Я не повторялъ опредѣленій Шредера, но думаю, что это противорѣчіе можно объяснить тѣмъ, что разложеніе валераль-амміака, во всякомъ случаѣ неполное при этой температурѣ въ короткое время, происходитъ по слѣдующему уравненію:



изъ котораго видно, что объемъ пара при разложеніи долженъ оставаться безъ измѣненія, потому-что 3 частицы были и 3 получилось.

Разложеніе валераль-амміака въ томъ же направленіи происходитъ, кажется, и при долгомъ сохраненіи его въ банкѣ съ притертою пробкою при обыкновенной температурѣ; потому что обыкновенно мѣсяца черезъ 2 по его приготовленіи, онъ оказывался сильно смокшимъ, пропитаннымъ масломъ и съ измѣненнымъ запахомъ.

При перегонкѣ валераль-амміака водянымъ паромъ 100° первые дистилаты содержатъ большое количество кристалловъ этого вещества, а слѣдующіе дистилаты содержатъ желтое масло съ запахомъ алкалоидовъ изъ валерала. Первые дистилаты кромѣ кристалловъ содержатъ и масло, съ сильнымъ запахомъ валерала, между тѣмъ вода содержитъ много свободнаго амміака. При стояннн количество кристаллическаго вещества замѣтно возрастаетъ на счетъ масла. Такимъ образомъ при дѣйствіи воды при 100° къ вышеуказанному разложенію отъ теплоты присоединяется еще (вѣроятно подъ вліяніемъ сродства альдегида къ водѣ, такъ какъ альдегиды вообще обладаютъ стремленіемъ къ образованію гидратовъ) разложеніе на амміакъ и валераль—реакція, которой повидимому вовсе не происходитъ при сухомъ нагрѣваніи ¹⁾). Послѣ такого отношенія нагрѣтой воды уже понятно само собою, что при перегонкѣ съ кислотами валераль-амміакъ долженъ давать чистый валераль и амміачную соль взятой кислоты.

¹⁾ Образованіе валерала при нагрѣваніи валераль-амміака въ присутствіи воды при 100° уже наблюдалъ Эрдманъ, именно при нагрѣваніи обыкновеннаго (слѣд. воднаго) валераль-амміака въ запаянной трубкѣ до 100°.

Кислоты разлагают валераль-аммиакъ однако уже и при обыкновенной температурѣ. Г. Штреккеръ показалъ, что валераль-аммиакъ растворяется легко въ соляной кислотѣ, и при испареніи этого раствора въ эксикаторѣ получаютъ прозрачныя, безцвѣтные листоватые кристаллы, содержащіе HCl , NH_3 и валераль и представляющіе вѣроятно хлористо-водородный валераль-аммиакъ. Я много разъ повторялъ этотъ опытъ и мнѣ только разъ удалось получить въ эксикаторѣ подобные листоватые кристаллы, которые при дальнѣйшемъ стояніи (надъ CaCl_2) совершенно вывѣтрились. Въ другихъ же случаяхъ я получалъ только этотъ конечный результатъ, т. е. нашатырь съ небольшою примѣсью маслянистаго вещества. Валераль-аммиакъ растворяется въ слабой соляной кислотѣ не съ выдѣленіемъ, а съ поглощеніемъ (слабымъ) тепла. Онъ растворяется очевидно, какъ таковой, а не вслѣдствіе образованія хлористаго аммонія, потому что валераль плохо растворимъ въ водномъ растворѣ нашатыря; но затѣмъ мало по малу происходитъ реакція между аммиакомъ и соляною кислотою, и валераль выдѣляется. Поэтому мнѣ случалось не разъ наблюдать, какъ хлористоводородные растворы валераль-аммиака, сначала прозрачныя и безъ запаха, черезъ $1/2$ часа или раньше начинали сильно пахнуть валералемъ, мутнѣли, и выдѣляли капли безцвѣтнаго масла, всплывавшаго на верхъ. При выпариваніи хлористоводороднаго раствора на водяной банѣ получается почти чистый нашатырь, ни смоль, ни высококипящихъ маселъ при этомъ не образуется, по крайней мѣрѣ въ тѣхъ случаяхъ когда опытъ дѣлается въ маломъ видѣ. Понятно изъ этого и отношеніе хлористоводороднаго раствора къ хлористой платинѣ. Если къ свѣже-приготовленному хлористоводородному раствору чистаго валераль-аммиака, не успѣвшему еще помутнѣть, прибавить крѣпкаго раствора хлористой платины; то сначала не замѣчается ни малѣйшей муты, и только спустя нѣсколько минутъ начинаютъ выдѣляться на стѣнкахъ и на поверхности отдѣльные кристаллы нашатырной платины, и тогда, при растираніи палочкою, жидкость мало по малу мутнѣетъ. Выдѣляющійся же желтый

осадокъ есть ничто иное, какъ нашатырная платина (найдено 43,7% Pt вычислено 44,2).

Въ то время, какъ валераль-аммиакъ такъ непостояненъ относительно кислотъ, щелочи на него повидимому вовсе не дѣйствуютъ. Крѣпкое водное кали на холоду не выдѣляетъ аммиака. При продолжительномъ кипяченіи съ нимъ слышится только запахъ валераль-аммиака и по охлажденіи капли его, плавающія на поверхности, снова кристаллизуются. При кипяченіи же съ восходящимъ холодильникомъ въ теченіи нѣсколькихъ часовъ съ 30% ѣдкимъ кали масло теряетъ способность кристаллизоваться по охлажденіи. Это масло, хорошо промытое водою, при обработкѣ 20% соляною кислотою не растворяется въ ней, но выдѣляетъ тепло и превращается въ мягкій бѣлый осадокъ, представляющій всѣ свойства хлористоводородной соли алкалоида Эрдманна. Ёдкое кали, служившее въ этомъ опытѣ, по окончаніи его не содержало валеріановой кислоты. Такимъ образомъ при нагреваніи съ ѣдкимъ кали происходитъ таже самая реакція, какъ и при нагреваніи безъ ѣдкаго кали: выдѣляется аммиакъ и образуется алкалоидъ Эрдманна.

Валераль-аммиакъ разлагается также спиртомъ. Въ 95% спиртѣ онъ растворяется съ сильнымъ охлажденіемъ, съ болѣе значительнымъ, чѣмъ при раствореніи въ соляной кислотѣ. Растворъ, имѣющій сначала запахъ спирта, чрезъ нѣкоторое время пріобрѣтаетъ явственный запахъ аммиака. Точно также валераль-аммиакъ растворяется съ сильнымъ охлажденіемъ въ спиртовомъ растворѣ пикриновой кислоты, и этотъ растворъ выдѣляетъ чрезъ нѣсколько минутъ желтый кристаллическій осадокъ пикриновокислаго аммиака ¹⁾. Свѣже-приготовленный спиртовой растворъ валераль-аммиака способенъ образовывать вновь кристаллы этого соединенія или при испареніи на часовомъ стеклѣ, или при вливаніи въ воду; но иногда и свѣже-приготовлен-

¹⁾ Кристаллизующійся изъ горячаго спирта въ неправильныхъ шестиугольныхъ пластинкахъ, довольно хорошо растворимыхъ (безъ выдѣленія масла или запаха) въ горячей водѣ и выдѣляющихся по охлажденіи въ видѣ тонкихъ длинныхъ иглъ.

ный растворъ, по неизвѣстнымъ мнѣ причинамъ, давалъ при испареніи или разбавленіи водою масло, а не кристаллы. Но послѣ 2—3 недѣль стоянія при обыкновенной температурѣ спиртовой растворъ валераль-амміака не даетъ кристалловъ даже и въ томъ случаѣ, если онъ давалъ ихъ тотчасъ по приготовленіи раствора. Наконецъ свѣже-приготовленный спиртовой растворъ смѣшивается съ водною соляною кислотою безъ образованія мути (если валераль-амміакъ былъ чистъ) или осадка, но чрезъ 2—3 недѣли стоянія спиртовой растворъ даетъ съ соляною кислотою бѣлый аморфный осадокъ хлористоводородной соли Эрдманна. Изъ всего этого видно, что спиртовой растворъ валераль-амміака способенъ къ медленному, самопроизвольному превращенію при обыкновенной температурѣ совершенно въ томъ же направленіи, въ какомъ разлагается онъ при нагрѣваніи; т. е. сначала на амміакъ и $(C_5 H_{10}O)_3 NH_3$, а затѣмъ, какъ показано будетъ дальше, выдѣляется постепенно вода. Но рядомъ съ этимъ главнымъ процессомъ происходитъ, какъ кажется, и тотъ побочный, который наблюдалъ я при нагрѣваніи валерала со спиртовымъ амміакомъ, процессъ окисленія-возстановленія валерала. По крайней мѣрѣ въ одномъ случаѣ получилъ я при дѣйствіи спиртоваго амміака на валераль при обыкновенной температурѣ, въ теченіи 3 лѣтнихъ мѣсяцевъ, рядомъ съ солью алкалоида Эрдманна, другую хлористоводородную соль, представляющую мягкія иглы, растворимыя въ смѣси спирта и эфира. Эта соль, имѣвшая всѣ свойства хлористоводороднаго гидрвалеритрина (см. ниже), довольно трудно растворялась въ холодной водѣ, и водный растворъ давалъ съ ѣдкимъ кали эмульсію, а съ азотною кислотою клочковатый, кристаллическій, бѣлый осадокъ; она содержала 13,8% Cl (хлористоводородный гидрвалеритринъ требуетъ 13,5).

Валераль-амміакъ (водный) растворяется также въ эфирѣ и по испареніи эфира получается въ видѣ радіально расположенныхъ блестящихъ тонкихъ иголь. Измѣняется-ли онъ при сохраненіи въ эфирномъ растворѣ при обыкновенной температурѣ, навѣрное сказать не могу; но во всякомъ случаѣ эфирный растворъ постоянноѣ спиртоваго.

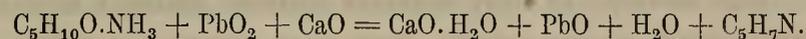
Въ водномъ ѣдкомъ кали валераль-амміакъ не растворимъ, въ спиртовомъ растворяется.

Валераль-амміакъ растворяется не только въ соляной и азотной кислотахъ, но также въ уксусной и водномъ растворѣ щавелевой. Растворы въ минеральныхъ кислотахъ, свѣжеприготовленные, выдѣляютъ съ амміакомъ опять кристаллы валераль-амміака. Хлористоводородный растворъ не даетъ никакихъ осадковъ двойныхъ металлическихъ солей валераль-амміака. Выше было указано, что хлористая платина осаждаетъ изъ него нашатырную платину. Сулема и азотно-кислая окись ртути вовсе не даютъ осадковъ. Азотнокислое серебро даетъ осадокъ хлористаго серебра, а по прибавленіи сюда амміака хлористое серебро растворяется, и выдѣляется мало по малу валераль-амміакъ въ видѣ блестящихъ, прозрачныхъ, довольно крупныхъ ромбоэдрическихъ кристалловъ. При этомъ не бываетъ ни малѣйшихъ слѣдовъ возстановленія. Серебро не возстановляется даже въ томъ случаѣ, если кипятить выдѣлившіеся кристаллы валераль-амміака съ ихъ маточнымъ растворомъ.

Спиртовой растворъ валераль-амміака, какъ показалъ Г. Штреккеръ, даетъ съ азотнокислымъ серебромъ бѣлый осадокъ. Попытки анализировать этотъ осадокъ мнѣ не удалось, п. ч. онъ совершенно почернѣлъ уже во время фильтрованія. Вѣроятно здѣсь получается серебрянное производное валераль-амміака, подобное тому, которое получилъ Либихъ изъ уксуснаго альдегидъ-амміака; по крайней мѣрѣ этотъ осадокъ при кипяченіи съ азотною кислотою, растворяется въ ней вполне и развиваетъ при этомъ запахъ валерала. Въ водномъ амміакѣ онъ тоже растворимъ съ выдѣленіемъ кристалловъ валераль-амміака.

Кромѣ вышеописанныхъ для валераль-амміака извѣстны еще слѣдующія реакціи. При дѣйствіи сѣрководорода въ присутствіи воды и амміака, даетъ валеротіалдинъ (Бейсенгирцъ); при дѣйствіи сѣрнистаго углерода на спиртовой растворъ даетъ карбовалералдинъ (Шредеръ); при дѣйствіи синильной кислоты даетъ — сочетаніе $C_{18} H_{33} N_5$ (Штреккеръ, Колеръ), а при кипяченіи съ съ синильною и соля-

ною кислотою лейцинъ, $C_6H_{13}NO$ (Лимприхтъ, Штреккеръ, Колеръ). По моимъ наблюденіямъ валераль-амміакъ при слабомъ нагрѣваніи съ безводною известью и перекисью свинца мгновенно возстановляетъ послѣднюю, образуя маслянистый дистилатъ съ сильнымъ запахомъ нитриловъ. Вѣроятно образуется *валеронитрилъ* по слѣдующей реакціи



Какъ извѣстно, валеронитрилъ образуется также при дѣйствіи окисляющихъ средствъ на лейцинъ и на бѣлковыя вещества.

Оксалдины валерала ¹⁾. Эрдманнъ получилъ нагрѣваніемъ валераль-амміака въ запаянной порубкѣ при 130° 6—8 часовъ алкалоидъ, составъ котораго, по анализу его хлоргидрата и хлороплатината, оказался $C_{15}H_{33}NO_3 = (C_5H_{10}O)_3NH_3$. Онъ выдѣлялся изъ маслянистаго продукта реакціи отгонкою изъ него водянымъ паромъ болѣе летучихъ частей и раствореніемъ остатка въ соляной кислотѣ, откуда при стояніи осаждалась его хлористоводородная соль въ видѣ бѣлыхъ корокъ. Эта соль растворяется въ спиртѣ и по сгущеніи раствора выдѣляется въ видѣ твердаго бѣлаго вещества, пропитаннаго масломъ. При нагрѣваніи до 100° она разлагается, теряетъ до 35% въ вѣсѣ, образуетъ нашатырь и вещество, растворимое въ эфирѣ. Свободное основаніе представляетъ безцвѣтное масло со слабымъ запахомъ, при нагрѣваніи запахъ его ѣдкій; при сухой перегонкѣ вещество разлагается. Основаніе, выдѣленное однажды изъ соли, по словамъ Эрдманна, даетъ при обработкѣ кислотами соли, труднѣе кристаллизующіяся (пропитанныя масломъ?), чѣмъ первоначально. Эрдманнъ назвалъ этотъ алкалоидъ *триоксамимиденомъ*.

Алкалоидъ съ тѣми же свойствами получилъ я изъ валераль-амміака, какъ было указано выше, при перегонкѣ его въ отсутствіи воды, при кипяченіи съ ѣдкимъ кали и наконецъ при стояніи его въ спиртовомъ растворѣ при обыкновенной температурѣ. Я получилъ

¹⁾ Erdmann, Lieb. An. 130, 211, 1855.

его также и по способу Эрдманна, нагрѣваніемъ воднаго валераль-амміака въ запаянной трубкѣ до 130° . По всей вѣроятности онъ образуется въ небольшомъ количествѣ даже и при простомъ плавленіи валераль-амміака ($50 - 60^\circ$). Во всѣхъ случаяхъ выдѣлялся этотъ алкалоидъ въ видѣ трудно растворимой хлористоводородной соли его, которая и анализировалась.

Приготовленія этой соли не всегда удаются, иногда получается очень чистый бѣлый осадокъ, иногда же образуется главнымъ образомъ желтое масло, а осадка очень мало. Я замѣтилъ, что лучше всего удастся полученіе этой соли, если спиртовой растворъ алкалоида, напр. продукты реакціи спиртоваго амміака на валераль при обыкновенной температурѣ (послѣ нѣсколькихъ мѣсяцевъ стояніи), вливается небольшими порціями (около 5 куб. с.) въ нѣсколько объемовъ разбавленной соляной кислоты (я бралъ 5% HCl), налитую въ небольшіе стаканчики. Обыкновенно образовалась тотчасъ бѣлая эмульсія, которая при взбалтываніи растворялась. При этомъ замѣчалось слабое нагрѣваніе и запахъ валерала (даже послѣ 4 мѣсяцевъ реакціи валерала со спиртовымъ амміакомъ). Вскорѣ жидкость опять начинаетъ мутиться и выдѣляетъ много бѣлаго осадка на днѣ, на стѣнкахъ стакана и на поверхности жидкости. Этотъ осадокъ подъ микроскопомъ обыкновенно представляетъ бѣлые, не прозрачныя, правильныя шарики; когда жидкость очень разбавлена и осадокъ образуется медленно, шарики на столько крупны, что видны биваютъ простымъ глазомъ. Въ болѣе крѣпкой соляной кислотѣ осадокъ получался въ видѣ бѣлыхъ творожистыхъ хлопьевъ, похожихъ на хлористое серебро. Для удаленія масла, которое, какъ я упомянулъ, очень часто выдѣляется вмѣстѣ съ осадкомъ, онъ промывался эфиромъ; до обработки эфиромъ онъ промывался водою и сушился при обыкновенной температурѣ. Такимъ образомъ получался легкій, бѣлый порошокъ, очень маркій, трудно смачиваемый водою и, какъ кажется, отчасти разбухающій въ ней. Въ холодной водѣ онъ мало растворимъ, при нагрѣваніи растворяется въ большомъ количествѣ; но для полного растворенія необходимо его растереть съ

водою, при этомъ стѣнки стакана покрываются тонкимъ слоемъ маслянистаго вещества и перестаютъ смачиваться. Во время растворенія замѣчается явственный запахъ валерала; между тѣмъ какъ сухой порошокъ не имѣетъ никакого запаха. Вѣроятно нѣкоторая часть соли разлагается водою на нашатырь и валераль.

При сухомъ нагрѣваніи это вещество легко плавится и превращается въ желтое вязкое вещество, которое по охлажденіи не затвердѣваетъ. Если вести нагрѣваніе въ капиллярной трубкѣ въ ваннѣ изъ сѣрной кислоты, какъ это обыкновенно дѣлается при опредѣленіи точки плавленія, то вещество различныхъ приготовленій плавится при 112, 113, 115°. Но здѣсь точка плавленія есть вмѣстѣ съ тѣмъ и температура полного разложенія, потому неудивительно, что вещество, которое при первомъ нагрѣваніи оставалось твердымъ при 111°, при новомъ нагрѣваніи (послѣ охлажденія до обыкновенной температуры) плавилось около 100°. Прямой опытъ показалъ мнѣ, что если продержать это вещество 5 минутъ при 100°, то по окончаніи этого времени оно начинаетъ медленно плавиться и наконецъ совсѣмъ расплавляется. Извѣстно, что для разложенія веществъ обыкновенно не существуетъ такихъ постоянныхъ температуръ, какъ точки плавленія, потому что при разложеніи существенную роль играетъ время нагрѣванія, такъ что долгое нагрѣваніе при болѣе низкой температурѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ замѣнить вполне короткое нагрѣваніе при болѣе высокой ¹⁾.

Анализы пробъ различнаго приготовленія не дали мнѣ согласныхъ чиселъ, и не подходили ни къ какой простой формулѣ. По сличеніи ихъ между собою и съ анализомъ Эрдманна, я пришелъ къ тому заключенію, что эти хлористоводородные осадки, получаемые изъ продуктовъ начальнаго разложенія валераль-амміака, представляютъ главнымъ образомъ смѣсь хлористоводородныхъ солей двухъ алкалоидовъ: алк. Эрдманна, $C_{15}H_{33}NO_3$ и перваго продукта обезвоживанія, алкалоида $C_{15}H_{31}NO_2$.

¹⁾ См. Berthelot, An. Chim. Phys. 1869. v. 14, p. 147, 150.

1) Хлористоводородная соль приготовлена стояніемъ въ запаянныхъ трубкахъ валерала съ двойнымъ объемомъ спиртоваго амміака при обыкновенной температурѣ въ теченіи 4 лѣтнихъ мѣсяцевъ, нагрѣваніемъ 5 часовъ въ водяной банѣ и обработкою 5% соляною кислотою. Промытое эфиромъ вещество, послѣ сушенія въ эксикаторѣ, содержало 12,2% Cl (0,3392 гр. вещества дали 0,1635 AgCl и 0,0028 Ag).

2) HCl—соль изъ той же смѣси спиртоваго амміака и валерала, стоявшихъ 6 мѣсяцевъ, и ненагрѣвавшихся послѣ того, приготовлена такимъ образомъ, что спиртовая жидкость вливалась въ воду, выдѣленное масло промывалось водою нѣсколько разъ, и спустя 2 сутокъ по выдѣленіи изъ раствора обрабатывалось 5% соляною кислотою. Выдѣлившаяся соль промывалась водою и эфиромъ и сушилась въ эксикаторѣ. 0,2430 вещества дали при сожженіи съ окисью мѣди 0,5365 CO₂ и 0,2475 H₂O или 60,2 C и 11,31 H.

0,2355 того-же препарата при сожженіи съ PbCrO₄ дали 0,5260 CO₂ и 0,2400 H₂O или 60,9C и 11,32 H.

0,3030 того-же вещества дали 0,1440 AgCl и 0,0053 Ag или 12,3% Cl.

0,3085 того-же вещества при сожженіи съ PbCrO₄ дали 12,5 куб. с. N при 17°, барометръ 752,5 мм. и высотъ внутренняго столба воды 100 мм.; или 4,6% N.

3) HCl—соль приготовлена по вышеизложенному способу вливаніемъ небольшихъ порцій спиртоваго раствора въ соляную кислоту. Алкалоидъ представлялъ продуктъ 8 мѣсячной реакціи при обыкновенной температурѣ той-же смѣси спиртоваго амміака съ валералемъ, какъ и въ двухъ предъидущихъ добываніяхъ. 0,3215 вещества дали (по способу Каріуса) 0,1540 Ag Cl и 0,0003 Ag, или 11,88% Cl.

0,2545 того-же вещества при сожженіи съ хромокислымъ свинцомъ дали 0,5540 CO₂ и 0,2510 H₂O, или 59,3 C и 10,9 H.

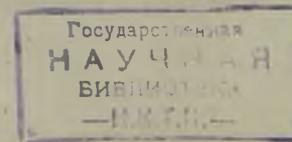
0,3490 того-же вещества при сожженіи съ PbCrO₄ дали 0,7525 CO₂ и 0,3370 H₂O, или 58,8C и 10,7 H.

4) Алкалоидъ приготовленъ нагрѣваніемъ воднаго валераль-амміака при 130° 6 часовъ. Верхній слой содержамаго трубки, по отдѣленіи отъ нижняго слоя, прямо обрабатывался 5% соляною кислотою. 0,2880 HCl соли, промытой водою и эфиромъ и высушенной въ эксикаторѣ, дали 0,1560 AgCl и 0,0038 Ag, или 13,8% Cl. Это вещество выдѣляло съ воднымъ рѣдкимъ кали слѣды амміака на холоду.

5) Тотъ-же препаратъ еще разъ обработанъ эфиромъ, послѣ чего промытъ нѣсколько разъ водою (промывная вода выдѣляла съ рѣдкимъ кали амміакъ на холоду). 0,4085 этого вещ. при опредѣленіи по способу Каріуса дали 0,1955 AgCl и 0,0038 Ag или 12,14% Cl.

6) Послѣ этого опредѣленія Cl, соль опять промыта водою и высушена въ эксикаторѣ. 0,3155 вещ. дали (по сп. Каріуса) 0,1465 AgCl и 0,0053 Ag или 12,04% Cl.

0,2795 того же вещ. при сожженіи съ PbCrO₄ дали 0,6075CO₂ и 0,2745H₂O, или 59,2C и 10,9H.



7) Вещество послѣ предыдущихъ опредѣленій еще нѣсколько разъ промыто эфиромъ. Послѣ сушенія въ эксикаторѣ 0,3500 гр. вещества дали при сжиганіи съ PbCrO_4 0,7685 CO_2 и 0,3510 H_2O , или 59,8С и 11,1Н.

Всѣ эти анализы сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ вмѣстѣ съ опредѣленіями Эрдманна:

Эрдманнъ нашель:	Мои анализы:										
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)				
С	58,5	57,2	—	60,2	60,9	59,3	58,8	—	—	59,2	59,8
N	10,9	10,7	—	11,31	11,32	10,9	10,7	—	—	10,9	11,1
Cl	4,5	—	—	4,6	—	—	—	—	—	—	—
	12,0	—	12,2	12,3	—	11,9	—	13,8	12,14	12,04	—
	$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{HCl}$		$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{HCl}$		$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NHCl}$						
	треб.		треб.		треб.						
С	57,8		61,3		68,8						
Н	10,9		10,9		12,2						
N	4,5		4,7		5,3						
Cl	11,4		12,1		13,5						

Изъ сравненія этихъ анализовъ я заключаю, что хлористоводородный осадокъ измѣненнаго валераль-амміака, представляеть главнымъ образомъ смѣсь солей $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{HCl}$ и $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{HCl}$, которые, какъ показываютъ 6 и 7 анализы, нельзя раздѣлить другъ отъ друга промывкою эфиромъ. Изъ описанія приготовленія анализированныхъ препаратовъ видно: что наибольшее ручательство за чистоту представляютъ тѣ анализы, которые приведены подъ №№ 3, 6 и 7. А эти анализы, довольно согласные между собою, показываютъ содержаніе С и Cl среднее между числами для этихъ двухъ солей, тогда какъ Н въ нихъ соотвѣтствуетъ обѣимъ. Найденное число для N (во 2 анал.) по крайней мѣрѣ показываетъ, что примѣси безкислородныхъ алкалоидовъ могли быть только очень незначительны. Избытокъ въ Н и Cl въ нѣкоторыхъ препаратахъ зависѣлъ или отъ примѣси гидрвалеритрина, или отъ неполнаго удаленія нашатыря; для анализа 4 доказано послѣднее. Неполное согласіе чиселъ для С при двухъ сжиганіяхъ одного и того же препарата показываетъ, что вещество трудно сгораетъ.

Конечно эти анализы вещества, представлявшего несомнѣнную

смѣсь, многихъ неудовлетворяеть. Но я долженъ сказать, что раздѣлить эту смѣсь было невозможно. Я только-что упомянулъ, что эфиръ ее не разлагаетъ. Кристаллизаціи изъ спирта или воды невозможны; потому что, хотя вещество и растворимо въ этихъ жидкостяхъ, но при выпариваніи растворовъ, какъ въ водяной банѣ, такъ и въ эксикаторѣ при обыкновенной температурѣ, они разлагаются, образуя много нашатыря и бурый маслянистый продуктъ. Тоже разложеніе происходитъ и при сухомъ нагреваніи до 100° . При кипяченіи съ водою выдѣляется желтобурое масло съ сильнымъ ароматическимъ запахомъ.—Какъ бы то ни было, предыдущіе анализы показываютъ, что первый продуктъ разложенія валераль-амміака представляеть: 1) продуктъ конденсаціи нѣсколькихъ частицъ валерала (см. опредѣленія N и Cl), всего вѣроятнѣе трехъ; 2) что этотъ продуктъ содержитъ много кислорода. Дальнѣйшія сравненія съ вычисленными формулами заставляютъ видѣть въ немъ ту смѣсь, о которой я упомянулъ выше.

Непостоянствомъ этого вещества объясняется и та предосторожность, которую я рекомендовалъ выше при его добываніи,—осажденіе въ малыхъ порціяхъ. Я положительно наблюдалъ, что при осажденіи соляною кислотою большой порціи разомъ образуется гораздо больше масла, чѣмъ при осажденіи въ малыхъ порціяхъ. При этой реакціи всегда развивается теплота и конечно, чѣмъ больше реагирующая масса, тѣмъ медленнѣе разсѣивается эта теплота, и потому успѣваетъ измѣнить алкалоидъ. Повидимому свободный алкалоидъ измѣняется при стоянціи при обыкновенной температурѣ (въ присутствіи воды и при доступѣ свѣта и воздуха); по крайней мѣрѣ послѣ 2 сутокъ стоянціи я замѣчалъ пожелтѣніе его. Нѣтъ сомнѣнія, что этотъ алкалоидъ при нагреваніи въ спиртовомъ растворѣ теряетъ воду и переходитъ въ валеритринъ, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$.

Мнѣ случилось однажды имѣть оксалдинъ еще болѣе уплотненный, чѣмъ алкалоидъ Эрдманна, составъ его былъ приблизительно $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NO} = 4 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + \text{NH}_3 - 3 \text{H}_2\text{O}$, и получился онъ при слѣдующихъ условіяхъ. Валераль нагревался съ воднымъ амміакомъ въ запаянной

трубокъ нѣсколько часовъ при 120 — 140°. Маслянистый продуктъ реакціи подвергался перегонкѣ водянымъ паромъ, причемъ большая часть его перешла въ приѣмникъ. Оставшееся въ ретортѣ представляло бурожелтое масло. Оно было обработано соляною кислотою въ избыткѣ, отдѣлено отъ нерастворившагося масла и нѣсколько разъ выпарено съ водою на водяной банѣ. При стояніи сгущенной жидкости получились бѣлыя кристаллическія скопленія и густой бурый сиропъ. Сиропъ былъ растворенъ въ смѣси спирта и эфира, отдѣленъ отъ осадка, состоявшаго изъ нашатыря, и подвергнутъ перегонкѣ. Остатокъ перегонки осажденъ дробно хлористою платиною. Первая фракція представляла смолистый темнубурый осадокъ, который былъ очищенъ двукратнымъ раствореніемъ въ спиртѣ и осажденіемъ изъ раствора водою, послѣ чего анализированъ. Найдено было 45,2% С, 7,4% Н и 19,7% Pt. Формула $2(C_{20}H_{37}NO \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ требуетъ 46,7 С, 7,2 Н и 19,2 Pt. Отступленія отъ вычисленной формулы въ С и Pt вѣроятно объясняются небольшою примѣсью нашатырной платины; потому что 2-я фракція платинового осадка содержала уже 33% Pt и при раствореніи въ небольшомъ количествѣ спирта давала кристаллическій оранжевый остатокъ похожій на нашатырную платину.

Валеритринъ, $C_{15}H_{27}N$. Онъ образуется при дѣйствіи спиртового амміака на валеріановый альдегидъ уже при 100°, если нагреваніе продолжается много часовъ. Но лучше идетъ его приготовленіе, если вести нагреваніе при 150° въ теченіе часовъ 40. При долгомъ нагреваніи получается его больше, чѣмъ при непродолжительномъ. Матеріалами служатъ: валераль, который въ моихъ опытахъ всегда очищался предварительно переводомъ въ соединеніе его съ кислымъ сѣрнистокислымъ натромъ и иногда подвергался еще перегонкѣ съ термометромъ, — и спиртовой амміакъ. Валеритринъ образуется какъ въ томъ случаѣ, когда валераль очень чистый, кипящій въ предѣлахъ 5 градусовъ, и нацѣло кристаллизующійся при взбалтываніи съ воднымъ амміакомъ, такъ и въ томъ, когда онъ менѣе чистъ, кипитъ въ болѣе широкихъ предѣлахъ и при взбалтываніи съ воднымъ ам-

міакомъ трудно и не вполне кристаллизуется, оставляя довольно много масла. Спиртовой амміакъ можетъ быть насыщенный или не вполне насыщенный, приготовленный изъ 95% или изъ болѣе слабого спирта. Я бралъ обыкновенно на 1 объемъ альдегида около 2 объемовъ спиртового амміака и нагревалъ въ запаянныхъ трубкахъ. При смѣшиваніи ихъ всегда происходитъ сильное нагреваніе и, если амміакъ крѣпкій и слои смѣшиваются быстро, выдѣляется при этомъ много пузырей амміака. Получается однородная и безцвѣтная жидкость. Послѣ нагреванія при 150° она принимаетъ болѣе или менѣе сильный желтый оттѣнокъ, и, если взятый спиртъ былъ слабый, то жидкость раздѣляется на 2 слоя. При открываніи давленія не бываетъ и содержимое имѣетъ сильный амміачный запахъ. Амміакъ и спиртъ удаляются выпариваніемъ на водяной банѣ; получается желтое масло съ сильнымъ запахомъ летучихъ алкалоидовъ, пока оно горячее; иногда подъ слоемъ масла находится еще водный слой. Такъ какъ вмѣстѣ съ валеритриномъ образуются другіе алкалоиды, хлоргидраты которыхъ кристаллизуются (хлоргидратъ валеритрина не кристаллизуется), то масло, получаемое выпариваніемъ на водяной банѣ, обрабатывается разбавленною соляною кислотою. При этомъ всегда часть масла остается нерастворенною, отъ котораго отдѣляютъ хлористоводородный растворъ посредствомъ воронки съ краномъ. Хлористоводородный растворъ сгущался до образованія кристалловъ. Иногда ихъ вовсе не образовывалось, а получался краснубурый сиропъ, который не давалъ кристалловъ и при долгомъ стояніи на холоду. Но если и получались кристаллы, то большею частію маточный растворъ ихъ при дальнѣйшемъ испареніи, всетаки давалъ сиропъ. Эти сиропы содержатъ, какъ главную составную часть, хлористоводородный валеритринъ, который не кристаллизуется. Для выдѣленія отсюда валеритрина, я смѣшивалъ его съ растворомъ фдкаго кали и перегонялъ водянымъ паромъ. Желтоватое масло, плававшее на водѣ въ дистиллатѣ, отдѣлялось отъ воды воронкою съ краномъ, растворялось въ небольшомъ количествѣ спирта и обрабатывалось на холоду насыщеннымъ спиртовымъ растворомъ пикриновой кислоты. При

растираніи палочкою, а иногда само собою, начинается обильное выдѣленіе мягкаго, желтаго кристаллическаго осадка. Послѣ стоянія жидкости въ теченіи нѣсколькихъ часовъ осадокъ собирался на фильтрѣ, промывался небольшимъ количествомъ холоднаго спирта, прожимался въ бумагѣ и перекристаллизовывался изъ горячаго спирта; онъ растворяется въ спиртѣ задолго раньше кипѣнія. По охлажденіи профильтрованнаго горячаго раствора кристаллизуется пикриновая соль валеритрина въ видѣ очень тонкихъ и длинныхъ желтыхъ иголь, сильно разсѣивающихъ свѣтъ. Изъ этой соли можно выдѣлать валеритринъ перегонкою съ ѣдкимъ кали посредствомъ водянаго пара. Въ дистиллатѣ на безцвѣтной водѣ плаваютъ желтое масло. Какъ кажется, слѣды пикриноваго валеритрина уносятся парами воды безъ разложенія, п. ч. этотъ, довольно интензивный, желтый цвѣтъ алкалоида совершенно исчезаетъ при стояніи его съ кусочками ѣдкаго кали, причемъ на днѣ образуется въ небольшомъ количествѣ рыхлый желтый осадокъ ¹⁾. Остатокъ въ колбѣ, изъ которой перегоняется пикриновый валеритринъ съ ѣдкимъ кали, представляетъ, смотря по количеству послѣдняго, или темнокрасную жидкость — когда оно въ большомъ избыткѣ, п. ч., какъ извѣстно, пикриновокислое кали при нагрѣваніи съ избыткомъ ѣдкаго кали разлагается съ выдѣленіемъ амміака ²⁾,—или, когда количество ѣдкаго кали почти вычисленное, по охлажденіи выдѣляется значительная масса темныхъ золотисто-желтыхъ иголь, состоящихъ вѣроятно изъ пикриноваго кали; сухіе при нагрѣваніи на пластинкѣ онѣ разлагались со взрывомъ. Масло, полученное въ дистиллатѣ, высушивалось стояніемъ съ кусочками ѣдкаго кали и перегонялось съ термометромъ. Перегнанный валеритринъ анализировался, но я долженъ сказать, что анализы его не дали хорошихъ чиселъ.

¹⁾ По наблюденіямъ Гребѣ соединеніе карбазоля ($C_{12}H_9N$) съ пикриновою кислотою тоже можетъ возгоняться безъ разложенія.

²⁾ Какъ кажется, здѣсь образуется цианистый калий, и интензивное красное окрашивание происходитъ можетъ быть отъ образованія пикроцианимоваго кали вслѣдствіе дѣйствія цианистаго калия на пикриновое кали.

1) Алкалоидъ, полученный при дѣйствіи спиртоваго амміака на валераль при 150° , отдѣленный отъ индиферентнаго масла соляною кислотою, выдѣленный изъ хлористоводороднаго раствора перегонкою съ ѣдкимъ натромъ водянымъ паромъ, не былъ переведенъ въ пикриновую соль. Высушенъ кусочками ѣдкаго кали и 3 раза фракціонированъ. Послѣ 3 перегонокъ наибольшая фракція (4 гр. изъ 16 гр. всего масла) переходила 250° — 253° . Послѣ перегонокъ и до анализа алкалоидъ, представлявшій безцвѣтное масло, сохранялся въ запаянной трубкѣ. При сожженіи его съ окисью мѣди изъ 0,2725 гр. вещества получено 0,7995 CO_2 и 0,2840 H_2O . Это составляетъ 80,01% С и 11,5% Н.

2) Алкалоидъ выдѣленъ посредствомъ пикриновой соли вышеописаннымъ способомъ. Пикриновая соль была перекристаллизована изъ горячаго спирта только одинъ разъ, и точка плавленія ея не была опредѣлена. Нѣсколько желтое масло было вторично перегнано водянымъ паромъ; тогда получилось оно совершенно безцвѣтнымъ. Высушено ѣдкимъ кали и перегнано. Изъ 11 граммовъ при 254° — 260° перешло 8 гр. При сожженіи съ окисью мѣди 0,3525 гр. этой фракціи дали 1,0345 CO_2 и 0,3645 H_2O . Эти числа соотвѣтствуютъ 80,03% С и 11,4% Н. 0,3515 гр. валеритрина того же приготовленія при сожженіи съ окисью мѣди дали 21 куб. с. азота, при температурѣ $14,5^\circ$ и высотѣ барометра 774,5 мм.; отсюда вычисляется 7,1% Н.

3) Алкалоидъ выдѣленъ посредствомъ пикриновой соли, дважды кристаллизованной изъ горячаго спирта и плавившейся при 130° въ желтую жидкость, застывшую по охлажденіи въ кристаллы. Всѣ 22 гр. высушеннаго ѣдкаго кали масла перешли между 252° и 258° (терм. въ парахъ до 70°); изъ нихъ 7 гр. собраны между 253° — 254° и поставлены съ кусочками натрія на нѣсколько дней при обыкновенной температурѣ. Въ началѣ выдѣлялись мелкіе пузырьки газа, и на днѣ собрался небольшой студенистый бѣловатый осадокъ, но натрій сохранилъ металлическую наружность. Я перегналъ алкалоидъ, не вынимая изъ него кусочковъ натрія, который слѣдовательно дѣйствовалъ на валеритринъ при температурѣ 250° . Закипѣло при 252° (терм. въ парахъ до 70°). Собрано 252— $252,5^\circ$ 3,54 гр. Въ колбочкѣ остались слѣды твердаго, буроватаго и бѣлаго вещества, немного буроватой жидкости и королекъ натрія съ чистою металлическою поверхностью. 0,2925 гр. этого вещества, представлявшаго совершенно безцвѣтное масло, при сожженіи съ хромовокислымъ свинцомъ, дали 0,8605 CO_2 и 0,3020 H_2O , что соотвѣтствуетъ 80,23% С и 11,4% Н.

4) Различныя фракціи (отъ 252° до 258°) валеритрина предыдущаго опыта были смѣшаны вмѣстѣ и обработаны натріемъ; при чемъ сначала выдѣлялись мелкіе пузырьки газа. Запааяно въ трубку и нагрѣто при 160° 5 часовъ. При открываніи не было давленія; алкалоидъ чуть чуть пожелтѣлъ, натрій сохранилъ металлическую наружность и представлялъ шарики, число которыхъ тоже самое, сколько было взято кусочковъ его; на днѣ трубки немного рыхлаго, студенистаго бѣлаго осадка. Жидкость слита съ натрія и перегнана. Почти все перешло между 252° — $252,5^\circ$. Дистиллатъ совершенно безцвѣтный. 0,3015 этого препарата при сож-

женія съ хромовокислымъ свинцомъ дали 0,8880 CO₂ и 0,3120 воды, что составляетъ 80,32% С и 11,4% Н.

Всѣ эти анализы сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

C ₁₅ H ₂₇ N требуетъ:		Найдено.				
		1	2	3	4	
C ₁₅	180	81,4	80,01	80,03	80,23	80,32
H ₂₇	27	12,2	11,5	11,4	11,4	11,4
N	14	6,3	—	7,1	—	—
	221	99,9		98,53		

Такимъ образомъ отступленіе отъ вычисленнаго въ С по крайней мѣрѣ въ 1% и Н въ 0,7%; оба найдены меньше теоретическаго. Эти отступленія можно объяснить только тѣмъ, что валеритринъ, анализированный мною, содержитъ примѣсь кислороднаго основанія, которое или трудно удаляется кристаллизаціею пикриновой соли, или образуется во время самой перегонки. Возможность поглощенія кислорода во время перегонки вполне понятна, если принять въ соображеніе, что перегонка происходитъ при 250°, и что подобныя поглощенія кислорода во время перегонокъ вполне доказаны для высококипящихъ, безъазотистыхъ продуктовъ уплотненія валерала¹⁾. Поэтому необходимо было анализировать алкалоидъ, перегнаный въ струѣ водорода; я такъ и сдѣлалъ. Валеритринъ, выдѣленный обыкновеннымъ способомъ изъ перекристаллизованной пикриновой соли, былъ высушенъ ѣдкимъ кали и перегнанъ въ струѣ водорода. Въ этихъ условіяхъ онъ кипѣлъ градусовъ на 15 ниже, чѣмъ при обыкновенной перегонкѣ. Наибольшая часть масла перешла при 237—242°. 0,2040 гр. этого вещества при сожженіи съ PbCrO₄ дали 0,6035 CO₂ и 0,2205 H₂O; откуда вычисляется:

С 80,6

Н 12,0

¹⁾ Ср. Riban, Bull. Soc. Chim. 13, 24 (1870). Замѣчаніе, которое дѣлаетъ здѣсь Рибанъ на счетъ окисляемости продукта уплотненія, вполне объясняетъ разные странные факты, наблюденные Фиттигомъ (Ann. 117, 68; 1861 г.) при изслѣдованіи продуктовъ дѣйствія извести на валераль.

Хотя эти числа подходятъ и ближе прежнихъ къ вычисленнымъ, но они указываютъ всетаки на нѣкоторую нечистоту вещества.

Для сужденія о выходѣ валеритрина привожу слѣдующіе примѣры. 70 гр. валер. альдегида, реагировавшаго при 150° съ амміакомъ, послѣ перегонки хлористоводороднаго раствора алкалоидовъ дали 27 гр. масла въ дистилатѣ, изъ него было получено тоже 27 гр. перекристаллизованной пикриновой соли, которая дала 11 гр. валеритрина. 17 гр. валерала послѣ 8 часовъ нагрѣв. при 150° дали 3 гр. пикриноваго валеритрина; 17 гр. валерала того же приготовленія, послѣ 57 часовъ нагрѣванія, при той же температурѣ, дали 8 гр. пикриноваго валеритрина.

Валеритринъ представляетъ безцвѣтное прозрачное, сильно разсѣивающее свѣтъ и довольно подвижное масло, кипящее при 250—260° безъ малѣйшихъ слѣдовъ разложенія. Удѣльный вѣсъ (препарата, перегнаннаго въ струѣ Н и анализъ котораго выше приведенъ) 0,877 при 16°. При стоянціи на воздухѣ оно не бурѣетъ и не измѣняется. При обыкновенной температурѣ имѣетъ слабый запахъ, при нагрѣваніи запахъ гораздо сильнѣе, имѣетъ нѣкоторое сходство съ запахомъ коніица и производитъ ощущеніе горечи въ глоткѣ при вдыханіи. Валеритринъ хорошо растворимъ въ спиртѣ, эфирѣ и во всѣхъ кислотахъ; въ водныхъ щелочахъ замѣтно не растворяется; вода растворяетъ слѣды, приобрѣтая его запахъ и способность давать желтую муть съ воднымъ растворомъ пикриновой кислоты. Валеритринъ представляетъ очень слабое основаніе, соли его обыкновенно некристалличны и разлагаются водою при кипяченіи, судя по запаху валеритрина, обыкновенно замѣчаемому въ этихъ случаяхъ. Подвергая же перегонкѣ растворъ валеритрина въ избыткѣ воднаго раствора щавелевой кислоты, я получилъ въ дистилатѣ на водѣ нѣсколько капель масла, которыя дали характерную для валеритрина реакцію съ пикриновою кислотою. Валеритринъ представляетъ чрезвычайнопостоянное вещество. Выше приведены факты, изъ которыхъ видно, что натрій не дѣйствуетъ на него — не вытѣсняетъ водорода и не полимеризуетъ — ни при нагрѣваніи до 150° въ теченіи 5 ча-

совъ, ни при перегонкѣ съ нимъ (слѣд. при 250°). Въ этомъ отношеніи валеритринъ отличается отъ многихъ другихъ летучихъ алкалоидовъ, напр. пирридина, пиколина, которые, какъ извѣстно, переходятъ при дѣйствии натрія въ свои полимеры. Натристая известь разлагаетъ его въ краснокальномъ жару очень несовершенно, и опредѣленіе въ немъ азота по способу Варентрапа и Виля невозможно, потому что въ соляной кислотѣ, въ которую пропускаются продукты разложенія, кромѣ амміака оказываются различные летучіе алкалоиды, дающіе черные смолистые хлороплатинаты. Жидкость, остающаяся въ колбѣ по отгонкѣ водянымъ паромъ всего валеритрина изъ смѣси его хлористоводороднаго раствора съ ѣдкимъ натромъ, не содержитъ никакого органическаго вещества. Если нагревать валеритринъ въ запаянной трубкѣ съ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго натра до 150° въ теченіи нѣсколькихъ часовъ, то объемъ масла немного уменьшается, натровая жидкость окрашивается въ розовый цвѣтъ и въ ней плаваютъ бурныя пленки. Само же масло безцвѣтно и представляетъ неизмѣненный валеритринъ, судя по запаху и по опредѣленію платины въ хлороплатинѣ изъ него приготовленномъ. Изъ этого видно, что крѣпкія водныя щелочи дѣйствуютъ чрезвычайно слабо на валеритринъ. При нагреваніи въ запаянной трубкѣ валеритрина съ 5 объемами насыщеннаго спиртоваго амміака 40 часовъ при $200-240^{\circ}$, онъ остался повидимому безъ измѣненія: масло, полученное по удаленіи спирта и амміака, имѣло сильный запахъ валеритрина, было безцвѣтно, безъ остатка растворялось въ хлористоводородной кислотѣ, и этотъ растворъ по вышариваніи на водяной банѣ далъ безцвѣтный сиропъ, изъ котораго не выдѣлились кристаллы даже послѣ недѣли стоянія въ эксикаторѣ. При нагреваніи 1 ч. валеритрина съ 4 ч. сѣрной кислоты и съ 16—17 ч. воды въ запаянной трубкѣ въ теченіи 7 часовъ при $150-160^{\circ}$, валеритринъ не разложился: не выдѣлялось ни газовъ, ни смолы, ни капель масла, жидкость едва побурѣла, но не приобрѣла запаха валеріановаго альдегида; съ ѣдкимъ кали она выдѣляла неизмѣненный валеритринъ. Водныя окисляющія смѣси дѣйствуютъ на валеритринъ, но очень трудно, и если уже

дѣйствуютъ, то окисленіе происходитъ глубокое. Такъ, 1 гр. валеритрина былъ нагретъ 7 часовъ при 100° съ 2 гр. $K_2Cr_2O_7$, 3 гр. H_2SO_4 и 57 куб. с. м. воды (это 3,5-процентная окислительная смѣсь Чапмана и Торпа); послѣ этого нагреванія не было ни малѣйшихъ слѣдовъ возстановленія, и жидкость осталась совершенно оранжевою. Тогда эта трубка была нагрета 6 часовъ при 160° ; жидкость вполне позеленѣла, образовалась углекислота; валеріановой кислоты не было, часть валеритрина была еще не разложена. Въ этомъ опытѣ количество двухромовокислаго кали было такое, что, при полномъ возстановленіи его, хватило бы кислорода лишь на образованіе 3 частицъ валеріановой кислоты изъ 1 частицы валеритрина. Затѣмъ была взята болѣе крѣпкая Чапмановская смѣсь (8%), количества же валеритрина, сѣрной кислоты и двухромовокислаго кали были тѣ же, какъ въ предыдущемъ опытѣ. Послѣ 7 часовъ нагреванія при 100° жидкость побурѣла, нагреваніе продолжено до тѣхъ поръ, какъ зеленый оттѣнокъ жидкости болѣе не усиливался, всего 24 часа. Получилась темнооливковаго цвѣта жидкость; слѣд. двухромовокислое кали еще не все возстановлено. При открываніи давленія не было, и жидкость при переливаніи не муссировала, такъ что угольной кислоты много не образовалось. На днѣ и на стѣнкахъ было много бурой смолы. При кипяченіи жидкость имѣла сильный кислый запахъ, похожій на уксусный, но не валеріановый. Эфиръ не извлекалъ никакого кристаллическаго вещества, и въ жидкости находился еще неразложенный валеритринъ.

Валеритринъ растворяется въ слабой соляной и азотной кислотахъ, въ уксусной и щавелевой, и всѣ эти растворы при испареніи даютъ безцвѣтные некристаллизующіеся сиропы, хорошо растворимые въ водѣ. Уксуснокислый растворъ выдѣляетъ съ азотистокислымъ кали пузырьки окисловъ азота, не образуя никакого окрашиванія ни на холоду, ни при нагреваніи. При кипяченіи крѣпкаго азотнокислаго раствора тоже не замѣчается никакого окрашиванія. Двухшестихлористое желѣзо не даетъ съ хлористоводороднымъ растворомъ валеритрина ни осадка, ни окрашиванія, ни на холоду, ни при нагре-

ваніи. Въ хлористоводородномъ растворѣ получены осадки только посредствомъ двухлористой ртути, хлористой платины и двухромовокислаго кали; первые два описаны ниже, осадокъ же отъ двухромовокислаго кали, образующійся также и въ сѣрнокисломъ растворѣ, происходитъ тотчасъ на холоду, выдѣляясь въ видѣ красной эмульсіи, которая потомъ собирается въ видѣ красновато-бурой смолы и вѣроятно состоитъ изъ хромовокислой соли алкалоида.

Изъ всего предыдущаго видно, что валеритринъ представляетъ вещество весьма постоянное и довольно индифферентное.

Пикриновый валеритринъ, $C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Приготовление его описано выше. Для анализа взята была соль приготовленная такимъ образомъ. Алкалоиды, полученныя при д. сп. NH_3 на вал. при 150° , 3 раза перегонялись съ термометромъ, и то, что составляло самую высшую фракцію, кипѣвшую приблизительно $255-257^\circ$, было растворено въ небольшомъ количествѣ спирта и осаждено пикриновою кислотою. Осадокъ перекристаллизованъ изъ горячаго спирта и кристаллы анализированы. Высушенные лежаніемъ на воздухѣ кристаллы, по истираніи въ порошокъ, ничего не потеряли въ вѣсѣ при нагреваніи до 100° .

0,1695 вещества дали при сожженіи съ окисью мѣди 0,3470 CO_2 и 0,1010 воды,
0,3050 вещества дали 32 к. с. азота при $16,5^\circ$ и высотѣ барометра въ 770.6 мм.

Формула $C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$

требуетъ:

C = 56,1	56,0
H = 6,6	6,6
N = 12,3	12,4

Кристаллизованная изъ горячаго спирта, пикриновая соль представляетъ тонкія, длинныя, прямыя иглы, желтаго цвѣта и съ сильнымъ свѣторазсѣяніемъ. Они плавятся при $129-130^\circ$, (одинъ препаратъ плавился при $128-129^\circ$, другой при $129-130^\circ$, третій при 130°) ¹⁾ въ свѣтло-желтую жидкость, застывающую по охлажденіи въ кристаллы. Довольно трудно растворима въ холодномъ спиртѣ, а именно 100 ч. раствора (въ 95% спиртѣ) при 17° содержатъ 0,880 ч.

¹⁾ Пикриновая кислота, по учебнику Кекуле, плавится при 117° .

пикриноваго валеритрина ¹⁾, въ тепломъ спиртѣ растворяется въ большомъ количествѣ; въ холодной водѣ кристаллы на видѣ не измѣняются, но вода окрашивается въ желтый цвѣтъ. При кипяченіи съ водою кристаллы рыхлѣютъ, слипаются другъ съ другомъ и развиваютъ сильный запахъ валеритрина; но большая часть вещества все-таки не растворяется. При сухомъ нагреваніи въ пробиркѣ послѣ плавленія образуютъ бурюю прозрачную жидкость, выдѣляющую желтые пары, на стѣнкахъ образуются капли маслянистаго дистилата. При болѣе сильномъ нагреваніи вещество разомъ разлагается, съ обильнымъ выдѣленіемъ свѣтло-желтыхъ паровъ и ѣдкаго запаха, но безъ взрыва; послѣ этого разложенія остается много угля. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ кристаллы на холоду бѣлѣютъ, но замѣтно не растворяются; при слабомъ нагреваніи происходитъ полное раствореніе въ жидкость почти безцвѣтную. Если влить эту жидкость въ воду, то она моментально окрашивается въ интенсивный желтый цвѣтъ, образуя желтую муть, которая чрезъ нѣкоторое время превращается въ тонкія иглы. Обезцвѣчиваніе пикриновой соли въ прикосновеніи съ сѣрною кислотою не составляетъ особенности валеритрина, а есть свойство пикриновой кислоты. Съ ѣдкимъ кали или натромъ пикриновый валеритринъ выдѣляетъ алкалоидъ безъ измѣненія. Эта соль представляетъ наиболѣе характерное соединеніе валеритрина, позволяющее его отдѣлять и отличать отъ другихъ основаній, образующихся при дѣйствіи амміака на валераль.

Хлороплатинатъ валеритрина. $2(C_{15}H_{27}N.HCl) + PtCl_4$. Хлористоводородный растворъ валеритрина, если онъ не очень слабъ, при приливаніи воднаго раствора хлористой платины даетъ мягкій, аморфный, буровато-желтый осадокъ, который, при стояннн подъ жидкостью, черезъ 1—2 дня превращается въ прозрачныя, хрупкія, блестящія, неправильныя, закругленныя оранжевыя зерна. Была опредѣлена платина въ различныхъ препаратахъ хлороплатината.

¹⁾ 28,6780 гр. раствора дали по выпариваніи въ водяной банѣ 0,2525 гр. твердаго остатка.

1) 0,3770 хлороплатината, полученнаго изъ валеритрина, выдѣленнаго изъ его пикриновой соли, дали 0,0863 Pt.

2) 0,2265 первой фракціи хлороплатината, приготовленнаго изъ валеритрина послѣ дѣйствія на него ѣдкаго натра въ запаянной трубкѣ, дали 0,0513 Pt.

3) 0,2015 второй фракціи того же хлороплатината дали 0,0458 Pt.

Найденныя количества платины составляютъ въ процентахъ:

1.	2.	3.
22,89	22,6	22,7

Теоретическое содержаніе платины 23,13%. Сравненія найденныхъ чиселъ съ теоретическимъ показываютъ, что и здѣсь могла быть примѣсь кислороднаго основанія, потому что найденныя количества Pt меньше вычисленнаго.

Хлороплатинатъ валеритрина растворяется въ водѣ на холоду, хотя довольно трудно; въ горячей водѣ растворимость его немногимъ лучше, чѣмъ въ холодной, и при охлажденіи горячаго насыщеннаго раствора обыкновенно ничего не выдѣляется. Въ спиртѣ растворяется хорошо. Въ эфирѣ растворяются только слѣды. При кипяченіи съ водою хлороплатинатъ плавится въ темно-оранжевыя капли, всплывающія наверхъ и медленно растворяющіяся.

Соединеніе хлористоводороднаго валеритрина съ сулемою, $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$. Если къ хлористоводородному раствору валеритрина прибавить воднаго раствора сулемы, то жидкость принимаетъ бѣлый молочный видъ и перестаетъ смачивать стекло. При стояніи, черезъ нѣсколько часовъ, она совершенно свѣтлѣетъ, а на днѣ собираются вязкія безцвѣтныя капли. На другой день эти капли затвердѣли въ болѣе непрозрачныя шарики, изъ которыхъ торчали отдѣльныя безцвѣтныя и блестящія иглы. Иглы были отобраны отъ шариковъ, и точка плавленія тѣхъ и другихъ опредѣлена отдѣльно; шарики плавилась при 87—92°, а иглы при 88—93°. Такимъ образомъ и тѣ, и другіе принадлежали одному и тому же веществу. Разъ расплавленное, это вещество не застывало при обыкновенной температурѣ, даже въ прикосновеніи съ твердымъ шарикомъ. Промытое водою вещество было перекристаллизовано изъ горячаго слабого спирта. Выдѣлились блестящія (пока въ жидкости), сильно разсѣивающія свѣтъ, кристаллы

съ ромбоэдрическимъ хабитусомъ. Они плавилась при 86—88°, затвердѣвали при 60° въ бѣлую кристаллическую массу.

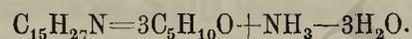
0,6370 гр. этого вещества, высушеннаго въ эксикаторѣ, дали 0,2825 сѣрнистой ртути, что составляетъ 38,2% Hg. Формула $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$ требуетъ 37,8% Hg.

Иодистый метиль-валеритринъ, $C_{15}H_{27}N.CH_3I$. При сливаніи 7 ч. іодистаго метила и 10 ч. валеритрина происходитъ полное смѣшиваніе, но безъ нагрѣванія. Жидкость тотчасъ желтѣетъ, затѣмъ дѣлается мутною, а на другой день оказывается вполне закристаллизованною. Полученная масса содержитъ примѣси іодистаго метила, запахъ котораго имѣетъ, и валеритрина. Послѣдній всплываетъ въ видѣ масла со свойственнымъ ему запахомъ при обработкѣ водою, въ которой твердый продуктъ реакціи растворяется. Вещество было промыто эфиромъ, и затѣмъ опредѣленъ въ немъ іодъ прямымъ осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ. Найдено было 35,06% I, формула $C_{15}H_{27}N.CH_3I$ требуетъ 34,98.

Иодистый метиль-валеритринъ хорошо растворимъ въ водѣ и спиртѣ и трудно въ эфирѣ. Изъ всѣхъ трехъ жидкостей трудно получается въ кристаллахъ; при быстромъ испареніи всегда выдѣляется въ видѣ прозрачныхъ, камедообразныхъ пленокъ бурожелтаго цвѣта. При испареніи воднаго раствора въ эксикаторѣ получается въ игольчатыхъ буро-желтыхъ кристаллахъ. Эти кристаллы, совершенно прозрачныя, какъ-бы окрашены бурнымъ пигментомъ, который иногда густѣетъ къ одному концу кристалла. Иодистый метиль-валеритринъ представляетъ довольно твердое вещество, которое плавится (по всей вѣроятности разлагаясь) при 119—129°. Послѣ плавленія получается яркожелтая жидкость, которая не затвердѣваетъ по охлажденіи. Плоскіе кусочки его, брошенные на воду, на ней вертятся. При смачиваніи мелко кристаллическаго вещества эфиромъ вся масса его значительно свѣтлѣетъ, сохраняя едва замѣтный желтый оттѣнокъ и превращаясь въ тѣсто, заключающее въ себѣ много эфира. Но по мѣрѣ того, какъ эфиръ испаряется, вещество желтѣетъ болѣе и болѣе и принимаетъ окончательно бурожелтый цвѣтъ. При новой

обработкѣ эфиромъ опять бѣлѣетъ и т. д. Водный растворъ не даетъ съ ѣдкимъ натромъ ни осадка, ни эмульсіи, ни на холоду, ни при нагрѣваніи; при кипяченіи со щелочью тоже не замѣчается запаха. При обработкѣ воднаго раствора окисью серебра на водяной банѣ въ осадкѣ получается іодистое серебро, а фильтратъ, совершенно безцвѣтный, давалъ по выпариваніи на водяной банѣ желтоватый сиропъ. Это сиропообразное вещество не имѣло запаха, хорошо растворялось въ водѣ, имѣло сильную щелочную реакцію, растворъ его производилъ на кожу ощущение щелока и при стояніи на воздухѣ поглощалъ большое количество углекислоты, такъ что потомъ при обработкѣ кислотою производилъ сильное вскипаніе. Такимъ образомъ іодистый метиль-валеритринъ относится къ натру и окиси серебра, какъ іодиды типа тетраметиламмонія.

На основаніи изложенныхъ здѣсь анализовъ валеритрина и его солей, а также на основаніи того, что образованію его предшествуетъ образованіе алкалоида Эрдмана, составляющаго кислородно-амміачное сочетаніе 3 частицъ валерала, и считаю доказаннымъ, что составъ валеритрина $C_{15}H_{27}N$; хотя такая форма алдиновъ до сихъ поръ и не встрѣчалась, и хотя непосредственно низшій гомологъ валерала — бутираль, почти въ тѣхъ же условіяхъ сочетается 2-мя и 4-мя частицами, и вовсе не сочетается 3-мя. Отношеніе валеритрина къ валералу выражается слѣдовательно такимъ уравненіемъ:



Побочные продукты при образованіи валеритрина. При нагрѣваніи валеріановаго альдегида съ спиртовымъ амміакомъ валеритринъ далеко не единственный продуктъ. Я могъ доказать присутствіе 4 веществъ: *валеріановую кислоту*, продуктъ присоединенія водорода къ валеритрину (*гидровалеритринъ*), *діамилламинъ* и *моноамилламинъ*. Кромѣ того образуются и другіе продукты, частію не имѣющіе основныхъ свойствъ, которые я не изслѣдовалъ. Всѣ 4 названнаго вещества должны считаться побочными продуктами въ томъ смыслѣ, что валеритринъ, по количеству значительно преобладаетъ надъ ними.

Относительно образованія ихъ температура во время реакціи и продолжительность нагрѣванія оказываютъ существенное вліяніе. Валеріановая кислота образуется одинаково, какъ при 100° , такъ и при 150° . Гидровалеритринъ образуется въ большемъ количествѣ при 100° , но я могъ доказать его присутствіе и между продуктами реакціи при 150° . Діамилламинъ и моноамилламинъ были доказаны въ продуктахъ реакціи при 150° , но кристаллы хлористоводородной соли, похожіе на хлористовод. діамилламинъ, получались и при 100° , хотя въ гораздо меньшемъ количествѣ. Количество кристаллическихъ хлоргидратовъ вообще (гидровалеритрина, діамилламина и моноамилламина) возрастаетъ съ продолжительностью нагрѣванія трубокъ. При нагрѣваніи только 10—12 часовъ они вовсе не образуются, ни при 100° , ни при 150° . Въ этомъ случаѣ, при 100° , вмѣсто безкислородныхъ алкалоидовъ получается, какъ главный продуктъ, вещество со свойствами алкалоида Эрдманна, вышеописаннаго.

Валеріановая кислота. Если содержимое трубокъ, по отгонкѣ спирта и избытка амміака, выпаривать съ соляною кислотою; то всегда замѣчается болѣе или менѣе сильный запахъ валеріановой кислоты. Это наблюдается какъ съ продуктами реакціи при 100° , такъ и при 150° . Въ одномъ опытѣ я перегналъ жидкость, полученную при 100° , съ избыткомъ соляной кислоты на голомъ огнѣ; дистилатъ насытилъ содою, выпарилъ до суха, извлекъ спиртомъ, вновь выпарилъ до суха и водный растворъ полученной соли осадилъ азотнокислымъ серебромъ. Для опыта взято было 12 гр. валерала, и нагрѣвался онъ со спиртовымъ амміакомъ 30 часовъ при 100° . Приготовлено 3 фракціи серебрянаго осадка, которыя дали (по порядку) 52,4% Ag, 51,2, 51,5. Валеріановокислое серебро содержитъ 51,10% Ag. Валеріановая кислота находится въ продуктахъ реакціи или въ видѣ валерамида или въ видѣ валеріановокислыхъ солей амміака и алкалоидовъ. То или другое валеріановое соединеніе вѣроятно и образуетъ тѣ бѣлыя пленки твердаго вещества и даже кристаллы, которые случается наблюдать на поверхности масла по выпариваніи спирта изъ содержимаго трубокъ.

Гидровалеритринъ. Для получения его реакція производилась при 100° отъ 30 до 50 часовъ. Содержимое трубокъ по выпариваніи на водяной банѣ растворялось въ разбавленной соляной кислотѣ, отфильтровывалось отъ нерастворимаго масла и сгущалось на водяной банѣ. Если валераль чистъ, то обыкновенно сгущенный хлористоводородный растворъ застываетъ на другой день въ кристаллическую желтоватую массу иголь. При размѣшиваніи эта масса раздѣляется на желтый сиропобразный маточный растворъ и бѣлыя мягкія иглы. Иногда получается по выпариваніи совершенно прозрачная, бурожелтая, стекловидная, вязкая масса; но при разбавленіи водою она тотчасъ выдѣляетъ бѣлыя иглы. Ихъ собираютъ на фильтръ и промываютъ холодною водою, въ которой онѣ растворяются довольно трудно, и затѣмъ перекристаллизовываютъ одинъ или два раза изъ воды. Во время выпариванія водныхъ растворовъ слѣдуетъ прибавлять немного соляной кислоты, иначе они бурятъ, вѣроятно отъ образованія основныхъ солей. Кристаллы подъ микроскопомъ однородны и представляютъ удлиненыя, узкія, прямоугольныя пластинки. Кристаллизационной воды не содержатъ. Привожу слѣдующіе анализы этихъ кристалловъ, сдѣланные въ разное время и съ препаратами различнаго приготовления.

Около 0,9 гр. вещ. были обработаны эфиромъ, почти половина вещества осталась нерастворенною. 0,2720 гр. нераствореннаго вещества дали 0,1245 гр. AgCl и 0,0189 гр. Ag, что соответствуетъ 13,6% Cl.

0,1325 соли, выдѣленной изъ эфирнаго фильтрата отъ предыдущей и еще разъ кристаллизованной изъ воды, дали 0,0645 AgCl и 0,0058 Ag, что составляетъ 13,4% Cl.

0,2765 гр. вещ. дали 0,1500 AgCl и 0,0013 Ag или 13,5% Cl.

0,3720 вещ., выдѣленнаго изъ продуктовъ реакціи при 150°, дали 0,2020 AgCl и 0,0028 Ag, или 13,4% Cl.

0,2395 вещ. при сожженіи съ окисью мѣди дали 0,6035 CO₂ и 0,2565 H₂O, или 68,7% C и 11,9% H.

0,2300 вещ. при сожженіи съ окисью мѣди дали 0,5805 CO₂ и 0,2335 H₂O или 68,8% C и 11,3% H.

0,2585 вещ. дали 13 куб. с. азот. при 15,5° и 763 мм. давленія или 5,9% N.

	Найдено				C ₁₅ H ₂₇ N.HCl	C ₁₅ H ₂₅ N.HCl	C ₁₅ H ₃₁ N.HCl
C	68,7	68,8	—	—	69,9	69,3	68,8
H	11,9	11,3	—	—	10,8	11,5	12,2
N	—	5,9	—	—	5,4	5,3	5,3
Cl	13,6	13,5	13,4	13,4	13,8	13,6	13,5

Изъ этихъ анализовъ видно, что вещество болѣе богато водородомъ, чѣмъ соль валеритрина, хотя и невозможно сказать, присоединено ли здѣсь 2 или 4 пая водорода къ этому алкалоиду. Вѣроятно и здѣсь, какъ въ препаратахъ валеритрина была еще небольшая примѣсь алкалоида, содержавшаго кислородъ. Во всякомъ же случаѣ несомнѣнно, что здѣсь не соль валеритрина, потому что 1) хлоргидратъ его не кристаллизуется, 2) алкалоидъ, выдѣленный изъ игольчатаго хлоргидрата, не давалъ осадка со спиртовымъ растворомъ пикриновой кислоты. На образованіе продукта возстановленія указываетъ и присутствіе другихъ гидрогенизированныхъ алкалоидовъ, описанныхъ ниже, а также присутствіе валериановой кислоты. Образованіе этого алкалоида не можетъ быть также приписано примѣсямъ въ валериановомъ альдегидѣ, напр. амиловому спирту, и пр.; потому что я неоднократно дѣлалъ опыты съ тщательно очищеннымъ валералемъ, который по выдѣленіи изъ соединенія съ сѣрнисто-кислымъ натромъ подвергался фракціонированной перегонкѣ, и въ дѣло употреблялся продуктъ, кипѣвшій въ предѣлахъ немногихъ градусовъ. Съ нечистымъ валералемъ, кипящимъ въ предѣлахъ нѣсколькихъ десятковъ градусовъ, обыкновенно получается даже меньше кристалловъ или даже они вовсе не получаютъ, какъ показали мнѣ сравнительные опыты въ одинаковыхъ условіяхъ. Валераль, смѣшанный съ равнымъ количествомъ амиловаго спирта, далъ не больше кристаллическаго хлоргидрата (при нагрѣваніи до 100°), чѣмъ чистый валераль, нагрѣвавшійся съ нимъ въ одной и той же водяной банѣ при тѣхъ же условіяхъ.

Хлористоводородный гидровалеритринъ хорошо растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. По свободномъ испареніи эфира онъ выдѣляется въ видѣ длинныхъ, бѣлыхъ, переплетенныхъ иголь, съ сильнымъ шелковистымъ блескомъ. 100 ч. воды при 22° растворяютъ 2,87 ч.

этихъ кристалловъ ¹⁾). Горячая вода растворяетъ ихъ въ большемъ количествѣ. При нагрѣваніи не плавятся до 180°. При болѣе высокой температурѣ они возгоняются отчасти разлагаясь. Водный растворъ не краснитъ синей лакмусовой бумаги. По прибавленіи капли крѣпкой азотной кислоты къ насыщенному холодному раствору въ водѣ тотчасъ образуется бѣлая эмульсія и выдѣляются бѣлые хлопья и небольшія капли масла ²⁾). При разбавленіи водою все растворяется за исключеніемъ немногихъ хлопьевъ, исчезающихъ при нагрѣваніи. Дву-шестихлористое желѣзо не даетъ осадка, но при кипяченіи образуется очень тонкая буроватая эмульсія, не исчезающая при охлажденіи. Крѣпкій растворъ іода въ іодистомъ калиѣ даетъ темнокоричневую эмульсію и чернобурныя смолистыя капли. Бромная вода на холоду даетъ оранжевую эмульсію и бурныя смолистыя капли; но при нагрѣваніи запахъ и цвѣтъ брома исчезаютъ, и жидкость обезцвѣчивается, образуя незначительную бѣлую муть. Послѣ прибавленія извѣстнаго количества брома запахъ и цвѣтъ его перестаютъ исчезать при нагрѣваніи, а въ жидкости появляются смолистыя капли. Водный растворъ образуетъ съ двухромокислымъ кали оранжевую муть и выдѣляетъ капли оранжевой смолы. Сѣрная кислота и двухромокислый кали не производятъ окисленія въ водномъ растворѣ на холоду, но при кипяченіи жидкость медленно зеленѣетъ, при чемъ замѣчается запахъ летучей жирной кислоты. Съ ѣдкимъ кали хлористоводородный гидровалеритринъ выдѣляетъ безцвѣтное масло съ запахомъ летучихъ алкалоидовъ, но отличнымъ отъ валеритрина. Эфирный растворъ этого масла по испареніи на красной лакмусовой бумагѣ оставляетъ синее пятно. Со спиртовымъ растворомъ пикриновой кислоты оно не даетъ ни осадка, ни краснаго окра-

¹⁾ 6,426 гр. раствора при осажденіи азотнокислымъ серебромъ дали 0,0930 гр. AgCl и 0,0033 гр. Ag; слѣд. было растворено 0,1797 гр. кристалловъ.

²⁾ Выдѣленіе азотнокислыхъ солей въ видѣ масла свойственно и другимъ алкалоидамъ. Такъ напр. азотнокислыя соли хинина и цинхонина при выпариваніи ихъ растворовъ выдѣляются въ видѣ масла, которое постепенно твердѣетъ и кристаллизуется.

шиванія. Съ воднымъ растворомъ щавелевой кислоты масло даетъ бѣлую труднорастворимую соль, состоящую изъ микроскопическихъ игольчатыхъ кристалловъ. Кипитъ этотъ алкалоидъ нѣсколькими градусами ниже валеритрина. Хлористая платина даетъ въ водномъ растворѣ хлоргидрата свѣтложелтый осадокъ, совершенно не похожій на хлороплатинатъ валеритрина. Онъ далъ въ первой фракціи 23,2% Pt., а во второй 23,1. Игольчатая хлористоводородная соль того же алкалоида, полученнаго при 150°, дала хлороплатинатъ, въ которомъ найдено 23,0% Pt. Хлороплатинатъ гидровалеритрина требуетъ 23,0% Pt.

Діамиламинъ. Въ первомъ предварительномъ сообщеніи о моей работѣ было упомянуто объ образованіи особаго алкалоида $C_{10}H_{19}N$, который я назвалъ *валеридиномъ* и который стоялъ къ валералу въ такомъ-же отношеніи, какъ параконинъ къ бутиралу. Болѣе точныя изслѣдованія показали мнѣ, что вещество, принятое мною за $C_{10}H_{19}N$, есть $C_{10}H_{23}N$, т. е. имѣетъ составъ *діамиламина*, $(C_5H_{11})_2HN$. Оно образуется главнымъ образомъ при 150°, но въ небольшомъ количествѣ получалось и при 100°. Для приготовленія его должно брать чистый валераль и нагрѣвать долго, отъ 40 до 80 часовъ. Выходъ его очень небольшой; такъ, напр., въ одномъ рядѣ опытовъ 150 куб. с. валерала, нагрѣвавшихся въ 14 трубкахъ, дали 1,05 грам. хлористоводородной соли. Чтобы выдѣлить его изъ смѣси съ валеритриномъ и гидровалеритриномъ нужно поступать такъ. Хлористоводородный растворъ всѣхъ алкалоидовъ перегоняется съ ѣдкимъ кали водянымъ паромъ. Собираютъ отдѣльно самый первый дистиллатъ, составляющій, можетъ быть, $\frac{1}{10}$ или даже $\frac{1}{20}$ всего дистиллата, растворяютъ его въ соляной кислотѣ и выпариваютъ. Кристаллы промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и высушиваютъ. Послѣ того ихъ обрабатываютъ эфиромъ, который извлекаетъ весь хлористоводородный гидровалеритринъ и вовсе не растворяетъ хлоргидратовъ ди- и монамиламина. Иногда первая фракція дистиллата почти не содержитъ гидровалеритрина, тогда какъ вторая представляетъ смѣсь гидровалеритрина и діамиламина, а дальше уже идутъ дис-

тиллаты, вовсе недающіе кристаллическихъ хлоргидратовъ. Послѣ промывки эфиромъ кристаллы представляютъ гибкія, очень блестящія, кругловатыя пластинки, похожія на азотнокислую мочевины. Ихъ перекристаллизовываютъ изъ воды; кристаллы вновь выдѣлившіеся уже вовсе не похожи на эти кругловатыя пластинки. Они, хотя тоже пластинки, но удлиненыя, линейныя и не такъ блестящи. Эти новыя пластинки имѣютъ составъ хлоргидрата діамиламина. Въ маточномъ растворѣ ихъ находится монамиламинъ. Высушенный при 100° хлористоводородный діамиламинъ далъ при анализѣ слѣдующіе результаты:

- 1) 0,2110 гр. вещ. дали 0,1505 AgCl и 0,0043 Ag или 18,3% Cl.
- 2) 0,3035 вещ. другаго приготовления дали при сожженіи съ окисью мѣди 0,6840 CO₂ и 0,3330 H₂O или 61,4% C и 12,1 H.
- 3) 0,2570 вещ. другаго приготовления дали 0,1845 AgCl и 0,0033 Ag или 18,1% Cl.
- 4) 0,2885 того-же вещества при сожженіи съ хромокислымъ свинцомъ дали 0,6490 CO₂ и 0,3305 H₂O или 61,3 C и 12,7 H.

Найдено	C ₁₀ H ₁₃ N.HCl	C ₁₀ H ₁₉ N.HCl
C 61,4 61,3	62,0	63,3
H 12,1 12,7	12,4	10,5
Cl 18,3 18,1	18,3	18,7

Анализируемый мною хлоргидратъ представляетъ безцвѣтныя, блестящія, удлиненыя, линейныя пластинки, растворимыя въ водѣ и спиртѣ и нерастворимыя въ эфирѣ. 100 ч. воды при 19° растворяютъ 3,5 ч. этой соли ¹⁾; въ горячей водѣ растворяется въ большемъ количествѣ; этотъ горячій растворъ имѣетъ запахъ алкалоида. Съ ѣдкимъ кали даетъ безцвѣтное масло съ сильнымъ запахомъ летучихъ алкалоидовъ, напоминающимъ пиколинъ; это масло не даетъ осадка со спиртовымъ растворомъ пикриновой кислоты. Фильтраты послѣ опредѣленія хлора въ хлористоводородной соли этого алкалоида были соединены вмѣстѣ, избытокъ серебра удаленъ соляною кислотой, и жидкости по сгущеніи на водяной банѣ перегнаны съ ѣдкимъ кали водянымъ паромъ. Безцвѣтное масло, полученное въ

¹⁾ 2,2985 гр. раствора дали 0,0530 гр. AgCl и 0,0033 Ag, или 0,0784 гр. хлоргидрата діамиламина.

дистиллатѣ, вновь растворено въ соляной кислотѣ, и растворъ сгущенъ до кристаллизаціи. Получились опять удлиненыя пластинки. Онѣ были растворены въ небольшомъ количествѣ воды и осаждены крѣпкимъ растворомъ хлористой платины; тотчасъ образовался клочковатый желтый осадокъ. По высыханіи при обыкновенной температурѣ онъ представлялъ оранжевожелтый порошокъ, не плавившійся и не терявшій въ вѣсѣ при 100°. Въ немъ найдено 26,7% Pt, хлороплатинатъ діамиламина содержитъ 27,2% Pt. Часть хлористоводородной соли, анализъ которой приведенъ выше подъ № 2, тоже была превращена въ хлороплатинатъ, при чемъ приготовлено было 3 фракціи, онѣ дали, по порядку, 26,4% Pt, 26,77 и 26,9. Если приливать хлористую платину къ кипящему, некрѣпкому раствору этого хлоргидрата, то появляется желтая муть, которая тотчасъ пропадаетъ, но оранжевыхъ капель нѣтъ и слѣда; при охлажденіи эта жидкость довольно скоро мутится, но по совершенномъ охлажденіи снова свѣтлѣетъ, выдѣляя на днѣ и на поверхности оранжевожелтыя кристаллическія пластинки. При кипяченіи воднаго раствора хлороплатината не образуется никакого осадка.

Діамиламинъ былъ полученъ Гофманномъ ¹⁾ при нагрѣваніи іодистаго амила съ монамиламиномъ. Описание его не вполне согласно съ моими наблюденіями. Привожу здѣсь тѣ небольшія особенности, которыя представляютъ его діамиламинъ. Свободный алкалоидъ имѣетъ довольно пріятный запахъ, ароматическій, напоминающій запахъ амиламина. Соли его въ холодной водѣ мало растворимы; хлористоводородная соль въ холодной водѣ почти нерастворима. Хлороплатинатъ выдѣляется иногда при осажденіи въ видѣ маслянистыхъ капель, которыя потомъ застываютъ. И мое изслѣдованіе, и изслѣдованіе Гофманна надъ діамиламиномъ слишкомъ недостаточно, чтобы сказать, зависятъ-ли эти различія отъ изомеріи или отъ небольшихъ примѣсей.

Монамиламинъ C₅H₁₃N. Присутствіе его въ числѣ продуктовъ реакціи валеріановаго альдегида со спиртовымъ амміакомъ при 150° и

¹⁾ Hoffmann, An. 79 (1851), 21.

могъ доказать только посредствомъ хлороплатината. А именно маточный растворъ кристалловъ хлористоводороднаго діамиламина былъ осажденъ на холоду хлористою платиною. Получился желтый зернистый осадокъ, быстро падающій на дно. Подъ микроскопомъ онъ представлялъ совершенно однородные кристаллы, въ видѣ косоугольныхъ пластинокъ блѣдножелтаго цвѣта. Въ этомъ осадкѣ найдено 33,5% Pt. Хлороплатинатъ амиламина содержитъ 33,7% Pt.

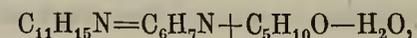
Наконецъ, при нагреваніи валерала со спиртовымъ амміакомъ всегда получаются масла, нерастворимыя въ водной соляной кислотѣ. Это нерастворимое масло, если оно получено при 100°, имѣетъ желтый или оранжевый цвѣтъ и замѣтно не темнѣетъ при стояніи; напротивъ того, масло, полученное при 150°, при стояніи въ прикосновеніи съ соляною кислотою, принимаетъ довольно скоро темнокрасный, почти черный цвѣтъ. Масло, полученное при 100°, даже послѣ промывокъ водою содержитъ азотъ и при обливаніи крѣпкою сѣрною кислотою выдѣляетъ хлористый водородъ; обугливанія при этомъ не происходило. Эти масла представляютъ очень сложныя смѣси, которыя при нагреваніи начинали перегоняться около точки кипѣнія валерала, по затѣмъ термометръ поднимался непрерывно до 280°, 300°. При недостаточномъ количествѣ матеріала изслѣдованіе этихъ продуктовъ было совершенно невозможно. При добываніи алкалоидовъ они должны быть тщательно промываемы водою, лучше даже горячею, потому что удерживаютъ весьма упорно хлористоводородныя соли ихъ.

Изъ вышеизложеннаго видно, что при нагреваніи валерала со спиртовымъ амміакомъ рядомъ съ валеритриномъ являются другіе алкалоиды, представляющіе болѣе или менѣе гидрогенизованныя сочетанія амміака съ валералемъ, сочетанія, которыя можно относить (по составу) къ амиловому спирту: гидровалеритринъ, діамиламинъ, монамиламинъ. Такъ какъ эти продукты получались изъ совершенно чистаго альдегида, такъ-какъ, съ другой стороны, нарочная примѣсь амиловаго спирта, составлявшая 50%, не увеличивала выхода кристаллическихъ хлоргидратовъ, то ясно, что или присоединеніе водорода происходитъ въ моментъ самой реакціи, или-же образованіе амміач-

ныхъ соединеній происходитъ насчетъ гидрогенизованныхъ продуктовъ уплотненія валерала. Что-же касается источника водорода для этихъ реакцій, то имъ не можетъ быть обыкновенный спиртъ, потому что я не наблюдалъ ни образованія свободнаго уксуснаго альдегида, ни его амміачныхъ соединеній. Очевидно, что восстанавливающимъ средствомъ могъ быть здѣсь только самъ валераль. Въ самомъ дѣлѣ, онъ находится здѣсь подъ вліяніемъ щелочи, а извѣстно, что альдегидамъ свойственно подъ вліяніемъ щелочи фиксировать воду такимъ образомъ, что въ то время, какъ одна частица альдегида окисляется, другая восстанавливается. И дѣйствительно, мы находимъ въ числѣ продуктовъ реакціи валеріановую кислоту и, слѣдовательно, водородъ, выдѣлившійся при ея образованіи, долженъ оказаться въ какихъ-нибудь другихъ продуктахъ реакціи, какими и являются гидровалеритринъ и амиламинъ.

Образованіе гидрогенизованныхъ амміачныхъ продуктовъ изъ альдегидовъ не есть явленіе, исключительно свойственное валералю. Слѣды ихъ получены при нагреваніи уксуснаго альдегидъ-амміака (Байеръ и Адоръ, An. 155, 306) и при нагреваніи акролеинъ-амміака (Байеръ, ib. 285); а Шиффъ (An. 157, 353) упоминаетъ, что при нагреваніи маслянаго альдегида со спиртовымъ амміакомъ образуется между прочимъ масляная кислота. Такимъ-же гидрогенизованнымъ продуктомъ является *мюксалинъ*, $C_6H_8N_4$, полученный Дебусомъ при дѣйствіи амміака на глюксаль.

Сочетаніе валерала съ анилиномъ, $C_{11}H_{15}N$ (діамилиденъ- или ди-квинтенъ - дифенаминъ Шиффа ¹⁾). Съ анилиномъ валераль реагируетъ уже при обыкновенной температурѣ и съ выдѣленіемъ тепла, но все-таки не такъ энергично, какъ уксусный альдегидъ. Полученное сочетаніе

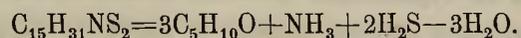


нерастворимо въ водѣ, легко растворимо въ спиртѣ и эфирѣ, не соединяется съ кислотами, не даетъ хлороплатината. Крѣпкія кис-

¹⁾ Schiff, An. Suppl. 3, 350; 1865.

лоты отчасти разлагаютъ на соль анилина и какія-то производныя валерала. Соединяется при нагрѣваніи съ іодистымъ этиломъ въ вязкую массу.

Валеротіалдинъ, $C_{15}H_{31}NS_2$ ¹⁾). Получается при пропусканіи сѣрводорода въ валераль-амміакъ взболтанный съ водою, содержащею немного амміака, или дѣйствіемъ сѣрнистаго аммонія на валераль, или дѣйствіемъ амміака на тіовалераль. По Бейсенгирцу и Шиффу это петвердѣющее при охлажденіи масло; по Шрёдеру онъ тоже получается сперва въ видѣ масла, но достаточно самаго непродолжительнаго дѣйствія воздуха или же пропусканія синильной кислоты, чтобы оно закристаллизовалось. Изъ эфирнаго раствора также можетъ быть получено въ кристаллахъ. Его составъ:

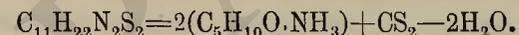


Имѣетъ довольно слабый непріятный запахъ, въ водѣ не растворяется, растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, и эти растворы имѣютъ щелочную реакцію. При нагрѣваніи на воздухѣ улетучивается, отчасти разлагаясь, а in vacuo безъ разложенія. Плотность пара найдена соотвѣтствующею частицѣ $C_{15}H_{31}NS_2$ (Шрёдеръ). Кристаллы плавятся при 41° . Валеротіалдинъ, подобно укусуному тіалдину, имѣетъ свойства алкалоида, даетъ соли. Хлористоводородная соль, которая по анализу есть $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$, кристаллизуется изъ спирта иглами. Валеротіалдинъ соединяется съ іодистымъ этиломъ въ некристаллическое іодистое соединеніе. Цианъ, синильная кислота, хлористый цианъ, сѣрнистый углеродъ и эпантолъ на него не дѣйствуютъ. При дѣйствіи хлористой платины даетъ легко валераль, при дѣйствіи порошка азотнокислаго серебра происходитъ энергическая реакція и валераль окисляется въ валеріановую кислоту. Водный растворъ хлористоводородной соли даетъ съ азотнокислымъ серебромъ сначала бѣлый осадокъ, который потомъ чернѣетъ. При нагрѣваніи съ водною сѣрнистою кислотою или воднымъ амміакомъ даетъ валераль и сѣрнистыя или амміачныя производныя его. Съ анилиномъ образуетъ тотъ

1) Beissenhirtz, An. 90, 109; 1854. — Schiff, ib. Suppl. 6, 43; 1868. — Schröder, Berl. Ber. 1871, 468.

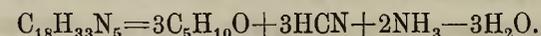
же продуктъ, какъ и валераль, т. е. «діамилденъ — дифенаминъ» Шиффа, $N(C_6H_5)_2C_5H_{10}$.

Карбовалералдинъ, $C_{11}H_{22}N_2S_2$ ¹⁾). Его получаютъ, смѣшивая сѣрнистый углеродъ, валераль и водный амміакъ; или при дѣйствіи сѣрнистаго углерода на спиртовый растворъ валераль-амміака. Составъ:

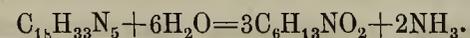


Плотность пара при 100° найдена вдвое меньше теоретической; продукты разложенія неизвѣстны. Кристаллическое вещество, плавящееся выше 100° . Не растворяется въ водѣ, по растворяется въ спиртѣ и эфирѣ.

Сочетаніе валерала съ амміаномъ и синильною кислотою, $C_{18}H_{33}N_5$ ²⁾). Получается при нагрѣваніи валераль-амміака съ водною синильною кислотою. Образуется мутная жидкость, которая по охлажденіи выдѣляетъ иглы этого соединенія.



Кристаллы эти плавятся при 61° и снова образуются по охлажденіи. Легко растворимы въ эфирѣ. Имѣютъ щелочныя свойства, при обработкѣ эфирнаго раствора хлористымъ водородомъ выдѣляютъ тотчасъ же безцвѣтныя иглы состава $C_{18}H_{33}N_5.HCl$. Хлоръ въ этой соли нельзя опредѣлить прямымъ осажденіемъ азотнокислымъ серебромъ, потому что вмѣстѣ съ хлористымъ серебромъ осаждается немного ціанистаго. Въ водѣ хлористоводородная соль трудно растворима, въ особенности въ присутствіи избытка хлороводорода. При долгомъ кипяченіи съ соляною кислотою она разлагается, съ образованіемъ нашатыря и лейцина.



Кромѣ 3 описанныхъ сложныхъ алдиновъ валерала указано существованіе нѣсколькихъ другихъ, аналогичныхъ тѣмъ какія получены для укуснаго альдегида (сочетаніе съ ціанамидомъ, съ ціановою кислотою и амміакомъ, съ мочевиною), но ни одно изъ нихъ не описано авторами.

1) Schröder, l. c.

2) H. Strecker, An. 130, 217; 1864. — Kohler, ib. 134, 366.

Общій взглядъ на альдегидо-аммиачныя соединенія.

Въ заключеніе я считаю полезнымъ сдѣлать краткій обзоръ альдегидо-аммиачныхъ соединеній. Число представителей ихъ уже настолько велико, и сами они такъ разнообразны, что является необходимость въ нѣкоторой классификаціи ихъ.

Алдины прежде всего могутъ быть раздѣлены на *простые* и *сложные*. Простые происходятъ изъ одного альдегида, сколько бы частицъ его не входило въ реакцію. Совершенно мыслимы такія соединенія, которыя происходили-бы отъ двухъ или нѣсколькихъ альдегидовъ. По аналогіи съ эфирами ихъ можно было-бы назвать *смѣшанными*. Къ нимъ по всей вѣроятности принадлежатъ тѣ гомологи пиколина и коллидина, которые образуются вмѣстѣ съ ними при разложеніи сложныхъ азотистыхъ веществъ, но содержатъ нечетное число атомовъ углерода. Таковы пиридинъ, C_5H_5N , лутидинъ, C_7H_9N , парволинъ, $C_9H_{13}N$ и пр. Сложные алдины представляютъ сочетанія альдегидовъ и углеродистаго вещества другой функціи (напр. спирта, кислоты) съ аммиакомъ.

Простые алдины представляютъ продукты реакціи альдегида 1) только съ аммиакомъ, съ выдѣленіемъ или безъ выдѣленія воды; 2) съ аммиакомъ и сѣроводородомъ (тіалдины) и наконецъ 3) продукты реакціи съ аммиакомъ и восстановительной реакціи (гидрогенизированные алдины, гидрогеналдины).

Реакція альдегидовъ съ аммиакомъ совершается двояко. Въ однихъ случаяхъ они реагируютъ такимъ же образомъ, какъ спирты и кислоты, т. е. выдѣляется вода, въ образованіи которой участвуютъ амми-

ачные водороды. Понятно, что усложненіе продукта этой реакціи имѣетъ своимъ предѣломъ число аммиачныхъ водородовъ, все равно, какъ напр. амины не бываютъ сложнѣе третичныхъ. Сочетанія этого рода обладаютъ однимъ общимъ свойствомъ — слабымъ развитіемъ алкалоиднаго характера. Сюда принадлежатъ гидрамыды. Въ другихъ случаяхъ аммиачный водородъ повидимому не участвуетъ въ образованіи воды, а вода выдѣляется вслѣдствіе конденсаціи альдегида, и потому усложненіе продукта возможно почти безграничное. Пока извѣстны сочетанія 4 и даже 5 молекулъ альдегида съ 1 мол. NH_3 , и эти сочетанія не представляютъ какихъ-либо рѣзкихъ отличій отъ сочетанія 3 частицъ того же альдегида съ 1 ч. аммиака. Исключая первые продукты этой реакціи, альдегидъ-аммиаки, вещества эти обыкновенно обладаютъ алкалоиднымъ характеромъ.

Формальные моменты реакціи аммиака съ альдегидами, выражающіеся въ составѣ продуктовъ, играютъ здѣсь второстепенную роль. Составъ продукта зависитъ отъ того, происходитъ ли выдѣленіе воды или нѣтъ, и если происходитъ, то сколько частицъ; и сверхъ того отъ пропорціи реагирующихъ веществъ. Въ первомъ отношеніи можно было-бы различить 3 фазы: 1) прямыя соединенія безъ выдѣленія воды (альдегидъ-аммиаки), 2) сочетанія съ выдѣленіемъ части воды, могущей выдѣлиться (оксалдины), 3) сочетанія съ полнымъ выдѣленіемъ воды (гидрамыды и альдегидины¹⁾). Но раздѣлить простые алдины на такія 3 группы невозможно, п. ч. пришлось бы подводить подъ одну рубрику такія несходныя вещества, какъ напр. гидрамыды и альдегидины. Пропорціи, въ которыхъ реагируютъ альдегиды съ аммиакомъ, извѣстны до сихъ поръ слѣдующія:

	1	частица	альдегида	и	1	частица	аммиака.
3	»	»	»	2	»	»	
2	»	»	»	1	»	»	

¹⁾ *Альдегидинами* я буду называть безкислородные алкалоиды, происходящіе изъ альдегидовъ. Это употребленіе термина представляетъ только обобщеніе того употребленія, которое дѣлали изъ этого слова Штреккеръ и Байеръ.

3 частицы альдегида и 1 частица амміака.

4 > > > 1 > >

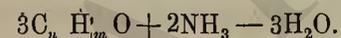
5 > > > 1 > >

Самая простая изъ этихъ пропорцій, 1:1, соотвѣтствуетъ только прямому соединенію альдегида съ амміакомъ. Я тщетно пытался получить сочетаніе валеріановаго альдегида съ амміакомъ по этой пропорціи ¹⁾. Въ настоящее время впрочемъ нѣтъ никакихъ данныхъ утверждать, что такія сочетанія невозможны. Пропорціи не представляютъ чего-либо существеннаго въ исторіи алдиновъ, потому что, если напр. гидрамиды, составленные по пропорціи 3:2, въ высшей степени похожи на альдегидъ-амміаки, составленные по пропорціи 1:1, то по пропорціи же 3:2 составлены амаринъ, фурфуринъ и другіе, алкалоиды, неимѣющіе ничего общаго съ альдегидъ-амміаками. Далѣе окситриалдинъ (3:1), окситетралдинъ (4:1), оксипенталдинъ (5:1) представляютъ постепенныя измѣненія свойствъ, соотвѣтствующія постепенному измѣненію состава, безъ какихъ-либо рѣзкихъ переходовъ. Точно также валеріановый альдегидъ даетъ сочетаніе по пропорціи 3:1 совершенно въ тѣхъ же условіяхъ, въ какихъ его непосредственно низшій гомологъ, масляный альдегидъ, даетъ сочетанія 2:1 и 4:1. Пропорціи реагирующихъ веществъ даютъ поводъ только къ одному общему замѣчанію. При обыкновенной температурѣ существуетъ стремленіе къ реакціи въ равномъ числѣ частицъ того и другаго вещества; такъ что въ этихъ условіяхъ получаются или альдегидъ-амміаки (1:1) или гидрамиды (3:2). Всѣ же остальные комбинаціи, въ которыхъ число частицъ альдегида все болѣе и болѣе преобладаетъ надъ числомъ частицъ амміака, получаютъ при нагрѣваніи.

Реакція по первому типу (спиртовому). Здѣсь приходится говорить только о *гидрамидахъ*. Они хорошо извѣстны для альдегидовъ муравьиного, бензойнаго, салициловаго, анисоваго, коричнаго и фурфуроля. Шиффъ указалъ существованіе гидрамидовъ уксуснаго и энан-

¹⁾ Это сочетаніе, $C_6H_{11}N$, интересно еще въ томъ отношеніи что, имѣетъ составъ пиперидина.

товаго, по они изслѣдованы еще очень недостаточно. Составъ гидрамидовъ выражается слѣдующею схемою:



Образуются они при непосредственномъ дѣйствіи сухаго или воднаго амміака при обыкновенной температурѣ. Реакція иногда начинается тотчасъ же и сопровождается выдѣленіемъ тепла, иногда происходитъ мало по малу. Замѣчательно, что всѣ альдегиды, давшіе хорошо изслѣдованные гидрамиды, не даютъ альдегидъ-амміаковъ, и обратно, альдегиды, дающіе прямые соединенія съ амміакомъ, не даютъ гидрамидовъ. Что-же касается того, какіе альдегиды способны давать гидрамиды, то оказывается, что это или простѣйшіе въ гомологическомъ ряду или альдегиды, удаленные отъ предѣла, начиная уже съ пирозлизеваго. Къ образованію же прямыхъ соединеній съ амміакомъ способны только предѣльные альдегиды. Всѣ гидрамиды представляютъ вещества твердыя, кристаллическія и нелетучія безъ разложенія. Щелочныя свойства ихъ, несмотря на присутствіе 2 частей азота, выражены повидимому очень слабо; п. ч. съ кислотами разлагаются обыкновенно уже на холоду и приготовленіе солей удается только при отсутствіи воды. Исключеніе составляетъ въ этомъ отношеніи *гидроформамидъ* ¹⁾, представляющій настоящій алкалоидъ, спо-

¹⁾ Обыкновенно называемый *гексаметиленаминомъ*, причемъ частица его принимается $C_6H_{12}N_4$. Мнѣ кажется проще называть его гидроформамидомъ и брать частицу вдвое меньшую, $C_3H_6N_2$. Всѣ частицы $C_6H_{12}N_4$ были приняты Бутлеровымъ на двухъ основаніяхъ: 1) по аналогіи съ гликозиномъ, $C_6H_6N_4$, причемъ принималось, что при образованіи гексаметиленамина участвуетъ $C_2H_4O_2$ (диоксиметиленъ), аналогичный съ глюкозальемъ $C_2H_2O_2$; 2) по составу солей, напр. хлоргидрата, $C_6H_{12}N_4.HCl$. Первое основаніе не имѣетъ теперь никакого значенія, потому что то, что принималось за $C_2H_4O_2$, оказалось $C_3H_6O_3$. Что-же касается состава солей, то ничто не препятствуетъ принимать эти соли за основныя, напр. $2(C_3H_6N_2).HCl$. Основныя соли для органическихъ основаній хорошо извѣстны (напр. хлористоводородныя соли нарцеина, описанныя Пэти), и образованіе основныя соли обыкновенно указываетъ на слабость основанія; что въ данномъ случаѣ принимать очень естественно, п. ч. гидрамиды обыкновенно даже не даютъ солей. Между тѣмъ сходство гексаметиленамина съ другими гидрамидами выражается 1) въ томъ, что онъ подобно гидрамидамъ, разлагается при нагрѣваніи, 2) въ способности разлагаться при кипяченіи съ кислотами на муравьиный альдегидъ и амміачную соль.

собный давать соли, хотя и основныя (содержація 1 экв. кислоты на 4 пая азота). Для бензойнаго и салициловаго гидрамидовъ извѣстно, что они соединяются съ хлористымъ водородомъ; но соединенія могутъ существовать только въ отсутствіи воды, съ водою они тотчасъ разлагаются на нашатырь и альдегидъ. Гидрамиды могутъ также соединяться съ іодистымъ этиломъ въ іодиды аммонійнаго типа. Для гидрамидовъ существенны слѣдующія превращенія и отношенія къ реагентамъ. Ёдкое кали не выдѣляетъ изъ нихъ амміака даже при нагрѣваніи. Водныя кислоты разлагаютъ ихъ очень легко, иногда уже на холоду, образуя амміачную соль взятой кислоты и альдегидъ. Спиртъ при нагрѣваніи дѣйствуетъ такъ-же. По всей вѣроятности они будутъ разлагаться и одною водою при нагрѣваніи въ запаянной трубкѣ¹⁾. При сухомъ нагрѣваніи не выше 150° и въ теченіи нѣсколькихъ часовъ переходятъ въ изомерные имъ алкалоиды, отличающіеся отъ гидрамидовъ постоянствомъ относительно кислотъ, способностію давать соли и замѣщать водородъ алкоольными радикалами²⁾; представляя такимъ образомъ какъ-бы индивидуализацію частицы амміака въ первоначальномъ веществѣ.

Реакція по второму типу (альдегидному). Выше было замѣчено, что этого рода реакція можетъ быть объясняема тѣмъ, что амміачный водородъ не участвуетъ въ выдѣленіи воды; другими словами, всѣ амміачныя производныя по этому закону, имѣютъ своимъ прототипомъ альдегидъ-амміаки, $C_n H_m O.NH_2$. Дѣйствительно всѣ они обра-

¹⁾ Нѣсколько иначе относится къ гидратаціоннымъ средствамъ *салигидрамидъ*; именно онъ разлагается ёдкимъ кали (при нагрѣваніи) на амміакъ и салициловое кали. Очевидно, что отступленіе отъ другихъ гидрамидовъ находится въ связи съ тѣмъ, что салициловый альдегидъ имѣетъ также фенольную функцію, которая сохраняется и въ сальгидрамидѣ (доказательствомъ чему служитъ существованіе металлическихъ производныхъ). Способность его разлагаться отъ ёдкаго кали можетъ зависѣть отъ того, что онъ растворимъ въ ёдкомъ кали, въ которомъ другіе гидрамиды нерастворимы, или отъ того, что образованіе спиреятаго кали содѣйствуетъ реакціи.

²⁾ Для амарина эта послѣдняя способность доказана (Бородинъ), для фурфуринна же напротивъ того доказана неспособность вводить спиртовые радикалы (Давидсонъ).

зуются изъ альдегидъ-амміаковъ, медленно при стояніи растворовъ при обыкновенной температурѣ, или болѣе быстро—при нагрѣваніи. Что реакція при образованіи ихъ изъ альдегидъ-амміаковъ происходитъ дѣйствительно такимъ образомъ, что альдегидъ уплотняется самъ по себѣ, оставаясь въ тоже время въ соединеніи съ амміакомъ, видно очень хорошо изъ превращеній валераль-амміака. Мы видѣли выше, что первый продуктъ разложенія валераль-амміака есть алкалоидъ Эрдманна, (триоксамилденъ), представляющій $(C_5H_{10}O)_3NH_2$, который въ свою очередь, при продолженіи условій, произведшихъ его самого, начинаетъ терять воду, оставаясь въ той же степени конденсаціи, и переходя послѣдовательно въ валерооксалдинъ и валеритринъ. Противъ такого объясненія конечно возразятъ тѣмъ, что укажутъ на третичный характеръ коллидина, пиколина, параконина и валеритрина, которые неспособны замѣщать водородъ спиртовыми радикалами. Безспорно, что всѣ эти алкалоиды носятъ на себѣ третичный характеръ, но это еще вовсе не доказываетъ отсутствія въ нихъ амміака, точно также какъ газообразность и негорючесть углекислоты не доказываетъ въ ней отсутствія углерода. Амміакъ связанъ здѣсь очень интимно съ углеводородною составною частію, а потому и свойства его скрыты. Способность амміака входить въ такія интимныя соединенія хорошо видна въ нафталидинѣ (амидонафталинѣ), въ которомъ невозможно замѣстить амміачный водородъ спиртовымъ радикаломъ, потому что бромистый этиль-нафталидинъ, получаемый нагрѣваніемъ нафталидина съ бромистымъ этиломъ, даетъ при дѣйствіи воднаго ёдкаго кали спиртъ, и свободный нафталидинъ (Шиффъ)¹⁾.

Альдегидъ-амміаки извѣстны для альдегидовъ уксуснаго, маслянаго и валеріановаго. Акролеинъ-амміакъ на самомъ дѣлѣ есть оксалдинъ. Они образуются при обыкновенной температурѣ при дѣйствіи амміака на альдегидъ въ присутствіи воды, спирта или эфира. При дѣйствіи сухаго амміака въ отсутствіи какого-либо растворителя на энантолъ Шиффъ получилъ гидро-энантамидъ. Можетъ быть и

¹⁾ Gmel. Lehrb. VII, 116.

другіе жирные альдегиды отнеслись-бы такимъ-же образомъ къ газообразному амміаку въ отсутствіи растворителей. Реакція образования альдегидъ-амміаковъ сопровождается выдѣленіемъ тепла, довольно значительнымъ. Представляютъ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся ниже 100° , при перегонкѣ отчасти разлагающіеся съ выдѣленіемъ амміака и образованіемъ сочетаній альдегидовъ съ амміакомъ. Хотя растворимы въ соляной кислотѣ, но соли неизвѣстны и хлороплатинатовъ не даютъ. Кислотами разлагаются очень легко на амміачную соль и альдегидъ, тоже разложение производится одною водою при нагрѣваніи. Щелочи не дѣйствуютъ, даже на уксусный альдегидъ-амміакъ, который хорошо растворимъ въ водѣ. Разложение, къ которому они способны при нагрѣваніи, можетъ происходить медленно при обыкновенной температурѣ, если они находятся въ присутствіи воды или спирта: тоже выдѣляется амміакъ и образуются оксалдины. Не трудно видѣть, что разложение альдегидъ-амміаковъ при нагрѣваніи имѣетъ нѣчто общее съ измѣненіемъ гидрамидовъ нагрѣваніемъ. Въ то время, какъ альдегидъ-амміаки прямо выдѣляютъ амміакъ, переходя въ соединенія болѣе постоянныя и болѣе щелочныя; гидрамиды, образуя тоже болѣе постоянныя и щелочныя соединения, не выдѣляютъ амміака, а только обособляютъ его въ частицѣ. Этотъ переходъ гидрамидовъ въ альдегидины представляетъ, какъ замѣтилъ Бородинъ, аналогію съ переходомъ метилапилина въ толуидинъ при дѣйствіи жара. Всѣ-же эти превращенія очевидно основываются на стремленіи къ образованію амміака, представляющаго наиболѣе постоянное азотистое соединеніе при высокой температурѣ въ присутствіи водорода. Не трудно замѣтить также, что не только въ отношеніи къ простому нагрѣванію, но и въ другихъ отношеніяхъ альдегидъ-амміаки весьма похожи на гидрамиды. Сходство въ химической функціи большое, не смотря на все различіе въ составѣ; оно выражается отчасти и въ ихъ физическихъ свойствахъ, а главное въ ихъ отношеніяхъ къ кислотамъ, спирту и щелочамъ.

Оксалдины извѣстны для уксуснаго, маслянаго, валеріановаго, энантоваго, акриловаго и бензойнаго альдегидовъ. Свойства и составъ

ихъ довольно разнообразны. Они представляютъ сочетанія различного числа частицъ альдегида, начиная отъ 2 (масляный, акриловый) и до 5 (оксипенталдинъ). Большая часть ихъ имѣетъ свойства алкалоидовъ, даютъ соли и хлороплатинаты; но тѣ и другіе обыкновенно мало характерны, аморфны. Соли оксипенталдина разлагаются легко водою. Оксипенталдины не даютъ солей, а дибензоилимидъ ($C_{28}H_{26}N_2O_2$) осаждается водою изъ раствора въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. По отношенію къ гидратаціоннымъ средствамъ тоже различны: дибензоилимидъ способенъ образовать (хотя трудно) бензойный альдегидъ при кипяченіи съ фдкимъ кали. Акролеинъ-амміакъ и триоксамилденъ Эрдманна способны давать при нагрѣваніи съ водными кислотами соли амміака рядомъ съ другими болѣе сложными продуктами. Бензоинамъ ($C_{28}H_{24}N_2O$) напротивъ того не разлагается при кипяченіи съ соляною кислотою. При нагрѣваніи въ отсутствіи кислотъ, въ сухомъ видѣ или въ спиртовыхъ растворахъ, обыкновенно переходятъ въ безкислородные алкалоиды (альдегидины). Это совершается въ большинствѣ случаевъ чрезъ простую потерю воды. Такъ алкалоидъ Эрдманна даетъ валеритринъ, окситетралдинъ даетъ коллидинъ, акролеинъ-амміакъ даетъ николинъ, бутиро-оксалдины даютъ параконинъ и парадиконинъ. Своеобразно отношеніе бензоинама ($C_{28}H_{24}N_2O$) къ нагрѣванію: онъ теряетъ не воду, а частицу бензойнаго альдегида, и переходитъ въ амаринъ ($C_{21}H_{18}N_2$). Кислородъ оксалдиновъ, на сколько это извѣстно по уксуснымъ, реагируетъ въ высшей степени трудно съ пятихлористымъ фосфоромъ; и вообще въ свойствахъ ихъ нѣтъ ничего такого, что обозначается допущеніемъ водянаго остатка¹⁾.

Безкислородные алдины или *альдегидины*. Съ перваго взгляда кажется, что альдегидины, происходящія изъ альдегидъ-амміаковъ и содержащія 1 пай N, рѣзко отличаются отъ альдегидиновъ, происходящихъ чрезъ изомеризацію гидрамидовъ и содержащихъ 2 пая N.

¹⁾ Такимъ-же образомъ относится къ пяти-хлористому фосфору нѣкоторые природные алкалоиды, содержащія кислородъ, напр. цинхонинъ.

Первые играют роль третичных замѣщенных амміаковъ, потому что въ нихъ нельзя бываетъ ввести CH_3 , C_2H_5 и пр. Изъ вторыхъ, амаринъ допускаетъ такое замѣщеніе. Но на самомъ дѣлѣ различіе вовсе не такое большое. Между двуазотистыми альдегидами также известны такіе, въ которыхъ замѣщеніе не происходитъ, таковъ фурфуринъ. Съ другой-же стороны одно-азотистые альдегидами вѣроятнo тоже иногда способны къ замѣщенію. На это указываетъ вторичный характеръ коніина, который изомеренъ съ параконіиномъ, и на связь котораго съ маслянымъ альдегидомъ указываетъ легкое образование масляной кислоты при окисленіяхъ его. Хотя до сихъ поръ эта связь не установлена синтезомъ, но мнѣ кажется вѣроятнымъ, что долгимъ нагреваніемъ параконіина, въ какихъ-нибудь специальныхъ условіяхъ, удастся превратить его въ конинъ.

Всѣ альдегиды представляютъ типическіе алкалоиды, дающіе кристаллическія соли и хлороплатинаты. Они замѣчательны своимъ постоянствомъ относительно гидратаціонныхъ средствъ, представляя въ этомъ отношеніи полное сходство съ аминами. Было-бы интересно изучить отношеніе альдегидовъ къ іодистому водороду, который, какъ известно, разлагаетъ амины на амміакъ и іодиды спиртовыхъ радикаловъ (или вѣрнѣе—соотвѣтственные углеводороды). Для коллидина известно, что іодоводородъ не дѣйствуетъ при 280° . Вѣроятно альдегиды будутъ относиться иначе къ іодоводороду, чѣмъ амины; вѣроятно въ тѣхъ случаяхъ, когда разложеніе произойдетъ, результатъ его будетъ такой-же, какой наблюдался Шиффомъ при дѣйствіи іодоводорода на уксусные оксалдины и мною при дѣйствіи іодоводорода на цинхонинъ, т. е. получатся бурныя смолы complicированнаго состава и содержащія іодъ. Окисляющія средства дѣйствуютъ различно: амаринъ, коллидинъ, конинъ окисляются двухромокислымъ кали и сѣрною кислотой довольно легко; николинъ окисляется настолько трудно, что нагреваніе съ двухромокислымъ кали и сѣрною кислотой служитъ для его очищенія, валеритринъ тоже окисляется трудно этою смѣсью. Одноазотные альдегиды летучи безъ разложенія или почти безъ разложенія и всегда пред-

ставляютъ масла. Амаринъ при перегонкѣ совершенно разлагается. Двуазотные альдегиды, амаринъ, фурфуринъ и анизинъ кристалличны. Эти двуазотные альдегиды значительно ядовитѣе изомерныхъ съ ними гидрамидовъ. Натрій дѣйствуетъ различно на альдегиды; коллидинъ и николинъ превращаются имъ въ полимеры, а валеритринъ не измѣняется имъ даже при 250° .

Тіалдины представляютъ сочетанія 3 частицъ альдегида съ одною амміака и двумя ч. сѣроводорода съ выдѣленіемъ всего кислорода въ видѣ воды; что выражается слѣдующею схемою



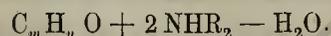
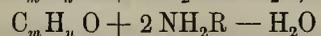
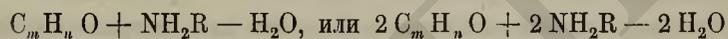
По эмпирическому составу это оксалдины, въ которыхъ весь кислородъ замѣщенъ сѣрою. Они известны для альдегидовъ уксуснаго маслянаго, валеріановаго, энантоваго и бензойнаго. Представляютъ кристаллическія вещества, способныя почти также легко возрождать свои альдегиды, какъ гидрамиды и альдегидъ-амміаки; въ особенности при дѣйствіи солей тяжелыхъ металловъ, дающихъ легко сѣрнистыя соединенія (Ag, Hg, Pt). Для уксуснаго, валеріановаго и энантоваго указана способность давать кристаллическія соединенія съ кислотами. О способности давать соли двухъ другихъ тіалдиновъ (въ томъ числѣ бензойнаго) ничего неизвѣстно. Съ іодистымъ этиломъ тоже соединяются, относясь къ нему какъ третичные амины и гидрамиды. Получаются тіалдины при непосредственномъ дѣйствіи сѣрнистаго аммонія на альдегиды, что выражено и въ схемѣ ихъ состава.

Гидрогенъ-алдины или *водородистые альдегиды*. Представители этого рода соединеній известны пока только для валерала и глѣксала (глѣксалинъ, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$). Выше была указана возможность существованія ихъ и для другихъ альдегидовъ. По своимъ функциямъ, на сколько это известно теперь, эти вещества подобны другимъ альдегидамъ. По составу они являются промежуточными продуктами между альдегидами и аминами (напр. гидрoвалеритринъ стоитъ между валеритриномъ и тріаминамомъ); и если между этими двумя классами веществъ окажется различіе въ отношеніи къ іодоводороду, то, конечно,

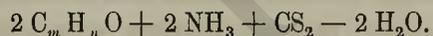
водородистые альдегидины въ этой реакціи будутъ тоже промежуточными по своему отношенію.

Сложные алдины. Здѣсь извѣстны слѣдующіе общіе типы: *сочетанія альдегидовъ съ аминами, соч. альд. съ амидами, карботіалдинъ, ціанистыя производныя альдегидовъ.* Первые 2 группы веществъ представляютъ сочетанія вполне аналогичныя гидрамидамъ: въ нихъ тоже альдегидъ реагируетъ по алкогольному типу и даетъ продукты, способные при дѣйствіи гидратаціонныхъ средствъ легко распадаться на альдегидъ и другой производитель. Они также, подобно гидрамидамъ получаютъ при непосредственномъ взаимодѣйствіи альдегида съ амміачнымъ производнымъ спирта или кислоты. Въ большинствѣ случаевъ реакція происходитъ уже на холоду, съ выдѣленіемъ тепла, иногда даже очень энергично. При этомъ выдѣляется вода. Здѣсь нѣтъ надобности перечислять многочисленныя, но мало интересныя представители этихъ двухъ группъ. Замѣчу только, что то различіе которое проявляется часто между альдегидами при образованіи другихъ амміачныхъ производныхъ, здѣсь, повидимому, не существуетъ вовсе. Напр., бензойный альдегидъ въ общихъ чертахъ относится также, какъ и уксусный и энантовый. Обыкновенно, продукты этихъ реакцій не имѣютъ алкалоидныхъ свойствъ, или только очень слабыя. Для аминовыхъ сочетаній бензойнаго альдегида существуютъ однако указанія (Шиффа), что при нагрѣваніи они пріобрѣтаютъ рѣзкія щелочныя свойства, какъ при переходѣ гидробензамида въ амаринъ.

Составъ сочетаній съ аминами и амидами выражается слѣдующими схемами:



Карботіалдинъ образуется при дѣйствіи сѣрнистаго углерода на альдегидъ-амміаки. Ихъ составъ такой:

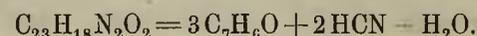


Они извѣстны для альдегидовъ уксуснаго, маслянаго и валеріановаго, представляя кристаллическія тѣла. Только уксусный карботіал-

динъ изслѣдованъ нѣсколько ближе. Вообще онъ очень похожъ на тіалдинъ; имѣетъ слабыя щелочныя свойства, и при дѣйствіи гидратаціонныхъ средствъ легко распадается на альдегидъ, сѣрнистый углеродъ и амміакъ.

Ціанистыя соединенія альдегидовъ. Извѣстны альдегидныя производныя синильной кислоты и альдегидныя производныя ціановой кислоты. И тѣ и другія являются или какъ простыя соединенія, или какъ сочетанія. Въ составъ послѣднихъ входитъ еще большею частію амміакъ.

Соединенія съ синильною кислотою $n C_x H_y O. HCN$, извѣстны для уксуснаго альдегида, хлораля и для бензойнаго. Соединенія уксуснаго альдегида и хлораля содержатъ по 1 частицѣ HCN на 1 частицу альдегида. Для бензойнаго-же альдегида извѣстны соединенія $C_7 H_6 O. HCN$ (Фелькеля) и $2 C_7 H_6 O. HCN$ (Зинина). Для бензойнаго альдегида извѣстно сверхъ того сочетаніе съ синильною кислотою (безъ амміака) бензимидаъ:



Всѣ эти соединенія образуются при прямомъ взаимодѣйствіи синильной кислоты (въ отсутствіи амміака), иногда съ участіемъ времени или нагрѣванія, а иногда при содѣйствіи минеральныхъ кислотъ и щелочей. Содѣйствіе этихъ реагентовъ необходимо для образованія болѣе сложныхъ соединеній, втораго ціангидрата бензойнаго альдегида (Зинина) и бензимида, болѣе постоянныхъ, чѣмъ остальные. Всѣ они разлагаются при перегонкѣ или на свои производители, альдегидъ и синильную кислоту, или болѣе сложнымъ образомъ. Ціангидраты уксусный и первый бензойный (Фелькеля) жидки остальные кристалличны. Всѣ разлагаются гидратаціонными средствами (водою, кислотами, щелочами), если не тѣми, такъ другими. При этомъ разложеніе двоякое: или получается свободный альдегидъ и синильная кислота, которые въ свою очередь могутъ протерпѣть дальнѣйшее измѣненіе подъ вліяніемъ взятаго реактива, но эти измѣненія уже другъ отъ друга независимы, или-же выдѣляется амміакъ, и альдегидъ образуетъ соединеніе съ муравьиною кислотою въ видѣ

спиртокислоты (молочная, трихлоромолочная, миндальная). Одно и то же гидратаціонное средство можетъ разлагать одно соединеніе въ первомъ направленіи (напр. бензимидаъ и соляная кислота), а другое во второмъ (напр. уксусный циангидратъ и соляная кислота). Щелочныхъ свойствъ циангидраты не имѣютъ. Ихъ можно сравнить съ альдегидъ-амміаками, представляя себѣ, что роль амміака исполняетъ замѣщенный амміакъ—синильная кислота. При переходѣ въ спиртокислоту синильная кислота замѣняется муравьиною, и въ проишедшемъ соединеніи альдегидъ принялъ спиртовую функцію совершенно также, какъ принимаетъ онъ ее при соединеніи съ самимъ собою (бензоинъ, альдоль, глюкозы). Бензимидаъ составленъ аналогично гидрамидамъ, п. ч. на 3 частицы альдегида приходятся 2 ч. HCN; но выдѣляется 1, а не 3 частицы, п. ч. 2 HCN содержатъ только 2 пая водорода.

Сочетанія альдегидовъ съ синильною кислотой и амміакомъ получаются всякій разъ, когда синильная кислота реагируетъ съ альдегидомъ въ присутствіи амміака, слѣдовательно, также при дѣйствіи одной синильной кислоты на альдегидъ-амміаки и гидрамиды; иногда еще съ помощію какой-нибудь минеральной кислоты. Все это кристаллическія вещества, обыкновенно разлагающіяся раньше кипѣнія. Къ кислотамъ относятся въ общихъ чертахъ сходно съ безъ-амміачными соединеніями, т. е. также способны разлагаться, фиксируя воду, въ однихъ случаяхъ возражая альдегидъ, амміачную соль и муравьиною кислоту, а въ другихъ—амидовую кислоту (напр. лейцинъ изъ $C_{15}H_{23}N_5$, происходящаго изъ валеріала) и амміачную соль. Нѣкоторыя изъ нихъ (именно уксусное производное $C_9H_{15}N_5$) даютъ на холоду соли. Формы соединеній здѣсь слѣдующія:

3 альд. + 3 HCN + NH_3 — 3 H_2O (гидроцианалдинъ, происход. изъ уксуснаго альд.)

3 альд. + 3 HCN + 2 NH_3 — 3 H_2O (произв. уксусн. и валеріан. альд.)

3 альд. + 2 HCN + NH_3 — 3 H_2O (гидроцианбензидъ Рейнеке и Бельштейна)

2 альд. + 1 HCN + NH_3 — 2 H_2O (бензоиль-азотидъ Лорана)

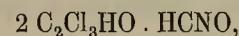
3 альд. + HCN + NH_3 — 2 H_2O (бензгидрамидаъ Лорана)

3 альд. + HCN + NH_3 — 3 H_2O (азобензоиль Лорана, гидроциансалидаъ Рейнеке и Бельштейна)

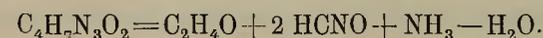
6 альд. + HCN + 4 NH_3 — 6 H_2O (азобензоидинъ Лорана).

Не смотря на все это разнообразіе пропорцій, вещества эти въ общихъ чертахъ очень сходны другъ съ другомъ, въ особенности еще когда они происходятъ изъ одного и того-же альдегида. Тогда, какъ это и замѣчается на цианистыхъ производныхъ бензойнаго альдегида, ихъ даже очень легко смѣшивать другъ съ другомъ. Такимъ образомъ и здѣсь, какъ въ простыхъ алдинахъ, пропорціи играютъ самую послѣднюю роль.

Производныхъ циановой кислоты извѣстно только два: тригеновая кислота и соединеніе циановой кислоты съ хлоралемъ. Оба получаются при дѣйствіи паровъ циановой кислоты на соотвѣтственный альдегидъ и заглѣмъ обработкою продукта соляною кислотой. Но замѣчательно, что въ то время, какъ хлораль даетъ въ этихъ условіяхъ простое соединеніе,



уксусный альдегидъ даетъ сложное сочетаніе, въ которое входитъ и амміакъ; т. е. составъ тригеновой кислоты такой:



Эти 2 соединенія, представляющія кристаллическія, бѣлыя, нелетучія вещества, не только различны между собою по формѣ соединенія, но и по реакціямъ. При нагрѣваніи оба даютъ циановую кислоту и производныя соотвѣтственнаго альдегида; но тригеновая кислота имѣетъ явственныя кислотныя свойства (даже кислую реакцію) и даетъ серебряную соль, чего не показано для хлоральнаго соединенія, кромѣ того, послѣднее повидимому легче разлагается, чѣмъ первое. Достаточно растворить хлоральное соединеніе въ спиртовомъ амміакѣ и испарить жидкость, чтобы получить по прибавленіи азотно-кислаго серебра осадокъ циановокислаго серебра; тогда какъ тригеновая кислота въ присутствіи амміака даетъ осадокъ тригеноваго серебра ($C_4H_6AgN_3O_2$). Въ заключеніе замѣчу, что хлораль при дѣйствіи циановой кислоты даетъ вѣроятно соединеніе болѣе богатое циановою кислотой, $C_2Cl_3HO \cdot HCN O$, которое уже при обработкѣ соляною кис-

лотою переходитъ въ $2\text{C}_2\text{Cl}_3\text{HO} \cdot \text{HCNO}$; это слѣдуетъ заключить изъ выдѣленія углекислоты и нашатыря, при дѣйствіи соляной кислоты на первоначальный продуктъ. Это предположеніе, кажется, уже и высказано Бишофомъ. Оно интересно въ томъ отношеніи, что здѣсь является аналогія съ соединеніями бензойнаго альдегида съ синильною кислотою; п. ч. соединеніе 1:1 образуется и тамъ въ отсутствіи кислотъ, а соединеніе 2 : 1 получается въ присутствіи кислотъ.

Альдегидныя производныя ціановой кислоты заслуживали-бы болѣе подробнаго изученія.

Положенія.

1) Главная реакція при разложеніи валераль-амміака въ отсутствіи кислотъ состоитъ въ образованіи сначала $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_3\text{NH}_3$, который, теряя постепенно воду, переходитъ окончательно въ валеритринъ, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}$.

2) Въ спиртовомъ растворѣ рядомъ съ этою реакціею происходитъ другая, побочная, результатомъ которой являются валеріановая кислота, гидрвалеритринъ и амиламины; реакція подобная той, которая совершается при дѣйствіи ѣдкаго кали на многіе альдегиды.

3) Амміачныя соединенія (простыя) альдегидовъ образуются по двумъ типамъ: по одному составлены гидрамиды, по другому составлены альдегидъ-амміаки, оксалдины и всѣ безкислородныя алкалоиды, происходящіе изъ альдегидовъ.

4) Основная реакція при дѣйствіи тепла на органическія производныя амміака состоитъ въ выдѣленіи амміака или обособленіи его внутри частицы.