



2-173847

## Къ вопросу о превращеніи туйиловыхъ соединеній въ производныя терпинена.

И. Кондакова и В. Скворцова.

Въ недавно полученной здѣсь книжкѣ Liebig Ann. 350, 141—179, 1906. Валлахъ опубликовалъ случаи перехода нѣкоторыхъ членовъ изъ туйиловаго ряда (псевдо- и орто-туйены), а также и терпинеоловъ, содержащихся въ кардамоновомъ и майорановомъ маслахъ, и синтетическаго Байеровскаго (т. п. 69<sup>o</sup>) терпинеола въ двугалоидныя производныя пара-ментана съ атомами галоидовъ при третинныхъ углеводахъ въ кольцо  $\Delta_{1.4}$ .

Мѣстоположеніе атомовъ галоида въ этихъ соединеніяхъ, очень близкихъ по физическимъ свойствамъ къ производнымъ терпина  $\Delta_{1.8}$  (за исключеніемъ бромистыхъ), Валлахъ установилъ превращеніемъ ихъ, съ одной стороны, въ новый терпинъ (136,5<sup>o</sup>—137,5<sup>o</sup>), а съ другой отнятіемъ отъ нихъ двухъ частицъ галоидоводородныхъ кислотъ въ чистый терпиненъ пока неизвѣстнаго строенія. Образование двугалоидныхъ соединеній терпинена изъ орто- и псевдо-туйеновъ и изъ  $\gamma$ -терпинеола по невыясненности строенія первыхъ, неизвѣстности послѣдовательнаго хода реакціи галоидоводородныхъ кислотъ и несомнѣнной двойственности направленія ея при терпинеолѣ имѣеть лишь косвенное значеніе. Большая устойчивость этихъ двугалоидныхъ соединеній въ сравненіи съ дипентенными по отношенію къ 2% раствору КНО дала возможность Валлаху раздѣлить смѣси этихъ двухъ родовъ соединеній, совмѣстно получающихся изъ терпинеола Байера.

Далѣе эти „вновь открытыя“ соединенія подобно двугалоиднымъ соединеніямъ дипентена существуютъ, по мнѣнію Валлаха, въ видѣ цисъ и трансъ изомеровъ, изъ которыхъ послѣдніе получаютъ предпочтительно изъ сабинена, туйена

и терпинеола майорановаго (кардамоноваго) и представляют твердыя кристаллическія соединенія, а цисъ изомеры жидкія, застывающія лишь при очень низкой температурѣ ( $-79^{\circ}$ ). Изъ этихъ фактическихъ данныхъ Валлахъ выводитъ строеніе терпина  $\Delta_{14}$ , терпинена, а на основаніи превращаемости туйеновъ въ эти соединенія находитъ взглядъ Землера на строеніе туйона правильнымъ. Какъ слѣдствіе изъ всего этого Валлахъ признаетъ мои изслѣдованія съ туйиловыми производными съ фактической стороны или неправильными, или ошибочными, а предлагаемое мною имъ строеніе въ основаніяхъ своихъ невѣрнымъ.

Въ дальнѣйшемъ изложеніи я постараюсь доказать, что фактическая часть работы Валлаха представляетъ лишь *повтореніе* нашихъ изслѣдованій, общіе изъ нихъ выводы принадлежатъ не Валлаху, а категорическія утвержденія его о несостоятельности моихъ предположеній, касающихся строенія туйона, пока преждевременны.

А такъ какъ существенная часть работы Валлаха опирается исключительно на данныхъ, полученныхъ нами раньше Валлаха, собственныя же его работы представляютъ лишь нѣкоторое дополненіе нашихъ, то я претендую заявить приоритетъ на эти изслѣдованія.

Для подтвержденія этихъ положеній я буду пользоваться опубликованными нашей лабораторіей слѣдующими работами:

1) Zur Frage über die isomeren Umwandlungen in der Thuylreihe und zur Constution des Thujons. Chem. Zeitung 1902. 26, 722.

2) Таже статья въ болѣе подробномъ изложеніи подъ датой 6-го октября 1903 года напечатана въ Acta et commentationes imp. universitatis Jurjevensis (olim Dorpatensis).

3) Weiteres über Thuyl-derivate. Journal f. p. Chem. (2) 69, 176, 1904.

4) Диссертація Скворцова, напечатанная въ маѣ этого года, „Къ химіи туйона и его дериватовъ. Юрьевъ 1906,“ какъ сводка вышеприведенныхъ работъ съ существенными дополненіями.

5) И наконецъ нѣкоторыми фактическими данными, накопившимися ко дню появленія въ печати статьи Валлаха.

Изъ вышеприведенныхъ работъ Валлахъ не цитируетъ моей статьи на русскомъ языкѣ и диссертаціи Скворцова, отосланной Валлаху въ началѣ августа.

Изъ нашихъ изслѣдованій, описанныхъ въ этихъ источникахъ, извѣстно, что хлористый туйиль, приготовленный какъ съ помощью  $\text{PCl}_5$ , такъ и съ  $\text{HCl}$  при обработкѣ соляной кислотой при  $120^\circ$  даетъ въ первомъ случаѣ главнымъ образомъ твердый дихлоридъ съ примѣсю жидкаго, а во второмъ жидкій съ примѣсю твердаго. Твердый хлоропродуктъ по свойствамъ близокъ къ дипентендихлоргидрату.

Хлористый туйиль ( $\text{PCl}_5$ ) при отнятїи хлористаго водорода ( $\text{KNO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  при  $100^\circ$ ) даетъ смѣсь углеводовъ, перегоняющуюся въ предѣлахъ  $160^\circ$ — $183^\circ$  и состоящую, какъ показало изслѣдованіе, изъ бициклическаго туйена (орто или псевдо) и моноциклическаго съ двумя двойными связями, принятаго нами за такъ называемый танаетенъ (изотуйенъ).

Изученіе отношенія этой смѣси углеводовъ къ хлористоводородной кислотѣ привело къ образованію главнымъ образомъ твердаго дихлоргидрата со свойствами опять сходными съ дипентендихлоргидратомъ съ незначительной примѣсю жидкаго дихлорида. При отнятїи отъ перваго двухъ частицъ хлористаго водорода былъ полученъ углеводородъ  $174$ — $178^\circ$ ,  $d_{20} = 0,8444$ ,  $n_D = 1,47898$   $M_R$  45,67, <sup>1)</sup> а жидкій дихлоргидратъ черезъ  $\frac{1}{2}$  въ условїяхъ предложенныхъ Флавицкимъ не превратился весь въ терпинъ, а остался жидкимъ, какъ уже нами описано. <sup>2)</sup>

Контрольные опыты съ бициклическими орто- и псевдо-туйенами дали при обработкѣ ихъ соляной кислотой дихлоргидраты совершенно сходные <sup>3)</sup> съ вышеуказанными.

Изученіе отношенія углеводорода съ т. к.  $152$ — $180^\circ$ , полученнаго изъ болѣе прочнаго хлористаго туйила, разлагающагося лишь при  $140^\circ$ , къ бромистоводородной кислотѣ дало смѣсь дибромидовъ твердаго съ т. п.  $58$ — $59^\circ$  и жидкаго. Первый былъ нами принятъ за смѣсь цисъ и трансъ дипентендибромгидратовъ на основанїи данныхъ Байера <sup>4)</sup> получавшаго смѣсь цисъ и трансъ дибромиды изъ лимонена съ одинаковыми по точкѣ плавленія съ нашими препаратами.

Жидкій дибромгидратъ <sup>5)</sup> оказался весьма чистымъ, ки-

1) Chem. Zeitung 1902. S. 722.

2) Journal f. p. Chemie (2) 69, 177, 1904.

3) Скворцовъ стран. 106—107.

4) Ber. Ber. 1893. 26, 2865.

5) Journ. f. p. Ch. (2) 69, 117, 1904; Скворцовъ. Къ строенію туйона и его дериватовъ стр. 107—111.

пещимъ въ предѣлахъ одного градуса 134—135° (11 мм.), и непревращающимся въ терпинъ даже черезъ  $\frac{1}{2}$  года. Изъ этого жидкаго дибромида отнятіемъ двухъ частицъ бромистаго водорода былъ полученъ углеводородъ

179—185°;  $d^{18}_4 = 0,8449$ ;  $n_D = 1,48074$ ;  $MR = 45,78$ ;  $[\alpha]_D = -0^{\circ}38'$

Такъ какъ при обработкѣ упомянутыхъ жидкихъ дихлоридовъ и дибромидовъ воднымъ спиртомъ получается незначительное количество терпина съ т. п. 102, а по перекристаллизациі изъ воды 117—118,5°, то образованіе его было отнесено за счетъ остающихся въ жидкихъ твердыхъ трансъ производныхъ.

Образованіе твердыхъ дихлоридовъ и дибромидовъ въ вышеуказанныхъ случаяхъ было отнесено тогда за счетъ бициклическихъ туйеновъ. Это подтвердилъ послѣ насъ Чугаевъ,<sup>1)</sup> получивъ твердый дибромгидратъ съ той же точкой плавленія 58—59° изъ лѣваго туйена. Онъ принялъ его за трансъ-дипентендихлоргидратъ.

Изъ праваго туйена не получилось у него твердаго дибромида, а жидкій; вѣроятно онъ тождественъ съ нашимъ жидкимъ дибромидомъ и дихлоридомъ.

Изъ твердаго дибромгидрата съ т. п. 58—59°, Чугаевъ обработкой хинолиномъ получилъ углеводородъ съ т. к. 177°—179°, соотвѣтствующій нашему углеводороду изъ твердаго дихлорида.

Сопоставляя вышеприведенныя данныя нашихъ изслѣдованій, мы видимъ полнѣйшее ихъ сходство съ данными Валлаха за однимъ лишь различіемъ въ температурѣ плавленія дихлоргидрата  $\Delta_{1.4}$ , такъ какъ по нашему т. п. его 50° а онъ даетъ т. п. для него 51—52°, для дибромгидрата 58—59°, а для двуіодгидрата 76°.

Нами были приняты эти соединенія ошибочно за производныя терпина  $\Delta_{1.8}$ , по близости ихъ свойствъ къ производнымъ дипентена и по превращаемости ихъ въ терпинъ, а Валлахъ ихъ считаетъ за производныя  $\Delta_{1.4}$ .

Касательно обнаружившагося различія въ точкахъ плавленія нашихъ дихлоридовъ и Валлаха, то она во-первыхъ столь незначительна, что при малѣйшихъ какихъ либо примѣсяхъ, остающихся въ нихъ при недостаточно тщательномъ очищеніи, она могла колебаться и въ ту и въ другую сторону,

1) Ж. 36, 1010, 1904; Ver. Ver. 37, 1481. 1904.

понижая или повышая ее на  $1^{\circ}$ , что, вѣроятно, и было у нашихъ нѣкоторыхъ препаратовъ. Въ частности т. п. дихлоргидрата сабинена, котораго было въ нашемъ распоряженіи всего 2 грм., а не сотни граммовъ, какъ у Валлаха, была опредѣлена послѣ обычныхъ очищеній безъ повторныхъ кристаллизаций и препаратъ этотъ вслѣдствіе недостаточной чистоты имѣлъ точку плавленія ниже на  $1^{\circ}$ . Отсюда, конечно, не слѣдуетъ еще, что эти наши данныя „фальшивы“, какъ говоритъ Валлахъ, особенно послѣ того какъ самъ онъ показалъ, что у насъ былъ тотъ же препаратъ что у него, но, очевидно, недостаточно чистый и поэтому съ невѣрно опредѣленной точкой плавленія. Если примѣсъ повліяла на пониженіе точки плавленія нашего препарата, то съ другой стороны присутствіе какихъ-либо другихъ примѣсей могли повысить ее на  $1^{\circ}$ . Какъ разъ два десятилѣтія тому назадъ это было въ лабораторіи Валлаха. Дихлоргидраты, приготовленные изъ содержащаго дипентенъ терпинена, <sup>1)</sup> а затѣмъ изъ терпинена кардамоноваго масла, <sup>2)</sup> имѣвшіе точку плавленія  $50-51^{\circ}$  или  $51-52^{\circ}$ , были тѣмъ не менѣе приняты имъ за дипентендихлоргидраты по той причинѣ, что Веберъ изъ своего препарата послѣ повторной обработки его анилиномъ кромѣ углеводорода съ т. к.  $180-183^{\circ}$  получилъ еще остатокъ, послѣ перекристаллизаціи изъ эфира плавившійся  $84^{\circ}$ . Эта примѣсъ очевидно и повышала точку плавленія дихлорида. Съ другой стороны точка плавленія дихлоргидрата дипентена послѣ повторныхъ кристаллизаций была доведена Веберомъ до  $50,5^{\circ}$  вопреки новому утвержденію Валлаха „*nie einen höheren Schmelzpunkt als  $50^{\circ}$  (gewöhnlich  $48-50^{\circ}$ )*“. Далѣе Веберъ же показалъ, что „*auf gewöhnliche Weise gereinigte*“ дихлоргидратъ терпинена имѣетъ т. п.  $50^{\circ}$ , какъ у насъ, а лишь „*mehrmalige wiederholte*“ кристаллизаціей она была доведена до  $52^{\circ}$ , чего намъ не пришлось дѣлать по незначительности бывшаго у насъ матеріала и по его летучести.

А такъ какъ изъ того же терпинена Веберъ получилъ діодгидратъ совершенно тождественный по точкѣ плавленія  $77^{\circ}$  съ діодгидратомъ дипентена, то Валлахомъ и былъ сдѣланъ тогда впервые выводъ, *державшій двадцать лѣтъ въ заблужденіи всѣхъ химиковъ*, что терпиненъ не даетъ твердыхъ

1) Liebig's Ann. 1885. 230, 261.

2) Liebig's Ann. 1887. 238, 239.

соединеній ни съ бромомъ, ни съ галоидоводородными кисло-  
тами. Неправильность этого вывода обнаружилась только  
теперь и то благодаря нашимъ, а не Валлаха изслѣдованіямъ,  
такъ какъ въ литературѣ нѣтъ никакихъ указаній на то,  
чтобы Валлахъ „immer die Möglichkeit im Auge behalten, dass  
das seiner Zeit erhaltene Chlorid von ein wenig höherem  
Schmelzpunkt zum Terpinen in Beziehung gestanden haben  
könne,“ а тѣмъ паче его попытокъ подтвердить вѣрность  
этого подозрѣнія до появленія нашихъ изслѣдованій и сдѣ-  
ланныхъ изъ нихъ нѣкоторыхъ выводовъ другими.

Указанные только что факты и нѣкоторыя другія ниже-  
указанныя соображенія заставили насъ настолько быть остро-  
рожными, что мы не рѣшились опубликовать вотъ какія,  
имѣвшіяся у насъ данныя.

Такъ болѣе чистый чѣмъ у Валлаха дихлоргидратъ терпи-  
нена  $\Delta_{1.4}$  съ т. п. 51,5°—52,5° былъ полученъ еще въ 1902 г.  
Скворцовымъ при повторныхъ перекристаллизаціяхъ дихло-  
рида, приготовленнаго обработкой хлористаго туйила ( $\text{PCl}_5$ )  
соляной кислотой. Этотъ препаратъ сохраняется у насъ и  
по настоящее время. Такъ какъ этотъ препаратъ былъ по-  
лученъ многократной перекристаллизаціей сырого дихлорида,  
то повышение его температуры плавленія сначала было от-  
несено на счетъ частичной превращаемости его либо въ тер-  
пинъ, либо въ хлоргидринъ терпина. Но такъ какъ опредѣ-  
леніе хлора въ немъ соотвѣтствовало дихлоргидрату, впо-  
слѣдствіи было сдѣлано другое предположеніе, что третичный  
хлористый туйиль при обработкахъ хлористоводородной  
кислотой превращается частью въ карвестрендихлоргидратъ,  
для котораго т. п. опредѣлена Байеромъ<sup>1)</sup> 52,5°, а нами<sup>2)</sup> 49—51°.

Поэтому въ одномъ изъ примѣчаній<sup>3)</sup> мы, говоря объ  
углеводорѣ, получающемся изъ жидкихъ дигалоидгидратовъ  
нашего туйена, и прибавили „Vielleicht mit einer Beimengung  
von Metacymolderivaten“.

Если такимъ образомъ вслѣдствіе излишней нашей остро-  
жности вкралась въ наши статьи недомолвка относительно  
т. п. дихлоргидрата, то точка плавленія для самаго характер-  
наго соединенія терпинена трансъ-дибромгидрата, отвѣчающаго

1) Berl. Berichte 1894, 27, 3490.

2) Journal f. p. Chemie 1903, 68, 109.

3) J. p. Ch. (2) 69, 178. 1904.

твердому дихлоргидрату, показала у насъ совершенно вѣрно, какъ подтверждають послѣдующія наблюденія Чугаева, а въ настоящее время и Валлаха.

При критической оцѣнкѣ работъ Чугаева, принявшаго этотъ дибромгидратъ за чистый трансъ-дибромгидратдипентена еще въ 1903 году,<sup>1)</sup> т. е. до Валлаха было указано на ошибочность такого утверждения Чугаева и высказано предположеніе за отсутствіемъ другихъ основаній, что, быть можетъ, такая точка плавленія дибромиды зависитъ отъ примѣси къ трансдибромиду (т. п. 64°) цисъ изомера (т. п. 39°), какъ было у Байера.<sup>2)</sup>

При провѣркѣ Валлахомъ этихъ изслѣдованій оказалось, что этотъ дибромгидратъ съ т. п. 58—59° есть самостоятельный чистый дибромидъ, отвѣчающій не дипентену, а терпинену. Этотъ то дибромгидратъ и послужилъ ему для полученія изъ него терпинена и для превращенія этого послѣдняго въ другія производныя.

А такъ какъ этотъ твердый трансъ-дибромгидратъ впервые полученъ нами, то ошибочное принятіе его за дипентенное производное, само собой понятно, не лишаетъ насъ права пріоритета на его открытіе.

Значеніе этого факта дѣйствительно исключительное, такъ какъ терпиненъ и дипентенъ, а также диодгидраты ихъ совершенно почти тождественны по физическимъ свойствамъ, а дихлоргидраты ихъ по точкѣ плавленія могутъ быть отличены другъ отъ друга лишь съ большимъ трудомъ, если въ нихъ содержатся примѣсы.

Если намъ по справедливости принадлежитъ открытіе трансъ-дибромиды, то и способъ полученія чистаго терпинена принадлежитъ не Валлаху, а также намъ, такъ какъ еще въ 1902 году<sup>3)</sup> изъ твердаго дихлоргидрата былъ, какъ указано выше, полученъ терпиненъ съ т. к. 174—178° а въ 1904 году<sup>4)</sup> изъ жидкаго туйеноваго дибромгидрата, приготовленнаго изъ туйена съ т. к. 152°—180°, вѣроятнѣе всего состоящаго изъ смѣси туйена съ терпиненомъ, а не съ изотуйеномъ, какъ принималось тогда, былъ полученъ углеводородъ съ лимонно-алленнымъ запахомъ и съ точкой кипѣнія

1) Acta et commentationes . . . Скворцовъ. Диссертация стр. 108.

2) Berliner Ber. 1893. 26, 2865.

3) Chemiker Zeitung 1902, 722.

4) Journal f. p. Ch. (2) 69, 177. 1904 г.

179°—185°;  $d_{18}^{1/4} = 0.8449$ ;  $n_D = 1.48074$ ;  $[\alpha]_D = -0^\circ 38'$ . По свойствамъ своимъ, за исключеніемъ малаго вращенія, этотъ углеводородъ не отличается отъ терпинена, нынѣ описаннаго Валлахомъ: т. к. 179°—181°;  $d_{20} = 0.846$ ;  $n_D = 1.4789$ <sup>1)</sup>, а ранѣе Веберъ<sup>2)</sup> получилъ углеводородъ съ т. к. 180—183°.

Вращеніе нашего терпинена зависитъ, вѣроятно, отъ присутствія въ немъ псевдо-терпинена<sup>3)</sup>.

Дѣйствительно, послѣ того какъ Земмеръ<sup>4)</sup> опозналъ въ немъ терпиненъ, мы приготовили изъ этого углеводорода нитрозитъ по Валлаху<sup>5)</sup> съ точкой плавленія 152° вмѣсто 155° отъ какихъ-то трудно отдѣляемыхъ смолистыхъ примѣсей. Тотъ же терпиненъ но уже изъ твердаго дибромидрата 58°—59° разложеніемъ его хинолиномъ получилъ послѣ насъ Чугаевъ<sup>6)</sup> съ т. к. 177°—179°, вѣроятно, изомеризованный отъ соли хинолина<sup>7)</sup>.

Далѣе та относительная прочность дихлоргидрата терпинена въ сравненіи съ дихлоргидратомъ дипентена, на которую теперь указываетъ Валлахъ (160 стр.), была также доказана впервые нами, такъ какъ жидкіе дихлориды и дибромиды, образующіеся совмѣстно съ твердыми и представляющіе вѣроятно ничто иное, какъ цисъ-изомеры, либо вторично-третичные дихлоргидраты, при продолжительной обработкѣ (1/2 года) воднымъ спиртомъ (Тильденъ — Флавицкій) остались почти безъ измѣненія и дали лишь ничтожно малое количество терпина съ т. пл. 102°. Этотъ терпинъ былъ нами принятъ за цисъ, что быть можетъ и ошибочно, ибо точка плавленія его при перекристаллизаціяхъ изъ воды оказалась 100.5°—101°. Форма кристалловъ двоякая — или призматическіе столбы или лучисто расходящіяся призматическія иголки.

Если этотъ терпинъ окажется цисъ-терпиномъ — не новымъ  $\Delta_{1.4}$ , а  $\Delta_{1.8}$ , то образованіе его черезъ  $\gamma$ -терпинеоль, изъ производныхъ терпина  $\Delta_{1.4}$ , согласно объясненію Валлаха (стр. 157), совершенно понятно, особенно въ кислой средѣ. Но врядъ ли однако вѣрно объясненіе Валлаха объ

1) Liebig's Ann. 1906. 350, 149.

2) Liebig's Ann. 1887. 238, 239.

3) Жевресъ Ann. d. ch. et d. p. VII. 28, 38

4) Handbuch d. aeth. Oel II 417.

5) Liebig's Ann. 239, 36. 1887.

6) Ж. Р. Ф. Х. О. 1904. 1011.

7) Journal f. p. Chemie 1899. 60, 273; Фаворскій. Ж. Р. Ф. Х. О. 1906.



образованіи цисъ (117.5°) и трансъ (156°) терпиновъ черезъ  $\gamma$ -терпинеоль въ щелочной средѣ (2% КОН).

Мы обратили особенное наше вниманіе на жидкіе дихлориды и дибромиды, потому что они по своимъ свойствамъ не кристаллизуются, отвѣчали какъ разъ терпиненнымъ производнымъ, образованіе которыхъ изъ формулы строенія туйиловыхъ соединеній Землера и нашей нами *всегда* предвидѣлось. А имѣлось ли въ виду это Валлахомъ, мы изъ его статей не знаемъ. Такъ еще въ первыхъ нашихъ статьяхъ<sup>1)</sup> мы указывали уже на возможность образованія терпиновыхъ производныхъ  $\Delta_{1.4}$  изъ Землеровской формулы туйона, въ пользу чего приводились факты перемѣщенія двойной связи изъ боковой цѣпи въ кольцо и перемѣщенія атомовъ галоида, дѣлающіе вѣроятнымъ даже превращеніе дихлоргидрата дипентена въ терпиновое соединеніе  $\Delta_{1.4}$ . Не далѣе какъ въ прошломъ году<sup>2)</sup> тотъ же самый взглядъ проводили мы и при описаніи синтетическаго фелландрена, допуская превращеніе производныхъ его въ производныя  $\Delta_{1.4}$  а этихъ послѣднихъ далѣе въ  $\Delta_{1.8}$ .

Образованіе изъ туйиловыхъ производныхъ этихъ соединеній  $\Delta_{1.4}$ , принятыхъ по близости ихъ свойствъ за дипентеновыя, не говоритъ еще исключительно въ пользу строенія туйона Землера, наши же соображенія этимъ скорѣе подтверждаются, чѣмъ опровергаются. Въ самомъ дѣлѣ, если сабиненъ имѣетъ придаваемое нами ему строеніе, то первый продуктъ присоединенія къ нему одной частицы галодоводородной кислоты будетъ третичный хлорюрь съ триметиленнымъ кольцомъ безъ готоваго изопропила. При присоединеніи къ такому хлорюру второй частицы галодоводородной кислоты въ двухъ направленіяхъ, получатся два дихлорида — одинъ вторично-третичный, перегруппировывающійся легко въ производныя терпина  $\Delta_{1.4}$ , а другой, отвѣчающій терпину  $\Delta_{1.8}$ . На эту двойственность реакцій, какъ будто бы и указываетъ недостаточное постоянство точки плавленія дихлоридовъ и нашего 51,5°—52,5° а тѣмъ болѣе Валлаха 51°—52° и образованіе изъ него въ щелочной и кислой средѣ цисъ и трансъ терпиновъ  $\Delta_{1.8}$ , вмѣстѣ съ  $\Delta_{1.4}$ , а также присутствіе жидкихъ дихлоръ-дибромъ-гидратовъ. Пока не доказана фак-

1) Chem. Zeitung 1902. 722.

2) J. f. p. Ch. 1905. 72, 195.

тически превращаемость  $\gamma$ -терпинеола въ щелочной средѣ въ терпина  $\Delta_{1.8}$ , надо скорѣе допустить въ дихлоридѣ  $\Delta_{1.4}$  присутствіе дипентендихлоргидрата  $\Delta_{1.8}$ . Нашу формулу строенія туйона подтверждаетъ и превращеніе терпина  $\Delta_{1.8}$  отъ слабой сѣрной кислоты въ терпиненъ. Это превращеніе, какъ совершенно правильно замѣтилъ Земмлеръ,<sup>1)</sup> совершается вѣрнѣе черезъ триметиленныя соединенія караннаго типа, а не черезъ терпиноленъ.

Косвеннымъ подтвержденіемъ такого объясненія можетъ служить образованіе изъ орто и псевдо фелландрена,<sup>2)</sup> какъ было нами показано, кромѣ твердаго монохлоргидрата и дихлорида жидкаго, признаннаго Валлахомъ за дипентендихлоргидратъ, хотя его ни онъ, ни Вауег, ни Ресци не выдѣлили въ чистомъ видѣ. Этотъ жидкій дихлоргидратъ, полученный нами съ Шиндельмейзеромъ изъ фелландрена, при очищеніяхъ перегонкой далъ твердый дихлоридъ съ т. пл.  $49,7^{\circ}$ , при перекристаллизаціяхъ  $50^{\circ}$ .

Какимъ образомъ образуется изъ фелландрена монохлоргидратъ, сходный или тождественный съ хлористымъ борниломъ или его изомеромъ? Этотъ фактъ просто объясняется, если признать въ фелландренѣ присутствіе нѣкотораго количества псевдо-пинена. Это не исключаетъ однако возможности образованія того же твердаго монохлоргидрата борнеола или ему изомернаго хлорюра изъ самого фелландрена.

Такимъ образомъ вопросъ о строеніи туйона все еще остается нерѣшеннымъ окончательно въ пользу формулы Земмлера, особенно въ виду новыхъ фактовъ, опубликованныхъ въ диссертациі Скворцова.<sup>3)</sup>

А если дѣло обстоитъ такъ, то и основаніе для опредѣленія мѣстоположенія атомовъ галоида въ производныхъ терпина  $\Delta_{1.4}$ , получающихся изъ туйиловыхъ соединеній, не можетъ служить какъ для опредѣленія ихъ истиннаго строенія безъ допущенія установленныхъ нами изомеризацій въ ряду вторичныхъ гидроароматическихъ спиртовъ, такъ и для опредѣленія строенія туйона, какъ думаетъ Валлахъ.

Если открытыя нами дигалоидныя соединенія, образующіяся изъ туйиловыхъ производныхъ, оказались со строе-

1) Handbuch d. aeth. Oel. II 433.

2) Journal f. p. Ch. 1905. 72, 193 Кондаковъ и Шиндельмейзеръ.

3) „Къ химіи туйона и его дериватовъ. Юрьевъ 1906 г.“

ніемъ  $\Delta_{1.4}$ , то вопросъ о строеніи терпинена близокъ къ окончательному его рѣшенію. Къ этому моменту приблизили насъ прежде всего конечно изслѣдованія Байера надъ метилизопропилхинитомъ, а затѣмъ спекуляціи Землера, Гарриса, Апенотиуа надъ строеніемъ терпинена, способъ полученія котораго въ чистомъ видѣ указанъ нами, а не Валлахомъ.

Ссылка же Валлаха (177 стр.) на данныя имъ формулы строенія терпинена, какъ построенныя на ложной формулѣ терпина, конечно утратили всякое основаніе послѣ изслѣдованій Вагнера <sup>1)</sup> и приобрѣли лишь значеніе вновь послѣ нашихъ изслѣдованій, упускаемыхъ Валлахомъ.

Сопоставляя имѣющіеся у насъ въ данную минуту факты съ прежде полученными при изученіи туйиловыхъ соединений, мы думаемъ, что углеводородъ <sup>2)</sup>, принятый нами раньше за танацетенъ (изотуйень), можетъ быть нечистый терпиненъ, содержащій пентаметилепный углеводородъ. На это указываетъ его постоянство къ спиртовому ѣдкому кали, а также его способность весьма быстро образовать нитрозитъ, состоящій изъ смѣси твердаго съ жидкимъ. Первый кристаллизуется въ видѣ ромбовъ, а второй въ видѣ жидкихъ капель.

Наконецъ еще остается намъ добавить къ вышесказанному о спиртѣ, получающемся при обработкахъ хлористаго и бромистаго туйила спиртовымъ КНО и обратить вниманіе на сходство его свойствъ съ терпинеоломъ майорановаго (кардамоноваго) масла. Онъ близокъ не только по вращенію и удѣльному вѣсу, но и по неспособности давать уретанъ (?) и не давать твердаго глицерина при окисленіи  $\text{KMnO}_4$ .

Юрьевъ, 5-го декабря 1906 года.

1) Ber. Ber. 27, 2272. 1894 г.

2) изъ туйиламина.



50.

245876

847

EESTI RAHVUSRAAMATUKOGU



1 0100 00508372 6

