

ИЗСЛѢДОВАНИЕ О СТРОЕНИИ

**БЕНЗОЛОВЫХЪ ПРОИЗВОДНЫХЪ.**

---

547 (082)

547

л. 93

# ИЗСЛѢДОВАНИЕ

О СТРОБНИИ

## БЕНЗОЛОВЫХЪ ПРОИЗВОДНЫХЪ

В. РИХТЕРА.

Привать-доцента С. П. В. Университета.

Разсужденіе представленное въ физико-математическій факультетъ С.-Петербургскаго Университета для полученія степени доктора химіи.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Тип. В. Демакова. Вас. Остр., 9 л., № 22.



1872.

По опредѣленію физико-математическаго факультета, печатать позволено.  
С.-Петербургъ 29 Марта 1872 г.

Деканъ факультета *А. Векетовъ*.

### Исслѣдованіе о строеніи бензоловыхъ производныхъ.

Изомерныя отношенія между бензоловыми производными, по своеобразности и многочисленности своей, представляютъ одинъ изъ наиболѣе важныхъ и интересныхъ вопросовъ ученія о химическомъ строеніи. Съ одной стороны разъясненіе этихъ изомерій главнымъ образомъ послужило для подтвержденія и быстрого признанія принциповъ строенія, такъ какъ этими принципами темная и запутанная до тѣхъ поръ область ароматическихъ соединений разомъ освѣтилась, — съ другой стороны дальнѣйшее изученіе и разъясненіе строенія бензоловыхъ производныхъ можетъ привести къ дальнѣйшимъ обобщеніямъ и къ новымъ выводамъ относительно взаимнаго вліянія элементовъ при замѣщеніяхъ, относительно размѣщенія атомовъ въ частицѣ и величины химической сферы дѣйствія атомовъ.

Дѣйствительно мы замѣчаемъ между бензоловыми производными странныя различія: одинъ рядъ способенъ давать хиноны, другой ангидриды, третій индолы и т. д. Спрашивается, на чемъ основывается такое отношеніе и подтверждаются ли тѣ гадательныя геометрическія представленія относительно ихъ, къ которымъ мы теперь стремимся.

По этому значенію и интересу, бензоловыя производныя въ послѣднее время составляли предметъ многочисленныхъ изслѣдованій; однако этими изслѣдованіями вопросъ далеко еще не былъ разъясненъ, а только болѣе запутанъ.

Теперешняя наша теорія бензоловыхъ производныхъ основана на симметрическомъ строеніи бензоловой группы, выраженномъ въ правильномъ шестигранникѣ. Фактическими основаніями для такого изображенія служитъ существованіе одного изомернаго ряда для производныхъ бензола съ одной группою, а трехъ изомерныхъ рядовъ для производныхъ съ двумя группами. На основаніи теоріи шестигранника представляется задача опредѣлить для каждаго производнаго бензола относительное положеніе замѣщающихъ

группъ въ шестигранникѣ. Задача эта рѣшается главнымъ образомъ надъ производными бензола съ двумя замѣщенными группами. Для каждаго такого производнаго существуютъ три изомера, которые между собою связываются въ три ряда, названныхъ орто, мета и пара-рядами; при этомъ тѣла одного ряда въ большинствѣ случаевъ превращаются при различныхъ реакціяхъ въ тѣла того же ряда. Фактическія основанія для опредѣленія мѣстъ въ шестигранникѣ суть слѣдующія:

1) Мезитиленъ  $C^6H^3(CH^3)^3$  на основаніи образованія его изъ ацетона (по закону конденсаціи) имѣетъ симметрическое строеніе (Baeyer Ann. Chem. Phar. T. 140, 306); въ немъ три метиловыя группы замѣщаютъ мѣста (1, 3, 5). Слѣдовательно изоксилоль и изофталевая кислота, происходящія черезъ выдѣленіе одной группы  $CH^3$ , имѣютъ строеніе (1,3)=(1,5).

Выводъ этотъ подтверждается образованіемъ увитиновой кислоты конденсаціею пировиноградной кислоты (Fink. Ann. Chem. Phar. 122, 182). Увитиновая же кислота идентична съ мезидиновой кислотой полученной окисленіемъ мезитилена (Fittig. Zeit. f. Chem 4, 2) (Baeyer Zeit. 4, 120).

Симметрическое строеніе мезитилена затѣмъ подтверждается еще тѣмъ, что при замѣщеніяхъ не даетъ изомеровъ, что объясняется его графическою формулою (H. Rose Ber. Ch. Ges. IV, 59).

2) Нафталинъ по изслѣдованіямъ С. Graebe (Ann. Chem. Ph. 149, 27) имѣетъ симметрическое строеніе, въ каждой бензоловой группѣ замѣщены два сосѣднія мѣста; поэтому въ происходящей изъ него окисленіемъ фталевой кислотѣ  $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$  двѣ карбоксильныя группы занимаютъ сосѣднія мѣста (1, 2). Подтвержденіе тому видятъ въ томъ (Graebe u. Vogt. Ann. Chem. Phar. 142, 333), что фталевая кислота легко способна давать ангидридъ, а также гидрофталевую кислоту.

3) Такъ какъ изофталевая кислота имѣетъ строеніе (1,3) = (1,5), а фталевая кислота—строеніе (1,2) = (1,6), то для терефталевой кислоты выводится, какъ третій единственно возможный случай, строеніе (1,4). (Graebe Ann. Chem. Phar. 149, 27).

Затѣмъ существуетъ еще прямое доказательство для такого вывода. Терефталевая кислота по многимъ переходамъ несомнѣнно принадлежитъ къ тому же ряду какъ и парапроизводныя бензойной кислоты и толуола.

По изслѣдованіямъ Гибнера и Петерманна (Ann. Chem. Phar. 149, 129) ортобромбензойная кислота даетъ двѣ изомерныя нитрокислоты, а изъ нихъ получается только одна и таже салициловая кислота; изъ этого непременно выводится, какъ то впервые показалъ Ладенбургъ (Ber. Chem. Ges. II, 141), что пара-рядъ бензойной кислоты, а слѣдовательно и терефталевая кислота, имѣютъ строеніе (1,4). Тоже самое выводится и изъ нѣкоторыхъ другихъ изслѣдованій, какъ то изъ изслѣдованій Э. Вроблевскаго надъ ортобромтолуоломъ (Zeit. f. Chem. VII, 7).

4) Затѣмъ исходнымъ пунктомъ для опредѣленія мѣстъ въ бензолѣ обыкновенно принимаютъ еще хинонъ  $C^6H^4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ . Въ немъ по изслѣдованіямъ Graebe (Ann. Chem. Phar. 146, 1) принимаютъ, что два пая кислорода соединены однимъ сродствомъ съ двумя сосѣдними мѣстами (1,2). Это обыкновенно считаютъ доказаннымъ; однако, это пока только предвзятое геометрическое представленіе, для котораго химическаго доказательства нѣтъ; мы же наоборотъ стараемся изъ химическихъ реакцій вывести геометрическое представленіе о строеніи бензоловаго ядра.

Изъ вышеприведеннаго слѣдуетъ, что для опредѣленія строенія бензоловыхъ производныхъ съ двумя группами единственными исходными точками служатъ три фталевыя кислоты. Чтобы по этому опредѣлить строеніе дудериватовъ бензола, для каждаго требуется найти переходъ, установить связь съ одной изъ фталевыхъ кислотъ. Строенія продуктово въ трѣхъ и болѣе остатками рѣшаются затѣмъ на основаніи дудериватовъ.

Таковы задачи строенія въ ароматическомъ ряду на основаніи теоріи шестигранника. Но сперва требуется подвергнуть обсужденію основы этой теоріи.

Существенныя основанія для строенія ароматическихъ соединеній суть слѣдующія:

1) Во всѣхъ такъ-называемыхъ ароматическихъ соединеніяхъ имѣется всѣмъ общая группа, ядро, состоящее изъ шести аевъ углерода. Что это ядро заключаетъ шесть, а не большее или меньшее количество аевъ углерода, это теперь неоспоримо.

2) Эти шесть аевъ углерода соединены между собою такимъ образомъ, что шесть единицъ сродства остаются несвязанными; насыщеніемъ ихъ другими остатками образуются всѣ бензоловыя производныя.

3) Бензоловая группа симметрична, т. е. все шесть единиц сродства одинаковы, не различаются по положению или энергии от других. Симметричность эта вытекает уже из большой постоянности (прочности) бензолового ядра, а выражается тем, что существует только один ряд производных с одной группой  $C^6H^5X$ . Для подтверждения этого Гибнер производил многочисленные опыты (Ann. Chem. Phar. 156, 310); он замещал различными местами бензолового ядра одной и той же группой и постоянно получал тождественные тела. Так из бромбензола он получил два изомерные бромнитробензола,  $C^6H^4 \begin{matrix} Br \\ NO^2 \end{matrix}$ , в которых очевидно  $NO^2$  находится на двух различных местах; между тем восстанавливая  $NO^2$  в  $NH^2$  и замещая бром водородом, получался из обоих тел один и тот же анилин.

Далее одинаковость всех шести единиц сродства выводится следующими соображениями: Из бромбензола получается феноль и бензойная кислота, следовательно в обоих телах боковые группы занимают то же самое место. Затем бензойная кислота образует три оксикислоты  $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2H \\ OH \end{matrix}$ , где группы  $OH$  находятся на трех различных местах; для одной же оксисбензойной кислоты (салициловой) по исследованиям Гибнера существуют два случая строения. Эти три оксисбензойные кислоты однако при перегонке дают один и тот же феноль; следовательно из шести мест бензола пять по крайней мере одинаковы.

4) Для каждого производного бензола с двумя остатками существуют три изомера.

На основании этих фактов Кекуле принимает в бензоловом ядре замкнутую цепь шести атомов углерода, связанных между собою попеременно, то двумя, то четырьмя единицами сродства—попеременная простая и двойная связь между двумя атомами углерода. Замкнутой цепью выражается прочность бензолового типа, а двойной связью объясняются продукты присоединения бензола и нормальных бензоловых производных  $C^6H^6$ . Подобно этилену  $CH^2=CH^2$ , бензол способен к реакциям присоединения, а так как в нем имеется три раза такая двойная связь, то он способен присоединить 2, 4 и 6 единиц сродства. Тип  $(C^6H^6)X^6$  есть предельный бензоловый сложения; больше сродств бензоловая группа не способна присоединять, иначе замкнутая цепь должна бы разрушиться—уничтожился бы бензоловый тип. Продук-

ты присоединения представляли как бы пересыщенные бензоловые типы  $(C^6H^6)X^4$  и  $(C^6H^6)X^2$ , легко обратно переходя в более прочный нормальный бензоловый тип  $C^6H^6$ .

Симметричность бензолового ядра и существование трех изомерных рядов для дудериватов бензола Кекуле изображает правильным шестигранником, который вместе с тем выражает и попеременную двойную связь. Другия плоскостныя изображения бензолового ядра, предложенныя Стеделером (Jour. f. pract. Chem. II, 105), Карпусом (Ann. Chem. Phar. 149, 284), Колбе (Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe. Braunschweig 1869, ст. 11), Вихельгаузом (Ber. Chem. Ges. II, 197), Клаусом \*) и другими—не выражают этих трех фактических данных.

Симметричность бензоловой группы можно бы выразить кубом, в котором бы шесть плоскостей представляли шесть единиц сродства; но тогда предвидится только возможность двух, а не трех изомерных рядов для дудериватов бензола. Этим затронуть весьма щекотливый вопрос, который химики постоянно старались обойти. Теория шестигранника бензола (а также все наши графическия формулы) есть плоскостное изображение взаимнаго соединения атомов в молекуле, а на основании принципов механики такое изображение а priori слѣдует признать за ложное. По этому плоскостныя графическия формулы выдаются иногда некоторыми химиками „только за проектированныя на плоскость“. Руководствуясь вѣроятно этими принципами многие химики старались изображать строение бензолового ядра в пространстве (стереографически). Подобныя изображения даны Гавресом (Nouv. Principes de la chimie uniteire, 1866), Ладенбургом (Ber. chem. Ges. II, 140 и 272), Вихельгаузом (Ber. II, 198) и другими. Изображения эти представляют трехгранную призму, где каждый уголь (атом углерода) соединенъ с тремя другими углами (атомами углерода). Хотя такую призму изображаютъ симметричность бензола и существование трех изомерных рядов для дудериватовъ, но все другия отношенія и свойства бензола не выражаются ею. Призматическое строение бензола не выражаетъ образования бензола изъ ацетона, изъ шпривиноградной кислоты, изъ глицеринового эфира, изъ амилена—противорѣчитъ закону кондензаціи;

\*) Theoretische Betrachtungspuncte стр. 208.

оно не выражаетъ отношенія между бензоломъ, нафталиномъ и антраценомъ, столь наглядно изображаемое употребляемыми нынѣ формулами; наконецъ, оно не допускаетъ образованіе продуктовъ присоединенія бензола, такъ какъ каждый атомъ углерода соединенъ въ немъ съ тремя другими атомами углерода  $\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{C} \\ \searrow \text{C} \end{array}$ , а мы не знаемъ ни одного случая, гдѣ подобная связь могла быть разъединена дѣйствіемъ галогеновъ или водорода.

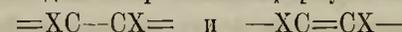
Всѣ эти отношенія и многія другія ясно выражаются плоскостною формулою Кекуле. Вообще плоскостное изображеніе строенія всѣхъ химическихъ соединеній вполне выражаетъ химическія ихъ отношенія, между тѣмъ какъ объемное изображеніе въ большинствѣ случаевъ не примѣнимо. Если это противорѣчить принципамъ механики, то мнѣ кажется, что изъ этого слѣдуетъ заключить, что химическое соединеніе атомовъ есть нечто другое, чѣмъ сопоставленіе молекулъ по законамъ аттракціи. Для разъясненія этого, хочу только указать на основной законъ химической металлепсіи. Если мы замѣстимъ напр. въ частицѣ  $\text{CH}^2$ ,  $\text{CH}^2\text{O}$  водородъ бромомъ, іодомъ, т. е. массами въ 80 и 127 разъ тяжелѣе водорода, то несомнѣнно первоначальное механическое равновѣсіе должно быть вполне измѣнено, между тѣмъ химическое равновѣсіе при этомъ не разрушается—при замѣщеніяхъ химическій типъ, характеръ вещества не измѣняется существенно. Между тѣмъ старые электрохимики тоже на основаніи механическихъ законовъ не допускали справедливости этого факта. Этимъ я однако нисколько не считаю вопросъ разрѣшеннымъ, а хотѣлъ только указать на тщетность апіористическихъ спекуляцій. Въ этомъ отношеніи я вполне присоединяюсь къ мнѣнію Кекуле, высказанному имъ при подобномъ случаѣ: „насколько я считаю важнымъ и плодотворнымъ установленіе новыхъ гипотезъ, настолько пространная обсужденія теоретическихъ взглядовъ мнѣ кажутся мало плодотворными. Выставленные разъ гипотезы сами собою развиваются усиленіемъ науки; ново открытые факты или служатъ подспорьемъ для нихъ, или же принуждаютъ къ измѣненіямъ. Въ опытныхъ наукахъ въ концѣ концовъ рѣшаетъ опытъ; опытъ и долженъ показать, которая изъ различныхъ формулъ бензола вѣрна“.

Затѣмъ приходится еще указать на два обстоятельства, которыя повидимому противорѣчатъ формулѣ Кекуле. Это во-первыхъ существованіе двухъ изомерныхъ пятихлорбензоловъ  $\text{C}^6\text{Cl}^5\text{H}$  (см.

Юнгфлейшъ Bull. soc. chim. 9, 346 и Отто Ann. Chem. Pharm. 141, 107)—на основаніи же симметричности бензола возможно только одно тѣло этой формулы. Но частичный вѣсъ этихъ соединеній еще не установленъ; можетъ быть одно изъ нихъ представляетъ случай полимеріи, на что указываетъ температура плавленія, которая для одного тѣла  $64^\circ \text{C}$ ., а для другаго  $215\text{—}200^\circ$ —частичная формула послѣдняго можетъ быть  $\text{C}^6\text{HCl}^5 \cdot \text{C}^6\text{HCl}^5$ , или  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^4 \cdot \text{C}^6\text{Cl}^6$ . Подобное явленіе замѣчено Фиттигомъ (Ann. chem. Pharm. 153, 276) надъ тринитроксилоломъ. При нитрированіи сыраго ксилола, смѣси пара- и изоксилола, получается тѣло  $\text{C}^6\text{H}(\text{NO}^2)^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$  (пл.  $129^\circ$ ), различное отъ тринитропарахилола (т. плав.  $137^\circ$ ) и отъ тринитроизоксилола (т. плав.  $176^\circ$ ). Это тѣло оказалось молекулярнымъ соединеніемъ тринитросоединеній пара- и метаксилола. Аналогичные случаи имѣются въ соединеніяхъ пикриновой кислоты съ углеводородами  $\text{C}^6\text{H}^6 \cdot \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{OH}$ .

Быть можетъ также, что изомерный пятихлорбензолъ имѣетъ формулу  $(\text{C}^6\text{Cl}^5)^2$ , анализъ не можетъ различать между этой формулою и  $\text{C}^6\text{HCl}^5$ ; тогда это будетъ производное дифенила. Подобное образованіе дифениловыхъ соединеній наблюденно и Цинке (Ber. Chem. Ges. IV, 298) и подтверждается легкимъ переходомъ гидразобензола въ бензидинъ. Во всякомъ случаѣ этотъ второй пятихлорбензолъ только тогда можетъ противорѣчить формулѣ бензола Кекуле, когда частичный вѣсъ его будетъ установленъ.

Другое сомнѣніе относительно вѣрности бензоловой формулы вытекаетъ изъ графическаго изображенія ея. Такъ какъ между двумя атомами углерода имѣется двойная и простая связь, то оказывается возможность существованія двухъ изомерныхъ ортопроизводныхъ; это нагляднѣе выражается формулами:



Для объясненія этого слѣдуетъ принять, что такое незначительное различіе въ строеніи не выражается въ оснѣваемыхъ нынѣшними средствами свойствахъ соединеній, или же что способъ изображенія не вполне достаточенъ.

Объ изомерныхъ рядахъ и о перемѣщеніи. Другой болѣе существенный вопросъ относительно строенія бензоловыхъ производныхъ представляется въ существованіи изомерныхъ рядовъ. Вопросъ этотъ главнымъ образомъ выражается въ трехъ изомерныхъ рядахъ дводериватовъ бензола—орто, мета и пара. Для каждого

двудеривата существуютъ три изомера; большаго количества ни для какого тѣла не найдено, пробѣлы же постоянно пополняются изслѣдованіями. Такъ въ послѣднее время получены Бейльштейномъ и Кульбергомъ третій нитротолуоль и толудиинъ, и третья нитробензойная кислота, Вроблевскимъ третій хлор- и бромтолуоль, Рихтеромъ третья бром- и іодбензойная кислоты. И такъ въ существованіи этихъ трехъ изомеровъ нѣтъ сомнѣнія, но затѣмъ спрашивается, дѣйствительно ли связаны эти изомеры между собою въ три изомерныхъ ряда, такъ что тѣло одного ряда всегда даетъ тѣла того же ряда. Имѣются ли три замкнутыхъ круга соединеній, обусловленные различными положеніями группъ, а не реакціями—или же эти круги (изомерные ряды) при различныхъ реакціяхъ переходятъ одинъ въ другой?

Что касается первой части этого вопроса, то изъ совокупности всѣхъ изслѣдованій несомнѣнно вытекаетъ, что дѣйствительно имѣются такіе круги, паралельные ряды. Подобно тому, какъ въ жирномъ ряду напр. этиленъ даетъ этиленовыя соединенія: гликоль, окись этилена,  $\alpha$ -хлорпропіоновую,  $\alpha$ -молочную,  $\alpha$ -янтарную кислоты и т. д., а этилиденъ даетъ этилиденовыя соединенія: ацеталь, алдегидъ,  $\beta$ -хлорпропіоновую,  $\beta$ -молочную,  $\beta$ -янтарную кислоты и т. п., точно также и въ ароматическомъ классѣ въ большинствѣ случаевъ соединенія трехъ рядовъ орто, пара и мета превращаются въ соединенія этихъ самыхъ рядовъ. Но эти отношенія, выводящіяся изъ совокупности всѣхъ фактовъ, усложняются и затемняются иногда въ частныхъ случаяхъ, переходами одного ряда въ другой—молекулярными перемѣщеніями. Такъ изъ этиленовыхъ соединеній иногда получаютъ этилиденовыя и наоборотъ.

Причины такой перегруппировки атомовъ вѣроятно тройкаго рода. Онѣ зависятъ во-первыхъ отъ большой прочности одного изъ соединеній; такъ бромистый этилиденъ превращается въ бромистый этиленъ, а бромистый этиленъ наоборотъ при нагрѣваніи съ водою на  $150^\circ$  не даетъ окиси этилена, а болѣе прочный алдегидъ (Carius. Ann. Chem. Phar. 131, 173). \*) Эта прочность иногда объясняется симметрическимъ строеніемъ одного изъ изомеровъ (сравни Менделѣевъ, Основы химіи, II стрт. 573—законъ сим-

\*) Хлористый и бромистый пропиленъ съ водою даютъ пропионовый алдегидъ (Linnemann Ann. Chem. Phar. 161, 64).

метрин). Такъ при различныхъ реакціяхъ, гдѣ слѣдовало ожидать образованія нормальнаго пропиловаго спирта получается симметричный изопропиловый спиртъ.

Другая причина вѣроятно состоитъ въ природѣ дѣйствующаго реактива и способѣ реакціи. Такъ изъ нормальныхъ спиртовыхъ амидовъ дѣйствіемъ азотистой кислоты всегда получаютъ изоспирты \*). Весьма рѣзко природа реактива обнаруживается въ слѣдующемъ случаѣ. Если нагрѣвать іодистый изобутиль  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$  съ сухимъ уксусно-кислымъ серебромъ, то получается соотвѣтствующіе ему уксусный эфиръ и спиртъ; если же налить смѣсь этого же іодюра съ уксусной кислотою на влажную окись серебра, то образуется уксусный эфиръ и спиртъ третичный—триметилкарбиноль (Linnemann Ann. Chem. Phar. 154, 130).

Третья причина перемѣщенія наконецъ вѣроятно состоитъ въ невозможности присоединенія извѣстныхъ группъ. Такъ изъ хлорэтилидена получается этиленъ-янтарная, потому что двѣ группы синерода нельзя присоединить къ одному паку углерода. Этотъ случай приводитъ насъ къ вопросу о взаимномъ вліяніи между замѣщенными и замѣщающими группами, часто замѣчаемомъ при бензоловыхъ соединеніяхъ—о нихъ я поговорю впоследствии.

Подобные случаи перемѣщенія наблюдаются какъ въ жирномъ, такъ и въ ароматическомъ ряду, характеризующемся относительно большей прочностью. Первый случай такого перемѣщенія замѣченъ Кекуле. Это есть превращеніе метафенолсульфокислоты при кипяченіи воднаго раствора ея въ (симметричную) парафенолсульфокислоту (Ber. chem. Ges. II, 331). Такія прочныя превращенія однако происходятъ весьма рѣдко (гидразобензолъ переходитъ въ бензидинъ, Гофманъ, Jahrg. 1862). Въ большинствѣ же случаевъ перемѣщеніе происходитъ при реакціяхъ образованія. Что такія перемѣщенія въ ароматическомъ ряду происходятъ гораздо чаще, чѣмъ обыкновенно принимаютъ, это уяснится изъ

\*) (Linnemann. Ann. Chem. Phar. 161, 45) изъ  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  получается  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ . Что перемѣщеніе это обуславливается не большею прочностью происходящихъ тѣлъ, это доказывается тѣмъ, что при дѣйствіи амальгамы натрія на кислотныя хлорангидриды получаютъ нормальные переходы.

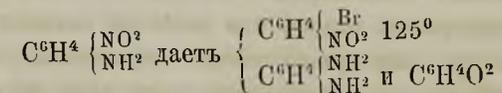
дальнѣйшаго слѣдованія; а здѣсь изложу реакціи перемѣщенія, касающіяся дибромбензола.

**Дибромбензолъ.** При бромированіи главнымъ образомъ образуется твердый дубромбензолъ, плавящійся при 89° Ц. Изъ этого дубромбензола, дѣйствуя на него іодистымъ метиломъ и натріемъ V. Meyer (Ber. chem. Ges. III, 753) получилъ ксилолъ, который при окисленіи далъ терефталевую кислоту. Поэтому В. Мейеръ заключаетъ что дубромбензолъ принадлежитъ къ параряду. Съ другой стороны Aug. Mayer (Ann. Chem. Phar. 137, 221) дѣйствуя PBr<sup>5</sup> на обромленный фенолъ получилъ тотъ же самый дубромбензолъ; а изъ того же бромфенола Koerner (Zeit. f. Chem. IV, 327) получилъ, дѣйствуя натріемъ и угольнымъ ангидридомъ на метиловый эфиръ его, метилоксибензойную кислоту, тождественную съ полученною Graebe и Schlutzen'омъ (Zeit. f. Chem. III, 418) изъ орто-оксибензойной кислоты. Слѣдовательно судя по этѣмъ переходамъ дубромбензолъ принадлежитъ къ ряду такъ называемыхъ ортопроизводныхъ бензойной кислоты. Чтобы объяснить эти противорѣчающіе факты V. Meyer принимаетъ, что бромфенолъ, получаемый бромированіемъ фенола въ видѣ масла, состоитъ изъ двухъ изомеровъ: орто- и парабромфенола; что при дѣйствіи PBr<sup>5</sup> (при полученіи твердаго C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>Br<sup>2</sup>) реагировалъ только парабромфенолъ, а при дѣйствіи Na и CO<sup>2</sup> (образование оксибензойной кислоты) участіе въ реакціи принималъ только ортобромфенолъ. Это объясненіе выведено на основаніи случая аналогичнаго; при реакціяхъ замѣщенія часто образуются два и болѣе изомеровъ — такъ при дѣйствіи іода, сѣрной кислоты, азотной кислоты на фенолъ. Далѣе ксилолъ смѣсь пара- и изоксилола, при нитрированіи даетъ главнымъ образомъ продукты изоксилола, а при окисленіи-продукты параксилола (паратолуиловую и парафталевую кислоты). Такимъ образомъ объясненіе превращеній сыраго бромфенола, данное Мейеромъ, имѣетъ аналогіи. Однако въ данномъ случаѣ это объясненіе мнѣ казалось довольно сомнительнымъ, главнымъ образомъ потому, что соответствующій хлорфенолъ, получаемый хлорированіемъ фенола, главной массою принадлежитъ къ орторяду; при сплавленіи съ-ѣдкимъ кали онъ даетъ гидрохинонъ (Baehr-Predari Ber. chem. Ges. II, 693—Ann. Chem. Phar. 157, 123). Затѣмъ этотъ хлорфенолъ полученъ также изъ ортоамидофенола (Schmitt u. Cook. Ber. I, 67), который по Кернеру при окисленіи даетъ хинонъ. Хотя такой хлорфенолъ и не вполне чистъ, однако большая часть его состоитъ

изъ ортохлорфенола. Поэтому мнѣ показалось, что бромфенолъ имѣетъ тоже строеніе и что получаемый изъ него дибромбензолъ принадлежитъ къ орторяду. Это дѣйствительно я подтвердилъ опытами, по которымъ твердый дибромбензолъ принадлежитъ какъ къ ряду хинона, такъ и къ ряду ортопроизводныхъ бензойной кислоты.

Я взялъ чистый бромнитробензолъ, получаемый нитрированіемъ бромбензола и плавящійся при 125°, и превратилъ его дѣйствіемъ олова и соляной кислоты въ амидобромбензолъ C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>  $\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{NH}^2 \end{matrix}$ . Последній, очищенный перегонкою съ водянымъ паромъ, кристаллизовался ясными октаэдрами и плавился при 61—62°. Азотная соль, полученнаго бромамидобензола кристаллизуется въ длинныхъ тонкихъ иглахъ, легко растворимыхъ въ теплой водѣ, но трудно въ холодной. Превративъ эту соль въ діазосоединеніе чрезъ обработку азотистой кислотою, я осадилъ процѣженный растворъ бромной водой. Выдѣляется красный, кристаллическій пербромидъ діазобромбензола C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>Br.N<sup>2</sup>.Br<sup>2</sup>; я разложилъ его кипченіемъ крѣпкимъ спиртомъ въ 98%. По охлажденіи жидкость застыла въ кристаллическую массу, изъ которой послѣ отжиманія получались большіе блестящіе листочки дибромбензола, плавящіеся при 89°. Полученный такимъ образомъ дибромбензолъ по всѣмъ признакамъ оказался вполне тождественнымъ съ дибромбензоломъ изъ бензола, который приготовленъ былъ для сличенія. Второго изомернаго дибромбензола при этой реакціи не образовалось; маточный спиртовый растворъ, отдѣленный отъ кристалловъ, по выпариваніи снова далъ тѣже самые кристаллы.

По этому способу полученія дибромбензолъ, плавящійся при 89° принадлежитъ къ ряду хинона, потому что бромнитробензолъ, изъ котораго онъ былъ полученъ, происходитъ также изъ нитранилина C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>  $\begin{matrix} \text{NO}^2 \\ \text{NH}^2 \end{matrix}$  (Griess. Jahresb. 1863) чрезъ замѣщеніе группы NH<sup>2</sup> бромомъ, а нитранилинъ по Гофманну (Jahresb. 1863) чрезъ восстановление и окисленіе даетъ хинонъ.



Такъ какъ эта связь между бромнитробензоломъ и хинономъ довольно отдаленная, то я старался найти болѣе непосредственную. Извѣстно что хлоро-и бромпроизводныя бензола приобрѣтаютъ

способность къ двойному замѣщенію вступленіемъ группъ нитро (ср. Энгельгардъ и Лачиновъ Журналъ Хим. Общ. Т. II стр. 169). Я поэтому нагрѣвалъ бромнитробензолъ съ ѣдкимъ кали и слабымъ спиртомъ въ запаянной трубкѣ до 150°. Содержимое растворилъ въ водѣ, отцѣдилъ отъ неразложившагося бромнитробензола, пересытилъ соляной кислотой и осадокъ растворилъ въ углеамміачной соли. Отцѣженный растворъ затѣмъ, подкисливъ сѣрной кислотой, извлекалъ эфиромъ. По испареніи эфира получилась кристаллическая масса, которая изъ воды кристаллизовалась въ длинныхъ характерныхъ четырехгранныхъ иглахъ ортонитрофенола; онъ плавился при 108° (совершенно чистый плавится при 110°). Что при этомъ превращеніи бромнитробензола въ ортонитрофенолъ не происходитъ перемѣщенія, это подтверждается тѣмъ, что изъ изомернаго бром-нитробензола, плавящагося при 37 — 38° Walker и Zinke (Ber. chem. Gesell. V, 116) совершенно такимъ же образомъ получили летучій нитрофенолъ.

И такъ по двумъ переходамъ твердый дибромбензолъ принадлежитъ къ ряду хинона; поэтому при полученіи В. Мейеромъ изъ дибромбензола терефталевой кислоты, принадлежащей къ параряду, я принимаю перемѣщеніе, о которомъ говорю еще затѣмъ.

Изъ этихъ переходовъ дибромбензола, и изъ вышеприведенныхъ, явствуетъ, что перемѣщенія въ ароматическомъ ряду происходятъ гораздо чаще, чѣмъ по прочности этого ряда обыкновенно принимаютъ. Изъ этого слѣдуетъ что по одному переходу нельзя опредѣлить строеніе данного соединенія. Теоретически мы только тогда можемъ придти къ вѣрному заключенію, когда мы отъ трехъ изомерныхъ тѣлъ, тождественными реакціями, получимъ три перехода къ тремъ изомернымъ рядамъ. Тогда сомнѣнія относительно связи рядовъ быть не можетъ. Руководствуясь этимъ принципомъ я предпринялъ установить болѣе положительнымъ образомъ отношенія между тѣлами трехъ изомерныхъ рядовъ бензола, такъ какъ понынѣ эти отношенія установлены только весьма шатко и сомнительно. Отдѣльныя группы изомерныхъ рядовъ или вовсе не связаны между собою путемъ опыта, или только однимъ переходомъ; да притомъ нѣкоторые переходы еще сомнительны, такъ какъ не обращалось вниманія ни на чистоту взятаго вещества, ни на возможность молекулярнаго перемѣщенія.

Для моихъ опытовъ надъ первой группой я исходилъ изъ

трехъ изомерныхъ, вполне охарактеризованныхъ бром-хлор-іоднитробензоловъ и получилъ шесть переходовъ къ соответствующимъ оксибензойнымъ кислотамъ. Прежде чѣмъ приступить къ описанію этихъ опытовъ, такъ какъ они привели къ результатамъ нѣсколько различающимся отъ общепринятыхъ воззрѣній, а кромѣ того изслѣдованія Виктора Мейера ввели еще другія измѣненія, то я считаю нужнымъ сперва изложить основанія различныхъ классификацій бензоловыхъ дудериватовъ по тремъ изомернымъ рядамъ.

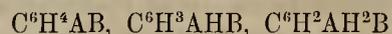
#### Классификація бензоловыхъ дудериватовъ по изомернымъ рядамъ.

Бензоловыя производныя съ двумя группами по легкости взаимныхъ переходовъ и по природѣ боковыхъ группъ распределяются естественнымъ образомъ на слѣдующія три группы. Къ первой группѣ принадлежатъ производныя бензола и фенола, ко второй производныя бензойной кислоты и толуола, имѣющія одну боковую углеродную группу—къ третьей группѣ принадлежатъ производныя съ двумя углеродными остатками—ксилолы, толуиловыя и фталевыя кислоты. При этомъ я разсмотрю только тѣ тѣла, боковыя группы которыхъ состоятъ только изъ одного атома углерода. Связь между тѣлами каждой группы трехъ изомерныхъ рядовъ установлена въ большинствѣ случаевъ довольно положительно, поэтому я не останавливаюсь надъ ними. За то связь между отдѣльными тремя группами еще весьма сомнительна а потому должна быть подробнѣе изложена.

Группа I.			
$C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ NO^2 \end{cases}$	нитранилинъ 141°	—	паранитранилинъ изъ динитробензола. 108°
$C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases}$	діамидобензолъ 140°	діамидобензолъ изъ динитрофенола	парафенилендіаминъ 63°
$C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ J \end{cases}$	іоданилинъ 171°	—	параіоданилинъ 25°
$C^6H^4 \begin{cases} Br \\ NO^2 \end{cases}$	нитробромбензолъ 125°	нитробромбензолъ 37—39°	нитробромбензолъ 56°
$C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ NO^2 \end{cases}$	нитрохлорбензолъ 83°	нитрохлорбензолъ жидк.	нитрохлорбензолъ 46°
$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ NO^2 \end{cases}$	нитрофенолъ 110°	летуч. нитрофенолъ 49°	—
$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ J \end{cases}$	іодфенолъ тверд.	іодфенолъ жид.	параіодфенолъ —

$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	гидрохинонъ	пирокатехинъ	резорсинъ
	177°	112°	99°
$C^6H^4 \begin{cases} O \\ O \end{cases}$	хинонъ	—	—

Эти ряды сначала выражали только эмпирическія отношенія; производныя одного и того же изомера помѣщались въ одинъ рядъ. Затѣмъ Кекуле на основаніи теоріи шестигранника старался опредѣлить относительное положеніе боковыхъ группъ въ изомерныхъ рядахъ. Мѣста (1,4) онъ назвалъ пара, мѣста (1,3)=(1,5) мета, а (1,2)=(1,6) орто. Строеніе изомеровъ онъ также изображалъ формулами



Для опредѣленія этихъ мѣстъ въ изомерныхъ рядахъ онъ руководствовался разными соображеніями. Такъ онъ принималъ сначала, что въ динитробензолѣ, дихлорбензолѣ, въ бромфенолѣ, получаемыхъ прямымъ бромированіемъ и нитрованіемъ, замѣщающія группы занимаютъ мѣста (1,4), на томъ основаніи, что, какъ онъ полагалъ, вступленіемъ одной отрицательной группы насыщается окружающая ее сфера бензоловаго ядра, такъ что вторая отрицательная группа становится на самое отдаленное мѣсто (Kekule Lehrbuch II 553). Вслѣдствіе такихъ же электрохимическихъ соображеній Кекуле принималъ въ хлор-бром- и іоданилинѣ, въ нитранилинѣ, получаемыхъ прямымъ замѣщеніемъ анилина, что обѣ группы занимаютъ сосѣднія мѣста (1,2), а изомернымъ соединеніемъ получаемымъ изъ паранитранилина, онъ придавалъ строеніе (1,4). Затѣмъ однако оказалось, главнымъ образомъ обширными изслѣдованіями Грисса надъ продуктами превращенія діазосоединеній, что изъ нитранилина получаютъ дибромбензолъ, дихлорбензолъ, бром-и хлорнитробензолъ, іодфенолъ, тождественные съ продуктами прямого замѣщенія (дибромбензолъ, бромнитробензолъ, іодфенолъ), между тѣмъ какъ изъ паранитранилина получались изомерныя тѣла. Поэтому строеніе первыхъ тѣлъ Кекуле теперь выражаетъ знакомъ (1,2), а для динитробензола и его производныхъ оставляетъ строеніе (1,4) (Kekule Lehrbuch II 629 и III, 24).

Въ третій рядъ (1,3) помѣщены были тѣла не принадлежащія къ двумъ первымъ рядамъ, какъ-то: летучій нитрофенолъ, пирокатехинъ. Наконецъ Кернеръ окончательно установилъ эти три ряда, получивъ три іодфенола, а изъ нихъ три діоксibenзола (Bull. de l'Acad. Belge 1867).

Для производныхъ перваго ряда Гребе (Ann. Chem. Pharm. 146, 1) высказалъ мнѣніе, что строеніе ихъ (1,2), такъ какъ они способны образовывать хинонъ. Для втораго и третьяго рядовъ не имѣлось указаній для опредѣленія мѣстъ.

Группа II.

$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ OH \end{cases}$	Оксибензойная к.	Салициловая к.	Параоксибензойная
	197°	156°	210°
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ Cl \end{cases}$	Хлорбензойная	Хлорсалициловая	Парахлорбензойная
	153°	138°	231°
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ NH^2 \end{cases}$	Амидобензой.	Антрапхиловая	Параамидобензой.
	173°	144°	187°
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ NO^2 \end{cases}$	Нитробензойн.	Метанитробензойн.	Паранитробензойн.
	142°	141°	240°
$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ Br \end{cases}$	Бромтолуолъ жид.	Метабромтолуолъ жид.	Парабромтолуолъ
			28°
$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ OH \end{cases}$	Крезоль жид.	Метакрезоль жид.	Паракрезоль
			36°

Между тѣлами этой группы, принадлежащими къ одному ряду, существуютъ многочисленные переходы, потому относительно ихъ нѣтъ сомнѣній. Для связи же первой группы со второй группой существовалъ только одинъ прямой переходъ, это былъ переходъ отъ бромфенола (вѣроятно ортояда) къ ортооксибензойной кислотѣ (Köner Zeit f. Chem. IV 325). Относительно сомнѣній въ этомъ переходѣ указываю на вышеизложенное (см. стр. 14).

Затѣмъ существовали еще двѣ посредственныя связи для третьяго ряда двухъ группъ. По изслѣдованіямъ Garrick'a (Zeit f. Chem. V, 550) и Jrelan'a (Jbid. V, 164) бромбензолсульфокислота (изъ бромбензола) и бензолдисульфокислота при сплавленіи съ ѣдкимъ кали даютъ резорсинъ, а при дѣйствіи синеродистаго калия терефталевую кислоту. А такъ какъ послѣдняя тѣсно связана съ парапроизводнымъ бензойной кислоты, то и рядъ 3 группы I и рядъ 3 группы II связались между собою. Однако эти два перехода Garrick'a и Jrelan'a на основаніи новѣйшихъ изслѣдованій сдѣлались весьма сомнительными, о чемъ далѣе.

Многу теперь получены шесть переходовъ, которыми прямо связаны рядъ 1 группы I съ рядомъ 1 группы II, и рядъ 3 группы I съ рядомъ 2 группы II; доказательство же для связи ряда 2 группы II съ рядомъ 3 группы, найдено отрицательное. Въ моемъ учебникѣ „Органическая химія, 1870. стр. 450“ я высказалъ, что связь между рядами 2 и 3 группъ I и II еще сомнительна.

Группа III.

$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	Ортоксилолъ изъ триметилбензола	Изоксилолъ изъ мезитилена	Параксилолъ изъ бромтолуола 15°
$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$	Ортотолуиловая к. 102°	Изотолуилов. к. 95—108°	Паратолуиловая 177°
$C^6H^4 \begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \end{cases}$	Фталевая 185°	Изофталевая выше 300°	Терифталевая —

Относительное положеніе боковыхъ группъ въ этихъ тѣлахъ выведено съ большою положительностью (см. стр. 6). Рядъ 3 группы III связанъ съ рядомъ 3 группы II многими переходами, такъ что не остается никакого сомнѣнія. Съ рядомъ 3 группы I онъ былъ связанъ двумя непрямими переходами Garrick'a и Jrelan'a. Между производными же двухъ первыхъ рядовъ этой группы и двухъ первыхъ рядовъ группы I и II не существовало ни одного перехода. Однако принимали, что ортопроизводныя группы II соотвѣтствовали ортопроизводнымъ группы III, на томъ основаніи, что для фталевой кислоты доказано было строеніе (1,2), а для хинона, связаннаго переходомъ Кернера съ ортооксибензойной кислотою, тоже самое строеніе было принято доказаннымъ. Кромѣ того, такъ какъ въ первой группѣ хлорированіемъ, бромированіемъ и нитрированіемъ (напр. фенола) получались тѣла перваго ряда, то полагали весьма вѣроятнымъ, что изъ бензойной кислоты этими реакціями образуются тѣла того же ряда.

Хотя такимъ образомъ существовало много пробѣловъ, однако полученные отдѣльные переходы такъ сходились, что изъ совокупности всѣхъ можно было вывести съ нѣкоторой вѣроятностью правильность вышеприведенной классификаціи.

Таково было положеніе вопроса въ 1870 году, когда изслѣдованіями V. Meyer'a (Annal. Chem. Phar., 156, 265 и 159, 1) были внесены новыя сомнѣнія. Мейеръ нашелъ, что при сплавленіи сульфобензойной кислоты (принадлежащей къ орторяду бензойной кислоты) съ муравьино натровой солью образуется изофталевая кислота. Терифталевой кислоты онъ при этомъ не получалъ; между тѣмъ по изслѣдованіямъ Remsen'a (Zeit. f. Chem. VI 81 и 199) въ этой сульфобензойной кислотѣ заключается значительное количество парасульфобензойной кислоты, изъ которой при сплавленіи съ фдкимъ кали получается параоксибензойная кислота. Затѣмъ Мейеръ нашелъ что ортобромбензойная кислота при сплавленіи съ муравьино-натровой солью тоже даетъ изофталевую кислоту. Терифта-

левой и фталевой кислоты при этомъ, по указаніямъ Мейера, не образовалось ни слѣдовъ, между тѣмъ по моимъ изслѣдованіямъ (Ber. Chem. Ges. VI 466) въ сырой ортобромбензойной кислотѣ заключается нѣкоторое количество метабромбензойной кислоты. Изъ этихъ переходовъ V. Meyer заключаетъ, что ортопроизводныя бензойной кислоты принадлежатъ къ ряду изофталевой кислоты, имѣютъ строеніе (1,3). Въ подтвержденіе этого В. Мейеръ приводитъ, что салициловая кислота легко способна давать, подобно фталевой кислотѣ, ангидридъ  $C^6H^4 \begin{cases} CO \\ O \end{cases} >$ .

Эти выводы Мейера однако опровергаются изслѣдованіями Wurtz'a (Compt. rend 70, 350), который дѣйствіемъ хлороугольнаго эфира и натрія на смѣсь пара-и метабромтолуола получалъ пара-и изотолуиловыя кислоты. Онъ дѣлается сомнительнымъ въ виду перехода Кернера и моихъ шести переходовъ, которыми несомнѣнно доказывается связь хинонаго ряда съ орторядомъ бензойной кислоты. Если поэтому ортобензойныя производныя по Мейеру имѣютъ строеніе 1,3, то это самое строеніе слѣдуетъ и для ряда хинона—что большинству химиковъ покажется довольно невѣроятнымъ. Наконецъ, оба перехода Мейера принадлежатъ къ одному ряду, а для положительности вывода строенія необходимо имѣть три перехода въ трехъ изомерныхъ рядахъ. На основаніи всего этого переходы Мейера не могутъ быть признаны за несомнѣнно правильные, а требовалось новыхъ изслѣдованій.

Изъ моихъ изслѣдованій, предпринятыхъ въ этомъ направленіи, для установленія связи между изомерными рядами второй и третьей группы, выводится съ большою вѣроятностью вѣрность прежде принятой связи между ортопроизводными группы II и фталевой кислотою, а измѣняются отношенія 2 и 3 рядовъ первой группы.

Перехожу къ описанію моихъ изслѣдованій. Они относятся во-первыхъ къ установленію связи между изомерными рядами I и II группъ, а затѣмъ между группами II и III. Первую задачу я старался разрѣшить надъ изомерными бромнитро-и хлорнитробензолами; замѣщая въ нихъ одну группу группою  $CO^2H$  или  $CH^3$ , я надѣялся получить соотвѣтствующія производныя бензойной кислоты или толуола. Для этого я перепробовалъ нѣсколько реакцій, но сначала тщетно. Такъ я дѣйствовалъ натріемъ и угольнымъ ангидридомъ на растворъ бромнитробензола въ каменноугольномъ

маслѣ; при 130° Ц. реакціи не происходило, а затѣмъ смѣсь взрывала. При нагрѣваніи бромнитробензола съ  $\text{CH}_3\text{J}$  и натріемъ въ эфирномъ растворѣ повидимому также не происходило реакціи. Наконецъ, я былъ столь счастливъ открыть новую реакцію, помощію которой заданная задача вполне была разрѣшена.

**Новый способъ для синтеза кислотъ.** Способъ этотъ состоитъ въ дѣйствіи синеродистаго калия на нѣкоторыя галоидо-нитро тѣла. Извѣстно, что галоиды бензоловаго ядра вступленіемъ электроотрицательныхъ группъ, какъ то группы нитро, приобрѣтаютъ способность къ реакціямъ двойнаго замѣщенія. Дѣйствуя поэтому на бромнитробензолъ синеродистымъ калиемъ, я ожидалъ замѣщенія брома синеродомъ, по формуламъ:

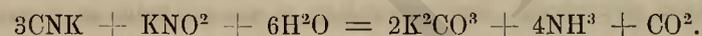


а затѣмъ полученія нитрокислотъ. Реакція однако происходитъ совсѣмъ иначе; замѣщается не бромъ, а группа нитро, и получается затѣмъ бромокислота; группа нитро выдѣляется въ видѣ азотистокалиевой соли:



Это есть первый случай подобнаго замѣщенія группы нитро. Реакція эта происходитъ при нагрѣваніи хлор-бром-іоднитробензоловъ и толuoloу съ синеродистымъ калиемъ въ спиртовомъ растворѣ при температурахъ отъ 180—230°, въ продолженіе 3—5 часовъ. На одну частицу нитросоединенія я беру обыкновенно 2 частицы синеродистаго калия. Синеродистый калий употреблялся всегда чистый, полученный насыщеніемъ ѣдкаго кали синильной кислотой. Крѣпость спирта повидимому не обнаруживаетъ вліянія; обыкновенно брался 80%. Когда реакція происходитъ, то въ оттянутомъ концѣ запаянной трубки отлагается значительное количество углеамміачной соли, содержимое же обыкновенно застываетъ въ темнобурую полужидкую массу. При вскрытіи трубки выдѣляется всегда много амміака и другихъ газовъ. Въ содержимомъ трубки всегда имѣется значительное количество азотистоамміачной соли; если къ подкисленному сѣрной кислотой безцвѣтному раствору іодистаго калия и крахмального клейстера прибавить каплю продукта, то тотчасъ получается густое окрашиваніе отъ выдѣлившагося іода. Когда содержимое растворить въ крѣпкомъ спиртѣ, то обыкновенно азотистокалиевая соль остается въ видѣ кристалловъ, изъ которыхъ

солиная кислота выдѣляетъ бурно пары окиси азота. Образованіе углеамміачной соли и амміака я объяснялъ возстановляющемъ дѣйствіемъ синеродистаго калия на азотистокалиевую соль:



Дѣйствительно, при нагрѣваніи синеродистаго калия съ азотистокалиевой солью въ спиртовомъ растворѣ въ запаянной трубкѣ образуются значительныя количества углеамміачной соли и амміака.

Содержимое трубки обливаютъ спиртомъ, прибавляютъ ѣдкаго кали для разложенія нитрила и нагрѣваютъ до прекращенія выдѣленія амміака. Затѣмъ выпариваютъ спиртъ, растворяютъ въ водѣ и отцѣживаютъ темнобурую жидкость отъ нерастворимой въ водѣ смолы. Смола эта желтобурого цвѣта, иногда имѣетъ кристаллическое сложеніе и походитъ нѣсколько на тѣ изопурпуровыя соединенія, которыя образуются при дѣйствіи синеродистаго калия на нитрофенолы; можетъ быть эти тѣла суть промежуточные продукты дѣйствія синеродистаго калия, подобно тому какъ діазосоединенія промежуточно образуются при дѣйствіи азотистой кислоты на амиды.

Отцѣженный водный растворъ темнобурого цвѣта. Для обезцвѣчиванія его осаждаютъ соляной кислотой, растворяютъ въ углеамміачной соли, при чемъ всегда нѣкоторая часть смолы остается нерастворенной, и кипятятъ съ костянымъ углемъ. Такую операцію нужно повторить нѣсколько разъ пока растворъ не обезцвѣтится. вмѣсто угля очищеніе можно произвести помощію сѣрнистаго свинца, приливая къ раствору уксусносвинцовой соли и затѣмъ пропуская сѣроводородъ. Изъ обезцвѣченнаго раствора соляной кислотой осаждаютъ ароматическую кислоту. Полученныя такимъ образомъ кислоты никогда не содержатъ группы нитро, а всегда галоидъ, заключавшійся во взятомъ веществѣ. Выходъ кислоты иногда доходитъ до 40%, часто же меньше смотря по осмоливанію, зависящему отъ высокой температуры.

Реакція эта продѣлана мною пока надъ изомерными хлор-бром-іоднитробензолами и надъ нитробромтолуоломъ, но вѣроятно имѣетъ мѣсто и для другихъ нитросоединеній, какъ для азотистыхъ эфировъ.

**Строеніе азотистыхъ эфировъ.** Азотистые эфиры и нитросоединенія, по различному содержанію ихъ при дѣйствіи ѣдкихъ ще-

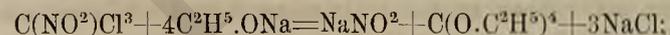
лочей и восстанавливающих средств, до сих поръ рѣзко различали какъ вполне различныя группы соединений. Менделѣевъ первый указалъ (Журналъ рус. хим. общ, Т. II. стр. 292) что подобное различіе неосновательно и что различіе въ реакціяхъ можетъ быть объяснено также различною природою углеводородныхъ остатковъ, съ которыми связана группа  $\text{NO}^2$ ; азотистые эфиры извѣстны только въ жирномъ ряду, а нитротѣла преимущественно только въ ароматическомъ. Различная способность къ реакціямъ въ этихъ соединенияхъ могла бы соответствовать различію въ отношеніяхъ галоидовъ въ  $\text{C}^2\text{H}^5\text{X}$  и  $\text{C}^6\text{H}^5\text{X}$ , или въ замѣщенныхъ тулолахъ  $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{X}$  и  $\text{C}^6\text{H}^4\text{X}.\text{CH}^3$ .

Мнѣ кажется, что найденною мною реакціе дѣйствія синеродистаго калия на нитросоединенія, приче́мъ выдѣляется азотистая кислота, подтверждается этотъ способъ возвращенія. Нитросоединенія бензола только тогда реагируютъ съ синеродистымъ калиемъ когда они вступленіемъ галоидовъ приобрѣли болѣе подвижный характеръ. Слѣдовательно, если возвращеніе вѣрно что нитротѣла и азотистые эфиры имѣютъ одинаковое строеніе, то можно было ожидать что синеродистый калий будетъ дѣйствовать на послѣдніе какъ на бромнитробензолы. Это повидимому дѣйствительно оказывается. При нагреваніи нитроэтана (азотистаго эфира) съ синеродистымъ калиемъ и спиртомъ въ запаянной трубкѣ, происходятъ всѣ вышеописанныя явленія: образуется азотистокалиевая соль и углекислый амміакъ, что указываетъ на образованіе нитрила. Изъ подкисляемаго сѣрной кислотой раствора я могъ извлекать эфиромъ жидкую кислоту съ маслянистымъ запахомъ. Пока однако мнѣ еще не удалось получить образовавшуюся вѣроятно пропионовую кислоту въ достаточномъ для очищенія и для анализа количествѣ, такъ какъ я не могъ еще установить надлежащую для реакціи температуру—при сильномъ нагреваніи трубки часто взрываютъ. Подобно нитроэтану содержался и нитропентанъ (азотистоамилловый эфиръ).

Если въ нитросоединеніяхъ и азотистыхъ эфирахъ строеніе группы  $\text{NO}^2$ , вопреки мнѣнію Кекуле (Lehrbuch II 501) тождественно, то несомнѣнно, что группа  $\text{NO}^2$  связана съ углеродомъ посредствомъ азота. Тогда и въ азотистыхъ соляхъ слѣдуетъ принять прямую связь между азотомъ и металломъ, напр.  $\text{AgNO}^2$ , подобно тому какъ и въ соляхъ сѣрнистой кислоты мы должны принять соединеніе одного металлическаго атома съ сѣрою  $\text{K}.\text{SO}^2\text{OK}$ ;

это подробнѣе изложено мною въ моемъ „Учебникѣ орг. химіи“ стр. 109.

При этомъ взглядѣ на нитросоединенія далѣе требуется объяснить отношенія тѣхъ нитросоединеній жирнаго ряда, которыя обыкновенно не реагируютъ съ ѣдкими щелочами, какъ-то: нитроформъ, нитроформенъ, хлорпикринъ  $\text{C}(\text{NO}^2)\text{Cl}^3$ . Но мы знаемъ по изслѣдованіямъ Basset'a (Zeit. f. Chem. 1864, 281), что при нагреваніи хлорпикрина съ алкоголемъ натрія, при образованіи такъ-называемаго четырехосновнаго угольнаго эфира, группа нитро выдѣляется въ видѣ азотистокалиевой соли:



Слѣдовательно, мнѣ кажется вѣроятнымъ, что и нитроформъ и нитроформенъ также будутъ дѣйствовать подобнымъ образомъ. Прочность группъ  $\text{NO}^2$  въ этихъ соединеніяхъ вѣроятно сходна съ прочностью хлора въ хлороформѣ  $\text{CHCl}^3$ , который не замѣщается при дѣйствіи ѣдкаго кали или окиси серебра, между тѣмъ какъ  $\text{CH}^3\text{Cl}$  легко реагируетъ; дальнѣйшимъ вступленіемъ электроотрицательныхъ группъ способность реакціи первыхъ группъ очевидно уменьшается.

Для подтвержденія этихъ взглядовъ я въ скоромъ времени займусь дѣйствіемъ спиртоваго кали на нитроформъ и нитроформенъ, и дальнѣйшимъ изслѣдованіемъ дѣйствія синеродистаго кали на азотистые эфиры и хлорпикринъ.

#### I. Переходы отъ производныхъ бензола къ производнымъ бензойной кислоты.

1. Нашедши въ дѣйствіи синеродистаго калия отличное средство для такихъ переходовъ, я изслѣдовалъ сперва этимъ способомъ изомерные хлорнитро-бромнитро-и іоднитробензолы; затѣмъ я перешелъ къ реакціямъ превращенія замѣщенныхъ феноловъ.

*Изомерные бромнитробензолы.* При нитрированіи бромбензола получаютъ два нитробромбензола, какъ впервые показали Гибнеръ и Алсбергъ (Ann. Chem. Phar. 156, 311). Одинъ кристаллизуется изъ спирта въ длинныхъ иглахъ, легко получается въ чистомъ видѣ и плавится при  $125^\circ$ ; онъ принадлежитъ къ ряду хинона (см. стр. 15). Второй нитробромбензолъ получается изъ маточнаго раствора дробной кристаллизаціею въ видѣ толстыхъ, слегка желтоватыхъ

иголь или призму, плавящихся при 36—39° Ц. (по Гибнеру при 38°). Однако въ совершенно чистомъ видѣ его нельзя получить; онъ содержитъ всегда небольшую примѣсь перваго изомера, что выводится изъ послѣдующихъ реакцій. Онъ принадлежитъ ко второму ряду бензола, при нагреваніи съ ѣдкимъ кали даетъ летучій нитрофенолъ.

Раздѣленія этихъ двухъ изомеровъ можно и достигнуть перегонкою съ водянымъ паромъ: первый легче перегоняется, а затѣмъ второй. Остается твердое кристаллическое вещество, которое не перегоняется съ водянымъ паромъ. Вещество это кристаллизуется изъ спирта въ большихъ желтоватыхъ ромбическихъ призмахъ и плавится при 72—73°. Я сначала полагалъ что тутъ имѣется четвертый изомеръ бромнитробензола, однако анализъ показалъ, что это есть динитробромбензолъ  $C^6H^3(NO^2)^2Br$ :

0,2890 гр. вещества дали 0,2220 гр.  $AgBr=0,0950$  гр.  $Br$ .

Вычислено.		Найдено.
$C^6H^3(NO^2)^2$	167	67,6
$Br$	80	32,4
	<u>247</u>	<u>100,0</u>

Этотъ результатъ интересенъ въ томъ отношеніи, что изъ замѣщенныхъ бензоловыхъ углеводородовъ дѣйствіемъ дымящейся азотной кислоты пока получены только моонитропроизводныя. Соединеніе это получено также Кекуле (Ann. Chem. Phar. 137,168) дѣйствіемъ смѣси дымящихся сѣрной и азотной кислотъ на бромбензолъ (точка плав. 72°); оно вѣроятно получится также (судя по хлористому соединенію) изъ динитрофенола. Совершенно аналогичное вещество я получилъ нитрированіемъ хлорбензола.

Третій бромнитробензолъ получается изъ паранитранилина (изъ динитробензола) по способу Грисса. При дѣйствіи паровъ азотистаго ангидрида на растворъ азотной соли паранитранилина иногда выделяется желтый осадокъ, вѣроятно діазо-амидосоединеніе; этого избѣгаютъ, прибавляя избытокъ азотной кислоты, или пропуская весьма быструю струю азотистой кислоты. Растворъ діазосоединенія затѣмъ я осаждалъ бромной водой и выдѣланный кристаллическій пербромидъ бромистаго діазонитробензола разлагалъ крѣпкимъ спиртомъ. Полученную по отгонкѣ спирта массу перегонялъ водянымъ паромъ. Получается слегка желтоватое кристаллическое вещество, бромнитробензолъ, плавящійся при 56° (по Гриссу 56°).

**Переходы отъ нитробромбензоловъ къ бромбензойнымъ кислотамъ.**  
Переходы производились дѣйствіемъ синеродистаго кали по описанному выше способу. Для каждаго способа бралось 2 гр. вещества; при большемъ количествѣ трубки часто взрывали.

1) Первый бромнитробензолъ (плавящійся при 125°) легко реагируетъ съ синеродистымъ калиемъ уже при 180° и даетъ значительное количество ортобромбензойной кислоты. Амміачная соль сырой бромокислоты осаждалась хлористымъ баріемъ; выдѣленная изъ баріевой соли кислота плавилась при 152°. Изъ маточнаго раствора отъ баріевой соли получалось небольшое количество бромокислоты, плавящейся при 150°. Кислота другаго приготовленія плавилась при 150°, по возгонкѣ обѣ кислоты плавилась при 153°. Точка плавленія чистой ортобромбензойной кислоты по Гибнеру 155°.

Анализъ кислоты далъ слѣдующій результатъ:

0,1514 гр. кислоты дали 0,1423 гр. $AgBr$ .		
	Вычислено:	Найдено:
$C^7H^5O^2$	121	60,1
$Br$	80	39,9
	<u>201</u>	<u>100,0</u>

При сплавленіи этой бромбензойной кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ ортооксibenзойную кислоту, которая легко растворялась въ водѣ и кристаллизовалась въ характерныхъ бородавчатыхъ коркахъ; плавилась при 190° (совсѣмъ чистая кислота плавится при 200°). Слѣдовательно нѣтъ сомнѣнія, что полученная мною кислота есть ортобромбензойная.

2) Второй бромнитробензолъ (изъ паратринитранилина), плавящійся при 56°, съ  $CNK$  также легко реагируетъ при 200° Ц. и даетъ значительное количество кислоты. Къ амміачной соли сырой кислоты я прибавилъ раствора хлористаго барія; по стущеніи и охлажденіи раствора выдѣлилось незначительное количество баріевой соли. Отцѣженный растворъ я осаждалъ соляной кислотой; выдѣленная кислота плавилась при 137°. При фракціонированіи кипящею водою растворенная часть плавилась при 137° а нерастворенная при 137,5°.

Она возгоняется въ иглахъ, плавящихся при 137,5° Ц. Три повторенныхъ опыта полученія этой кислоты дали тѣ же результаты.

При анализѣ кислоты получились слѣдующія числа:

0,1952 гр. кислоты дали 0,1838 гр. AgBr.

Вычислено:		Найдено:	
C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>3</sup>	121 60,1	—	—
Br	80 39,9	40,06	
	201 100,0		

Бариевая соль этой кислоты весьма легко растворима, она выдѣляется при испареніи раствора въ видѣ аморфной массы. Она не содержитъ кристаллизационной воды: 0,2020 гр. соли, пролежавшей на воздухѣ надъ сѣрной кислотой, потеряли 0,003 гр. воды.

0,1990 гр. сухой соли дали 0,0630 гр. BaCO<sup>3</sup>

Вычислено:		Найдено:	
(C <sup>7</sup> H <sup>4</sup> BrO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	400 74,5	—	—
Ba	137 25,5	22,1	
	537 100		

При сплавленіи этой кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ салициловую кислоту въ ясныхъ кристаллахъ, плавящихся при 154°.

Полученная такимъ образомъ кислота изъ втораго бромнитробензола есть метабромбензойная кислота. Она главнымъ образомъ характеризуется большою растворимостью бариевой соли; она получена мною также изъ антраниловой кислоты (см. дальше).

Незначительное количество бариевой соли, выдѣлившееся изъ раствора амміачной соли сырой бромокислоты (см. выше), дала при разложеніи соляной кислотой бромокислоту, плавящуюся по возгонкѣ при 243°—это по всей вѣроятности парабромбензойная кислота (т. пл. 250°). Между тѣмъ какъ этой кислоты образовалось весьма немного, метабромбензойная кислота получалась въ значительномъ количествѣ (около 40% взятаго бромнитробензола); я по-этому принимаю, что при высокой температурѣ реакціи (около 200°) происходитъ небольшое перемѣщеніе метакислоты въ болѣе прочную паракислоту.

Подобное же образованіе парабромбензойной кислоты вмѣстѣ съ метабромбензойной я наблюдалъ и при полученіи послѣдней изъ антраниловой кислоты.

3) Третій бромнитробензолъ, полученный вмѣстѣ съ первымъ нитрированіемъ бромбензола и плавящійся при 37°, при нагрѣваніи съ синеродистымъ калиемъ до 200° не реагировалъ—не образовалось азотистой кислоты. Получались только слѣды ортобромбензойной кислоты, плавящейся при 152°.

Я заключилъ поэтому, что во взятомъ нитробромбензолѣ заклю-

чалась небольшая примѣсь перваго бромнитробензола. Дѣйствительно, кристаллизаціею его изъ спирта удалось выдѣлить изъ него нѣкоторое количество перваго бромнитротолуола, плавящагося при 125°. Перекристаллизованный нѣсколько разъ третій бромнитробензолъ плавился тогда при 38—39°, но при нагрѣваніи съ CNK на 200° снова давалъ слѣды ортобромбензойной кислоты (которая по возгонкѣ плавилась при 153°). При нагрѣваніи до 280° причеиъ происходило уже обугливаніе, и получилъ тотъ же самый результатъ.

Я поэтому заключаю, что плавящійся при 47—49° бромнитротолуолъ, изъ котораго по двумъ предъидущимъ переходамъ слѣдовало ожидать образованія парабромбензойной кислоты, не реагируетъ съ синеродистымъ калиемъ. Это понятно, если допустить, что относительное положеніе брома къ группѣ нитро вліяетъ на способность послѣдней къ замѣщенію; тогда очевидно, что при пара-положеніи двухъ группъ реакція не можетъ происходить.

2. Для дальнѣйшаго подтвержденія этихъ результатовъ я счелъ полезнымъ продѣлать эти переходы надъ хлорнитробензолами.

*Изомерныя хлорнитробензолы.* Нитрированіемъ хлорбензола получаютъ два хлорнитробензола: одинъ кристаллизуется изъ спирта въ длинныхъ иглахъ или призмахъ плавящихся при 84°; другой жидокъ. Первый получается также изъ нитранилина (Griess) и дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на ортонитрофенолъ; оба эти тѣла связаны съ хинономъ. Я старался раздѣлить оба изомера перегонкою съ водянымъ паромъ, причеиъ твердый легче перегоняется. Если перегонять жидкій отжатый нитрохлорбензолъ съ водою, то первыя порціи застываютъ уже при 15°, а остальные все при 0°; изъ всѣхъ порцій отжатіемъ можно было отдѣлить нѣкоторое количество твердаго хлорнитробензола, плавящагося при 84°. Жидкаго хлорнитробензола я получалъ весьма немного.

Послѣ отгонки двухъ хлорнитросоединеній водою оставалась твердая кристаллическая масса, которая изъ спирта, по обезцвѣчиваніи углемъ, кристаллизовалась въ большихъ ромбахъ менѣе остроугольныхъ чѣмъ соответствующее бромсоединеніе (см. выше). Они плавилась при 48—52°, а изъ маточнаго раствора кристаллизовались крупными призмами, плавящіяся при 83°. Первое тѣло по перекристаллизаціи плавилось при 52—53°. По анализу оно оказалось динитрохлорбензоломъ C<sup>6</sup>H<sup>3</sup>(NO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Cl:

0,2502 гр. дали 0,1793 гр.  $\text{AgCl} = 0,00443 \text{ Cl}$ .

Вычислено:		Найдено:	
$\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)^2$	167,0 82,5	—	—
Cl	35,5 17,5	17,6	—
	202,5 100,0		

Формула  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{Cl}$  требуетъ 22,5%,  $\text{C}^7\text{H}^6(\text{NO}^2)\text{Cl}$  20,07% и  $\text{C}^6\text{H}^3(\text{NO}^2)\text{Cl}^2$  36,9% хлора.

Этотъ динитрохлорбензолъ вѣроятно тождественъ съ динитрохлорбензоломъ полученнымъ Энгельгардомъ и Лачиновымъ изъ динитрофенола (т. пл.  $50^\circ$ ).

Третій хлорнитробензолъ получается изъ паранитранилина по способу Грисса. Водный растворъ полученнаго діазосоединенія осаждаютъ спиртовымъ растворомъ хлористой платины. Двойная платиновая соль  $(\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)\text{N}^2\text{Cl})^2 \cdot \text{PtCl}_4$  выдѣляется въ желтыхъ мелкихъ иглахъ. Ее перегоняютъ съ содою или хлористымъ натріемъ; при перегонкѣ съ  $\text{NaCl}$  выходъ лучше, но продуктъ менѣе чистъ. Полученный хлорнитробензолъ я перегонялъ съ водянымъ паромъ. Сплавленная масса кристаллизуется въ крупныхъ призмахъ; плавится при  $46^\circ \text{Ц}$ .

#### Переходы отъ хлорнитробензоловъ къ хлорбензойнымъ кислотамъ.

1) Хлорнитробензолъ плавящійся при  $84^\circ$  при нагрѣваніи съ  $\text{CNK}$  на  $200^\circ$  даетъ ортохлорбензойную кислоту. Растворъ амміачной соли сырой хлорокислоты не осаждался прямо хлористымъ кальціемъ, но по сгущеніи раствора выдѣляется кальціевая соль въ концентрично группированныхъ иглахъ. Кислота выдѣленная изъ кальціевой соли плавилась при  $152^\circ$ ; кислота изъ маточнаго раствора отъ кальціевой соли при  $150^\circ$ . Обѣ возгонялись въ прямыхъ раздѣльныхъ иглахъ, плавящихся при  $152^\circ,5$

0,1855 гр. кислоты дали 0,1645 гр. $\text{AgCl}$ .			
Вычислено:		Найдено:	
$\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2$	121 78,4	—	—
Cl	35,5 22,6	22,2	—
	156,5 100,0		

При сплавленіи кальціевой соли съ ѣдкимъ кали, извлекая сплавъ эфиромъ, я получилъ ортооксбензойную кислоту, растворимую въ водѣ и плавящуюся при  $190^\circ$ .

2) Хлорнитробензолъ изъ паранитранилина, плавящійся при  $46^\circ$ , при нагрѣваніи съ синеродистымъ калиемъ на  $200^\circ$  не реагировалъ, но при  $250-270^\circ$  реакція происходила. Амміачная соль

выдѣленной кислоты не осаждалась хлористымъ кальціемъ, даже при сильномъ сгущеніи раствора. Выдѣленная кислота плавилась при  $132$  и  $134^\circ$ ; кислота изъ маточнаго раствора по возгонкѣ плавилась при  $137^\circ$ . Она растворяется въ горячей водѣ; она возгонялась въ плоскихъ плахъ или ключьяхъ, между тѣмъ какъ ортохлорбензойная кислота даетъ прямые иглы. При сплавленіи кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ кристаллическую салициловую кислоту, дающую съ  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  густое фіолетовое окрашиваніе. Полученная поэтому изъ хлорнитробензола (т. пл.  $46^\circ$ ) кислота по растворимости кальціевой соли и самой кислоты, и по точкѣ плавленія есть хлорсалициловая кислота.

3) Третій жидкій хлорнитробензолъ не былъ подвергнутъ дѣйствию синеродистаго калия, во-первыхъ потому, что не имѣлось признаковъ въ чистотѣ его (его нельзя воплнѣ отдѣлить отъ твердаго), а за тѣмъ по отрицательному опыту надъ соответствующимъ бромнитробензоломъ, не предвидѣлось болѣе успѣшнаго результата; хлоропродукты труднѣе реагируютъ, чѣмъ бромпродукты, что и оказалось во второмъ опытѣ.

#### 3 Переходы отъ іоднитробензоловъ къ іодбензойнымъ кислотамъ.

Въ этомъ рядѣ я только продѣлалъ опытъ надъ іоднитробензоломъ, получаемымъ изъ паранитранилина, такъ какъ я желалъ подтвердить третьимъ опытомъ связь между рядомъ паранитранилина съ рядомъ салициловой кислоты. Относительно связи между рядами хинона и оксибензойной кислоты я не имѣлъ уже сомнѣній. Затѣмъ третій іоднитробензолъ еще не полученъ.

Іоднитробензолъ. Растворъ діазосоединенія азотной соли паранитранилина осаждаютъ спиртомъ и эфиромъ, чтобы отдѣлить избытокъ азотистой кислоты. Водный растворъ діазосоединенія затѣмъ разлагаютъ разведеннымъ растворомъ іодистоводородной кислоты, при чемъ происходитъ сильное шишѣніе. Выдѣлившееся густое темное масло я перегонялъ съ водянымъ паромъ. Всѣ отдѣльно собранныя порціи (6) перегонки, за исключеніемъ первой, легко застывали въ желтоватую массу, кристаллизующуюся въ крупныхъ иглахъ, плавящихся при  $35-36^\circ \text{Ц}$ . Такъ какъ хлорнитробензолъ этого ряда плавится при  $46^\circ$  и бромнитробензолъ при  $56^\circ$ , то эта точка плавленія іоднитробензола нѣсколько странна; однако Гриссъ (Jahrg. 1866, 458) тоже нашелъ точку плавленія въ  $34^\circ \text{Ц}$ .

Переходъ отъ іоднитробензола къ іодбензойной кислотѣ. Іоднитробензолъ я нагрѣвалъ съ синеродистымъ калиемъ и спиртомъ

до 180°, въ продолженіи трехъ часовъ. Въ растворѣ ясно обнаружилось присутствіе азотистой кислоты; при кипяченіи съ ѣдкимъ кали выдѣлилось много амміака. Изъ обезцвѣченнаго раствора соляной кислоты выдѣлилъ кислоту. Растворъ амміачной соли этой кислоты съ хлористымъ баріемъ далъ весьма незначительный осадокъ; выдѣленная изъ этого осадка кислота содержала іодъ и возгонялась въ перламутровыхъ листочкахъ, плавающихъ при 267°— это безъ сомнѣнія параіодбензойная кислота. По Кернеру (Jahresber. 1869, 665) параіодбензойная кислота, получаемая изъ параіодтолуола, возгоняется въ блестящихъ чешуйкахъ, которыя при 250° еще не плавилась.

Растворъ отцѣженный отъ незначительнаго количества нерастворимой баріевой соли, при осажденіи соляной кислотой, далъ значительное количество іодокислоты, которая плавилась при 155°; она возгонялась мелкими иглами, плавающимися при 157°.

	0,1310 гр. кислоты дали 0,1150 гр. AgJ.	
	Вычислено:	Найдено:
C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup>	121 48,8	—
J	127 51,2	47,3
	248 100,0	

При раствореніи извести въ азотной кислотѣ выдѣлилось не много іода.

При сплавленіи іодобензойной кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ кислоту дающую съ хлористымъ желѣзомъ темно-фіолетовое окрашиваніе; по малому количеству ея я не могъ получить салициловую кислоту въ кристаллахъ. По растворимости баріевой соли, по точкѣ плавленія, по образованіи салициловой кислоты, полученная кислота есть метаіодбензойная. Изомерная ортоіодбензойная кислота, полученная Кернеромъ (Jahrg. 1869, 655) изъ ортоіодтолуола, плавится при 172°, а полученная Грисомъ (Ber. chem. Ges. IV, 521) изъ амидобензойной кислоты при 185°. Ту же самую метаіодбензойную кислоту я получилъ также изъ антраниловой кислоты (см. дальше).

*Выводы и заключенія.* Изъ вышеприведенныхъ переходовъ выводятся слѣдующія заключенія. Исходя отъ нитробромбензола плавающегося при 125°, я получилъ ортонитрофенолъ и ортобромбензойную кислоту, изъ ортонитрохлорбензола я получилъ ортохлорбензойную кислоту. Поэтому ортопроизводныя бензола (рядъ хинона) принадлежатъ къ ряду ортопроизводныхъ бензойной кис-

лоты. Если поэтому послѣднія по В. Мейеру имѣютъ строеніе (1,3), то и хинонъ непременно имѣетъ тоже самое строеніе.

Эти два перехода подтверждаются параллельными переходами въ метарядѣ. Изъ динитробензола и паранитранилина я получилъ хлор-бром- и іоднитробензолы, а изъ нихъ мета-хлор-бром- и іодбензойныя кислоты и салициловую кислоту; поэтому такъ называемыя парапроизводныя бензола (паранитранилинъ, параіоданилинъ, резорсинъ) принадлежатъ къ ряду салициловой кислоты. Изъ этого несомнѣнно слѣдуетъ, что третій изомерный рядъ бензола (жидкій хлорнитробензолъ, бромнитробензолъ плавающийся при 37—39°, легучій нитрофенолъ, полученный Цинке изъ послѣдняго, пророкатехинъ) принадлежатъ къ параряду. Положимъ, что при образованіи трехъ переходовъ отъ динитробензола къ мета-галогидо-бензойнымъ кислотамъ сперва образовались пара-галогидо-бензойныя кислоты, которыя затѣмъ перемѣстились въ мета-производныя— что крайне невѣроятно, но въ чемъ заключалось бы единственно возможное возраженіе,—то изъ третьяго изомернаго ряда, до сихъ поръ принятаго за метарядъ, должны бы образоваться также мета-галогидо-бензойныя кислоты; и однако показали, что третій бром- и хлорнитробензолъ не реагируютъ съ синеродистымъ калиемъ.

И такъ по моимъ переходамъ:

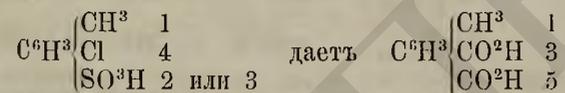
отъ	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Cl NO <sup>2</sup>	84°	46°	жидкій
	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Br NO <sup>2</sup>	125°	56°	37°
	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { J NO <sup>2</sup>	(171°)	34	—
къ	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Cl CO <sup>2</sup> H	152°	137°	(240°)
	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Br CO <sup>2</sup> H	153°	137,5°	(251°)
	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { J CO <sup>2</sup> H	(185°)	157°	(273°)

выводятся несомнѣннымъ образомъ слѣдующіе изомерные ряды:

C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Br NO <sup>2</sup>	125°	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Br NO <sup>2</sup>	56°	C <sup>6</sup> H <sup>4</sup> { Br NO <sup>2</sup>	39°
ортонитрофенолъ		динитробензолъ		легуч. нитрофенолъ	
хинонъ		резорсинъ		пророкатехинъ	
ортооксибенз. к.		салициловая к.		параоксибенз. к.	

Этимъ выводамъ противорѣчатъ изслѣдованія Garrick'a (Zeit. f. Chem. V, 549) и Irelan'a (Zeit. f. Chem. V, 164), которыя устано-

вили связь между резорсиномъ и терефталевой кислотою, а слѣдовательно и между парарпроизводными бензойной кислоты. Исходя отъ бромбензолсульфокислоты при сплавлении съ КНО, Garrick получилъ резорсинъ, а Irelan при перегонкѣ съ синеродистымъ калиемъ терефталевую кислоту; далѣе изъ бензолдисульфокислоты Garrick получилъ также резорсинъ и терефталевую кислоту. По моему мнѣнію при сплавлении этихъ обѣихъ кислотъ съ синеродистымъ калиемъ происходило перемѣщеніе, такимъ образомъ, что двѣ группы CN (а вѣроятно и двѣ группы OH) стали не на мѣстахъ ожидаемаго замѣщенія (1,3) или (1,2), а на двухъ противоположныхъ (1,4). Аналогичный случай замѣченъ надъ хлористымъ этиленомъ и хлористымъ этилиденомъ, изъ которыхъ при дѣйствіи синеродистаго калия получается одна кислота—параантарная. Замѣчательно, что еще ни разу не удалось присоединить болѣе одного CN къ одному паю углерода (дѣйствіе CNK на  $\text{CH}^2\text{J}^2$  и  $\text{CHJ}^3$ —Бутлеровъ Ann. Ch. Ph. 107,110—v. Wilm. Ann. Ch. Ph. 115,46. Hlasiwez, ibid. 112, 184). Точно также по многочисленнымъ опытамъ не удалось замѣнить два сосѣднихъ мѣста въ бензолѣ двумя CN или  $\text{CO}^2\text{H}$  и CN. Такъ ни сульфобензойная кислота (орто) не замѣщается синеродистымъ калиемъ (Meyer Ann. Chem. Ph. 156,271), ни бромбензойная, ни хлорсалиловая (ibid.). Engler (Ber. chem. Ges. IV, 709) не могъ замѣстить въ нитрилѣ ортобромбензойной кислоты  $\text{C}^6\text{H}^4\left\{\begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{Br} \end{array}\right.$  бромъ синеродомъ. Паратолуолсульфокислота съ CNK легко даетъ терефталевую кислоту, а метатолуолсульфокислота не реагируетъ (Merz, Zeit. f. Chem. IV, 33). Затѣмъ весьма замѣчательно образованіе увитиновой кислоты изъ парахлортолуолсульфокислоты дѣйствіемъ синеродистаго калия (Irelan, Zeit f. Chem. V, 612):



Увитиновая кислота, какъ полученная конденсаціею пировиноградной кислоты и изъ мезпилена, имѣетъ симметрическое строеніе. Поэтому при образованіи ея изъ парахлортолуолсульфокислоты происходило перемѣщеніе, группы CN стали на возможно отдаленныхъ мѣстахъ.

Подобнымъ образомъ вѣроятно и объясняется образованіе терефталевой кислоты изъ дибромбензола (Мейеръ), который по

моимъ переходамъ несомнѣнно принадлежитъ къ орторяду. Пока не удалось замѣстить два сосѣднихъ мѣста бензола (въ дудериватахъ) метиловыми группами. Парабромтолуолъ съ  $\text{CN}^3\text{J}$  и Na легко даетъ параксилолъ, а ортобромтолуолъ не реагируетъ (V. Meyer, Ann. Chem. Ph. 159, 13). Если поэтому и въ дибромбензолѣ (при опытѣ Мейера) сначала и замѣстился одинъ бромъ группою  $\text{CN}^3$ , то второй бромъ (какъ въ ортобромтолуолѣ) не могъ замѣщаться; при совмѣстномъ же дѣйствіи обѣ группы  $\text{CN}^3$  могли разъединиться. Это подтверждается и тѣмъ, что обромленный мезитилевъ, въ которомъ по симметричности мезитилена бромъ окруженъ двумя группами  $\text{CN}^3$ , не реагируетъ съ  $\text{CN}^3\text{J}$  и Na (Fittig).

Изложенныя выше сомнѣнія относительно образованія терефталевой кислоты и резорсина при опытахъ Garrick'a и Irelan'a подтвердились новѣйшими изслѣдованіями Фиттига (Zeit. f. Chem. VII, 449). Изобромбензолсульфокислота, получаемая бромированіемъ бензолсульфокислоты, и ясно различающаяся по всѣмъ солямъ отъ бромбензолсульфокислоты (изъ бромбензола), точно также какъ и послѣдняя при сплавлении съ ѣдкимъ кали даетъ резорсинъ (Garrick сперва получилъ гидрохинонъ), а съ синеродистымъ калиемъ терефталевую кислоту. Слѣдовательно два изомера, принадлежащіе къ двумъ рядамъ, даютъ тѣже самыя производныя—что подтверждаетъ выше изложенное мною мнѣніе о взаимномъ вліяніи замѣщающихъ группъ.

Тоже самое отношеніе показываетъ бромбензолсульфокислота изъ сульфаниловой кислоты  $\text{C}^6\text{H}^4\left\{\begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{SO}^2\text{H} \end{array}\right.$ . Послѣдняя кислота получаемая изъ анилина (Ann. Chem. Ph. 120, 138 Schmitt) уже по способу образованія принадлежитъ къ орторяду фенола, подобно нитранилину и іоданилину; это и подтверждается тѣмъ, что при окисленіи она даетъ хинонъ. Между тѣмъ получаемая изъ нея бромбензолсульфокислота  $\text{C}^6\text{H}^4\left\{\begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array}\right.$  по изслѣдованіямъ В. Мейера (Ann. Chem. Ph. 159,3) даетъ резорсинъ и терефталевую кислоту. Точно также и фенолсульфокислота  $\text{C}^6\text{H}^3\left\{\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{array}\right.$  изъ сульфаниловой кислоты даетъ резорсинъ (прежде В. Мейеръ повидимому получилъ гидрохинонъ, ibid. 156,290). Слѣдовательно несомнѣнно, что при дѣйствіи синеродистаго калия (а въ нѣкоторыхъ случаяхъ и ѣдкаго кали) на дудериваты бензола не получается нормальныхъ переходовъ.

Затѣмъ приведу еще изслѣдованія Barth'a (Ann. Chem. Ph. 159, 239) надъ образованіемъ протокатеховой кислоты, изъ которыхъ вытекаетъ, что или оксибензойная кислота не имѣетъ строенія 1,3 или же гидрохинонъ имѣетъ строеніе (1,3) — что соглашается съ моими переходами.

4. *Переходы отъ замѣщенныхъ феноловъ къ оксибензойнымъ кислотамъ.* Полученные мною переходы отъ галондо-нитробензоловъ къ галондобензойнымъ кислотамъ интересно было подтвердить соотвѣствующими переходами отъ замѣщенныхъ феноловъ къ оксибензойнымъ кислотамъ при дѣйствіи натрія и угольнаго ангидрида. Галондопродукты фенола или въ чистомъ видѣ еще не получены, или же весьма мало изслѣдованы. Для полученія ихъ въ чистомъ видѣ представлялся путь превращенія изомерныхъ галондонитробензоловъ,  $C^6H^4 \begin{matrix} X \\ \backslash \\ NO^2 \end{matrix}$  въ  $C^6H^4 \begin{matrix} X \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$ , по извѣстнымъ реакціямъ. Для меня главнѣйшимъ образомъ интересно было связать второй рядъ бензола (см. стр. 17) съ параоксибензойной кислотой. Исходить отъ жидкаго хлорнитробензола или соотвѣствующаго бромнитробензола не было удобно, такъ какъ эти вещества не получаютъ въ совершенно чистомъ видѣ; я поэтому исходилъ отъ летучаго нитрофенола, который какъ я нашелъ (стр. 16) образуется также изъ бромнитробензола плавящагося при 37°. Летучій нитрофенолъ я превратилъ въ амидофенолъ, а на хлорпестоводородную соль его дѣйствовалъ спиртовымъ растворомъ азотистой кислоты, и затѣмъ промывалъ спиртомъ и эфиромъ. Полученное діазосоединеніе въ водномъ растворѣ разлагалъ растворомъ іодистоводородной кислоты; происходитъ сильное шипѣніе отъ выдѣленія азота и осаждается бурое густое масло іодфенола  $C^6H^4 \begin{matrix} OH \\ \backslash \\ J \end{matrix}$ . По перегонкѣ съ водянымъ паромъ получилъ іодфенолъ въ видѣ безцвѣтнаго масла. Кернеръ тоже получилъ этотъ іодфенолъ въ видѣ масла (Kekule, Lehrbuch III, 36). Іодфенолъ затѣмъ я нагрѣвалъ съ іодистымъ метиломъ и ѣдкимъ натромъ въ запаянной трубкѣ при 120° и получилъ такимъ образомъ іоданизолъ  $C^6H^4 \begin{matrix} O.CN^3 \\ \backslash \\ J \end{matrix}$  въ видѣ безцвѣтнаго масла. Дѣйствуя на этотъ іоданизолъ угольнымъ ангидридомъ и натріемъ я могъ ожидать по полученнымъ мною предъидущимъ переходамъ образованія метилпараоксибензойной, т. е. анисовой кислоты. Однако при этой

реакціи никакой кислоты не получалось. Замѣчу что при этой реакціи изъ замѣщенныхъ феноловъ пока только получена ортооксибензойная кислота (Korner Zeit., IV, 327).

*Бромфенолы.* Я затѣмъ началъ изслѣдовать изомерные бромфенолы. Хотя эти опыты не были окончены, такъ какъ для меня важнѣе было разъяснить переходы отъ толуола къ фталевымъ кислотамъ, я однако считаю нелишнимъ привести здѣсь нѣкоторые результаты относительно ортобромфенола. Ортобромфенолъ полученъ Кернеромъ изъ фенола, однако не въ чистомъ видѣ. Для полученія его я исходилъ отъ ортобромнитробензола плавящагося при 125° Ц. Полученный изъ него амидобромбензолъ  $C^6H^4 \begin{matrix} NH^2 \\ \backslash \\ Br \end{matrix}$  (см. стр. 15) превратилъ въ діазосоединеніе, а сѣрную соль послѣдняго разлагалъ водою. Выдѣлившееся масло  $C^6H^4 \begin{matrix} Br \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$  перегонялъ съ водянымъ паромъ. Перегонанное масло застывало при 0°; послѣднія порціи получались твердыми. Отжавъ вещество между бумагою получилъ желтоватая чешуйки, которыя плавилась при 87—88°. Это вѣроятно ортобромфенолъ. Онъ растворялся легко въ ѣдкомъ натрѣ и натровая соль кристаллизовалась въ красныхъ иглахъ. Соотвѣствующій ортохлорфенолъ плавится при 41° (Ann. Chim. Pharm. 157, 122).

Этотъ бромфенолъ я нагрѣвалъ въ запаянной трубкѣ съ іодистымъ метиломъ и ѣдкимъ кали, а на полученный іоданизолъ  $C^6H^4 \begin{matrix} OCN^3 \\ \backslash \\ J \end{matrix}$  дѣйствовалъ натріемъ и угольнымъ ангидридомъ въ растворѣ ксилола. При этомъ получилась кислота, которая къ несчастью однако была утеряна.

## II. Метабромбензойная кислота.

Какъ показано въ предъидущемъ, я получилъ изъ бромнитробензола плавящагося при 56°, дѣйствіемъ синеродистаго калия бромобензойную кислоту, которая плавилась при 137° и при сплавленіи съ ѣдкимъ кали дала салициловую кислоту. Такъ какъ это была новая кислота то приходилось ее нѣсколько подробнѣе изслѣдовать. Принимая ее за метакислоту я могъ ожидать образованія ея изъ антрапиловой кислоты, и дѣйствительно получилъ ее этимъ путемъ.

Азотную соль антрапиловой кислоты я превратилъ въ діазосоединеніе и растворъ осадилъ бромной водою. При этомъ выдѣ-

ляется диазопербромидъ въ твердыхъ красныхъ кристаллахъ, нѣсколько растворимый въ водѣ; при стояннн филътрага на холоду выдѣляются еще значительныя количества пербромпда. Пербромидъ затѣмъ разлагалъ при слабомъ нагрѣваннн спиртомъ (88—96%). Полученную массу я кипятилъ съ спиртовымъ ѣдкимъ кали, для разложеннн образовавшагося эфира бромбензойной кислоты. Изъ раствора затѣмъ отгонялъ спиртъ, осаждалъ кислоту соляной кислотой и растворялъ ее въ углеаммиачной соли. При этомъ остается нѣкоторое количество бурого вещества походяжаго на броманилъ. Для обезцвѣчиваннн раствора нѣсколько разъ его осаждаютъ соляной кислотой, растворяютъ въ углеаммиачной соли и кипятятъ съ костянымъ углемъ. Аммиачная соль полученной такимъ образомъ кислоты не осаждается растворомъ хлористаго бария даже послѣ сильнаго сгущеннн (орто- и парабромбензойныя кислоты осаждаются). Выдѣленная кислота плавилась при 137°, и возгонялась въ плоскихъ иглахъ, плавящихся при 138°.

0,1655 гр. кислоты дали 0,1530 гр. AgBr

Вычислено:		Найдено:
C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup>	121 60,1	—
Br	80 39,9	39,3
	201 100,0	

При сплавленнн кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ кислоту окрашивающуюся растворомъ хлористаго желѣза въ темнофиолетовый цвѣтъ. При медленномъ разложеннн пербромидга водю получалась салициловая кислота въ длинныхъ иглахъ.

Метабромбензойная кислота характеризуется большою растворимостью бариевой соли. Она получалась при кипяченнн кислоты съ углекислымъ бариемъ и выдѣляется изъ сгущеннаго раствора при стояннн надъ сѣрной кислотой въ бородавкахъ, весьма легко растворимыхъ въ холодной водѣ. 0,6120 гр. соли высушенной надъ сѣрной кислотой, при 130° Ц. теряла 0,0090 гр. воды, что соответствуетъ 1,4 процентамъ. Оставшнйся 0,6030 гр. вещества дали 0,2170 гр. BaCO<sup>3</sup>=0,1460 гр. Ba.

Вычислено.		Найдено.
2C <sup>7</sup> H <sup>4</sup> BrO <sup>2</sup>	400 74,5	—
Ba	137 25,5	24,8
	537 100,0	

Кальциевая соль нѣсколько менѣе растворима чѣмъ бариевая соль; она кристаллизуется въ микроскопическихъ табличикахъ и содержитъ 2 частицы воды (C<sup>7</sup>H<sup>4</sup>BrO<sup>2</sup>)<sup>2</sup>Ca+2H<sup>2</sup>O.

0,4477 высушенные надъ сѣрной кислотой дала при 130° 0,0345 гр. воды и 0,0900 гр. CaCO<sup>3</sup>.

Вычислено.		Найдено.
(C <sup>7</sup> H <sup>4</sup> BrO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup>	400 81,0	—
Ca	40 8,4	8,2
2H <sup>2</sup> O	36 7,6%	7,7
	476 100	

При одномъ прежнемъ опытѣ для полученнн бромсалициловой кислоты изъ антралиловой кислоты, когда я еще не зналъ большую растворимость ее бариевой соли, я разлагалъ пербромъ спиртомъ (957°) при кипяченнн и превратилъ кислоту въ натриевую соль. Тогда изъ раствора кристаллизовалась трудно растворимая натриевая соль въ крупныхъ иглахъ, а въ растворѣ оставалась легко растворимая натриевая соль неспособная кристаллизоваться. Первая соль судя по опредѣленнн натрія и воды имѣла формулу C<sup>7</sup>H<sup>4</sup>BrO<sup>2</sup>Na+H<sup>2</sup>O. Выдѣленная изъ нея обромленная кислота осаждалась въ видѣ порошка и возгонялась довольно трудно, въ иглахъ плавящихся при 225°; это вѣроятно была парабромбензойная кислота. Растворимая натриевая соль дала бромокислоту, плавящуюся при 139°. По моему мнѣннн это была мета-бромбензойная кислота, и я полагаю что при образованнн ее дѣйствнемъ кипячаго спирта на диазопербромидъ часть ее превращалась въ парабромбензойную кислоту. Подобныя превращеннн при полученнн изомеровъ весьма часто наблюдаются, и нужно замѣтить что они происходятъ именно при образованнн тѣлъ а не прямо. Такъ при образованнн гидрохинона часто получается и резорцинъ, между тѣмъ гидрохинонъ ни при нагрѣваннн, ни при сплавленнн съ KNO не способенъ перемѣщаться (Barth., Ann. Chem. Pharm. 159, 230).

При прежнихъ опытахъ (см. Zeit. f. Ch. V, 456) я получилъ изъ сырой бромбензойной кислоты (изъ бензойной) довольно легко растворимую бромбензойную кислоту, которую я принялъ за мета-бромбензойную кислоту. Возможность образованнн этой кислоты при данной реакцнн Гибнеръ (Zeit. f. Chem. V, 467) прямо отрицалъ. Вопросъ этотъ вызвалъ затѣмъ цѣлую литературу (Hübner, Friedburg, Angerstein, Barth), которая наконецъ подтвердила образованнн салициловой кислоты изъ сырой бромбензойной. Теперь мнѣ кажется не подлежитъ сомнѣнню, что въ сырой бромбензойной кислотѣ содержится нѣкоторое количество мета-кислоты, и ее вѣроятно легко удастся извлечь въ чистомъ видѣ пользуясь растворимостью бариевой соли.

**Метаіодбензойная кислота.** Получивъ эту новую кислоту изъ іод-нитробензола (стр. 33) интересно было сравнить ее съ кислотою получаемою изъ антрапиловой кислоты. Для этого азотную соль діазоантрапиловой кислоты я превратилъ въ сѣрную соль и разлагалъ іодистоводородною кислотою. Выдѣлившееся масло легко затвердѣвало; для очищенія продукта я растворялъ его въ углекислочною соли и кипятилъ съ костянымъ углемъ. Амміачная соль полученной кислоты не осаждалась хлористымъ баріемъ. Выдѣленная кислота плавилась при  $155^{\circ}$ , и возгонялась въ мелкихъ иглахъ плавящихся при  $157^{\circ}$ ; изъ воды кристаллизовалась иглами, которыя плавилась при  $157^{\circ}$ . Изъ маточнаго раствора получилась кислота плавящаяся при  $100^{\circ}$ ; она содержала много бензойной кислоты, образованіе которой объясняется дѣйствіемъ іодистаго водорода на іодобензойную кислоту.

При сплавленіи іодобензойной кислоты съ ѣдкимъ кали я получилъ значительное количество салициловой кислоты въ длинныхъ иглахъ плавящихся при  $155^{\circ}$ .

Баріевая соль метаіодбензойной кислоты мало растворима въ водѣ и кристаллизуется въ большихъ иглахъ  $(C^7H^4JO^2)Ba + 6H^2O$ , которыя надъ сѣрною кислотою отдаютъ всю воду. Кальціевая соль нѣсколько труднѣе растворима чѣмъ баріевая соль. Высушенная на воздухѣ она имѣетъ формулу  $(C^7H^4JO^2)Ca + 2H^2O$  и не теряетъ воды надъ сѣрною кислотою. Выдѣленная изъ нея метаіодбензойная кислота плавилась при  $157^{\circ}$ .

Метаіодбензойная кислота затѣмъ также получена была Гриссомъ изъ антрапиловой кислоты (Ber. chem Ges. IV, 521). По его указанію она плавится при  $152^{\circ}$ . Ортоіодбензойная кислота полученная Кернеромъ изъ ортоіодтолуола (Zeit. V. 636), плавится при  $172,5^{\circ}$ —по Гриссу же полученная изъ амидобензойной кислоты плавится при  $186^{\circ}$  (Ber. Chem. Ges. IV, 522). Наконецъ параіодбензойная кислота полученная мною плавится при  $267^{\circ}$ .

### III. Переходы отъ производныхъ толуола къ фталевымъ кислотамъ.

Установивъ предъидущими переходами съ большою положительностью связь между изомерными производными бензола и производными бензойной кислоты и толуола, оставалось еще, для окончательнаго рѣшенія вопроса, установить связь между послѣдними и фталевыми кислотами. Парарядъ бензойной кислоты и толуола тѣсно связанъ съ терефталевой кислотою по многимъ переходамъ;

относительно его не остается сомнѣній. Орторядъ бензойной кислоты по двумъ переходамъ В. Мейера оказался принадлежащимъ къ изофталевой кислотѣ. Однако правильность этихъ двухъ переходовъ подлежитъ сильному сомнѣнію (см. стран. 21 и 49); они принадлежать къ одному ряду, а для полнаго удостовѣренія въ правильности реакціи необходимо имѣть три параллельныхъ перехода (стр. 16). Поэтому необходимо было произвести новыя изслѣдованія. Эта задача, переходы отъ орто- и метапроизводныхъ второй группы къ фталевымъ кислотамъ, представляетъ большія затрудненія, такъ какъ реакція присоединенія группъ  $CN^3$  и  $CO^2H$ , легко идущія въ парарядѣ, не происходятъ въ большинствѣ случаевъ въ орто- и мета-рядахъ (см. стр. 36). Я пользовался для этого опять найденною мною реакціей дѣйствія синеродистаго калия, въ этомъ случаѣ, на бромнитротолуолъ, и достигъ желаемаго результата. Исходя отъ бромнитротолуола, замѣстивъ группу  $NO^2$  синеродомъ а за тѣмъ бромъ водородомъ я получилъ толуоловую и фталевую кислоты. Однако эти результаты не могли быть такъ полны и убѣдительны, какъ въ первомъ рядѣ опытовъ. Требовалось имѣть совершенно чистые бромнитротолуолы, совершенно опредѣленнаго строенія;—такихъ же производныхъ пока имѣется только одно, пара бром-металитротолуолъ, а получить новыя представляетъ громадныя затрудненія и не обѣщаетъ положительныхъ результатовъ.

**Бромнитротолуолы.** При нитрированіи парабромбензола образуются, какъ показали Вроблевскій и Курбатовъ (журналъ русск. хим. общ. II, стр. 85) два нитробромтолуола твердый и жидкій. Для полученія ихъ я исходилъ изъ совершенно чистаго толуола, кипящаго при  $111^{\circ}$ . Полученный изъ него бромтолуолъ кипящій при  $180—183^{\circ}$  затвердѣвалъ на морозѣ. Твердую массу я отдѣлялъ отъ жидкости на холоду помощію насоса Вунзена, и оставшіеся твердый парабромтолуолъ сильно отжималъ между пропускной бумагой. Этотъ чистый парабромтолуолъ, плавящійся при  $28^{\circ}$ , былъ нитрированъ дымящейся азотной кислотою. Выдѣлившееся масло при охлажденіи затвердѣвало въ кристаллическую массу, которая была отжата въ бумагѣ. Полученный такимъ образомъ твердый бромнитробензолъ плавился при  $42^{\circ}$ . По строенію это есть парабромметанитротолуолъ; группа нитро стоитъ на мета-мѣстѣ. Это выводится во первыхъ изъ того что Гибнеръ возстановляя группу  $NO^2$  въ  $NH^2$  и замѣщая  $Br$  водородомъ, получилъ изъ него метатолуидинъ.

Затѣмъ Гейпеманнъ (Zeit. f. Chem. VI, 403) получилъ этотъ самый бромнитротолуолъ (т. п. 45°) изъ динитротолуола  $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & 1 \\ NO^2 & 3 \\ NO^2 & 4 \end{cases}$  восстанавливая послѣдній сѣрнистымъ аммоніемъ въ  $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 & 1 \\ NO^2 & 3 \\ NH^2 & 4 \end{cases}$  и замѣщая группу  $NH^2$  бромомъ. Исслѣдованія же Бейльштейна и Кулберга (Zeitschr. f. Ch. V, 280) показали что при восстановленіи динитротолуола сѣрнистымъ аммоніемъ восстанавливается группа  $NO^2$  стоящая на пара-мѣстѣ, и получается затѣмъ метанитротолуолъ  $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ NO^2 \end{cases}$  (1,3). Слѣдовательно строеніе этого твердаго бромнитротолуола можно считать доказаннымъ. Замѣщая въ немъ по моей реакціи группу нитро синеродомъ и затѣмъ бромъ водородомъ можно было ожидать полученія толуоловой кислоты  $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$  въ которой карбоксильный остатокъ сталъ на мета-мѣстѣ толуоловой группы, слѣдовательно опредѣлится положеніе мета-мѣста въ толуоловой или бензойной группѣ.

Жидкій нитробензолъ, отжатый отъ твердаго, былъ вымороженъ на холоду при  $-30^\circ$ , пока болѣе не выдѣлялось твердаго изомера. По строенію это долженъ быть метабром-ортонитротолуолъ; однако въ чистотѣ его не имѣется увѣренности, такъ какъ изъ жидкихъ изомеровъ нельзя вполне выдѣлить вымораживаніемъ твердый изомеръ (жидкій бромтолуолъ всегда содержитъ значительное количество твердаго изомера); это и прямо показалъ опытъ.

**Переходъ отъ твердаго бромнитротолуола къ изотолуиловой кислотѣ.** Твердый бромнитротолуолъ я нагревалъ съ синеродистымъ калиемъ въ спиртовомъ растворѣ при  $180-220^\circ$  въ продолженіи 3—5 часовъ. Происхожденіе реакціи обнаруживалось образованіемъ углекислой амміачной соли и азотистой кислоты. Содержимое трубки, цвѣта темно бураго, я кипятилъ съ спиртовымъ ѣдкимъ кали, пока выдѣлялся амміакъ; затѣмъ очищалъ вышеописаннымъ способомъ. Изъ полученной амміачной соли соляная кислота осаждала бромтолуиловую кислоту. Баріевая и кальціевая соли ея весьма легко растворимы въ водѣ и чрезвычайно дурно кристаллизуются; на воздухѣ, надъ сѣрной кислотой и при  $160^\circ$  чрезвычайно медленно отдаютъ воду.

Полученную бромтолуиловую кислоту я затѣмъ обрабатывалъ амальгамою натрія до полного замѣщенія брома, для чего требовалось нѣсколько сутокъ. Выдѣленная изъ натріевой соли соляной кислотой толуиловая кислота кристаллизовалась въ прекрас-

ныхъ, довольно большихъ иглахъ, легко растворимыхъ въ горячей водѣ; изъ воды кристаллизуется въ такихъ же иглахъ.

Кальціевую соль этой толуиловой кислоты я приготовилъ нагревая кислоту съ углекислой и ѣдкой известью и пропуская черезъ кипящій растворъ угольный ангидридъ. Она легко растворима въ водѣ и кристаллизуется изъ сгущеннаго раствора въ хорошихъ концентрично-группированныхъ иглахъ; маточный растворъ отъ соли по испареніи далъ совершенно такіе же кристаллы. Соль содержитъ  $3\frac{1}{2}$  частицы воды, большую часть которой отдаетъ надъ сѣрной кислотой.

Анализъ далъ слѣдующіе результаты:

1) 0,2785 гр. кальціевой соли, высушенной на воздухѣ, дали при  $140^\circ C$ . 0,0465 гр.  $H^2O$  и 0,0735  $CaCO^3$ .

	Вычислено:		Найдено:
$(C^6H^7O^2)^2$	270	72,4	—
Ca	40	10,7	10,5
$3\frac{1}{2}H^2O$	63	16,9	16,7
	373	100,0	

2) 0,2600 гр. кальціевой соли кислоты другаго приготовленія потеряли надъ сѣрной кислотой 0,0370 гр.  $H^2O$ , а потомъ при  $160^\circ$  еще 0,0068 гр. воды. Углекислой извести они дали 0,0685 гр.

	Вычислено:		Найдено:
$(C^6H^7O^2)^2$	270	72,4	—
Ca	40	10,7	10,5
$3H^2O$	54	14,5	14,2
$\frac{1}{2}H^2O$	9	2,4	2,5
	373	100,0	

Кальціевая соль изотолуиловой кислоты по Аренсу (Zeit. f. Chem., V, 106) кристаллизуется изъ спирта съ  $2H^2O$ , причемъ не показано, выдѣляетъ ли она часть воды надъ сѣрной кислотой. Моя соль была кристаллизована изъ воды. Кальціевая соль толуиловой кислоты, полученной Вюрцемъ дѣйствіемъ хлороугольного эфира и патрія на бромтолуолъ, по краткимъ указаніямъ его (Compt. rend. 70, 250), тоже кристаллизуется съ двумя частицами воды. Соль ортолуиловой кислоты по Фиттигу (Zeit. f. Chem. V, 496) также кристаллизуется съ  $2H^2O$ . Слѣдовательно, судя по этимъ указаніямъ, обѣ кислоты по своимъ кальціевымъ солямъ не различаются.

Болѣе характерна баріевая соль. Она кристаллизовалась въ пре-

красных блестящих чешуяхъ, довольно легко растворимыхъ въ холодной водѣ, и не теряетъ воды надъ сѣрной кислотой.

0,3100 гр. соли дали 0,0245 гр. воды и 0,1385  $\text{BaCO}_3$ .

	Вычислено:		Найдено:
$(\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2)^2$	270	61,0	—
Ba	137	30,9	30,7
$2\text{H}^2\text{O}$	36	8,1	8,0
	443	100,0	

Аренсъ не изслѣдовалъ баріевой соли изотолуиловой кислоты, а по Н. Гавильдарову (Жур. Русс. Хим. Общ. II, 319) она кристаллизуется въ пластинкахъ съ  $2\text{H}^2\text{O}$ . Ортолуиловая кислота по Фиттигу хотя содержитъ тоже  $2\text{H}^2\text{O}$ , но кристаллизуется въ иглахъ.

Свободная кислота выдѣленная изъ баріевой соли плавилась при  $105-106^\circ$  по возгонкѣ при  $108^\circ$ . Кислота другого приготовленія, выдѣленная изъ весьма чистой кальціевой соли, плавилась при  $108-109^\circ$ . Изотолуиловая кислота плавится по Аренсу при  $90^\circ$  и  $95^\circ$ ; по Гавильдарову при  $85^\circ$ ; по Вюрцу при  $90^\circ$ . Эти кислоты по способу полученія не могли быть чистыми; вѣроятно онѣ содержали небольшую примѣсь изомерной толуоловой кислоты, а въ такомъ случаѣ точки плавленія значительно понижаются. Ортолуиловая кислота, полученная Фиттигомъ въ чистомъ видѣ, плавится при  $102^\circ$ . Полученная мною кислота плавится выше, около  $108^\circ$ . По аналогіи съ фталевыми кислотами изотолуиловая кислота должна плавиться выше ортолуиловой.

Единственное рѣзкое различіе моей толуиловой кислоты отъ ортолуиловой Фиттига представляется въ кристаллической формѣ баріевой соли, которая свойственна соли изотолуиловой кислоты. Но такъ какъ объ кислоты еще дурно изслѣдованы, то по выше приведеннымъ свойствамъ нельзя было судить съ положительностью объ изомеріи полученной мною толуиловой кислоты.

Но вопросъ рѣшается весьма просто окисленіемъ этихъ кислотъ. Ортолуиловая кислота при кипяченіи съ хромовой смѣсью по указаніямъ Фиттига (Zeit. f. chem. V, 496) вполне разрушается, между тѣмъ какъ изотолуиловая кислота по Аренсу даетъ весьма характерную изофталевою кислоту.

Полученную мною толуиловою кислоту я кипятилъ съ хромовою смѣсью (2 ч. кислой хромокалиевой соли, 3 ч. купороснаго масла разведеннаго тремя объемами воды) въ колбочкѣ съ восходящей трубкою. По прошествіи 8 часовъ красный цвѣтъ раствора превратился въ изумрудно-зеленый и на поверхности плавала кри-

сталлическая масса. Полученный продуктъ я кипятилъ съ растворомъ соды, отцѣдилъ отъ окиси хрома и растворъ осадилъ соляной кислотой. Выдѣлялась кислота въ бѣлыхъ хлопьяхъ, состоящихъ изъ мелкихъ иглъ, которая по всѣмъ признакамъ несомнѣнно оказалась изофталевою кислотой. Амміачная соль ея не осаждалась изъ сгущеннаго раствора растворомъ хлористаго барія; фталевая и терефталеваыя кислоты осаждаются. Баріевая соль ея, полученная кипяченіемъ кислоты съ углебаріевою солью, легко растворима въ водѣ и кристаллизовалась изъ сгущеннаго раствора мелкими иглами съ  $2\text{H}^2\text{O}$ .

Анализъ баріевой соли далъ слѣдующіе результаты:

0,1950 гр. соли, высушенной надъ сѣрной кислотой, потеряли при  $160^\circ\text{C}$ . 0,0295 гр. воды и дали 0,1095 гр.  $\text{BaCO}_3$ .

	Вычислено:		Найдено:
$\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^4$	164	46,2	—
Ba	137	38,6	38,8
$3\text{H}^2\text{O}$	54	15,2	15,1
	355	100,0	

Баріевая соль изотолуиловой кислоты по указаніямъ Фиттига и В. Мейера (Ann. Chem. Pharm. 159, 17) кристаллизуется въ мелкихъ иглахъ съ  $3\text{H}^2\text{O}$ .

Выдѣленная изъ баріевой соли кислота трудно растворима въ холодной водѣ и кристаллизуется изъ горячей воды длинными, весьма тонкими и гибкими иглами, какъ то описываетъ Фиттигъ, В. Мейеръ могъ получить изофталевою кислоту только въ микроскопическихъ иглахъ. Одна часть изофталевою кислоты по Фиттигу требуетъ \*) для растворенія 460 ч. кипящей воды и 7800 ч. воды въ  $25^\circ\text{C}$ ; поэтому кислоту эту нельзя назвать „весьма легко растворимую въ водѣ“, какъ это дѣлаетъ Аренсъ. Полученная мною изофталеваыя кислота плавилась только выше  $300^\circ\text{C}$ .

И такъ по всѣмъ вышеприведеннымъ свойствамъ нѣтъ сомнѣнія, что полученная мною кислота есть изофталеваыя, а толуиловаыя кислота, полученная изъ твердаго бромнитротолуола, есть изотолуиловаыя. Слѣдовательно по этому переходу метапроизводныя толуола и бензойной кислоты принадлежатъ къ ряду изофталевою кислоты.

Переходъ отъ жидкаго бромнитротолуола. Я изслѣдовалъ затѣмъ жидкій парабром-ортонитротолуоль (см. стр. 43). При нагреваніи

\*) Ann. Chem. Pharm. 153, 284.

съ синеродистымъ калиемъ получило небольшое количество бромтолуиловой кислоты, весьма сходной съ получаемую изъ твердаго бромнитротолуола. По восстановленіи бромокислоты амальгамою натрія я получилъ толуиловую кислоту  $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2H \end{matrix}$  выдѣляющуюся изъ воды въ иглахъ; баріевая соль ея кристаллизовалась блестящими чешуйками; слѣдовательно это была изотолуиловая кислота. Поэтому изъ жидкаго бромнитротолуола не образуется соотвѣтствующей кислоты, а получается небольшое количество изотолуиловой кислоты; образованіе послѣдней объясняется присутствіемъ нѣкотораго количества твердаго нитробромтолуола въ жидкомъ, котораго нельзя вполне выморозиваніемъ. Результатъ этотъ понятенъ по вышеизложеннымъ соображеніямъ (стр. 35) относительно взаимнаго вліянія замѣщающихъ группъ; въ жидкомъ бромнитротолуолѣ группа нитро стоитъ на орто-мѣстѣ, слѣдовательно не можетъ быть замѣщена группою CN.

Хотя такимъ образомъ жидкій бромнитротолуолъ не даетъ соотвѣтствующаго перехода, однако это отношеніе служитъ подтвержденіемъ для правильности перехода отъ твердаго бромнитротолуола къ изотолуиловой кислотѣ. Если бы въ послѣднемъ группа нитро стояла бы на ортомѣстѣ, а не на метамѣстѣ, то при образованіи изъ него изотолуиловой кислоты должно было бы происходить перемѣщеніе. Тогда несомнѣнно изъ изомернаго жидкаго бромнитротолуола должна бы образоваться еще легче изотолуиловая кислота, да притомъ въ бѣльшемъ количествѣ. А такъ какъ этого не бываетъ, то въ правильности перваго перехода не можетъ быть сомнѣнія.

Полученная мною связь между метарядомъ бензойной кислоты и изофталевою кислотой подтверждается изслѣдованіемъ Вюрца (Compt. rend. 70, 350), который изъ сыраго бромтолуола, смѣси твердаго пара- и жидкаго мета-бромтолуола, дѣйствіемъ хлороугольнаго эфира и натрія получилъ пара- и мета-толуиловыя кислоты. Послѣдняя кислота, хотя и мало охарактеризована Вюрцемъ, однако ясно различается отъ ортотолуиловой кислоты.

Для дальнѣйшаго подтвержденія этихъ выводовъ я произвелъ еще нѣкоторые другіе опыты, которые однако еще не имѣли успѣха. Какъ уже показано было, весьма трудно получить пере-

ходы отъ замѣщенныхъ толуоловъ и бензойныхъ кислотъ къ фталевымъ кислотамъ, такъ какъ обычные способы для присоединенія группъ  $CN^3$  и  $CO^2H$  обыкновенно идутъ только въ парарядѣ. Большаго успѣха можно было ожидать примѣняя реакцію В. Мейера, сплавленіе замѣщенныхъ кислотъ съ муравьинонатріевою солью, и реакцію Гофманна—превращеніе амидопроизводныхъ черезъ формаминъ въ нитрилы.

*Переходы отъ мета-бром- и іодбензойныхъ кислотъ.* Метаіодбензойная кислота была получена изъ антраниловой кислоты по прежде описанному способу; она плавилась при  $154^\circ$ . Калиевую соль ея, высушенную при  $130^\circ$ , я смѣшала съ сухой муравьинонатріевою солью и смѣсь нагрѣвала въ серебряной чашкѣ на бунзеновской горѣлкѣ. Масса сильно вспучивается, но дурно плавится. Темнобурую массу растворялъ въ водѣ, обезцвѣчивалъ костянымъ углемъ и осадилъ соляной кислотой. Выдѣленную кислоту я кипятилъ съ водою въ фарфоровой чашкѣ для удаленія бензойной кислоты. По испареніи раствора получился ничтожный остатокъ. Опытъ былъ произведенъ два раза надъ тремя граммами іодобензойной кислоты съ тѣмъ же результатомъ: образуется значительное количество бензойной кислоты, происходящей восстановленіемъ іодокислоты выдѣляющимся изъ муравьинонатріевои соли водородомъ. Присутствія же одной изъ фталевыхъ кислотъ не обнаруживалось.

Тотъ же самый отрицательный результатъ получался и съ мета-бромбензойной кислотой, приготовленной изъ антраниловой кислоты. Калиевая соль мета-бромокислоты (3 грамма) была нагрѣта съ муравьинонатріевою солью; получилась одна только бензойная кислота.

Замѣчаю, что реакція В. Мейера, по его указаніямъ, даетъ только весьма плохой выходъ, около 13 процентовъ, да при томъ въ каждомъ случаѣ требуется особенныхъ условий. Такъ изъ хлорсалиловой и хлорбензойной кислотъ В. Мейеръ не могъ получить фталевой кислоты, а съ ортобромбензойной кислотой реакція удалась только тогда, когда бралась калиевая соль ея; съ натріевою же солью получалась одна бензойная кислота. Вартъ при сплавленіи калиевыхъ солей фенолметасульфо- и муравьиной кислотъ не могъ получить оксибензойной кислоты (Ann. Chem. Pharm. 159 240).

*Переходы отъ толундиновъ.* По изслѣдованіямъ А. Гофманна (Ann. Chem. Pharm. 148, 126) толундинъ при перегонкѣ

съ шавелевой кислотою даетъ формтолуидъ, который при перегонкѣ съ крѣпкой соляной кислотою образуетъ толуиловый нитрилъ  $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ CN \end{matrix}$ ; указанія эти весьма только отрывочны. Исходя отъ чистыхъ орто- и метатолуидиновъ я могъ ожидать образованія соответствующихъ толуиловыхъ кислотъ. Чтобы познакомиться съ условіями этой реакціи я ее продѣлалъ сперва надъ твердымъ паратолуидиномъ; однако при перегонкѣ формтолуидина я получалъ только слѣды нитрила. Я оставилъ поэтому опыты надъ изомерными толуидинами до болѣе удобнаго времени.

**Выводы и заключенія.** Полученный мною переходъ отъ твердаго бромнитротолуола къ изофталевой кислотѣ устанавливаетъ связь между метапроизводными бензойной кислоты и изофталевой кислотою. Правильность этого перехода подтверждается тѣмъ, что изъ жидкаго бромнитротолуола не получалось кислоты. Вѣрность его даже подтверждается переходами Вюрца надъ бромтолуоломъ. Я поэтому долженъ заключить что два перехода В. Мейера отъ орторяда бензойной кислоты къ изофталевой кислотѣ не суть правильные; что при нихъ происходило перемѣщеніе. Причину этого перемѣщенія я нахожу въ природѣ реактива и реакціи. Я уже показалъ, что при дѣйствіи синеродистаго калия всегда получаютъ парапроизводныя. Совершенно подобно тому, по всѣмъ указаніямъ, при дѣйствіи муравьинонатріевой соли получаютъ только метапроизводныя. Сульфобензойная кислота, заключающая по изслѣдованіямъ Ремзена (*Zeit. f. Chem.* VII, 82) значительное количество парасульфокислоты, по В. Мейеру не даетъ ни слѣдовъ терефталевой кислоты. Изъ дисульфобензойной кислоты  $C^6H^3 \begin{matrix} CO^2H \\ SO^2H \\ SO^2H \end{matrix}$  строенія (1, 2, 4) Бартъ при сплавленіи съ муравьинонатріевой солью получилъ только изофталевою кислоту (*Ann. Chem. Pharm.* 159, 288). Реакція муравьинонатріевой соли имѣетъ аналогію въ дѣйствіи угольнаго ангидрида на феноль, причемъ получается только салициловая кислота. Далѣе при сплавленіи фенола съ содою и ѣдкимъ кали Гибнеръ получилъ также салициловую кислоту (*Zeit. f. Chem.* VII, 565). Быть можетъ, что и прямо бензойная кислота при сплавленіи съ муравьинонатріевой солью дастъ изофталевою кислоту.

Наконецъ связь метаряда толуола съ изофталевою кислотою можетъ быть выведена также изъ сведенія изслѣдованій Бейль-

штейна и Кулберга съ изслѣдованіями Тавильдарова. Бейльштейнъ и Кулбергъ (*Zeit. f. Chem.* V, 524) исходя отъ нитроксилла (изъ сыраго ксилла) получили амидотолуиловую кислоту  $C^6H^3 \begin{matrix} CH^3 \\ CO^2 \\ NH^2 \end{matrix}$ ,

которая при перегонкѣ дала метатолуидинъ  $C^6H^4 \begin{matrix} CH^3 \\ NH^2 \end{matrix}$ . Тавильдаровъ затѣмъ показалъ (*Jbid.* VI, 118) что та самая нитро-намидотолуиловая кислота образуется изъ нитроксилла, полученнаго изъ чистаго изоксилла. Этотъ нитроизоксиллъ  $C^6H^3 \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ NO^2 \end{matrix}$  по моему

мнѣнію вѣроятно имѣетъ строеніе (1, 3, 5); группа нитро въ немъ стоитъ на метамѣстѣ, такъ какъ она обыкновенно становится на болѣе отдаленномъ отъ группъ  $CH^3$  мѣстѣ. Слѣдовательно, такъ какъ изъ этого нитроксилла образуется метатолуидинъ, то послѣдній и вообще метапроизводныя толуола имѣютъ строеніе (1, 3). Окончательное доказательство для этого вывода, основаннаго на симметрическомъ строеніи нитроизоксилла, получится тогда, когда исходя отъ послѣдняго и замѣщая въ немъ группу нитро бромомъ и метиломъ мы получимъ мезитилень.

И такъ изъ всѣхъ этихъ отношеній выводится съ большою вѣроятностью вѣрность установленной мною, и прежде уже принятой связи между изомерными рядами второй и третьей группъ. Относительно же связи между первой и второй группами, полученные мною шесть переходовъ не оставляютъ сомнѣній.

На основаніи установленнаго такимъ образомъ строенія изомерныхъ рядовъ дудериватовъ бензола представляется теперь возможность для разслѣдованія и выясненія взаимнаго вліянія замѣщающихъ группъ и атомовъ, и связи между строеніемъ и физическими свойствами изомеровъ. Выводъ этихъ отношеній оставляю однако до болѣе поздняго времени, когда окончательно упрочатся нѣкоторыя коренныя основы. Замѣчу только что образованіе изомеровъ и свойства ихъ наиболѣе удовлетворительнымъ образомъ объясняются установленной мною классификаціею изомерныхъ рядовъ, и что тѣ мнимыя законности, которыя были выведены В. Мейеромъ (*Ann. Chem. Pharm.* 156, 280 и *Zeit. f. Chem.* VII, 190) и Фиттигомъ (*Zeit. f. Chem.* VII, 180) на основаніи представленія, что орторяды второй группы имѣетъ строеніе (1,3), опровергаются существующими фактами. Мейеръ выводилъ что при замѣщеніяхъ толуидиновъ отрицательными группами послѣд-

не становятся вблизи группы  $\text{NH}^2$ . Но при томъ предположеніи что орторядъ второй группы имѣеть строеніе (1, 3) непременно требуется что и орторядъ первой группы и хинонъ имѣють то же самое строеніе; тогда въ продуктахъ замѣщенія анилина отрицательными группами не имѣется болѣе такого притягивающаго вліянія группы амидо.

Выводы Фиттига относительно окисляемости изомерныхъ производныхъ никакъ нельзя считать справедливыми. Онъ полагаетъ, что ортопроизводныя легче окисляются и разрушаются, чѣмъ метапроизводныя. Но хотя и изоксилоль труднѣе окисляется чѣмъ ортоксилоль, однако мезитилень, имѣющій сходное строеніе, какъ изоксилоль, легко окисляется и даже вполнѣ разрушается. Орто-толуиловая кислота разрушается при окисленіи между тѣмъ какъ изофталевая весьма постоянна; метабромтолуоль труднѣе окисляется чѣмъ парабромтолуоль и т. д. Въ этихъ отношеніяхъ пока не замѣчается никакой законности.

Привожу наконецъ установленныя мною отношенія между изомерными рядами трехъ группъ бензоловыхъ дзудериватовъ, при чемъ для каждаго ряда и каждой группы привожу только одинъ характерный членъ:

Хинонъ	Динитробензолъ	Летуч. нитрофенолъ
Оксибензойная к.	Салициловая к.	Параоксибензойная к.
Фталева к.	Изофталева к.	Терефталева к.
(1, 2)	(1, 3)	(1, 4).

## ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Въ хинонѣ два пая кислорода соединены съ сосѣдними мѣстами бензоловаго ядра.
- 2) Рядъ динитробензола принадлежитъ къ ряду метапроизводныхъ бензойной кислоты.
- 3) Метапроизводныя бензойной кислоты принадлежатъ къ ряду изофталевой кислоты.
- 4) Строеніе продуктовъ замѣщенія часто обусловливается природою реактива, реакціи и замѣщенныхъ и замѣщающихъ группъ.
- 5) Азотистые эфиры и нитросоединенія имѣють одинаковое строеніе.
- 6) Соединеніе атомовъ въ частицѣ происходитъ въ плоскости.
- 7) При химическихъ соединеніяхъ всегда выдѣляется тепло.